XXVI МЕЖДУНАРОДНАЯ ЧУГАЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

170-летию открытия рутения в России посвящается

Чугаев Лев Александрович
(1873–1922)

XXVI МЕЖДУНАРОДНАЯ ЧУГАЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

КАЗАНЬ, 6–10 ОКТЯБРЯ 2014 ГОДА

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

КАЗАНЬ
2014

УДК 061.6(471.41)+54:006.16
ББК 24е(2)л+24я54(2)
Д22

Д22 XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: тезисы докладов. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2014. – 754 с.

ISBN 978-5-00019-267-2

В сборнике представлены тезисы докладов XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, VII Международного симпозиума "Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур" и III Молодёжной конференции-школы "Физико-химические методы в химии координационных соединений", проходивших в Казани с 6 по 10 октября 2014 года.

УДК 061.6(471.41)+54:006.16
ББК 24е(2)л+24я54(2)

ISBN 978-5-00019-267-2

© ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, 2014
© ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, 2014
© Издательство Казанского университета, 2014

Международная Чугаевская конференция, организуемая раз в два года, является крупнейшим научным форумом России и стран СНГ, охватывающим фундаментальные и прикладные аспекты современной координационной химии.

XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, проводимая с 6 по 10 октября 2014 года в Казани, посвящена 170-летию открытия профессором Казанского университета Карлом Клаусом рутения – единственного естественного элемента Периодической системы, открытого в России. Эта юбилейная дата органически вписывается в цикл мероприятий приуроченных к 210-летию Казанского университета, где сформировалась и получила развитие всемирно известная Казанская химическая школа, и к 80-летию Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

В рамках XXVI Международной Чугаевской конференции проходят два крупных сателлитных мероприятия: VII Международный симпозиум “Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур” и III Молодёжная конференция-школа “Физико-химические методы в химии координационных соединений”, а также круглые столы, которые посвящены обсуждению наиболее важных проблем и перспективных проектов в области координационной и металлоорганической химии.

ОРГАНИЗАТОРЫ

Российская академия наук
Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство научных организаций
Правительство Республики Татарстан
Отделение химии и наук о материалах РАН
Казанский научный центр РАН
Российский фонд фундаментальных исследований
Научный совет РАН по неорганической химии
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОХОДИТ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

Правительства Республики Татарстан
Российского фонда фундаментальных исследований
SciFinder® Chemical Abstracts Service
ООО Waters
Группы компаний ГалаХим
ООО Брукер
Группы компаний АНАЛИТ
Компании МИЛЛАБ
Группы компаний НТ-МДТ
Компании Диаэм

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

Цивадзе Аслан Юсупович,
академик-секретарь Отделения химии и наук о материалах
Российской академии наук, академик РАН (Москва)

ЗАМЕСТИТЕЛИ

Гафуров Ильшат Рафкатович,
ректор Казанского федерального университета (Казань)

Новоторцев Владимир Михайлович,
директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
РАН, академик РАН (Москва)

Синяшин Олег Герольдович,
председатель Казанского научного центра РАН, академик РАН (Казань)

УЧЁНЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галкин Владимир Иванович,
директор Химического института им. А. М. Бутлерова КФУ,
член-корреспондент АН РТ (Казань)

Жижин Константин Юрьевич,
заведующий сектором ИОНХ РАН,
доктор химических наук (Москва)

ЧЛЕНЫ МЕЖДУНАРОДНОГО ОРГКОМИТЕТА

Белинский Михаил,
профессор (Тель-Авив, Израиль)

Волков Сергей Васильевич,
академик НАН Украины (Киев)

Гуля Аурелиан,
академик АН Молдовы (Кишинев)

Золотов Юрий Александрович,
академик РАН (Москва)

Камалов Герберт Леонович,
академик НАН Украины (Одесса)

Коновалов Александр Иванович,
академик РАН (Казань)

Лен Жан-Мари,
профессор (Страсбург, Франция), лауреат Нобелевской премии

Ноери Рёдзи,
профессор (Нагоя, Япония), лауреат Нобелевской премии

Павлищук Виталий Валентинович,
член-корреспондент НАН Украины (Киев)

Пехньо Василий Иванович,
член-корреспондент НАН Украины (Киев)

Хей-Хокинс Евамария,
профессор (Лейпциг, Германия)

Хоссейни Вайс,
профессор (Страсбург, Франция)

Цинцадзе Гиви Васильевич,
академик АН Грузии (Тбилиси)

Чупахин Олег Николаевич,
академик РАН (Екатеринбург)

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

Абакумов Глеб Арсентьевич,
академик РАН (Нижний Новгород)

Алдошин Сергей Михайлович,
академик РАН (Черноголовка)

Антипин Игорь Сергеевич,
член-корреспондент РАН (Казань)

Бельский Виталий Константинович,
Российский фонд фундаментальных исследований (Москва)

Егоров Михаил Петрович,
академик РАН (Москва)

Калинников Владимир Трофимович,
академик РАН (Москва)

Койфман Оскар Иосифович,
член-корреспондент РАН (Иваново)

Кузнецов Николай Тимофеевич,
академик РАН (Москва)

Кукушкин Вадим Юрьевич,
член-корреспондент РАН (Санкт-Петербург)

Метшин Ильсур Раисович,
мэр города Казани

Минкин Владимир Исаакович,
академик РАН (Ростов-на-Дону)

Моисеев Илья Иосифович,
академик РАН (Москва)

Овчаренко Виктор Иванович,
член-корреспондент РАН (Новосибирск)

Сагдеев Ренад Зиннурович,
академик РАН (Новосибирск)

Салахов Мякзюм Халимулович,
президент Академии наук РТ

Фаттахов Энгель Навапович,
заместитель премьер-министра РТ, министр образования и науки РТ

Чарушин Валерий Николаевич,
академик РАН (Екатеринбург)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

Новоторцев Владимир Михайлович,
академик РАН (Москва)

ЗАМЕСТИТЕЛЬ

Еременко Игорь Леонидович,
академик РАН (Москва)

УЧЁНЫЕ СЕКРЕТАРИ

Жижин Константин Юрьевич,
доктор химических наук (Москва)

Карасик Андрей Анатольевич,
доктор химических наук (Казань)

ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Буслаева Татьяна Максимовна,
доктор химических наук (Москва)

Волошин Ян Зигфридович,
доктор химических наук (Москва)

Гехман Александр Ефимович,
член-корреспондент РАН (Москва)

Горбунова Юлия Германовна,
доктор химических наук (Москва)

Коган Виктор Александрович,
доктор химических наук (Ростов-на-Дону)

Ларионов Станислав Васильевич,
доктор химических наук (Новосибирск)

Милаева Елена Рудольфовна,
доктор химических наук (Москва)

Пасынский Александр Анатольевич,
доктор химических наук (Москва)

Федин Владимир Петрович,
член-корреспондент РАН (Новосибирск)

Черкасов Владимир Кузьмич,
член-корреспондент РАН (Нижний Новгород)

СЕКРЕТАРЬ КОНФЕРЕНЦИИ

Карасик Анжелика Игоревна (Казань)

ORGANIZING COMMITTEE
of the VII International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures"

CHAIRMAN

Prof. Alexander I. Konovalov

VICE-CHAIRMAN

Prof. Igor S. Antipin

SCIENTIFIC SECRETARY

Prof. Svetlana E. Solovieva

MEMBERS

Prof. Valery V. Gorbatchuk
Prof. Asiya R. Mustafina
Prof. Ivan I. Stoikov
Prof. Lucia Ya. Zakharova
Dr. Vladimir A. Burilov
Dr. Marina A. Kazimova
Dr. Timur I. Madzhidov
Dr. Salima T. Minzanova
Dr. Marat A. Ziganshin
Nataly I. Ivanova

БЮРО ОРГКОМИТЕТА
III Международной молодёжной конференции-школы "Физико-химические методы в химии координационных соединений"

Карасик Андрей Анатольевич,
доктор химических наук (Казань)

Хризанфоров Михаил Николаевич,
кандидат химических наук (Казань)

Загидуллин Алмаз Анварович,
кандидат химических наук (Казань)

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Казань, ул. Кремлёвская, 18

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 1

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Устные доклады XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии 29

Oral Reports of the VII International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures" 123

Устные доклады III Молодёжной конференции-школы "Физико-химические методы в химии координационных соединений" 151

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Стендовые доклады XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии 205

Poster Presentations of the VII International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures" 473

Стендовые доклады III Молодёжной конференции-школы "Физико-химические методы в химии координационных соединений" 609

ИНФОРМАЦИЯ СПОНСОРОВ 707

АВТОРСКИЙ ИНДЕКС 719

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

"ENTANGLED" ELECTRONIC STATES AND STRUCTURE OF NITROSYL IRON COMPLEXES AS THE MODELS OF THE ACTIVE SITES OF NON-HEME PROTEINS, AND PROSPECTS OF THEIR APPLICATION

Aldoshin S.M, Sanina N.A., Fel'dman E.B.
Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
sma@icp.ac.ru

Using biomimetic principles, synthetic models of active sites of non-heme proteins – thionitrosyl iron complexes (TNIC), which act in the organism as bioreservoirs for endogenous NO molecules, the most important regulators of cellular metabolism, have been developed. Their structure and properties have been studied. Due to easy delocalization of the electron density between d-orbitals of the iron atoms and the π*-orbital of the NO radicals, the structure of the TNIC coordination unit, and oxidation state of the iron atom and coordinating nitric oxide molecule ($\cdot$NO, NO^+, NO^-) are the most essential for understanding the role of these intermediates in the organism.

In the presentation, the results of precision X-ray analysis, quantum-chemical calculations, magneto-chemical and spectral studies of the synthetic models of three structural types: anionic TNIC (diamagnetic bi-nuclei TNIC of μ-S type), neutral (paramagnetic bi-nuclei DNIC of μ-S-C-N type and paramagnetic mono-nuclei TNIC) and cationic TNIC, are discussed. The electronic configuration of mono-nuclei TNIC fragment $\{Fe(NO)_2\}^9$ was found to have one unpaired electron (S=1/2) in all types of complexes, and it forms from a high-spin d7 state of Fe due to intramolecular antiferromagnetic coupling of π*-electrons of two NO radicals with two of three unpaired electrons of Fe, which results in the formation of two homeopolar Fe-N bonds.

Particular attention has been paid to the structure of cationic thiocarbamide TNIC, which due to their labile conformation and the ability to form hydrogen bonds of the ligand, form crystalline structures with unusual intermolecular exchange magnetic interactions.

The mechanism of these complexes decomposition and the effect of the structure on the amount of the released NO have been studied.

Bi-nuclei paramagnetic DNIC of μ-S-C-N type having a Heisenberg dimer structure and characterized by antiferromagnetic intramolecular exchange appeared to be promising compounds, which at low temperature possess quantum-information correlations in the form of quantum entanglement of the two-qubite model. The possibility has been shown for these complexes to determine entanglement temperature T_E, below which quantum correlations occur, from the magnitude of magnetic susceptibility, the magnitude of these quantum-information correlations E and its temperature dependence. The full part of quantum correlations (quantum discord Q) keeps a non-zero value even at room temperatures.

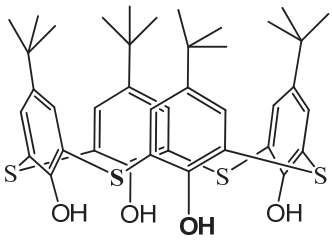
The obtained DNIC appeared to be important for basic research of the structure of NO-intermediates forming in the organism, their further transformations and development of a new generation of hybrid medications based on synthetic models of natural NO donors.

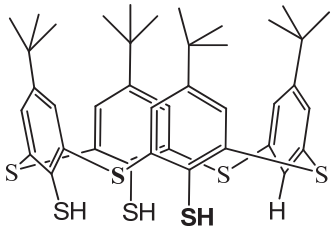
The obtained results open prospects for investigations of quantum-information correlations in magnetic materials of this class for molecular electronics.

SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON FUCTIONALIZED THIACALIXARENES

I. Antipin[1,2], S. Solovieva[2], A. Konovalov [1,2]
[1] *A.M.Butlerov Chemical Institute, Kazan Federal University, Kremlevskaya st., 18, 420008, Kazan, RUSSIA,* Igor.Antipin@ksu.ru
[2] *A.E.Arbuzov Institute of Organic & Physical Chemistry, Arbuzov st., 8, 420088, Kazan, RUSSIA*

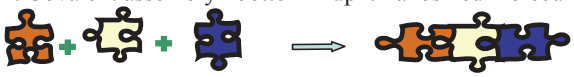
The most promising way of the nanomaterials design is the "bottom-up" approach in which the higher organized nanosystems are spontaneously formed due to supramolecular self-organization and self-assembly from individual atoms and molecules. From this point of view, one of the actual problems of supramolecular chemistry is the molecular design and synthesis of preorganized receptor and amphiphilic molecules which are capable on the principles of molecular recognition and multipoint interactions to form host-guest complexes as well as self-organized supramolecular essembles and devices.
Thia- (I) and mercaptothia calixarenes (II) derivatives containing 4 or 8 sulfur atoms in macrocycles have many advantages in the construction of molecular recognition systems due to the possibility of extensive modifications which allows to create a wide range of precursors for the design of very sophisticated supramolecular structures.





It will be discussed the next topics:
1. Synthesis and structure of thiacalix[4]arenes derivatives.

2. Covalent assembly «bottom – up»: nanosized molecule synthesis.



3. Molecular recognition.

4. Noncovalent assembly «bottom – up»: nanoaggregates and LB monolayers.

This work was supported by the Russian Scientific Foundation (grant no.14-13-01151).

VECTOR AND SCALAR SPIN CHIRALITIES, MAGNETIZATION, FRUSTRATION AND SPIN ARRANGEMENTS OF Cu_3,V_3 NANOMAGNETS

Belinsky M.I.
School of Chemistry ,Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel ,
belinski@post.tau.ac.il

Trinuclear metal clusters have attracted a great interest in coordination and bioinorganic chemistry, and in nanomagnetism as nanoscale molecular magnets and the elements for potential application in molecule-based devices. Recently the scalar chirality χ and vector chirality κ_z of the Cu_3, V_3 nanomagnets (NM) with the Dzialoshinsky-Moriya (DM) $H_{DM}=\sum \mathbf{D}_{ij}[\mathbf{S}_i x \mathbf{S}_j]$ coupling have been proposed for application in molecule-based quantum computation, magnetoelectronics and new type of magnetic memory based on spin chirality. The Cu_3 scalar chirality has been proposed as an additional degree of freedom for logical qubits in quantum circuits based on the spin triangles. The behavior of the scalar and vector chiralities in magnetic and electric fields are of importance for the field manipulation and applications of the spin chiralities. We study the vector chirality $\boldsymbol{\kappa}=(2/\sqrt{3})<\sum[\mathbf{S}_i x \mathbf{S}_j]>$, the scalar chirality $\chi=(4/\sqrt{3})<\mathbf{S}_1[\mathbf{S}_2 x \mathbf{S}_3]>$, the spin configurations, frustration, magnetization, orbital L_z and toroidal **T** moments of the equilateral and distorted Cu_3, V_3 NMs in the longitudinal, transverse, tilted and rotating magnetic fields. The spin configurations and chiralities strongly depend on the direction, sign and strength of the applied **H** field. In the longitudinal field $H_z||Z$, the maximally frustrated spin-collinear longitudinal configurations are characterized by the maximum (±1) vector and scalar chiralities (orbital moment), $\chi=2\kappa_z M_z$ [1]. The cluster distortion results in the reduction of the ground state (GS) chiralities and increase of the intermediate spin (IS) magnetization $\underline{M}_{12}(S_{12})$, which describes the IS S_{12} behavior of the spin configurations. In the transverse (in-plane) field $H_x||X$, the field-dependent planar spin configurations of V_3, Cu_3 are characterized by the variable $\kappa_z(H_x)$ vector chirality and zero scalar chirality, $\chi=L_z=0$, correlated with the energy, the in-plane staggered magnetization, the total in-plane M_x and IS $\underline{M}_{12}(S_{12})$ magnetizations [1]. The low-field frustrated planar 120° non-collinear configurations of the maximal vector chirality $\kappa_z=\pm1$, $\chi=0$, are transformed by the increasing H_x field into the high-field achiral planar spin-collinear configurations. The uniform polar rotation of the magnetic field $\mathbf{H}_1$ of a given strength $|H_1|$ results in the inhomogeneous rotation of the net magnetization vector **M** and the non-uniform oscillation of the chirality vector $\boldsymbol{\kappa}$ accompanied by the non-linear change of the magnitude of the scalar chirality χ (orbital moment L_z) of V_3, Cu_3, which is governed by the $\chi=2(\boldsymbol{\kappa}\mathbf{M})$ connection. Under the field $\mathbf{H}_1$rotation, the GS $\mathbf{M}_1$ and $\boldsymbol{\kappa}_1$ vectors exhibit the non-uniform canting which includes the gradual reduced rotation and sharp canting (flop). Different chiralities and magnetizations in the ground and excited states determine the frustration and temperature dependence of the rotation behavior of net $\boldsymbol{\kappa}$, **M**, χ, L_z characteristics of the system. In the increasing $\mathbf{H}_\zeta$ field tilted by ζ angle, the $\boldsymbol{\kappa}$, **M** vectors non-uniformly rotate from an initial longitudinal direction, κ_z, M_z, in the low fields to the orientation parallel to the high tilted field $\mathbf{H}_\zeta$. The manifestation of the spin chiralities in the EPR, NMR and inelastic neutron scattering (INS) spectra were considered.

1. M.I. Belinsky. *Chem. Phys*. 2014, **435,** 62-94; 95-125.

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ И ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ КЛЕТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ И ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ РЕДОКС-УПРАВЛЯЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Волошин Я.З., Белов А.С., Артюшин О.И., Вологжанина А.В., Долганов А.В., Варзацкий О.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
voloshin@ineos.ac.ru

Нуклеофильное замещение дихлорклатрохелата железа(II) с дифенилфосфинсульфидом (оксидом) в условиях МФК привело к первым (тио)фосфорилированным клеточным комплексам, которые были использованы как макробициклические предшественники для синтеза фосфор(III)-содержащих и *P,*N-замещенных клеточных комплексов по Схеме 1.

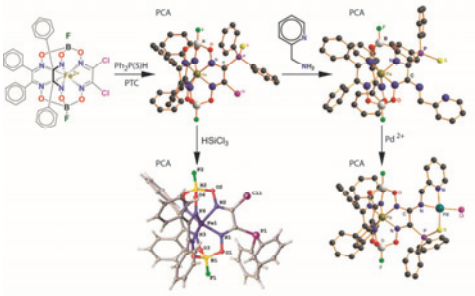


Схема 1

Последние выступили в роли *N,S*-донорных макробициклических лигандов для получения Pd,Fe-биядерных 1:1 комплексов, являющихся эффективными катализаторами реакции кросс-сочетания Сузуки. Обнаруженный при этом побочный процесс восстановительного гидродегалогенирования дигалогеноклатрохелатов железа(II) был использован для разработки новых реакций медь(0)- и медь(I)-промотируемого гомосочетания, тандемного гидродегалогенирования – гомосочетания и обмена галогена по Схеме 2. Фторсодержащие клатрохелаты железа и кобальта(II), являющиеся высокоэффективными электрокатализаторами получения водорода, были получены по Схеме 3.

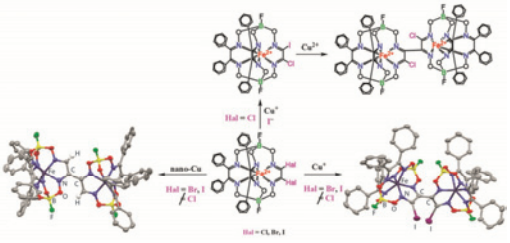


Схема 2

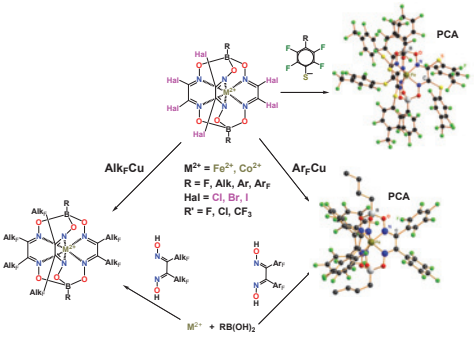


Схема 3

1. Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, I.N. Denisenko, S.V. Volkov, A.S. Belov, A.V. Dolganov, A.V. Vologzhanina, V.V. Novikov, Y.N. Bubnov, *Eur. J. Inorg. Chem*., 2013, 3178–3184

2. O.I. Artyushin, I.L. Odinets, E.V. Matveeva, A.V. Vologzhanina, O.A. Varzatskii, S.E.Lubimov, YZ. Voloshin, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 9677–9689.

3. O.A. Varzatskii, V.V. Novikov, S.V. Shulga, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, V.V. Negrutska, I.Y. Dubey, Y.N. Bubnov, Y.Z. Voloshin, *Chem. Commun*., 2014, **50**, 3166–3168.

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ В КАТАЛИЗЕ

Гехман А.Е.
Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия
gekhman@igic.ras.ru

Пероксокомплексы переходных металлов являются ключевыми интермедиатами большой группы окислительно-восстановительных реакций в том числе «water splitting». Пероксокомплексы некоторых металлов способны генерировать свободные радикалы, инициирующие цепные реакции окисления, а также участвовать в них на стадии продолжения цепи. В окислительно-восстановительных реакциях, протекающих по молекулярному механизму (эпоксидирование, окисление сульфидной серы, аминов), пероксокомплексы играют роль донора атома кислорода, повышая его электрофильность, центральный атом акцептирует уходящую группу (другой атом кислорода). Для субстратов, способных к координации при атоме металла (например, для 1,3-дикарбонильных соединений) окисление протекает как внутрисферный перенос электронов. Если субстратом является пероксид водорода, то происходит внутрисферное диспропорционирование пероксолигандов с образованием синглетного дикислорода. В таких реакциях центральный атом не меняет степени окисления и играет роль медиатора (посредника) переноса электронов.

Экспериментально и методами квантово-химического моделирования установлено, что пероксокомплексы ванадия(V) могут изомеризоваться в интермедиаты, имеющие структуры аналогичные комплексам синглетного дикислорода и оксенового кислорода, способные переносить на субстраты синглетный дикислород и атом кислорода [1].

На основании структурной информации и данных квантово-химических расчетов показано, что с увеличением числа пероксогрупп уменьшается прочность аддуктов пероксокмплексов ванадия(V) с водой. В диперoксокомплексах вода удерживается за счет водородных связей. Цис-влияние пероксогруппы объяснено на основании анализа заселенности молекулярных орбиталей.

Обнаружена внутрисферная миграция атома кислорода в пероксокомплексах ванадия(V), приводящая к озону.

1. Марков А.А., Долин С.П., Моисеева Н.И., Гехман А.Е., Моисеев И.И. *Доклады Академии наук*, 2009, **426**, 347–350.

2. А. А. Марков, С. П. Долин, Н. И. Моисеева, А. Е. Гехман, И. И. Моисеев. *Ж. неорг. химии,* 2011, **56**, 1–7.

RICH COORDINATION CHEMISTRY OF RUTHENIUM COMPLEXES: 170 YEARS AFTER DISCOVERING

Tsivadze A.Yu.[1,2], Gorbunova Yu.G.[1,2]
[1]*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[2] *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow Russia*

In 1844 Karl Klaus, Professor at the Kazan University, reported his discovery of a new platinum metal which he named ***ruthenium***, after ***Ruthenia***, the Latinized name for Russia. Among the platinum metals, ruthenium shows richest coordination chemistry due to the largest range of oxidation states, from −II to +VIII. The current understanding of features of ruthenium containing complexes provides their wide applications as catalysts, models of biological systems, materials for photovoltaics, luminescent materials, molecular machines, sensors, diagnostic agents etc. Ruthenium complexes incorporating pyridine or other multidentate nitrogen-containing aromatic ligands have attracted more attention than all the other classes of ruthenium derivatives due to impressive results in the field of molecular photovoltaics. Indeed, energy conversion efficiencies up to 11% have been reached using Ru-polypyridyl dyes as photosensitizers in DSCC's [1]. Porphyrins and phthalocyanines seems to be an efficient and stable alternatives to polypyridyl ruthenium dyes due to well-known light-harvesting properties of natural porphyrins. Actually, especially designed push-pull porphyrin complexes exhibits a power conversion efficiency of 13% [2]. A brief overview on the major achievements, recent advances and current directions for optimization of the structures and properties of ruthenium tetrapyrrolic compounds will be presented in this report. The influence of supramolecular organization of ruthenium(II) phthalocyaninates in the composites with electroconducting polymers with high glass transition temperature into photorefractive and non-linear optical properties of materials on their basis will be also discussed [3-7].

[1] Gao F.; Wang Y.; Shi D.; Zhang J.; Wang M.; Jing X.; Humphry-Baker R.; Wang P.; Zakeeruddin S.-M. and Gratzel M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10720–10728.
[2] Mathew S.; Yella A., Gao P.; Humphry-Baker R.; Curchod B.; Ashari-Astani N.; Tavernelli I.; Rothlisberger U.; Nazeeruddin Md. K. and M. Gratzel M., *Nature Chem.*, **2014**, 6, 242-247.
[3] Grishina, A. D.; Gorbunova, Y. G.; Zolotarevsky, V. I.; Pereshivko, L. Y.; Enakieva, Y. Y.; Krivenko, T. V.; Savelyev, V.; Vannikov, A. V.; Tsivadze, A. Y. J. *Porph. & Phthal.,* **2009**, 13, 92-98.
[4] Grishina, A. D.; Zolotarevsky, V. I.; Gorbunova, Y. G.; Pereshivko, L. Y.; Enakieva, Y. Y.; Krivenko, T. V.; Savel'ev, V. V.; Vannikov, A. V.; Tsivadze, A. Y. *Russ. J. Phys. Chem. A.,* **2009**, 83, 1907-1912.
[5] Pereshivko, L. Y.; Grishina, A. D.; Gorbunova, Y. G.; Zolotarevsky, V. I.; Enakieva, Y. Y.; Nekrasov, A. A.; Krivenko, T. V.; Savel'ev, V. V.; Vannikov, A. V.; Tsivadze, A. Y. *High Energy Chem.,* **2010**, 43, 543-551.
[6] Vannikov, A. V.; Grishina, A. D.; Gorbunova, Y. G.; Krivenko, T. V.; Laryushkin, A. S.; Lapkina, L. A.; Savelyev, V. V.; Tsivadze, A. Y. *Polym. Sci. A.,* **2011**, 53, 1069-1075.
[7] Vannikov, A. V.; Gorbunova, Y. G.; Grishina, A. D. and Tsivadze A.Y. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces,* **2013**, 49, 57–65.

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА

Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия
zhizhin@igic.ras.ru

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12) относятся к отдельному классу высших полиэдрических бороводородов. Они отличаются уникальным строением и представляют собой замкнутые ("*клозо*") правильные многогранники. Такие неорганические полиэдрические системы представляют особый интерес с точки зрения концепции ароматичности. В анионах $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12) наиболее характерными являются реакции замещения *экзо*-полиэдрических атомов водорода, протекающие по электрофильно-индуцируемому нуклеофильному механизму. Этот аспект является одним из экспериментальных доказательств применимости концепции ароматичности к кластерам бора. В этом смысле, полиэдрические анионы $[B_nH_n]^{2-}$, а особенно наиболее стабильные анионы $[B_6H_6]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, демонстрируют удивительную способность к различным реакциям замещения по *экзо*-полиэдрическим связям B-H, причем пространственно-ароматический характер этих кластерных структур отражается в региоселективности процессов замещения.

Одним из наиболее активно развивающихся направлений химии кластерных анионов бора на настоящий момент является создание биологически активных молекул на их основе. При введении в биомолекулы кластеров бора сильно изменяются гидрофильные и липофильные свойства, что позволяет регулировать поведение полученных соединений в живых системах. Например, *клозо*-боратные анионы проявляют гидрофильные свойства, тогда как дикарбододекаборан проявляет ярко выраженный гидрофобный характер, что позволяет карборансодержащим биомолекулам эффективно связываться с гидрофобными областями протеинов, в частности рецепторов. Также стоит отметить, что создание биомолекул на основе борных кластеров позволяет добиться повышенной in vitro и in vivo стабильности полученных соединений. Такие работы в области медицинской химии кластеров бора ведутся достаточно интенсивно. Существует несколько общих подходов к созданию биологически активных соединений на основе борных кластеров. В первом методе кластер используется в качестве заместителя, при этом основной каркас биомолекулы остается неизменным. Второй подход основан на создании аналогов биологически активных веществ, где структурный элемент исходного соединения, в частности фенильное кольцо, заменяется на борный кластер.

Отдельной интересной областью химии полиэдрических бороводородов является синтез координационных соединений с лигандами на основе кластерных анионов бора. Наряду с фундаментальной значимостью исследований данного направления существует и практическая составляющая, связанная с возможностью использования таких комплексных соединений в качестве контрастных веществ для медицинской диагностики.

В представленном докладе авторами обобщены современные данные по реакционной способности кластерных анионов бора, а также по основным аспектам практического применения их функционализированных производных.

CALIXARENE BASED SUPRAMOLECULAR SYSTEMS FOR MATERIAL ANF LIFE SCIENCE

Kalchenko V.I.
Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine
vik@ioch.kiev.ua

Calixarenes are versatile molecular scaffolds for design of highly efficient and selective receptors, self-assembling systems and well defined functional nanostructures. The paper will report the molecular modeling, synthesis, structural investigations of phosphorus, nitrogen and sulfur containing (thia)calixarenes and their supramolecular complexes with a series of bio-relevant or ecologically hazardous molecules, cations and anions.

Special attention will be paid to chiral and water-soluble calixarenes in context of bio-medical investigations. As a class of bio-inspired host molecules the phosphorous-containing calixarenes can form host-guest complexes with numerous guest bio-molecules by different ways. Either the calixarenes or their complexes, show extensive application potential for bio-medical application.

It was shown that calixarene aminophosphonous and methylenebisphosphonous acids inhibite by 97-98% the enzymatic Na+,K+-ATPase activity, while they did not practically influence on the basal Mg2+-ATPase activity, and suppressed much more effective than ouabain the sodium pump enzymatic activity. Calixarene tetrakis-methylene bisphosphonic acid is a powerful inhibitor of fibrin polymerization. Calix[4]arenes or thiacalixarenes functionalyzed at the macrocyclic upper rim by phosphonic, methylphosphonic, hydroxymethylphosphonic, methylenebisphosphonic acid fragments were found to display strong inhibition of alkaline phosphatases.

The cone shaped amphiphilic calixarenes with clustered cationic groups are promising gene transfection agents. Their molecular topology allows obtaining small DNA nanoparticles through hierarchical self-assembly and favors efficient DNA transfection with relatively low cytotoxicity.

An application of the P,N,S-containing calixarenes toward radionuclides extraction, chemosensors constructions, functional nanoparticles, catalysts, gas storage, drug delivery and drug design will be discussed, emphasizing the interdisciplinary nature of opportunities within the field [1-6].

1. R.V. Rodik, A.S. Klymchenko, S.I. Miroshnichenko, L. Richert, V.I. Kalchenko, Y. Mély. *Chem. Eur. J.* 17. (2011). 5526.
2. E.V. Lugovskoy, P.G. Gritsenko, T.A. Koshel, S.O. Cherenok, O.I. Kalchenko, V.I. Kalchenko, S.V. Komisarenko. *FEBS Journal.* 278. (2011). 1244.
3. V.V.Trush, S.O.Cherenok, V.Yu.Tanchuk, V.P.Kukhar, V.I.Kalchenko, A.I.Vovk. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 23. (2013). 5619.
4. E. Ukhatskaya, S.V. Kurkov, M.A. Hjálmarsdóttir, V.A. Karginov, S.E. Matthews, R.V. Rodik, V.I. Kalchenko, T. Loftsson. *Int. J. Pharm.* 458. (2013). 25.
5. Z. Zhang, A. Drapailo, Y. Matvieiev, L. Wojtas, M. J. Zaworotko. *Chem. Comm.* 49. (2013) 8353.
6. S.V.Komisarenko, S.O.Kosterin, E.V.Lugovskoy, S.O.Cherenok, V.Yu.Tanchuk, A.I Vovk, V.I.Kalchenko. Calix[4]arene methylene bisphosphonic acids as effectors of biochemical processes. In: *Ligands. Synthesis, characterization and role in biotechnology.* Eds. P.Gawriszewska, P.Smolenski. Nova Science Publishers Inc. New York. 2014. P. 67-116.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КАТАЛИЗА ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДОВ МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫМИ КАРБОКСИЛАТАМИ, КАРБОКСИЛАТ-ПИРАЗОЛАТАМИ И РОДСТВЕННЫМИ ИМ КОМПЛЕКСАМИ 3d МЕТАЛЛОВ

Камалов Г.Л.[1], Нефедов С.Е.[2]
[1]*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина*
gerbert_kamalov@ukr.net
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
snef@igic.ras.ru

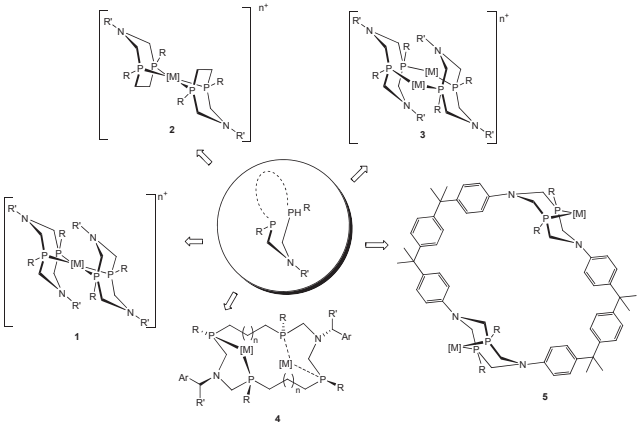
В последние годы активно обсуждаются аналогии между карбоксилатными и пиразолатными металлокомплексами и, в частности, их химических и магнитных свойств. В докладе, примерах жидкофазного окисления ряда органических субстратов (с активированными CH-связями) кислородом воздуха (**1**) и пероксидом водорода (**2**), а также разложения (**3**) соответствующих моногидропероксидов (МГП) и пероксида водорода (**4**) в присутствии гомо- и гетерометальных (**Cr,Fe,Mn,Co,Ni,Cu,VO**), гомо- и гетеролигандных карбоксилатов, пиразолатов и пиразолат-карбоксилатов (более 200 комплексов с нуклеарностью от 1 до 12), обсуждается влияние природы, соотношения и степени окисления металлов, характера мостиковых и терминальных лигандов, а также нуклеарности исследованных комплексов на скорости, селективности и альтернативные маршруты образования продуктов реакций **1-3**.
Рассматриваются возможные механизмы активации субстратов и интермедиатов, а также особенности образующихся каталитических систем, обусловленные структурой и составом исходных комплексов, характером субстратов и продуктов этих реакций. Выявлены, например, две группы катализаторов альтернативных маршрутов окисления дибензилового эфира (DBE), разложения его гидропероксида (HP), образования бензальдегида (BAld) и бензойной кислоты (BAc). Впервые выделены и идентифицированы методом РСА комплексы **Cu,Fe,Co** и **Pd** с DBE, BAld и BAc, образующиеся при окислении DBE. Обсуждаются возможные механизмы образования выделенных комплексов и их роль в изученных процессах. Показано, что исходные комплексы могут претерпевать реакции лигандного обмена, полимеризации и диспропорционирования. В рамках подхода 2D-QSPR определен характер влияния лигандов, состава и структуры металлоостова на конверсию DBE и селективность процесса в присутствии изученных комплексов. Выявлены структурные фрагменты последних, способствующие либо препятствующие проявлению рассматриваемых каталитических свойств. Обнаружено, что скорости накопления МГП в реакциях **1** и разложения МГП в реакциях **3**, как правило, тесно связаны со скоростью реакции **4**, т.е. не исключено, что в этих случаях образование и разложение соответствующих O-O связей происходит на одних и тех же «активных центрах».
Выявлен характер влияния ацидо-лигандов на каталазную активность хелатных комплексов солей CoX_2 (**X=Cl,Br,I,NCS**) с N,N,N′,N′-тетразамещёнными тиокарбамоил-сульфенамидами, содержащими «экзоциклические» (внехелатные) фрагменты диметиламина (I), пиперидина (II) и пиперазина (III), в зависимости от строения и состава хелатирующего лиганда. Показано, что в случае биядерных комплексов III более вероятна «двухцентровая» активация H_2O_2. Для моноядерных комплексов I(Br) и II(Br) возможна трансформация в биядерные 10-членные «макрохелатные» интермедиаты.

*Данная работа выполнена в рамках совместных научных проектов «НАН Украины–РФФИ» (№ 32-08 и № 21-10) и «ГФФИУ–РФФИ» (*Ф53.3/008*).*

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИ- И ТЕТРАФОСФИНЫ. ОТ ЛИГАНДОВ ДО КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Карасик А.А., Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г.
Институт Органической и Физической Химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН
Казань, Россия. E-mail *karasik@iopc.ru*

Водород может рассматриваться в качестве основного кандидата на топливо для наиболее перспективных энергетических технологий. Недавние находки в области катализа процессов электрохимического синтеза водорода и его окисления в топливных элементах комплексами никеля и кобальта с циклическими аминометилфосфинами вызвали «ренессанс» химии этого класса гетероциклических дифосфинов содержащих внутрициклическую основную аминогруппу взаимодействующую с протоном/водородом на различных стадиях каталитических процессов. В результате с начала века были разработаны эффективные стереоселективные подходы как к различным типам циклических дифосфинов [1], так и нескольким новым классам уникальных макроциклических 14-, 16-, 18-, 20-, 28-, 36- и 38-тетрафосфинов [2]. Было показано, что комплексообразование этих полидентатных лигандов с широким кругом металлов конца d-ряда в большинстве случаев протекает по атомам фосфора, а аминогруппа сближена с металлоцентром и может выступать в качестве внутримолекулярного основания. В ходе исследований были впервые продемонстрированы способность циклических лигандов формировать биядерные комплексы, а также необычная конфигурационная лабильность атомов фосфора, приводящая к перестройке скелета в зависимости от природы металла.



Важнейшим шагом в развитии химии этого класса соединений стало введение пиридиновых или этилпиридиновых фрагментов к атомам фосфора, что привело к резкому увеличению каталитической активности их никелевых комплексов в реакциях электрохимического синтеза водорода и его окисления в топливных элементах [3].

1. A.A. Karasik et al, *Mendeleev Commun.*, 2013, **23**, 237-248.
2. A.A. Karasik et al, *C.R. Chimie*, 2010, **13**, 1151–1167.
3. E.I. Musina et al, *Chem. Eur. J.,* 2014, **20**, 3169–3182

ВОЗМОЖНОСТИ И ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.А. Карпов, В.Б. Барановская
[1] *Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия*
[2] *Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН*
karpov@giredmet.ru

Одной из современных тенденций традиционных научных конференций является расширение их тематики. Это относится и к XXVI международной конференции по координационный химии, посвященной 170-летию открытия рутения в России.

Данный доклад посвящен аналитической химии, которая является первичным информационным блоком в любых исследованиях в области неорганической химии.

Производство и исследование неорганических материалов включает в себя обширную сферу фундаментальной и прикладной науки от переработки минерального и возвратного (вторичного) сырья до получения чистых металлов, сплавов, неорганических веществ и материалов. По-существу, речь идет о тысячах различных композиций, состав которых необходимо определить. В принципе, под химическим составом обычно понимают элементный состав, фазовый, молекулярный и изотопный. Настоящий доклад посвящен только методам элементного анализа. Обычно необходимо определять основные (матричные), легирующие, сопутствующие и примесные компоненты, содержание которых могут колебаться от 100 до 10^{-8} – 10^{-9} %.

Такое многообразие аналитических задач может быть решено с помощью комплекса современных методов аналитической химии, дополненных гармонизированными способами пробоподготовки. К таким методам относятся – атомно-эмиссионный анализ с различными источниками возбуждения и способами детектирования, атомно-абсорбционный анализ с различными источниками атомизации, масс-спектральный анализ с различными источниками ионизации, рентгенофлуоресцентный анализ с волновой и энергетической дисперсией, методы высокотемпературной экстракции для определения газообразующих примесей, комбинированные методы с использованием химического разделения и концентрирования.

Важнейшей частью исследований возможностей этих методов является их метрологическое обеспечение – создание стандартных образцов состава и решение проблем метрологической прослеживаемости.

В конечном итоге для решения каждой аналитической задачи существует набор взаимодополняющих методов анализа и методология их применения.

В общем случае лаборатория аналитической химии неорганических материалов должна располагать значительным комплексом дорогостоящих аналитических приборов, методов, метрологическим и информационным обеспечением, а также квалифицированными кадрами. В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют центры коллективного пользования (ЦКП) научным оборудованием.

В докладе на примере ЦКП института Гиредмет показаны возможности аналитического контроля редких, драгоценных (включая платиновые) металлов и высокочистых веществ.

ОТ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ К СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМ АНСАМБЛЯМ И КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРАМ

Койфман О.И.[1,2], Мамардашвили Н.Ж.[2], Агеева Т.А.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2] *Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
koifman@isuct.ru

Важнейшей особенностью макрогетероциклических соединений: порфиринов, фталоцианинов, порфиразинов и их аналогов является их способность образовывать комплексы практически со всеми металлами Периодической таблицы. В докладе обобщены закономерности образования и устойчивости металлокомплексов с различными макрогетероциклическими лигандами: рассмотрено влияние природы макрогетероцикла, иона метала и условий комплексообразования на структуру и свойства получаемых комплексов.

В зависимости от природы металла все металлокомплексы макрогетероциклов можно отнести к кординационно насыщенным или координационно ненасыщенным. Образование металломакрогетероциклических комплексов ненасыщенного типа дает возможность им аксиально координировать дополнительные лиганды с образованием экстракомплексов, что позволяет выступать таким соединениям в качестве исходной структурной единицы при конструировании полифункциональных супрамолекулярных ансамблей. В большинстве случаев в основе этих процессов лежат донорно-акцепторные взаимодействия катиона металла реакционного центра макрогетероцикла с азот- и кислородсодержащими малыми молекулами или функциональными группами макромолекул.

В докладе рассматриваются основные закономерности образования экстракомплексов с металломакрогетероциклами различной природы и стратегии формирования супрамолекулярных ансамблей на их основе. Приводится сравнительный анализ участия металлокомплексов с различными ионами метала в координационном центре в процессах самоорганизации их в растворах и твердой фазе. Использование этих закономерностей позволяет целенаправленно управлять конструированием супрамолекулярных ансамблей определенной структуры. Такой подход открывает путь к созданию новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Направленный синтез металломакрогетероциклических комплексов, имеющих координирующие фрагменты в структуре лиганда, позволяет использовать их для получения от небольших олигомерных систем различной структуры до гигантских координационных гомополимеров, степень полимеризации которых может приближаться к 1000.

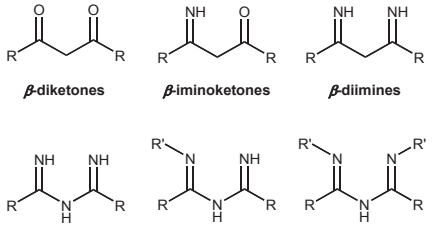
Выбор полимеров, имеющих в своей структуре функциональные группы, способные координироваться металломакрогетероциклом, дает возможность получать координационно закрепленные порфиринполимеры, как основу материалов, функциональные свойства которых определяют металломакрогетероциклические комплексы.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания. (Проект № 1677).

EVERYTHING NEW IS THE WELL-FORGOTTEN OLD. THE 1,3,5-TRIAZAPENTADIENE CASE

Kukushkin V. Yu.
Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Universitetsky Pr. 26, 198504 Stary Petergof, Russian Federation
kukushkin@VK2100.spb.edu

Despite their discovery more than a hundred years ago, the chemistry of 1,3,5-triazapentadienes (TAP), which comprise the class of nitrogen analogues of β-diketones, is much less developed as compared to the related oxygen-containing species. Unlike the other *N*-derivatives of β-diketones, such as β-iminoketones and β-diimines, TAPs bear one additional donor site at the central N atom, and recent DFT calculations indicated that these species possess an even greater potential for sequestering various metal centers (e.g., Cu^{II}, Zn^{II}, and Pd^{II}) than the related β-diketones. Until now, the experimental approaches to TAPmetal complexes were poorly developed, in spite of the fact that some members of this family are known to exhibit useful properties.



In the framework of our ongoing project on reactions of metal-activated nitriles and based on our interest in the chemistry of TAP transition metal complexes (see references below), we have elaborated novel general protocols for metal-mediated generation of TAP species. Neutral bis-chelated platinum(II)-TAP complexes were found to exhibit intensive phosphorescent properties. In addition, TAP-based metal complexes support weak interactions of small molecules (e.g., solvents) and allow the identification of unusual hydrogen- and halogen bondings. All these issueswill be presented, along with a brief overview of the literature on excising TAP systems and their properties.

Publications from Kukushkin's group on (*i*) metal-mediated generation of TAP complexes: *Inorg. Chem*., **52** (2013) 6378; **48** (2009) 8678; **48** (2009) 2583;**47** (2008) 3088; **44** (2005) 5152;**42** (2003) 7239; *Dalton Trans*., 2008, 5220;*Chem. Eur. J*., **13** (2007) 786;*JACS*, **126** (2004) 15040; (*ii*) phosphorescent properties of (TAP)Pt^{II} systems: *Inorg. Chem*., **47** (2008) 11487;*Dalton Trans*., 2006, 3798;(*iii*) weak molecular interactions supported by TAP species: *J. Phys. Chem., A*, **117** (2013) 2827; *Dalton Trans*., **41** (2012) 6922; *Crystal Growth & Design*, **10** (2010) 4839; *Eur. J. Inorg. Chem*., 2007, 4621.

Acknowledgements. The speaker is deeply indebted to his coworkers, first of all to Dr. P.V. Gushchin and Dr.Sc. N.A. Bokach, for their enthusiasm in developing the triazapentadiene project as well as for all stimulating discussions. Financial support from Russian Foundation of Basic Research (grants 12-03-00076 and 13-03-12411) and Saint Petersburg State University (research grant 12.38.781.2013; 2014–2016) is gratefully acknowledged.

KLAUS AT KAZAN: THE DISCOVERY OF RUTHENIUM

David E. Lewis
Department of Chemistry, University of Wisconsin-Eau Claire, Eau Claire, WI 54702, U.S.A.
lewisd@uwec.edu

Karl Karlovich Klaus (1796-1864) was born in Dorpat (now Tartu, in Estonia) to a talented painter, a talent that also appeared in his son as he grew. However, Klaus' father died when Klaus was just four years old, and his mother two years later. Klaus thus became a neglected child—alone in the house of his "hated stepfather."

After failing to complete the course of study at the Gymnasium for lack of financial support, Klaus had to support himself. While working as apprectice to an apothecary in St. Petersburg, Klaus educated himself by reading books on pharmacy, chemistry and biology. By age 21, he had taught himself enough to be able to pass the examinations at the Military Medical Academy of St. Petersburg, becoming the youngest qualified pharmacist in Russia. In 1817, he traveled to Saratov as *Provisor*. In 1821, Klaus married, and he moved to Kazan, where he established his own pharmacy. A decade later, he sold his pharmacy and returned to Dorpat as Assistant in Chemistry, to complete his formal education. He was *kandidat* in philosophical sciences in 1835, and in 1836 he became the M. Phil. at Dorpat for a dissertation in analytical phytochemistry [1]. The same year, he moved to Kazan University to take up a position in pharmacy. At this time, the flora of the Volga region quickly captured his attention, and became the subject of two of his major botanical works [2].

At Kazan, Klaus taught inorganic chemistry and the chemistry of biological materials; in 1839 he was appointed Extraordinary Professor of Chemistry, and in 1843, he was promoted to Ordinary Professor. His work ion the platinum metals began in 1841, with two pounds of residues from platinum refining provided by engineer Pyotr Grigorievich Sobolevsky (1782-1841). Three years later, he made the first announcement to the world of the discovery of ruthenium [3]. This large paper, which was printed later as a book, was followed by a number of reports in German [4-6], and was itself eventually translated into German. Initially, Berzelius disputed his discovery of a new element, but Klaus' persistence led to Berzelius recognizing his claim in 1845.

Klaus continued at Kazan until 1852, when family reasons compelled him to leave that city, and to accept the Chair of Pharmacy at Dorpat. In 1854, he published a *Festschrift* on the 50th anniversary of the founding of Kazan University [7]. Klaus died of pneumonia in March, 1864, after catching a chill on his return from a meeting in St. Petersburg.

1. C. Claus. *Grundzüge der Analytischen Phytochemie*. M. Phil. Diss., Dorpat, 1837.
2. (a) F. Goebel, C. Claus, A. Bergmann. *Reise in die Steppen des südlichen Russlands* (Dorpat; 1837); (b) C. Claus. *Lokalfloren der Wolgagegenden. Beiträge zur Pflanzenkunde des Russischen Reichs*. (Imperial Academy of Sciences, St Petersburg; 1851).
3. K. Klaus. "Химические исследования остатков уральской платиновой руды и металла рутения", *Учёные записки Казанского университета*, **1844**.
4. C. Claus. *Bull. Cl. Phys.-Math., Acad. Sci. St. Petersbourg,* **1845**, *3* (20), 311-316.
5. C. Claus. *Bull. Cl. Phys.-Math., Acad. Sci. St. Petersbourg,* **1845**, *3* (23/24), 353-371.
6. C. Claus. *J. Prakt. Chem.,* **1845**, *34* (7/8), 420-438.
7. C. Claus. "Beitrage zur Chemie der platinmetalle", *Festschrift zur Tubelfeier des 50-Bestehens der Universität Kazan*, Dorpat, 1854.

МЕДИЦИНСКАЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ИТОГИ, НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ.

Милаева Е.Р.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
milaeva@org.chem.msu.ru

Медицинская неорганическая и металлоорганическая химия является признанной самостоятельной междисциплинарной областью науки. Интерес мирового научного сообщества к этому направлению вызван интенсивным развитием медицинской химии, бионеорганической химии, биохимии и различных отраслей химической науки. Основные цели этого направления заключаются в направленном синтезе биологически активных металлоорганических соединений и создании фармакологических препаратов на их основе. Особый интерес представляет возможность управления активностью и свойствами физиологически активных органических соединений путем введения в их молекулы атомов различных металлов.

В докладе представлен краткий обзор современного состояния исследований в области медицинской металлоорганической химии, новые подходы и перспективы развития этого направления. Представлены также методы получения, физико-химические свойства и физиологическая активность металлоорганических соединений и комплексов металлов, содержащих органические фармакофорные группы. Обсуждается метод управления физиологической активностью органических субстанций путем введения в состав их молекул атома металла. Приведены данные об активности комплексов биогенных элементов (Fe, Mn, Cu, Co, Zn), а также металлоорганических соединений Sn, Sb, Au, Ru, которые представляют интерес для создания препаратов для терапии заболеваний, обусловленных нарушениями окислительного и пролиферативного статуса организма.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-00776-а, 13-03-12460-офи_м2, 14-03-01101*), Программы "Медицинская химия" РАН.*

1. D.B. Shpakovsky, C.N. Banti, E.M. Mukhatova, Yu.A. Gracheva, V.P. Osipova, N.T. Berberova, D.V. Albov, T.A. Antonenko, L.A. Aslanov, E.R. Milaeva, S.K. Hadjikakou. ***Dalton Trans***., 2014, **43**, 6880–6890.
2. E.R. Milaeva, D.B. Shpakovsky, Y.A. Gracheva, S.I. Orlova, V.V. Maduar, B.N. Tarasevich, N.N. Meleshonkova, L.G. Dubova, E.F. Shevtsova, ***Dalton Trans***., 2013, **42**, 19, 6817.
3. I. Ozturk, A. Metsios, S. Filimonova-Orlova, N. Kourkoumelis, S. Hadjikakou, M. Manos, A. Tasiopoulos, S. Karkabounas, E. Milaeva, N. Hadjiliadis, ***Med. Chem. Res***., 2012, **21**, 11, 3523.
4. D. Shpakovsky, C. Banti, G. Beaulieu-Houle, N. Kourkoumelis, M. Manoli, M. Manos, A. Tasiopoulos, S. Hadjikakou, E. Milaeva, K. Charalabopoulos, T. Bakas, I. Butler, N. Hadjiliadis, ***Dalton Trans***., 2012, **41**, 48, 14568.
5. E. Milaeva, ***Curr. Topics Med. Chem***., 2011, **11**, 21, 2703.
6. E. Milaeva, S. Filimonova, N. Meleshonkova, L. Dubova, E. Shevtsova, S. Bachurin, N. Zefirov, ***Bioinorg. Chem. Appl***., 2010.
7. I. Ozturk, S. Filimonova, S. Hadjikakou, N. Kourkoumelis, V. Dokorou, M. Manos, A. Tasiopoulos, M. Barsan, I. Butler, E. Milaeva, J. Balzarini, N. Hadjiliadis, ***Inorg. Chem***., 2010, **49**, 2, 488.
8. K. Kurzątkowska, D. Shpakovsky, J. Radecki, H. Radecka, Z. Jingwei, E. Milaeva, ***Talanta***, 2009, **78**, 1, 126. **9**. K.N. Kouroulis, S. K. Hadjikakou, H. Nick, K. Nikolaos, K. Maciej, H. Mike, V. Y. Tyurin, E. R. Milaeva, ***Dalton Trans***., 2009, 10446.

INTRAMOLECULAR SPIN STATE SWITCHING MECHANISMS TRANSITION METAL COORDINATION COMPOUNDS

Minkin V.I.[a] and Starikov A.G.[b]
[a]*Institute of Physical and Organic Chemistry. Southern Federal University*
[b]*Southern Research Centre of Russian Academy of Sciences*
194/2 Stachki St. 344090 Rostov on Don. Russian Federation.
minkin@ipoc.sfedu.ru

Transition metal complexes susceptible to thermally driven or photoinduced rearrangements resulting in reversible changes of their magnetic properties behave as the magnetically responsive molecular switches that can be used for the development of various molecular information storage devices, molecular magnets, pressure sensors, spin control of electronic transport and other useful applications in the areas of molecular electronics and spintronics. On the molecular level, magnetic bistability of the transition metal coordination compounds is governed by the effect of spin crossover (SCO) [1].

The report reviews the principal directions and recent experimental and computational advances of implementation of SCO into the intramolecular mechanisms of magnetically responsive molecular rearrangements, which include *(i)* spin state switching processes initiated by the ligand-driven light-induced spin change (LD LISC) rearrangements of metal complexes with photochromic ligands, *(ii)* light induced excited state spin trapping (LIESST) and *(iii)* light-driven coordination-induced spin-state switching (LD-CISSS) transformations caused by the reversible changes of coordination number of the metal center. Other considered intramolecular rearrangements providing for spin state switching in transition metal complexes are represented by *(i)* valence tautomeric (VT) rearrangements between redox isomers (electromers) of the transition metal complexes formed by non-innocent (redox-active) ligands brought about by electron transfer between the metal ion and the ligand and *(ii)* configurational isomerism of tetracoordinate Ni(II) and Co(II) complexes.

Results of theoretical modeling of several novel spin-state switchable LD LISC and VT rearrangements [2-4] are presented and their possible application is discussed.

1. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, M.A. Halcrow (Ed.), Wiley & Sons, 2013, 564 p.
2. V.I. Minkin, A.A. Starikova, R.M. Minyaev. *Dalton Trans*., 2013, **42**, 1726-1734.
3. A. A. Starikova, R. M. Minyaev, A. G. Starikov, V. I. Minkin. *Eur. J. Inorg. Chem*., 2013, **24**, 4203-4219.
4. A.G. Starikov, V.I. Minkin, A.A. Starikova. *Struct. Chem*., 2014, DOI: 10.1007/s11224-014-0473-8.

Acknowledgement: this work has been supported by Russian Science Foundation (grant 14-13-00573)

JUMPING CRYSTALS

Ovcharenko V. I.
International Tomography Center of Russian Academy of Sciences,Novosibirsk, Russia,
Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

Systems capable of eliminating oxygen *under the normal conditions* are generally objects of biochemical studies of oxygen storage and oxygen transport proteins. Of primary interest are photosynthesis processes. It is driven by photosystems I and II, two large protein-cofactor complexes located in the thylakoid membrane and acting in series. A special Making Oxygen forum discussed the synthesis of O_2 from water using rather complex artificial and natural systems containing highly active catalytic centers (see Inorg. Chem. 2008, 47, pp. 1700-1861). However, compounds capable of evolving oxygen *under the normal conditions* are rare.

We found this ability in $[M(hfac)_2L_2]$ heterospin complexes, where hfac is hexafluoroacetylacetonate; M is Cu, Ni, Co, or Mn; and L is nitronyl nitroxide 4,4,5,5-tetramethyl-2-(1-methyl-1*H*-imidazol-5-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazole-3-oxide-1-oxyl [1]. In large-scale processes, elimination of O_2 by solid $[M(hfac)_2L_2]$ is accompanied by the specific jumping behavior of crystals. The jumping results from an abrupt cracking of crystals followed by fast separation of the formed fragments. The source of O_2 was the nitronyl nitroxyl fragment of coordinated L. An X-ray study of $[M(hfac)_2L_2]$, where M is Cu, Ni, Co, or Mn, showed that the molecular structure of all $[M(hfac)_2L_2]$ and their packing in the solid state were identical. The packing of $[M(hfac)_2L_2]$ was concluded to be critical to the mechanical effect. The effect vanished when the packing changed on passing to complexes with a different stoichiometry or different sets of diamagnatic ligands.

I would like to discuss the synthesis and structure of these unusual complexes and some other heterospin compounds related to $[M(hfac)_2L_2]$ and examine whether they can also make such chemomechanical motions.

1. V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, E.Y. Fursova, O.V. Kuznetsova, E.V. Tretyakov, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov. *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 4307–4312.
2. V.I. Ovcharenko, E.V. Tretyakov, S.V. Fokin, E.Y. Fursova, O.V. Kuznetsova, S.E. Tolstikov, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, R.Z. Sagdeev. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed*., 2011, **60**, No. 12, 2457-2469.
3. E.V. Tretyakov, S.V. Fokin, E.Y. Fursova, O.V. Kuznetsova, G.V. Romanenko, R.Z. Sagdeev, V.I. Ovcharenko. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed*., 2013, **62**, No. 8, 1803-1808.

NEW INSIGHTS IN HYDROPHOBIC AND DISPERSIVE INTERACTIONS FOR THE DESIGN OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES

Hans-Jörg Schneider
FR Organische Chemie Universität des Saarlandes
D 66041 Saarbrücken / Germany Email: ch12hs@RZ.UNI-SB.DE

Traditional descriptions of the hydrophobic effect, based for instance on entropic arguments or on the calculation of solvent-occupied surfaces must be questioned in view of new results, mostly from the study of supramolecular complexes. These allowed separating hydrophobic from dispersive interactions, which also are maximal in water as medium. Even very hydrophobic alkanes show sizable associations only in cavities, which contain water molecules with an insufficient number of possible hydrogen bonds. New computational results are in line with X-ray data and jointly corroborate that in bulk medium each water molecule enjoys the presence of four hydrogen bonds, on the average. Replacement of high-energy water in cavities by guest molecules is the essential enthalpic driving force for complexation, as borne out by data for complexes of cyclodextrins, cyclophanes, and particularly cucurbiturils, for which complexation enthalpies up to –100 kJ/mol can be reached for encapsulated alkyl residues. Water-box simulations characterize the different high-energy water contributions, and allow for selected cucurbituril complexes the calculation of the association free enthalpies within 10 % deviation from experimental values. Cavities in artificial receptors are more apt to show the enthalpic effect of high-energy water than those in proteins or nucleic acids, because they bear no or less functional groups in the inner cavity, which stabilize interior water molecules.
Dispersive interactions play an until now often overlooked role in the stabilization of supramolecular complexes, in particular in the solid and in the gas state. Their significance in solution chemistry has been questioned, but our experimental data clearly demonstrate and quantify their contributions. Our measurements allow to derive free energy contributions for many organic residues, which then can be applied to the understanding and the design of supramolecular systems, also for drug design etc. Complexes in nanotubes and other nanoparticles also can be strengthened by release of inside water.

POROUS METAL ORGANIC FRAMEWORK MATERIALS FOR GAS STORAGE AND SELECTIVITY

Schröder M
School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK
M.Schroder@nottingham.ac.uk

The storage, sequestration and selective binding of fuel gases in a safe and compact form represents a significant current challenge. There is wide-ranging interest in the development of stable materials that can store and release hydrogen, carbon dioxide, sulphur dioxide and methane with fast kinetics and high reversibility over multiple cycles. Porous co-ordination framework compounds have enormous potential in this regard. We report the synthesis, structural characterisation and gas adsorption studies of a range of metal-organic materials derived from stable carboxylate-linked complexes that exhibit high porosity and surface area coupled with high storage capacities and selectivities. Of particular interest are in situ structural and dynamic studies of gas-loaded materials that define the binding of substrates within pores at a molecular level [1-7]

We describe the synthesis, structure and properties of a unique non-amine-containing porous solid NOTT-300 in which hydroxyl groups within the pores bind selectively to CO_2, SO_2, acetylene, ethylene and ethane. NOTT-300 exhibits highly selective uptake of CO_2 versus N_2, CH_4, H_2, CO, O_2, Ar, and in situ powder X-ray diffraction (PXRD), neutron diffraction and inelastic neutron scattering (INS) studies, combined with density functional theory (DFT) modelling, reveal that these hydroxyl groups bind CO_2 and SO_2 via the formation of O=X=O(δ-)···H(δ+)—O hydrogen bonds [1]. These are reinforced further by weak supramolecular interactions with C-H hydrogen atoms on the phenyl rings. This offers exciting potential for the application of new capture systems based on the soft binding of CO_2 and SO_2 via the use of an "easy-on" and "easy-off" model.

This work has been extended to the study of the storage and binding of acetylene and ethylene which bind to the metal-organic host via hydrogen bonding between hydroxyl group and the π-electron density of the unsaturated guest. Excellent gas capacities and selectivities between alkene vs alkyne are observed representing a methodology for purification of ethylene from acetylene.

1. S. Yang, J. Sun, A.J. Ramirez-Cuesta, S.K. Callear, W.I.F. David, D. Anderson, R. Newby, A.J. Blake, J.E. Parker, C.C. Tang and M. Schröder, Nature Chemistry, 2012, 4, 887-894.
2. S.Yang, X. Lin, W. Lewis, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, J.E. Parker, C.C. Tang, D.R. Allan, P.J. Rizkallah, P. Hubberstey, N.R. Champness, K.M. Thomas, A.J. Blake and M. Schröder, Nature Materials, 2012, 11, 710-716.
3. W. Yang, A.J. Davies, X. Lin, M. Suyetin, R. Matsuda, A.J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, J. E. Parker, C.C. Tang, M.W. George, P. Hubberstey, S. Kitagawa, H. Sakamoto, E. Bichoutskaia, N.R. Champness, S. Yang and M. Schröder, Chem. Sci, 2012, 3, 2993-2999.
4. S. Yang, L. Liu, J. Sun, K.M. Thomas, A.J. Davies, M.W. George, A.J. Blake, A.H. Hill, A.N. Fitch, C.C. Tang and M. Schröder, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 4954-4957.
5. Y. Yan, M. Suetin, E. Bichoutskaia, A.J. Blake, D.R. Allan, S.A. Barnett and M. Schröder, Chem. Sci., 2013, 4, 1731-1736.6. Y. Yan, S. Yang, A.J. Blake and M. Schröder, Acc. Chem. Res., 2014, 47, 296-307.
7. M. Savage, S. Yang, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, A.J. Blake, S.A. Barnett and M. Schröder, Chem. Eur. J., 2014, 20, 8024-8029.
8. N.H. Alsmail, M. Suyetin, Y. Yan, R. Cabot, C.P. Krap, J. Lü, T.L. Easun, E. Bichoutskaia, W. Lewis, A. J. Blake and M. Schröder, Chemistry Eur. J., 2014, 20, 7317-7324.

ХИМИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ: ХИМИЧЕСКАЯ САМОСБОРКА И НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ.

А.А. Сидоров, И.Л. Еременко
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
sidorov@igic.ras.ru

Образование молекул координационных соединений, имеющих сложное строение, в процессе одностадийного синтеза часто называется химической самосборкой. В этих случаях, как правило, не удается зафиксировать какие-либо промежуточные продукты, редко удается проследить в конечной структуре какие-либо металлофрагменты исходных комплексов. Однако используется термин «самосборка» достаточно избирательно, чаще, чтобы подчеркнуть сложность строения полученного таким образом вещества. Это термин практически не используется по отношению к синтезу моноядерных соединений, хотя известно много примеров получения весьма неожиданных трудно прогнозируемых структур. Анализ строения многоядерных карбоксилатных комплексов позволяет продемонстрировать множество примеров одностадийного синтеза комплексов очень сложного строения. Прогнозирование подобных структур практически невозможно, однако часто удается получать их аналоги, замещая одни лиганды на другие.

Говоря о направленном синтезе, часто имеют в виду создание условий, обеспечивающих получение комплексов определенного строения. Обычно это отражает хорошую изученность какого-то типа соединений и совсем не исключает образования их в процессе той же химической самосборки, без возможности выделения каких-либо промежуточных соединений.

Более интересно рассмотреть такие процессы направленного синтеза, в которых полностью или частично сохраняется строение исходных соединений, а итогом синтеза являются продукты, полученные комбинированием различных способов соединения устойчивых фрагментов. При этом подходе появляется опыт, позволяющий получать достаточно сложные объекты, заданного строения. Однако при этом остается очень важной и актуальной задача получения устойчивых комплексов, способных быть деталями «химического конструктора». Направленная сборка каких-либо систем с использованием мостиковых лигандов требует нахождения устойчивых соединений, сохраняющих свое строение при избытке различных монодентатных и особенно хелатирующих лигандов. Очень перспективными представляются гетерометаллические карбоксилатные комплексы с анионами монокарбоновых кислот, в которых сочетаются атомы 3d-элементов и кадмия с атомами щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Способ соединения структурных блоков (в первую очередь полиядерных металлофрагментов) в значительной степени задается уже геометрией мостиковых лигандов. Поэтому решение задачи увеличения «ассортимента» гомо- и гетерометаллических металлофрагментов, вероятно, является одним главных условий расширения возможностей направленного синтеза полиядерных соединений (причем не только карбоксилатных комплексов). Наиболее очевидная перспектива – получение координационных полимеров, но есть вероятность, что этот подход существенно расширит и возможности синтеза гигантских полиядерных молекулярных комплексов.

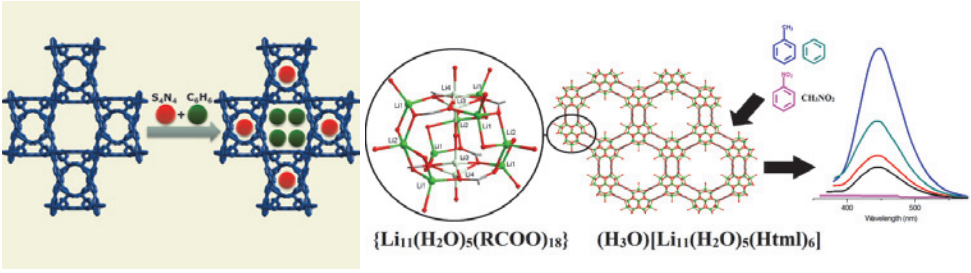
LITHIUM- AND ZINK-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: SYNTHESIS, STRUCTURE AND HOST-GUEST CHEMISTRY

Fedin V.P., Aliev S.B., Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N.
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
cluster@niic.nsc.ru

Porous metal-organic coordination polymers (MOFs) are considered to be promising for the development of the most recent problems in highly selective separation, heterogeneous catalysis, luminescent materials design and others.

Herein we report the synthesis, structure and material properties of new microporous Li- and Zn-based carboxylates with permanent porosity, interesting guest-dependent luminescence properties and remarkable catalytic activity. Single-crystal to single-crystal formation of different host–guest systems is also investigated. Novel 3D lithium-organic frameworks with rigid carboxylate linkers were obtained. The framework $[Li_{11}(H_2O)_5(Html)_6]$ (H_3tml − 1,2,4-benzenetricarboxylic) is based on undecanuclear Li carboxylate complex. Assembly of these units leads to open structure with pore diameter 7 Å. This impressive unique $\{Li_{11}\}$ fragment is an interesting example of rare lithium polynuclear complexes. Furthermore, the compound is capable of reversible guest exchange process. The photoluminescence properties of this porous compound were shown to depend on the nature of the guest molecules, providing the opportunity for the selective detection of dangerous explosive aromatic molecules.

A unique example of a biporous MOF, $[Zn_4(ndc)_4(ur)_2]$ (ndc = 2,6-naphthalenedicarboxylate, ur = urotropin), with two distinct isolated 1D channels with different chemical interface is considered. The co-existence of different channels by itself broads the host-guest chemistry of such compounds so as the channels dimensions allow the size-selective guest uptake, and the distinctions between chemical behavior of the channels surfaces allows not only size-selective sorption but governed by chemical affinity as well. Such a circumstance makes biporous MOFs prominent for separation purposes. The first example of step-by-step activation of a biporous MOF *via* formation of the intermediate coordination polymer is also considered.



This work was supported by the RSF and the RAS (Research Program of academician A.I. Konovalov).

GROUP 13 AND 14 LOW-VALENT SPECIES BASED ON ACENAPHTHENE-1,2-DIIMINE

Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Sokolov V.G., Skatova A.A.
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Tropinina 49, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation
igorfed@iomc.ras.ru

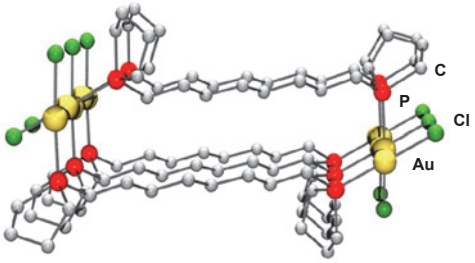
Low-valent main group element species are of great fundamental and practical interests. To stabilize such species we use 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene (dpp-bian). Thus, with dpp-bian we succeeded preparation of a series of main group metal complexes featuring direct metal–metal bonds, e.g. Zn–Zn, Ga–Ga, Al–Al, and Ga–Zn. While germylene (dpp-bian)Ge: can be prepared straightforward from $GeCl_4$ and Na_4(dpp-bian), numerous attempts to synthesize (dpp-bian)Si: using different silicon precursors were failed. However, convenient synthetic approach to desired silylene has been finally developed. Related anionic Ga(I) species $[(dpp\text{-}bian)Ga:]^-$ can be generated from (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) under alkali metal reduction conditions. Surprisingly, the latter compound can serve also as a source of neutral carbenoide radical (dpp-bian)Ga: which is rather stable when coordinated to metal complexes, e.g. Cr or Mo. Three-coordinate stannylene, stabilized with dpp-bian radical-anion, (dpp-bian)SnCl, can be easily obtained from $SnCl_2$. The molecular structures of the compounds discussed have been determined by the X-ray diffraction. Paramagnetic species have been studied by ESR spectroscopy.

The present work has been supported by the Ministry of Science and Education of Russian Federation (Project RFMEFI60714X0004).

MACROCYCLES, CHAINS, NANOTUBES AND MOLECULAR WIRES: UNUSUAL COORDINATION CHEMISTRY WITH FLEXIBLE BIS-PHOSPHOLANE-BASED LIGANDS

Streitberger M., Schmied A., Boar P.C., Hoy R., Lönnecke P., Hey-Hawkins E.
Universität Leipzig, Faculty of Chemistry and Mineralogy, Institute of InorganicChemistry, Johannisallee 29, 04103 Leipzig, Germany
hey@uni-leipzig.de

Since the development of the chiral bis-phosphine ligand DuPHOS by Burk *et al.* at DuPont, phospholane chemistry has been in the focus of interest [1]. Phospholanes are five-membered rings containing phosphorus and belong to the so-called "privileged structures" [2]. Due to the rigidity of the phospholane moiety, their corresponding transition metal complexes have found a wide range of applications in asymmetric catalysis, e.g., in hydroformylation.
However, bis-phospholane ligands with long flexible or rigid spacers are scarce. These ligands are expected to combine the excellent properties of phospholanes with a backbone which allows them to be used as bridging ligands between metal-complex fragments.
Selective formation of macrocycles ("nanoframes", up to 28-membered rings), cages or chains is observed, without using high-dilution techniques, depending on the number of carbon atoms in the ligand backbone of highly flexible bis-phospholane ligands. For gold(I), additionally polymeric chains, nanotubes (see figure) or molecular wires are formed via aurophilic interactions.



First examples of the fascinating coordination chemistry of highly flexible bis-phospholane ligands having five to eleven methylene groups in the backbone with transition metals (e.g., Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) will be presented.

Financial support from the Fonds der Chemischen Industrie (doctoral grant for A.S.), the European Union and the Free State of Saxony (M.S., R.H.), the Marie Curie ITN SusPhos, Grant Agreement No. 317404 (P.C.B.) and the Graduate School BuildMoNa is gratefully acknowledged.

1. M.J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics,* **1990**, *9*, 2653.
2. T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science,* **2003**, *299*, 1691.

MOLECULAR TURNSTILES

Hosseini M. W.
Laboratory of Molecular Tectonics, UMR UDS-CNRS 7140, University of Strasbourg, France
hosseini@unistra.fr

Molecular translational or rotational motors are molecular architecture for which movements between a fixed and a mobile portion may be induced by external stimuli [1]. As a first step towards molecular motors, a series of molecular turnstiles have been designed and synthesized. The first category is based on Sn(IV)porphyrins as stators bearing at the *meso* positions interactions sites and equipped with different handles as rotors. The connection between stators and rotors is achieved through Sn-O (Fig. 1) [2].

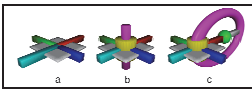


Fig. 1: *Schematic representations of the porphyrin (a), the hinge (b) and the turnstile in its closed position (c).*

The second design is based on the covalent attachment of the rotor to the stator using two opposite *meso* positions (strapped porphyrins) (Fig. 2) [3].

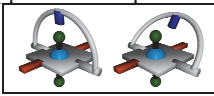


Fig. 2: *Schematic representations of porphyrin based turnstile in its closed (left) and open (right) states.*

Finally, the tired approach is based on organometallic Pt complexes as rotors and coordinating handles as stators (Fig. 3) [4].

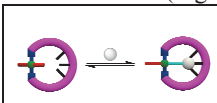


Fig. 3 *Schematic representation of the molecular turnstile composed of a handle (red) bearing a central coordinating site and a rotor composed of a hinge (yellow, Pt(II)) and two interaction sites.*

The design, synthesis and structural characterisations, both in solution by multidimensional NMR techniques and in the solid state by X-ray diffraction on single crystals, of a series of molecular gates and turnstiles of both categories is presented and discussed.

1 J.-P. Sauvage, *Science*, 2001, **291**, 2105; J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res*. 1998, **31**, 611; V. Balzani, M. Gomez-Lopez, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res*. 1998, **31**, 405; W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nature Nanotechnology*, 2006, **1**, 25; E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2007, **46**, 72.
2 A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, L. Allouche, M. W. Hosseini, *Chem. Commun*. 2007, 2935; A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Inorg Chem.*, 2010, **49**, 1872; T. Lang, A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3508; T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, Dalton Trans., 2011, **40**, 3517; T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *Dalton Trans*., 2011, **40**, 5244; A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *Chem. Eur. J*., 2011, **17**, 6443.
3 T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *Chem. Eur. J.*, 2012, **33**, 10419; T. Lang, E. Graf, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, 2013**,** **37**, 112.
4 N. Zigon, A. Guenet, E. Graf, M. W. Hosseini, *Chem. Commun*., 2013, **49**, 3637; N. Zigon, A. Guenet, E. Graf, M. W. Hosseini, *Dalton Trans*., 2013, **42**, 9740; N. Zigon, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans*., 2014, **43**, 152.

МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВЫЕ КЛАСТЕРЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕОБЫЧНОЙ КЛАСТЕРНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИЕЙ

Чижевский И.Т.
Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия
chizbor@ineos.ac.ru

На основе высших и средних ди- и моноуглеродных карборанов получены и детально исследованы металлакарборановые кластеры переходных металлов (Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os, Ni, Cu) с лигандами различного типа: фосфины/дифосфины [1], циклические и ациклические π-диен/диенильные, аллильные, ареновые [2] и карборановые [3] лиганды, терминальные и мостиковые гидриды и др., обладающие необычной кластерной геометрией и/или нетипичной электронной конфигурацией. С помощью современных физических методов (низкотемпературный РСА, спектроскопия ЭПР и ЯМР на разных ядрах, корреляционная спектроскопия ЯМР) изучено строение кластеров в кристаллическом состоянии, а в случае стереохимически нежестких систем, динамическое поведение в растворах. Обсуждаются свойства 10-12-вершинных металлакарборанов *изонидо-* и *псевдоклозо*/*семипсевдоклозо*-строения [4], в которых отсутствуют кластерные связи M…C, либо C…C соответственно, что тесно связано со склонностью этих кластеров к полиэдрическим перегруппировкам, происходящим с изменением положения о′стовных углеродных атомов относительно друг друга. Будут рассмотрены принципиально новые *коммо*-кластеры кобальта, родия и меди [3] с лигандами на основе производных среднего карборана 5,6-*нидо*-$C_2B_8H_{12}$, для которых также характерны *изонидо*→*клозо* перегруппировки. Исследованы новые электронодефицитные π-аллильные комплексы Rh(III) и Ir(III), стабилизированные агостической связью с участием атомов водорода метильных групп аллильной системы CH_2-H…M. В этом ряду комплексов осуществлен ряд необычных химических реакций (линейная конденсация π-аллильных лигандов [5], *син*→*анти* изомеризация в мягких условиях, региоселективное [3+2]-циклоприсоединение аллильного лиганда к ацетиленам) и найдены эффективные катализаторы гидроформилирования алкенов под действием син-газа в ск-CO_2.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант 12-03-00102 и программ Президиума РАН П-8).

1. A.P. Tyurin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, I.D. Grishin, D.I. D'yachihin, E.S. Turmina, D.F. Grishin, I.T. Chizhevsky. *J. Organomet. Chem.*, 2013, **747**, 148-154.
2. F.M. Dolgushin, A.Yu Kostukovich, I.V. Pisareva, V.E. Konoplev, I.T. Chizhevsky. *J. Organomet. Chem.*, 2014, **751**, 493-500.
3. F. M. Dolgushin, E. V. Balagurova, I. V. Pisareva, I. A. Godovikov, I. G. Barakovskaya, I. T. Chizhevsky. *Russ. Chem. Bull.*, 2013, **62**, 1919-1923.
4. A.V. Safronov, F.M. Dolgushin, P.V. Petrovskii, I.T. Chizhevsky. *Organometallics*, 2005, **24**, 2964-2970.
5. K.I. Galkin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, E.A. Sergeeva, I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky. *Dalt. Trans.*, 2014, **43**, 5076-5082.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Амиров Р.Р., Бурилова Е.А., Зиятдинова А.Б.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, г. Казань, РТ, Россия
burilovajen07@mail.ru

Изучение реакций образования металлокомплексов в полимерных растворах имеет большое значение, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Большой практический интерес представляет использование полимеров для получения функциональных покрытий или полимерных нанокапсул комплексов марганца(II). Следует отметить, что до сих пор не уделялось должного внимания изменению парамагнитных свойств полимер-связанных комплексов марганца(II). Показано, что ионы марганца(II) могут служить парамагнитными зондами при изучении состояния водных растворов полимеров и их смесей. Данный эффект представляет большой интерес также при разработке контрастных агентов, применяемых в магнитно-резонансной томографии. С этой целью проведен ряд экспериментов по парамагнитному зондированию водных растворов неионогенных (поливинилпирролидон), катионогенных (полиэтиленимин, PEI), анионогенных (полистиролсульфонат натрия) полимеров, где в качестве зондов использовали комплексонаты марганца(II). Разработанная авторами методика определения гидратного состояния первой координационной сферы ионов марганца использована для характеристики типа связывания (координация/ассоциация) ионов зонда с молекулой полимера.

Методом ЯМР-релаксации уточнены константы образования и устойчивости, коэффициенты релаксационной эффективности ряда форм комплексов марганца(II) с диэтилентриаминпентауксусной (DTPA) и этилендиаминтетрауксусной (EDTA) кислотами в растворах полимеров в сравнении с водной средой, дана оценка гидратного состояния первой сферы изученных комплексонатов марганца. Найдено, что анионные комплексы Mn(II) с DTPA и EDTA связываются катионной формой полиэтиленимина (PEI), что приводит к росту величин спин-решеточной релаксивности по сравнению с водными растворами, масштаб которого зависит от заряда комплекса, наличия и содержания солевого фона, молекулярной массы полимера.

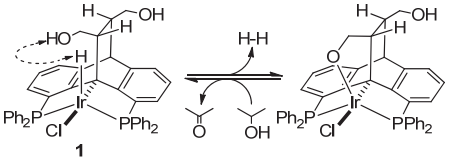
Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, и при частичной финансовой поддержке РФФИ (13-03-12436 «офи_м2»).

CONFORMATIONAL FLEXIBILITY OF DIBENZOBARRELENE-BASED PC(sp^3)P PINCER IRIDIUM HYDRIDE COMPLEXES: THE ROLE OF HEMILABILE FUNCTIONAL GROUPS AND EXTERNAL COORDINATING SOLVENTS

Belkova N.V.[1], Silantyev G.A.[1], Filippov O.A.[1], Musa S.[2], Gelman D.[2], Weisz K.,[3] Epstein L.M.[1],
Shubina E.S.[1]

[1] *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia*
[2] *The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel*
[3] *Institut für Biochemie, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Greifswald, Germany*
nataliabelk@ineos.ac.ru

It has been long recognized that reversible structural changes in the ligand backbone may have a dramatic impact on the reactivity of their metal complexes. At that, many systems introduced recently as "ligand-metal cooperating" catalysts bearing "non-innocent" ligands contain stereochemically rigid pincer ligands and keep their geometry during the catalytic runs despite the switching between different coordination modes. Recently reported the dibenzobarrelene-based $PC_{sp3}P$ pincer iridium complex **1** is catalytically active in acceptorless dehydrogenation of alcohols to ketones and esters [1] as well as in alkene hydrogenation and hydroformylation [2]. The intramolecular interaction of hydride with the dangling CH_2OH group that leads to facile hydrogen release was hypothesized as the origin of its high catalytic activity.



In order to shed light on the mechanism of the hydrogen formation/activation, we performed variable temperature IR and NMR (^{1}H, ^{31}P) analysis of intra- and intermolecular interactions involving hydride ligand and hydroxymethyl cooperating group in **1** and its analogues. The results of the spectroscopic measurements in different media (dichloromethane, toluene, DMSO, and mixed solvents) were compared with the quantum chemical (DFT/M06) calculations. The obtained data imply flexibility of the dibenzobarrelene-based scaffold unprecedented for conventional pincer ligands. Both the CH_2OH substituted complex **1** and its COOEt analogue prefer facial configuration of the PCP ligand with P-Ir-P angle of ca. 100º. Such geometries are dictated by stabilizing Ir···O interaction with the dangling functional group and differ by the mutual arrangement of the H and Cl ligands. The complexes show dynamic equilibrium between two most stable *fac*-isomers, which can be transformed into the meridional ones in the presence of coordinating additives (CH_3CN, pyridine, DMSO or CO, but not Et_3N). The process is reversible for CH_3CN but irreversible for pyridine, DMSO and CO in agreement with the Lewis basicity of these molecules.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects No. 14-03-00594 and 14-03-31828) and by the German-Russian Interdisciplinary Science Center (G-RISC) funded by the German Federal Foreign Office via the German Academic Exchange Service (DAAD) (projects No. C-2011b-4 and C-2012a-4).

1. S. Musa, I. Shaposhnikov, S. Cohen, D. Gelman, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2011, **50**, 3533-3537.
2. S. Musa, O. A. Filippov, N. V. Belkova, E. S. Shubina, G. A. Silantyev, L. Ackermann, D. Gelman, *Chem. - Eur. J.* 2013, **19**, 16906-16909.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГАЛОГЕНИДОВ Te (IV) И Sb(III)

Вовна В.И.[1], Доценко А.А.[1], Короченцев В.В.[1], Мирочник А.Г.[2], Седакова Т.В.[2]
[1]*Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток, Россия*
[2]*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*
vovna.vi@dvfu.ru

Наличие интенсивной люминесценции в соединениях гексагалогенидов Te(IV) и Sb(III) с азотсодержащими органическими лигандами позволяет использовать их в качестве активных добавок в оптически прозрачных полимерных материалах, применять в качестве эффективных люминофоров в современных энергоэкономичных люминесцентных лампах, плазменных дисплейных панелях, электронно-лучевых трубках, рентгеновских экранах. Люминесцентные свойства таких неорганик-органик гибридных соединений определяется ионами металла с ртутеподобной конфигурацией электронов ns^2 в основном состоянии и ns^1np^1 в возбужденных $^{1,3}P_j$. Анализ природы люминесценции в терминах атомных состояний успешно используется для простых галогенидных солей Sb(III) и Te(IV), но для анионов $[SbX_6]^{3-}$ и $[TeX_6]^{2-}$ (X=Cl, Br) необходимо изучение электронной структуры и возбужденных состояний с применением теории симметрии пространственных и спиновых ψ-функций.

В докладе представлены результаты исследований методами квантовой химии и РФЭС электронной структуры и возбужденных состояний комплексов $SbX_6(HDphg)_3$, $TeX_6(Hg)_2$, TeX_6Cs_2, где X = Cl, Br; Hg и HDphg – гуанидиний и дифенилгуанидиний. Оптимизация геометрии и расчет электронной структуры исследуемых модельных соединений выполнялся методом DFT/B3LYP с базисным набором def2-TZVP с добавлением ECP для атомов Te и Sb. Спектры поглощения были рассчитаны с идентичными параметрами методом TDDFT/B3LYP для синглет-синглетных и синглет-триплетных состояний. Рентгеноэлектронные спектры валентных и остовных уровней получены на спектрометре фирмы Омикрон с источником MgKα.

Закономерности в электронной структуре модельных соединений хорошо согласуются с распределением интенсивности в спектрах валентных электронов. В соответствии с расчетными и экспериментальными результатами нижнее возбужденное триплетное состояние $^3T_{1u}$ соответствует конфигурации $3a_{1g}{}^1 4t_{1u}{}^1$. Учет спин-орбитального взаимодействия в двойных точечных группах приводит к расщеплению $^3T_{1u}$ на четыре состояния $A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$, из которых только T_{1u} оптически активное. Заполненная в анионах $[SbX_6]^{3-}$ и $[TeX_6]^{2-}$ (X=Cl, Br) ВЗМО $3a_{1g}$ и НВМО $4t_{1u}$ по расчетным результатам представляет собой антисвязывающие комбинации соответственно 5s (~15 %) и 5p (~70%) металла с Xnpσ-орбиталями. Показано, что в возбужденных состояниях наблюдается смешивание ψ-функций конфигураций $3a_{1g}{}^1 4t_{1u}{}^1$, $1t_{1g}{}^5 4t_{1u}{}^1$, $1t_{2g}{}^5 4t_{1u}{}^1$, где $1t_{1g}$ и $1t_{2g}$ – несвязывающие np-МО галогенов.

Учет эффекта Яна-Теллера приводит к расщеплению состояния T_{1u} на $A_{2u} + E_u$ группы симметрии D_{4h} при возбуждении колебательной моды E_g.

ВЛИЯНИЕ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОДИНАМИКУ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА НИКЕЛЯ(II) С НИКОТИНАМИДОМ

Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Душина С.В., Шарнин В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Научно-исследовательский институт термодинамики и кинетики химических процессов, Иваново, Россия
kax504@isuct.ru

Пиридинкарбоксамид-3 (никотинамид, витамин B_3) представляет собой биологически активное соединение, обладающее антипеллагрическим действием и солюбилизирующим по отношению к ряду лекарственных веществ и витаминов эффектом. Кроме этого, никотинамид влияет на новообразование белковых молекул, генерацию РНК, биосинтез различных биоактивных соединений и т.д.

Спектр биологического воздействия никотинамида расширяется при его комплексообразовании с ионами металлов. В частности, его никелевый комплекс проявляет антимикробную активность. Актуальность разработки новых средств борьбы с патогенными микроорганизмами обусловлена увеличением их сопротивляемости уже известным препаратам. Одним из шагов на пути исследования координационного соединения, обладающего биологической активностью, является определение термодинамических характеристик его образования в воде. Однако, применение водно-органических растворителей может способствовать увеличению выхода основного продукта реакции, снижению доли протекания побочных процессов, уменьшению затрат на теплоноситель. Это окажется полезным в случае необходимости получения комплексного соединения в промышленных масштабах.

Влияние водно-этанольного (X_{EtOH} = 0÷0.85 м.д.) и водно диметилсульфоксидного (X_{DMSO} = 0÷0.85 м.д.) на устойчивость и изменение энтальпии образования мононикотинамидного комплекса никеля(II) изучалось методами потенциометрического титрования и прецизионной калориметрии. При анализе результатов применялся сольватационно-термодинамический подход, рассматривающий вклады всех участников реакции в изменение ее термодинамической характеристики. Устойчивость комплекса в обоих бинарных растворителях изменяется экстремально, проходя через максимум при концентрации неводного компонента 0.5 м.д. Установлено, что изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования иона никеля(II) с никотинамидом из воды в водно-этанольный растворитель определяется вкладом лиганда лишь при X_{EtOH} = 0.1 м.д. В диапазоне 0.1-0.5 м.д. спирта усиливается влияние различий в сольватации центрального иона и его никотинамидного комплекса. Для водно-диметилсульфоксидного растворителя ионная составляющая доминирует при любом содержании органического компонента.

Увеличение содержания органического компонента смешанного растворителя приводит к нелинейному изменению энтальпии комплексообразования в водных растворах этанола (минимум экзотермичности при X_{EtOH} = 0.3 м.д.) и диметилсульфоксида (максимум экзотермичности при X_{DMSO} = 0.3 м.д.). Затруднительно выделить преобладающий вклад в изменение энтальпии переноса реакции комплексообразования иона никеля(II) с никотинамидом в бинарные растворители.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (договор № 14.Z56.14.5963-МК).

ROTATIONAL ISOMERS OF SANDWICH COMPLEXES IN THE GAS PHASE: LASER SPECTROSCOPY AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY APPROACHES

Ketkov S.Yu,
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russian Federation
sketkov@iomc.ras.ru

For over 60 years transition metal sandwich compounds have been playing a key role in fundamental and applied coordination chemistry. A unique spectroscopic property of metallocenes and related systems consists in a presence of clearly-defined Rydberg transitions in their gas-phase absorption spectra [1]. The Rydberg excitations originate at a non-bonding metal d_z2 orbital. The Rydberg structures provide unique information on the molecular symmetry, electron density distribution, excitation energies and configuration interactions. Very high neutral Rydberg states of lying few wavenumbers below the ionic levels are called “zero kinetic energy” (ZEKE) states. Excitations of a molecule to these states with a subsequent ionization by a delayed electric pulse form a basis of high-resolution laser spectroscopic methods – ZEKE and mass-analyzed threshold ionization (MATI) spectroscopies. The ZEKE and MATI spectra of substituted bisarene derivatives appeared to reveal signals corresponding to individual rotational isomers [2-4]. These data provide an unprecedented accuracy in experimental measuring ionization energies of the sandwich rotamers and vibrational frequencies of the gas-phase sandwich cations. New results on the MATI structures observed for bis(xylene)chromium compounds are presented in this work. The MATI peaks were interpreted on the basis of DFT calculations. The geometries of the ground-state neutral derivatives of *o*-, *m*- and *p*-xylene as well as those of the corresponding ions were optimized at the BPW91/TZVP level of theory. Similar to the toluene complex [2], DFT reveals stable bis(xylene)chromium conformers with eclipsed rings. For example, for the *o*-xylene complex there are two isomers without methyl-methyl contacts, one isomer with one contact and one isomer with two contacts. Correspondingly, the MATI spectrum shows three strong peaks which can be assigned on the basis of DFT calculations. A similar picture is observed for the *m*-xylene derivative. For the *p*-xylene compound, there are only two different eclipsed isomers and the MATI spectrum reveals two intense MATI features. The ionization energy of each rotational isomer has been determined experimentally in this work with a 5-cm^{-1} accuracy. Besides the high Rydberg states involved in the MATI processes, the lower-lying Rydberg and valence-shell transitions in substituted bisarene systems were analyzed in the present study with use of the time-dependent (TD) DFT approach [5]. The calculated excitation energies of the methylated coformers provide interpretation of the experimental gas-phase absorption spectra.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Project 14-13-00832)

1. S.Yu. Ketkov, in: *Trends in Organometallic Chemistry Research*, ed. M. A. Cato, Nova Science, New York, 2005, 187-207.
2. S.Yu. Ketkov, H.L. Selzle, F.G.N. Cloke, *Angew.Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7072-7074.
3. J.S. Lee, S. Kumari, D.-S. Yang, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 11277-11284.
4. S. Kumari, D.-S. Yang, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 13336-13344.
5. S.Yu. Ketkov, N.A. Isachenkov, E.A. Rychagova, W.-B. Tzeng, *Dalton Trans.*, 2014, DOI: 10.1039/C4DT01481B.

МОДИФИКАЦИЯ МЕЗОПОРИСТОГО ТЕРЕФТАЛАТА ХРОМА(III) MIL-101: СПОСОБЫ И ПРИМЕНЕНИЯ

Коваленко К.А.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
k.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, в англоязычной литературе — metal-organic frameworks, MOFs) являются новым классом пористых материалов с важными функциональными свойствами. Их структура формируется в процессе самосборки из катионов переходных металлов, которые соединяются между собой мостиковыми органическими лигандами (линкерами). Интерес к подобным материалам обусловлен широкими возможностями функционального дизайна их структуры и перспективами широкого практического применения. Одним из наиболее выдающихся МОКП является мезопористый терефталат хрома(III), характеризующийся относительно высокой термической и гидролитической стабильностью, а также огромной площадью внутренней поверхности, превышающей 3500 $м^2$/г. В структуре MIL-101 можно выделить узловые металлоцентры, органичесие лиганды-линкеры и пустое пространство в полостях и каналах структуры. В соответствии с таким строением предложено три подхода для постсинтетической модификации координационного полимера: 1) координация дополнительных лигандов по ненасыщенным координационным местам металлоцентров; 2) ковалентная модификация органических линкеров; 3) образование соединений включения путём допирования различными гостями.

В настоящей работе проведена модификация MIL-101 путём координации N-донорных лигандов (пиразин pz, 4,4'-бипиридин bpy, 1,4-диазобицикло[2.2.2]октан dabco) по координационно ненасыщенным атомам Cr(III), образующимися при термической активации каркаса в вакууме. Для полученных соединений было произведено изучение пористой структуры с помощью низкотемпературной адсорбции сорбции азота. Площади удельной поверхности уменьшаются в рядах соединений MIL-101 > MIL-101-pz ≈ MIL-101-dabco > MIL-101-bpy. Важно, что для MIL-101-bpy наблюдается также существенное изменение вида изотермы адсорбции азота с IV на I тип, характерный для микропористых соединений вследствие блокирования доступа к мезопорам координированными лигандами. После модификации один из донорных атомов лигандов остаётся свободным, что позволяет рассматривать данные соединения как перспективные каталитические гетерогенные системы. Продемонстрирована каталитическая активность MIL-101-dabco на примере нитроальдольной конденсации бензальдегида с нитрометаном.

Включение гостей является в полости MIL-101 – эффективный и относительно простой способ создания материалов с новыми свойствами. Например, включение полиоксометаллатов (ПОМ) позволяет создавать гетерогенные каталитические системы для реакций окисления, не уступающие по своим характеристикам ПОМам в гомогенных условиях. А путём контролируемого гидролиза хлорида висмута(III), включённого в MIL-101 получен BiOCl@MIL-101, активность которого в фотодеградации метилового красного превышает активность чистого BiOCl в несколько раз.

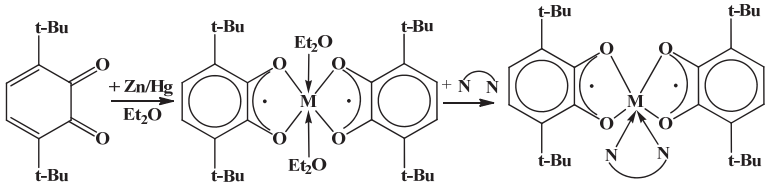
Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента (МК-459.2014.3) и Правительства РФ (14.Z50.31.0006, ведущий учёный Мартин Шрёдер).

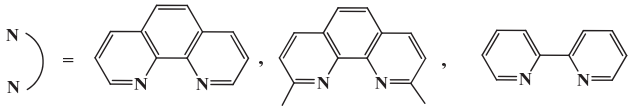
МАГНИТО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В РЯДАХ БИС-О-СЕМИХИНОЛЯТОВ МАГНИЯ, ЦИНКА И КАДМИЯ.

Малеева А.В.,[1] Пискунов А.В.[1], Богомяков А.С.[2]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия*
arina@iomc.ras.ru

Одним из актуальных направлений современной химии является поиск новых магнитных материалов. Интересными объектами для создания молекулярных магнетиков оказались бис-о-семихиноляты непереходных и постпереходных металлов. Варьирование нейтральными лигандами, координированных на металле в указанных соединениях, может драматически менять геометрию окружения металлоцентра и, как следствие, магнитные свойства комплекса в целом. Для выявления зависимостей между структурными и магнитными характеристиками были синтезированы ряды 3,6-ди-трет-бутил-бис-о-семихинолятов магния, цинка и кадмия с нейтральными донорными лигандами.

Комплексы цинка и магния (M) были получены замещением сольватных молекул эфира в бис-о-семихинолятах соответствующих металлов ($SQ_2M(Et_2O)_2$) различными N-донорными лигандами:





1 (M = Zn) **2 (M = Zn)** **3 (M = Zn)**
4 (M = Mg) **5 (M = Mg)** **6 (M = Mg)**

Бис-о-семихинолят магния с координированной молекулой диметоксиэтана ($SQ_2Mg(DME)$ (**7**)) и бис-о-семихинолят кадмия с координированной молекулой α,α'-дипиридила ($SQ_2Cd(dipy)$ (**8**)) были получены окислением катехолатов соответствующих металлов 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном.

Полученные соединения охарактеризованы при помощи ИК, ЭПР-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Проведены магнетохимические исследования синтезированных комплексов. Сопоставление магнитных свойств бис-о-семихинолятов металлов и данных РСА позволило выявить ряд закономерностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (14-03-31031 мол_а, 13-03-01022 А), Совета по грантам президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ - 271.2014.3).

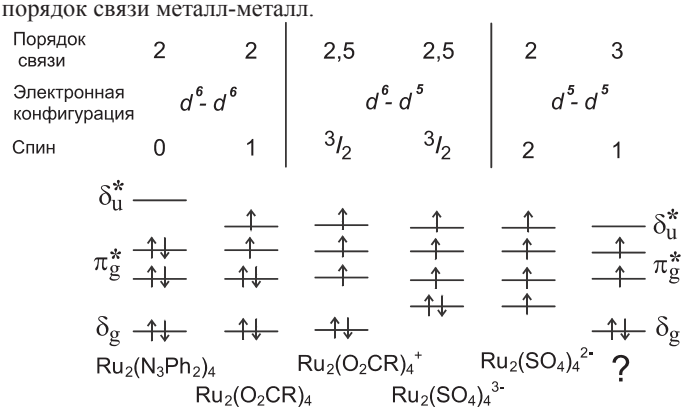
ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ДИМЕРОВ РОДИЯ И РУТЕНИЯ ПО ДАННЫМ МАГНИТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Ротов А.В., Уголкова Е.А., Минин В.В.
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
rotov@igic.ras.ru

В докладе приводятся результаты исследования электронного строения димеров родия и рутения смешанной валентности со связью металл–металл общей формулы $[Me_2X_4Y_2]^+$, где X — бидентатные лиганды, координированные атомами металлов в плоскости перпендикулярной связи металл–металл, Y — лиганды, расположенные на оси димера. Так как димеры смешанной валентности парамагнитны, то возможно применение метода электронного парамагнитного резонанса для определения верхней полузаполненной молекулярной орбитали (ВПМО) комплекса по магнитно-резонансным параметрам. Экспериментальное определение ВПМО методом ЭПР служит важным критерием результатов квантово-химических расчетов.

Сочетание методов ЭПР и магнетохимии с квантово-химическими расчетами позволяют установить закономерности влияния лигандов на электронное строение димеров со связью металл-металл. Так в димерах родия при координации бидентатных мостиковых лигандов X атомами кислорода ВПМО является π*-орбиталь, а при координации мостиковых групп атомами азота ВПМО комплекса становится δ*. По данным расширенного метода Хюккеля подобное изменение связано с большей донорностью атома азота и наличием у него дополнительной связи по сравнению с атомом кислорода. Особенности влияния мостиковых групп проявляется не только из-за различия в свойствах координирующих атомов, но и благодаря наличию системы сопряжения в этих лигандах. Разница в энергии δ- и δ*-орбиталей зависит как от перекрывания орбиталей атомов металлов, так и от влияния π-системы мостиков.

Установленные для димеров родия закономерности проявляются и для димеров рутения, в которых система сопряжения мостикового лиганда может определять спиновое состояние комплекса и порядок связи металл-металл.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 13-03-00703.

ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГАЛОГЕНИДЫ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Скрипкин М.Ю., Горбунов А.О., Богачев Н.А., Цырульников Н.А., Старова Г.Л.
Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Россия
skripkin1965@yandex.ru

Вопрос о влиянии процессов в растворе на тип кристаллизующейся твердой фазы и условия ее формирования является одной из ключевых проблем химии растворов и гетерогенных систем. Если процессы кристаллизации соединений из многокомпонентных водных растворов изучались и изучаются достаточно подробно, то образование индивидуальных и смешанных кристаллосольватов в гетерогенных водно-органических солевых системах остается до настоящего времени практически неисследованным. Вместе с тем, раскрытие закономерностей формирования соединений данного класса имеет существенное значение не только для фундаментальной, но и для прикладной науки: некоторые из этих соединений обладают высокой каталитической активностью, не уступающей традиционно используемым дорогостоящим веществам.

В сообщении будут представлены результаты исследования состава и строения, а также условий зарождения и кристаллизации твердой фазы в системах $MX_2 – H_2O – Solv$ (M = Co, Ni, Cu, Cd; X = Cl, Br; Solv – апротонный кислороддонорный органический растворитель). Будет проанализировано влияние следующих факторов:

– донорные и акцепторные свойства растворителя;
– устойчивость ацидокомплексов металлов в растворе;
– мягкость сольватируемой частицы;
– наличие или отсутствие эффекта Яна-Теллера;
– дентатность молекулы растворителя;
– степень структурированности растворителя;
– гидрофобные эффекты.

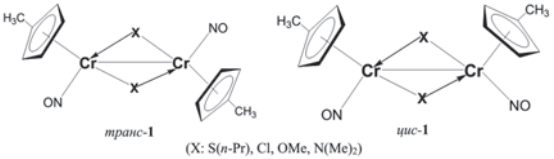
Особое внимание будет уделено формированию двух типов веществ: смешанных водно-органических кристаллосольватов и соединений – продуктов координационного диспропорционирования.

Работа выполнена с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (Ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования вещества») при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-01003).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ С МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Смольяков А.Ф., Вологжанина А.В., Корлюков А.А., Ф.М. Долгушин.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, rengenhik@gmail.com

Несмотря на огромные достижения теоретической химии, предложенные Льюисом модели 2e-2c и 2e-3c связей до сих пор являются наиболее употребляемыми. Однако, довольно широкий спектр химических взаимодействий с участием атомов переходных металлов не описывается данными моделями, в частности, взаимодействие металл-металл (M-M). Так, проведѐнная серия теоретических и экспериментальных исследований биядерных комплексов, содержащих мостиковые лиганды, установила, что такие критерии, как длина связи M-M, или правило 18e, зачастую не позволяют судить о наличии реального взаимодействия M-M. Альтернативным орбитальному подходу является топологический анализ функции распределения электронной плотности (ρ(r)) и других связанных с ней функций (ELF и ELI) в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах», с помощью которого можно однозначно установить наличие или отсутствие связывающего взаимодействия между парой атомов и количественно его охарактеризовать. В рамках этого подхода с использованием данных прецизионного рентгенодифракционного исследования и квантовохимических расчетов нами было изучено два типа взаимодействий M-M в гомо- и гетерометаллических биядерных системах. Соединение 1 ($Cr_2(\mu\text{-}S(n\text{-}Pr))_2(\eta^5\text{-}C_5H_4(Me))_2(NO)_2$) (Схема 1) содержит мостиковые донорные SR группы и кристаллизуется в виде двух конформеров отличающихся взаимным расположением лигандов, что позволяет экспериментально оценить влияние различной ориентации лигандов на топологию M-M взаимодействия. Для данной системы при помощи квантовохимических расчетов (PBE0/6-311+G*) изучено влияние природы мостикового лиганда на геометрию и топологические характеристики взаимодействия Cr…Cr. Также нами исследована природа взаимодействия M-M в гетерометаллической системе (2), где анионный бис(дикарболлид)-коммо-кобальтовый фрагмент выступает в качестве тридентатного лиганда и координируется к катионному $[Cu(PPh_3)]+$ фрагменту за счет 2e-3c (B-H)3…Cu связей.



транс-**1** *цис*-**1**

(X: S(*n*-Pr), Cl, OMe, N(Me)$_2$)

Схема **1**.

Проведѐнные исследования установили, что в 1 наблюдается прямое взаимодействие M-M. Стоит отметить, что природа мостикового лиганда оказывает заметное влияние на расстояние между атомами хрома, а также на топологические характеристики M-M взаимодействия. В свою очередь, в 2 отсутствует прямое взаимодействие между атомами кобальта и меди, а взаимодействие между металлоорганическими фрагментами осуществляется посредством трех (B-H)3…Cu связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета Президента по поддержке ведущих молодых ученых и научных школ (грант МД-3589.2014.3).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ ВАЛЕНТНОТАУТОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С БИС-*О*-ХИНОНАМИ

Старикова А.А., Миняев Р.М., Минкин В.И.
Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
alstar@ipoc.sfedu.ru

Повышенный интерес к изучению комплексов переходных металлов с переменными магнитными свойствами обусловлен возможностью их применения для разработки молекулярных переключателей и молекулярной памяти [1]. Недавно было предложено использовать спины электронов полиметаллических кластеров для разработки логических элементов квантовых компьютеров – квантовых битов (кубитов) [2, 3].

С целью поиска координационных соединений, обладающих подходящими для спиновых кубитов характеристиками, методом теории функционала плотности (UB3LYP/6-311++G(d,p)) было проведено квантово-химическое моделирование аддуктов дикетонатов кобальта с тетрадентатными бис-*о*-бензохиноновыми лигандами, содержащими различные линкерные группы (–CH=CH–, $–CH_2–CH_2–$, пиперазин). Возможность образования координационных соединений на основе бис-хелатов кобальта и *о*-бензохинонов, а также их иминопроизводных была изучена ранее [4].

Проведенные расчеты предсказывают стабилизацию биядерных координационных соединений кобальта, спиновые состояния и миграция парамагнитных центров которых управляются механизмом валентной таутомерии. Комплексообразование сопровождается электронными переносами, приводящими к тому, что основным состоянием образующихся аддуктов будут структуры, включающие атомы $_{LS}Co^{III}$ и бис-*о*-хиноновый лиганд в семихиноновой форме, неспаренные электроны которого антиферромагнитно упорядочены. В зависимости от силы обменных взаимодействий, модулируемой линкерными группами, комплексы могут существовать в диамагнитном или парамагнитном состояниях. Миграция парамагнитного центра в результате внешних воздействий будет сопровождаться изменением характера внутримолекулярного обмена с антиферро- на ферромагнитный. В соединениях, включающих гексафторацетилацетонаты кобальта, возможно протекание двух последовательных редокс-процессов, приводящих к состоянию, в котором спиновая плотность будет локализована на атомах двухвалентных металлов, между которыми отсутствуют обменные взаимодействия. Можно ожидать, что варьирование бис-хелатов и линкерных групп в предложенном типе электронейтральных комплексов позволит обеспечить время когерентности системы, достаточное для считывания различных спиновых состояний.

1. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, M.A. Halcrow (Ed.), Wiley & Sons, 2013, 564 p.
2. G. Aromi, D. Aguila, P. Gamez, F. Luis, O. Roubeau. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 537–546.
3. S.M. Aldoshin, A.I. Zenchuk, E.B. Fel'dman, M.A. Yurishchev. *Russ. Chem. Rev*., 2012, **81**, 91-104.
4. V.I. Minkin, A.A. Starikova, R.M. Minyaev. *Dalton Trans.,* 2013, **42**, 1726-1734.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00573).

СПИН-КРОССОВЕР ИЛИ ВАЛЕНТНАЯ ТАУТОМЕРИЯ? КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Стариков А.Г.,[а] Коваль В.В.,[б] Минкин В.И.[а,б]
[а]*Южный научный цент РАН,*
[б]*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*
andr@ipoc.sfedu.ru

Спин-кроссовер (СКО) и валентная таутомерия (ВТ) являются наиболее изученными эффектами, приводящими к изменению спиновых состояний комплексов переходных металлов. Возможность управления магнитными характеристиками соединений посредством внешних воздействий делает их подходящими объектами для разработки молекулярных переключателей и молекулярных магнитов [1]. Ожидается, что придание таким координационным соединениям дополнительного функционала позволит создать комплексные материалы, которые найдут применение в молекулярной электронике и спинтронике [2].

Термически наведенный СКО характерен для комплексов железа [3], в то время как ВТ наиболее часто фиксируется в соединениях кобальта [4]. Ввиду того, что обладающие такими эффектами координационные соединения характеризуются различной силой поля лигандов, до настоящего времени не было получено комплексов, способных проявлять как СКО, так и ВТ.

Целью нашей работы был компьютерный поиск соединений, магнитные свойства которых могут управляться обсуждаемыми механизмами. Для этого проведены квантово-химические расчеты (UB3LYP/6-311++G(d,p)) серии гетерометаллических соединений (Fe + Co), включающих фенантролин, модифицированный хиноновым фрагментом, и вспомогательные дикетоновые лиганды. Исследование показало, что в комплексах с замещенными фенантролинами могут “детектироваться” два процесса. Первый связан с переходом атома железа из низкоспинового в высокоспиновое состояние (СКО), а второй определяется переносом электрона с атома Co(II) на редокс-активный фрагмент (ВТ). Обсуждается влияние вспомогательных лигандов на обменные взаимодействия и термическую достижимость различных спиновых состояний комплексов.

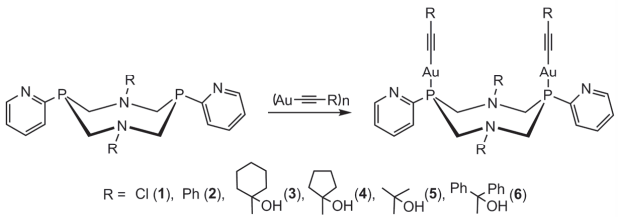
1. Eds. P. Gütlich, H.A. Goodwin. *Topics in Curr. Chem*., 2004, **234**, 294 p.
2. В.И. Минкин. *Изв. АН. Сер. Хим.,* 2008, **4**, 673-703.
3. A. Hauser. *Coord. Chem. Rev*., 1991, **111**, 275-290.
4. E. Evangelio, D. Ruiz-Molina. *C. R. Chimie*, 2008, **11**, 1137-1154.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00573).

LUMINESCENT VAPOCHROMISM OF AMINOMETHYLPHOSPHINE GOLD(I) ALKYNYL COMPLEXES

Strelnik I.D.[1], Grachova E.V. [1], Musina E.I. [2], Tunik S.P. [1], Karasik A.A.[2], Sinyashin O.G.[2]
[1]*Saint-Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemisty of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
igorstrelnik@mail.ru

Luminescent properties of phosphine complexes with d^{10} metals attract considerable attention due to rich photophysical properties which makes them perspective candidates for molecular sensors [1] or components for optoelectronic devices [2].
Aminomethylphosphines are a large class of P,N-phosphines which can be easily functionalized through the nitrogen or phosphorus atoms [3]. Surprisingly, but despite of the cyclic aminomethylphosphines rich chemistry there are no published data about luminescent complexes with these ligands by now. Herein we present the novel family of dinuclear gold(I) alkynyl complexes based on recently obtained 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes containing chromophoric 2-pyridyl substituents on phosphorus atoms [4] (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of the complexes **1-6**.

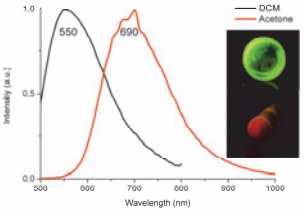


Figure 1. Solid state emission of **2** after contact with dichloromethane and with acetone.

All obtained complexes show solid state luminescence in the green range of spectra. Moreover, complexes **1-6** demonstrate distinct vapochromic behavior upon exposure to acetone (compounds **1** and **2**) or acetonitrile (compounds **3-6**) vapors. A large emission band shifting of the complex **2** from green to red range of spectra after contact with acetone has been found.
The vapochromism phenomenon observed can be explained by the transformations of crystallographic cell of gold(I) complex after a solvent molecule absorption. This hypothesis is supported by the monocrystal X-ray analysis for **1** obtained from acetone and dichloromethane solution, where different packing and relative position of solvent and complex molecules was observed.

Acknowledgments. Work is supported by research grants 0.37.169.2014 and 12.50.24.2014; scientific researches were performed at the Center for optical and laser materials research, Center for Magnetic Resonance and Research Centre for X-ray Diffraction Studies (Saint-Petersburg State University).

1. X. He, V. Yam. *Coord. Chem. Rev.,* 2011, **255**, 2111−2123.
2. V. Au, K. Wong et al. *J. Am. Chem. Soc.,* 2010, **132**, 14273−14278.
3. A.A. Karasik, A.S. Balueva, E.I. Musina et al., Mendeleev Commun., 2013, **23**, 237-248
4. E.I. Musina, V.V. Khrizanforova, I.D. Strelnik et al. Chem.Eur.J., 2014, **20**, 3169–3182

ПОИСК КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Тимофеева М.Н.[1], Панченко В.Н. [1], Джунг С.Х.[2], Абель А.А.[1], Матросова М.М.[1]
[1]*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Кьюнгпоок национальный университет, Тэгу, Республика Корея*
timofeeva@catalysis.ru

В последние годы пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП) привлекают значительное внимание исследователей своими уникальными текстурными и кислотно-основными свойствами, которые можно изменять в широких пределах благодаря варьированию как органических, так и неорганических частей каркаса. В настоящее время, несмотря на огромное количество опубликованных работ по применению МОКП в кислотно-основном катализе, мало внимания уделяется вопросам предвидения их каталитических свойств. В связи с этим основное внимание в данной работе уделено спектральным методам с целью выявления основных закономерностей их влияния на каталитические свойства МОКП.

Установлено, что для анализа основных и льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) МОКП возможно применение молекул-зондов $CDCl_3$, PhCN и 5-нонанона, традиционно используемых в ИК спектроскопии (ИКС) для исследования цеолитов и оксидных систем. На примере изоретикулярных МОКП семейства UiO-66-R (H, $-NH_2$, $-SO_3H$ и $-NO_2$), изоструктурных МОКП семейства MIL-100(M) (M – Al, Fe и Cr) и MIL-X(Al) (X – 96, 100 и 110) показаны преимущества и недостатки этих зондов.

Показана возможность оценки количества ЛКЦ в MIL-X(Al) методом спинового зонда с использованием в качестве молекулы-зонда нитроксильного радикала ТЕМРО. Данные, полученные ЭПР и ИК спектроскопией, хорошо согласуются между собой.

Каталитические свойства МОКП в реакциях изомеризации эпоксида α-пинена (I) и ацетализации альдегидов (бензальдегада и циклогексанона) с метанолом (II) коррелируют с количеством и силой ЛКЦ, измеренных методами ИКС и ЭПР. В реакции (I) активность и селективность реакции снижаются в ряду: MIL-100(Al) (0.98 ммоль/г) > MIL-110(Al) (0.62 ммоль/г) > MIL-96(Al) (0.14 ммоль/г).

Когда реакция протекает только на ЛКЦ, каталитические свойства МОКП коррелируют с электроотрицательностью каркасообразующих катионов (X_i), которая косвенно может характеризовать изменение кислотности МОКП. Например, в реакции (I) получена хорошая корреляция между активностью, селективностью по камфоленовому альдегиду и порядком изменения электроотрицательности каркасообразующих ионов алюминия, железа и хрома MIL-100(M).

В случае, когда для протекания реакции необходимо наличие пары "M^{+n}–O^{2-}/ЛКЦ – основный центр", для оценки кислотно-основных свойств можно использовать ионно-ковалентный параметр (ICP), характеризующий способность атома кислорода отдавать электронную плотность катиону металла. Так, в реакции конденсации бензальдегида с малононитрилом каталитическая активность МОКП коррелирует с порядком изменения ICP.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ВИДА $ЭX_3$ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф.
Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия
khalitovfar@mail.ru

Проведен поиск функциональных зависимостей между различными параметрами, отражающими особенности строения молекул вида $ЭX_3$, содержащих элементы пятой группы периодической системы. Показано, что между величинами разности первых потенциалов ионизации атомов и молекул (ΔE) и валентными углами α для трех-координированных соединений вида $ЭX_3$ (Э=N,P,As,Sb; X=F,Cl,Br,I,CH_3,C_6H_5, SiH_3), а также $ЭX_2$ (Э=O,S,Se,Te; X= CH_3, SiH_3, GeH_3) наблюдаются прямолинейные зависимости [1].

Анализ полученных функций для рядов $ЭX_3$ указывает на различные значения производных $\partial(\Delta E)/\partial\alpha$, характеризующих изменение потенциалов ионизации неподеленных электронных пар атомов Э(N,P,As,Sb) от угла α, величины которых уменьшаются в ряду с заместителями X седьмой, шестой и четвертой групп периодической системы X=Hlg > OR,SR> Me,C_6H_5,SiH_3.

Из сопоставления величин экспериментальных дипольных моментов μ и потенциалов ионизации ΔE для рядов $ЭX_3$ получены экспоненциальные функции вида

$$\mu = \mu_0 + A_1 \exp[-(B\Delta E)].$$

Установленные функциональные зависимости согласуются с изменениями гибридиза-ции орбиталей и параметров, характеризующих относительные энергии отталкивания неподеленных и связывающих электронных пар валентной оболочки при центральном атоме Э.

Из полученных соотношений рассчитаны величины дипольных моментов атомов и групп в молекуле. В рамках модели отталкивания электронных пар валентной оболочки показано, что молекулярные дипольные моменты можно разложить на моменты ионов отдельных атомов, которые закономерно изменяясь переносятся из одной молекулы в другую в пределах рассматриваемых рядов соединений [2].

Знание этих функциональных зависимостей, с учетом энергии возбуждения δE=hν, позволило рассчитать изменения дипольных моментов (Δμ) в колебательно-возбужденных состояниях. Используя полученные значения Δμ оценены величины интенсивностей симметричных валентных ν_s и деформационных δ_s колебаний ИК-полос всех соедине-ний рядов $ЭF_3$ и $ЭCl_3$. Для обоих рядов с увеличением радиуса центрального атома Э (N,P,As,Sb) интенсивности для колебаний δ_s, ν_s возрастают. При этом замена замести-теля X=F на Cl приводит к значительному уменьшению значений интенсивностей поглощения при соответствующем переходе от фтор- к хлорзамещенным и согласуются с квантово-химическими расчетами.

Предлагаемый подход позволяет так же провести анализ зависимости между энергией водородной связи и донорно-акцепторных взаимодействий **ΔH** от **ΔE** для рядов доноров электрона $ЭX_3$ и $ЭX_2$.

1. Ф.Г.Халитов, К.Ф.Халитов. Научный журнал Куб ГАУ, №95(01), 2014.
2. Ф.Г.Халитов, К.Ф.Халитов. Научный журнал Куб ГАУ, №95(05), 2014.

DIHYDDROGEN BONDED COMPLEXES AND HYDRIDE CHEMISTRY

Shubina E.S., Belkova N.V., Filippov O.A, Epstein L.M.
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
shu@ineos.ac.ru

Hydrogen bond is one of the most important natural phenomena which joins different fields of Chemistry with Physics and Biology. These interactions define structure and reactivity of organic and inorganic compounds, determine secondary structure of proteins and DNA. Supramolecular chemistry is often based on hydrogen bonding. Being a weak interaction, hydrogen bonding is a good tool to probe the electron density distribution in the molecule ground state. At that its formation is a first, incipient step of proton transfer reaction. Discovery of the most unusual and interesting type of hydrogen bond (HB) - hydrogen bond with hydride ligand of transition metal or main group hydride complexes (now widely called a dihydrogen bond, DHB) opened the new page in the hydrogen-bond story. In this contribution we will discuss an important role, which hydrogen bonds play in the chemistry of transition metal hydrides. Transition metal hydrides can act as proton donors or proton acceptors in hydrogen bonding. Formation of $M\text{-}H^{\delta-}\cdots{}^{\delta+}HA$ or $M\text{-}H^{\delta+}\cdots B$ hydrogen bonds entails an additional polarization (repolarization) of an M-H bond and, thus, activates it (tunes its reactivity). At that M-H bonds are easier polarized and more reactive than $C\text{-}H^{\delta+}$ bonds of similar proton donating strength or X-Y bonds of organic bases: proton transfer to or from transition metal hydrides takes place at substantially lower hydrogen bond formation energy. Proton transfer involving transition metal hydrides and/or heterolytic splitting of dihydrogen are important steps in many catalytic processes, including ionic hydrogenation and reduction of H^+ to H_2. The reaction mechanisms and the possible types of potential energy profiles will be discussed on the basis of experimental and computational results. The peculiarities of proton transfer between the two transition-metal hydrides with opposite polarities will be also considered. Formation of $M\text{-}H^{\delta-}\cdots{}^{\delta+}H\text{-}M'$ dihydrogen bond, detected only recently, precedes the proton transfer and formation of very unusual $\mu,\eta^{1:1}\text{-}H_2$ species featuring an end-on coordination mode between the two transition metals. Such complexes could be regarded as models for the heterolytic H_2 splitting by transition metal based frustrated Lewis pairs. Finally the examples of the crucial role of weak solute-solvent interactions will be given to discuss the specific and non-specific solvent effects in proton transfer involving transition metal hydrides.
Overall, the knowledge acquired opens the possibility for tuning the reactivity of hydride and dihydrogen complexes and for governing the reaction pathway.

Acknowledgements: this work was supported by the RFBR (№ 13-03-00604, 14-03-00594) and by Division of Chemistry and Material Sciences of RAS.

НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3D-МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ПЯТИ- И ШЕСТИ-АТОМНЫХ СПИРТОВ.

Александров Г.Г., Николаевский С.А., Фомина И.Г.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31, E-mail: aleks@igic.ras.ru

Полиатомные спирты (моносахара), являющиеся производными соответствующих углеводов, привлекают своей доступностью и энантиомерной чистотой продажных препаратов. Хиральность атомов углерода в них обусловлена возможностью существования четырех разных заместителей у внутренних атомов углеродной цепи R"(R')-C-(OH)H. При действии на пивалатные комплексы кобальта сорбита и маннита возможен переход их в анионную форму с формированием весьма устойчивых полиядерных комплексов даже в ацетонитриле, содержащем несколько процентов воды. Изучено комплексообразование при действии сорбита на пивалаты кобальта, марганца и никеля. в растворе ацетонитрила. При этом врьировались следующие параметры: (1) Соотношение реагентов (металл - полиол) от 1:1 до 6:1 от 1:2 до 1:12. (2) Наличие или отсутствие депротонирующего агента (LiOH, NaOH, KOH, $(C_4H_9)_4NOH$). Соотношение полиол-депротонирующий агент так же варьировалось в широких пределах. (3) Подбор растворителя: синтезы проводились в воде, метиловом, этиловом и изопропиловом спиртах, ацетонитриле. Так же были использованы смеси растворителей (CH_3CN -ТГФ, ТГФ-C_6H_6, ТГФ-толуол), в том числе, обеспечивающие проведение реакций на границе раздела фаз (H_2O-$CHCl_3$, H_2O-CH_2Cl_2). (4) Температура проведения процесса варьировалась от комнатной до температуры кипения соответствующего растворителя или смеси растворителей через несколько промежуточных значений. В ряде случаев был использован сольвотермальный синтез. Наиболее успешной оказалась реакция $\{Co(piv)_2\}_n$ и сорбита (1:2) в тгф при нагревании (70 ^oC) - получен фиолетовый раствор, из которого после добавления ацетонитрила были выделены с высоким выходом фиолетовые кристаллы комплекса $Co_8(Hpiv)_2(piv)_{10}$- $(C_6H_{11}O_6)_2(H_2O)$. Аналогичными реакциями были получены восьмиядерные комплексы состава $[M_8(Hpiv)_2(piv)_{10}(C_6H_{11}O_6)_2(H_2O)]$ (M= Mn, Co, Ni). Все три комплекса имеют близкое строение и кристаллизуются в виде сольвата состава $[M_8(Hpiv)_2(piv)_{10}(C_6H_{11}O_6)_2(H_2O)]$ 2(Hpiv) CH_3CN (рис.1).

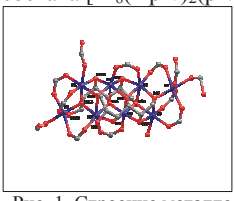


Рис. 1. Строение металлоостова в комплексах $[M_8(Hpiv)_2(piv)_{10}(C_6H_{11}O_6)_2(H_2O)]$

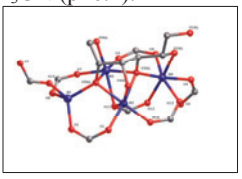


Рис.2 Строение металлоостова в комплек сах $[M_4(piv)_5(Hpiv)_2(C_6H_{10}O_6)]$

Использование в этой же реакции маннита привело к получению комплекса иного и состава, и строения: $[M_4(piv)_5(Hpiv)_2(C_6H_{10}O_6)]$ (M= Mn, Co). Оба комплекса кристаллизуются в виде сольватов $[M_4(piv)_5(Hpiv)_2(C_6H_9O_6)]$ с 2 молекулами ацетонитрила и 3 молекулами воды (рис. 2). Причем в каждой структуре 2 независимых комплекса $[M_4(m\text{-}piv)_5(Hpiv)_2(C_6H_9O_6)]$, имеющих близкое строение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-03-00682).

TRANSITION METAL COMPLEXES WITH TRIS(HYDROHYMETHYL)PHOSPHINE: FROM MONO- TO POLYNUCLEAR COMPOUNDS

Anyushin A.V.
Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
anjushin@niic.nsc.ru

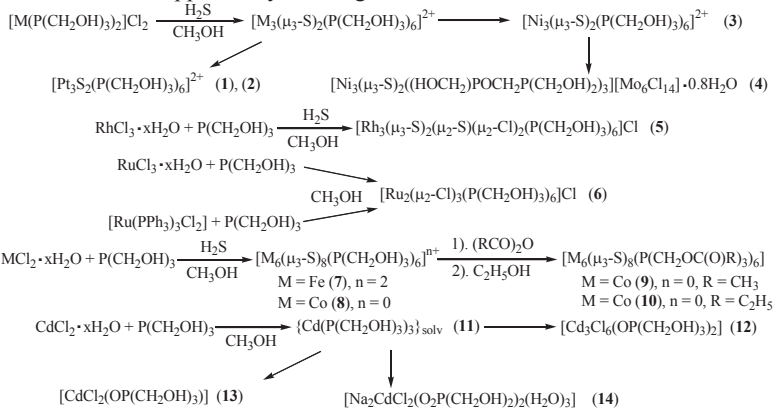
Cluster and polynuclear complexes represent an important class of inorganic compounds. They have a number of properties, such as fluorescence, redox activity etc, which may yield in various application areas, for example, in development of new analytical and diagnostic agents, catalysis etc. However, a major obstacle for the applied use of these compounds is their low solubility in aqueous media/hydrophobicity caused by coordination of hydrophobic organic ligands which are common in this chemistry. This problem can be solved by introduction of special ligands such as tris(hydroxymethyl)phosphine (THP) which belongs to phosphine ligands which are known to stabilize such complexes and, on other hand, is hydrophilic and may be chemically modified. Only a few known examples of metal-sulfide complexes with THP are known, while polynuclear compounds with THP were not known at all.

The purpose of this work is to develop a convenient method of obtaining the cluster and polynuclear complexes with THP and further modification of coordinated THP ligands to tune the properties.

Synthesis technique was developed for 8-10 groups sulphide-metal clusters with THP. We, therefore, have obtained 14 new compounds: 11 water-soluble sulfide cluster transition metal complexes with THP and 3 coordination polymers of Cd containing THP oxidation products.

It was shown that THP may be involved in condensation to form a bidentate ligand $(HOCH_2)_2PCH_2OP(CH_2OH)_2$ during the synthesis of polynuclear complexes. We have also shown that coordinated THP may be acylated by acetic anhydride to give $P(CH_2OC(O)CH_3)_3$ ligands without destruction of metal-sulfide cluster core.

Stoichiometry of THP and Cd^{2+} interaction was defined and the parameters of the transition state complex were determined. Three coordination polymers based on Cd^{2+} and THP oxidation products were synthesized. The donor ability of THP was evaluated in comparison with PMe_3 and PPh_3. The work was supported by RFBR grant 14-03-31080.



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И ОСТРОВНЫХ СТРУКТУР В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С КАТИОНОМ ОКСОВАНАДИЯ(IV) И АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бажина Е.С., Кискин М.А., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
evgenia-VO@mail.ru

Интерес к химии гетерометаллических карбоксилатных комплексов, содержащих катионы оксованадия(IV) (ванадила), не ослабевает и в настоящее время, во многом благодаря перспективности таких соединений как объектов для поиска новых гетерогенных катализаторов, изучения природы спин-спиновых обменных взаимодействий ($S(V^{IV})=1/2$), синтеза биологически активных веществ, сверхпроводников и оксидных материалов. Использование анионов замещенной малоновой кислоты в синтезе полиядерных гетерометаллических соединений с атомами V^{IV} дает возможность формирования как полимерных, так и островных соединений, а варьирование заместителя в малонатном анионе позволяет управлять размерностью координационных полимеров и структурой образующихся соединений.

Нами установлено, что введение в малонатно-ванадиевые системы (не содержащие других хелатирующих лигандов) катионов щелочноземельных (Ba, Sr, Ca) и щелочных металлов (K, Na, Li) позволяет получить в кристаллическом состоянии вещества различного строения (координационные полимеры и молекулярные соединения), построенные за счет ионных взаимодействий. В ряду синтезированных соединений, в которых мы варьировали анион кислоты (1,1-циклопропандикарбоксилат, диметилмалонат, 1,1-циклобутандикарбоксилат, бутилмалонат) и природу s-элемента, с увеличением размера заместителя в малонатном анионе и уменьшением радиуса катиона ЩЗЭ или ЩЭ размерность и плотность упаковки образующихся дикарбоксилатов уменьшается. Большинство соединений построены из «бисхелатных фрагментов» – моноядерных дианионов $[VOL_2(H_2O)]^{2-}$ или $[VOL_2]^{2-}$, в которых атом ванадия(IV) хелатно координирует два аниона дикарбоновой кислоты (L). Исключением является пример диметилмалонатного комплекса $\{Sr(H_2O)_8[VO(Me_2mal)_2]\}_n$, где все дианионы кислоты проявляют только мостиковую функцию и формируют слоистую структуру полимера.

Необычным эффектом понижения размерности структуры в случае бутилмалонатов $Li–V^{IV}$ является переход ионных систем к устойчивым молекулярным аддуктам $[Li_4(VO)_2(Bumal)_4(H_2O)_8]\cdot H_2O$ и $[HLi_3(VO)_2(Bumal)_4(H_2O)_9]\cdot EtOH$, формирующим молекулярную кристаллическую решетку и проявляющих растворимость в неводных средах. Аналогичный эффект был обнаружен в малонатных системах $V^{IV}–M^{II}$ (M = d-элемент), где в случае двухвалентных катионов Mn, Co и Cd формируются схожие по строению 1D-полимерные цепочки $\{[M(VO)L_2(H_2O)_5]\cdot H_2O\}_n$, а в случае Zn^{2+} в системе с 1,1-циклобутандикарбоновой кислотой происходит понижение размерности с образованием молекулярного комплекса $[Zn(VO)(Cbdc)_2(H_2O)_5]\cdot H_2O$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 13-03-00703, 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-31292), Президиума Российской академии наук и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3 и НШ-4773.2014.3).

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛУКЛАТРОХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(III) КАК ПРОТОТИПОВ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ (ДИАГНОСТИЧЕСКИХ) ПРЕПАРАТОВ С АДРЕСНОЙ ДОСТАВКОЙ К БИОЛОГИЧЕСКИМ МИШЕНЯМ

Белов А.С., Новиков В.В., Лебедь Е.Г., Вологжанина А.В., Волошин Я.З.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
voloshin@ineos.ac.ru

^{186}Re, ^{188}Re и ^{99m}Tc являются важнейшими радиоизотопами, которые используются для диагностики и терапии в онкологии, ядерной медицине и кардиологии. Несомненно важной является разработка новых методов инкапсулирования и адресной доставки ионов рения к биологическим мишеням для получения радиодиагностических и радиофармацевтических препаратов, пригодных для использования в клинической практике, а также в качестве прототипов 99m-технеций-содержащих соединений. Одностадийная реакция гексахлорената калия, диметилглиоксима и фенилборной кислоты по Схеме 1 с использованием металлического серебра в качестве восстановителя привела к иминооксиматному комплексу рения(III) как продукту домино – реакции восстановления донорных оксимных групп. Темплатная конденсация предварительно полученного трифенилфосфинового комплекса рения(III), ниоксима и 3-формилборной кислоты на матрице–ионе рения(III) по Схеме 2 позволила получить полуклатрохелатный трис-ниоксимат рения(III) с реакционноспособной формильной группой в апикальном заместителе; функционализация этого реакционноспособного полуклатрохелатного предшественника была осуществлена под действием изониазида как перспективного биологического вектора.

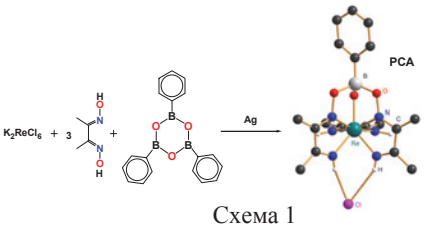


Схема 1

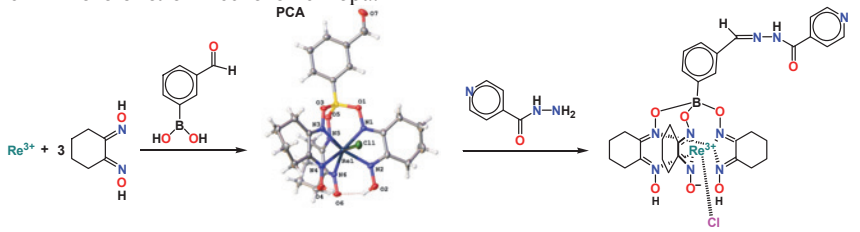


Схема 2

Показано, что реакционноспособные полуклатрохелаты и клеточные комплексы ионов радиоактивных металлов могут быть использованы в качестве радиоактивной метки и радиотерапевтического агента в т.н. «молекулярном конструкторе» для молекулярной индустрии (радио)диагностических и (радио)терапевтических препаратов: коньюгирование этих радиоактивных частиц с векторными (направляющими) заместителями различных типов позволяет получить широкий круг препаратов этих типов для диагностики и терапии большого числа социально-значимых заболеваний человека.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 14-13-00724.

ЭКСТРАГЕНТЫ МИНОРНЫХ АКТИНОИДОВ НА ОСНОВЕ КАРКАСА 2,2'-БИПИРИДИЛА – СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ

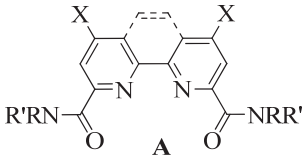
Борисова Н.Е.[1], Решетова М.Д.[1], Иванов А.В.[1], Коротков Л.А.[1], Сумянова Ц.Б.[1], Ткаченко Л.И.[2], Кенф Е.В.[2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Радиевый институт им. В.Г.Хлопина, С.Петербург, Россия*

borisova.nataliya@gmail.com

Предложен новый тип тетрадентатных экстрагентов (**A**) для извлечения минорных актиноидов из высокорадиоактивных отходов и разработаны методы их синтеза. Синтезирована серия лигандов. Методом DFT проведен анализ строения лигандов **A**, различающихся строением центрального фрагмента и боковых групп. Показана зависимость между эффективностью комплексообразования и экстракции и степенью предорганизации лиганда. Проведен анализ строения комплексов лигандов **A** с редкоземельными элементами (РЗЭ), показано, что возможны несколько типов координации ионов металла с тетрадентатным лигандом и противоионами, сильно различающиеся по энергии. Синтезированы комплексы перспективных лигандов **A** с ионами РЗЭ, методом РСА установлено их строение. Для серии замещенных диамидов 2,2'-бипиридилдикарбоновой кислоты проведено определение термодинамических констант основности и констант равновесия реакций комплексообразования с ионами РЗЭ. Обнаружены основные закономерности, связывающие структуру синтезированных лигандов с их основностью и сродством к ионам лантаноидов. Предложена методика моделирования реакции комплексообразования лигандов с ионами РЗЭ, позволяющая качественно интерпретировать экспериментальные данные экстракции и комплексообразования РЗЭ.



A

Лиганды на основе 2,2'-бипиридила

X	R R'
H	Bu_2; n-Oct_2; EtPh; Et(*o*-FC_6H_4); Et(*m*-FC_6H_4); Et(*p*-FC_6H_4); Et(*p*-$O_2NC_6H_4$); Et(*p*-EtC_6H_4); Et(*p*-$^nC_6H_{13}C_6H_4$); Et(*p*-$^iPrC_6H_4$); Et(*p*-$EtOC_6H_4$); Et(3,4-$Me_2C_6H_3$); Et(2,4-$Me_2C_6H_3$); Et(2,5-$Me_2C_6H_3$)
Br	EtPh; Et(*p*-$^nC_6H_{13}C_6H_4$)
NO_2	EtPh
Лиганды на основе 1,10-фенантролина	
Cl	Et_2
$O^nC_5H_{11}$	Et_2; EtPh
Ph	EtPh

Проведено исследование экстракционных свойств серии лигандов по отношению к ионам f-элементов, в том числе U(IV), Pu(VI), Am(III). Предлагаемые лиганды позволяют совместно извлекать уран, плутоний и америций, отделять их от основной массы РЗЭ и других продуктов деления, а также разделять актиноиды на стадии реэкстракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение №14.604.21.0082)

RECENT RESULTS IN THE CHEMISTRY OF BIS(DICARBOLLIDE)COBALT

Bregadze V.I., Kosenko I. D., Lobanova I. A., Sivaev I.B.
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov Str., 28, 119991, Moscow, RUSSIA
bre@ineos.ac.ru

Bis(dicarbollide)cobalt containing two dicarbollide ligands at cobalt atom is one of the most important and most studied metallacarborane. The cobalt bis(dicarbollide) anion [3,3'-Co(1,2-$C_2B_9H_{11})_2]^-$ (**1**) was prepared by M.F.Hawthorne et al almost 50 years ago [1], but it attracts attention till now due to its fundamental interest and different applications. The cobalt bis(dicarbollide) anion and its derivatives are of interest for extraction of radionuclides from radioactive waste, as components of ion-selective electrodes, electro conductive materials, for synthesis of anticancer agents for Boron neutron capture therapy (BNCT), radionuclide diagnostics, and HIV protease inhibitors.

The subjects of this presentation are our new recent results in the chemistry of [3,3'-Co(1,2-$C_2B_9H_{11})_2]^-$ and its derivatives and their potential application in medicine for BNCT of cancer and for creation of electro conductive materials.

Reactions of the iodonium derivative of cobalt bis(dicarbollide) anion [μ-8,8'-I-3,3'-Co(1,2-$C_2B_9H_{10})_2$] (**2**) with Lewis bases in aromatic solvents were studied. The reactions proceed through the iodonium bridge opening and character of the reaction products depends on the nature of Lewis base and solvent used. The reactions with conventional Lewis bases give the corresponding products of Lewis base addition [8-L-8'-I-3,3'-Co(1,2-$C_2B_9H_{10})_2$] whereas the reactions with sterically hindered Lewis bases result in activation of the aromatic C-H bond with formation of the corresponding aryl derivatives [8-Ar-8'-I-3,3'-Co(1,2-$C_2B_9H_{10})_2]^-$.

Conjugates of cobalt bis(dicarbollide) anion [3,3'-Co(1,2-$C_2B_9H_{11})_2]^-$ with chlorin and bacteriochlorin were synthesized and interactions of these conjugates with cancer cells were studied, namely: ability of conjugates to penetrate in cells, intracellular distribution and localization, quantitative characteristics of intracellular accumulation. Based on this data the most promising conjugates for BNCT are described [2].

Synthesis, structure and electrical conductivity of fulvalenium salts of cobalt bis(dicarbollide) anion and its derivatives will be presented, too [3].

Acknoledgement. Authors thank colleagues mentioned in common papers [2,3] and Russian Foundation for Basic Research for financial support (grants 13-03-00581 and 14-03-31029).

1. M.F.Hawthorne, D.C.Young, P.A.Wegner. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87,** 1818-1819.
2. A.V.Efremenko, A.A.Ignatova., M.A.Grin, I.B.Sivaev, A.F.Mironov, V.I.Bregadze, A.V.Feofanov. *Photochem. &Photobiolog. Sci.,* 2014, **13**, 92-102.
3. O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, A.V.Kravchenko, I.B.Sivaev, I.D.Kosenko, I.A.Lobanova, M.Kajňaková, L.I.Buravov, V.I.Bregadze, A.Feher, V.A.Starodub, O.A.Dyachenko. *Inorg. Chem. Comm.*, 2012, **15**, 106-108.

СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КЛАТРОХЕЛАТОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ РЕАКЦИЯМИ ОБРАЗОВАНИЯ С-С СВЯЗЕЙ.

Волков С.В.[1], Варзацкий О.А.[1], Волошин Я.З.[2]
[1]*Институт общей и неорганической химии им В.И. Вернадского НАН Украины, Проспект Паладина 32/34, Киев , 03680, Украина*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация*
e-mail: volkov@ionc.kiev.ua

Макробициклические трисдииминатные комплексы d-металлов обладают уникальными структурными особенностями внутрикомплексных соединений ионов металла, инкапсулированных в полости жесткого каркасного макрополициклического лиганда. Для соединений этого типа обнаружен ряд интересных и потенциально полезных физико-химических и биологических свойств: стабильность, интенсивная окраска, склонность к редокс-переходам и способность стабилизации ионов металлов в необычных степенях окисления, каталитическая активность в редокс-процессах, в частности реакции выделения водорода. Интересные магнитные свойства перспективны для создания на основе клатрохелатов спиновых и люминесцентных зондов. Способность к эффективному связыванию с транспортными белками, ингибирование процессов транскрипции нуклеиновых кислот, цитотоксичность, противовирусная антимикробная активность, влияние на процессы белковой ассоциации и фибрилобразования, антиоксидантные и прооксидантные свойства определяют огромный потенциал этих соединений в биологии и медицине.

Высоко симметричная эллипсоидальная форма наноразмерного макробициклического корра, способность к образованию упорядоченных супрамолекулярных структур, ион-рецепторные свойства, способность к самосборке на поверхностях элементоксидных матриц дают основания рассматривать клатрохелаты в качестве архитектонов для молекулярного конструирования «умных» материалов для новой техники. Реализация потенциальных возможностей этих замечательных молекул определяется наличием эффективных методов синтеза структур заданного строения, функционализации клатрохелатов, в первую очередь, реакциями образования С-С связи.

Представленые в докладе описанные ранее новые и адаптированные к галогенклатрохелатам металл-промотируемые реакции типа Ульмана, Судзуки, Сонагашира, реакции перфторалкилирования и арилирования с использованием новых вариаций реагента Рупперта, палладий-катализированное карбоксидифторметилирование и карборанилирование, кадмий-промотируемые реакции С-нуклеофилов, примеры реакций радикального алкилирования характеризуют клатрохелаты как квазиароматические электрон-дефицитные макрогетероциклические соединения, сходные по реакционной способности с простыми гетероциклическими аналогами, но вместе с тем обладающие рядом особенностей, склонностью к «синтетическим сюрпризам».

Показано применение новых реакций и реагентов в синтезе функционализированных клатрохелатов, содержащих перфторалкильные, арильные и гетероарильные, ацетиленовые, карборанильные заместители. Обсуждены их спектральные характеристики, структурные особенности, каталитические свойства биологическая активность, возможности практического применения.

СИНТЕЗ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ Fe(II), ОБЛАДАЮЩИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

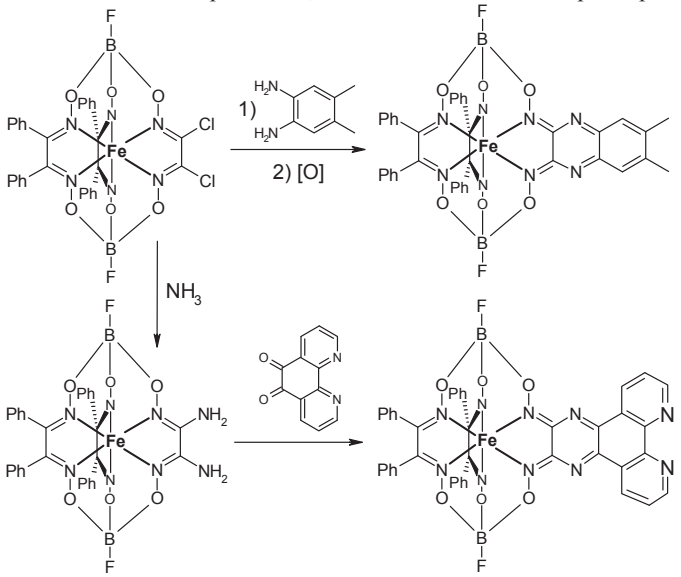
Вершинин М.А.[1], Бурдуков А.Б.[1], Ельцов И.В.[2], Первухина Н.В.[1], Богуславский Е.Г.[1], Кальный Д.Б.[1]

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

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

mvershinin@ngs.ru

Макробициклические трис-диоксиматные клатрохелаты представляют собой трехмерную клетку, образуемую лигандом, с находящимся во внутренней полости координированным ионом металла. В настоящий момент перечень клатрохелатов ограничивается комплексами железа, кобальта и рутения. Из них только комплексы кобальта способны к обратимому изменению степени окисления инкапсулированного иона металла. Нами была поставлена цель - расширить окислительно-восстановительную химию этих комплексов, используя лиганд-центрированные окислительно-восстановительные процессы. Для выполнения этой задачи планировалось получить клатрохелаты, содержащие в составе диоксиматных фрагментов аннелированные гетероциклы, с последующим исследованием их свойств. Синтез комплексов производился по двум направлениям: замещение реакционно-способных атомов хлора в дихлорзамещенном клатрохелате железа(II) различными нуклеофилами и получение из того же предшественника диаминозамещенного клатрохелата с последующей конденсацией с различными электрофилами. Полученные соединения были охарактеризованы методами РСА и ЯМР. Исследование окислительно-восстановительных свойств проводилось с использованием методов ЭПР и оптической спектроскопии, циклической вольт-амперометрии.



Данное исследование было поддержано грантом РФФИ 12-03-90706.

НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III)

Воробьева С.Н.[1,2], Беляев А.В.[1], Ткачев С.В.[1], Васильченко Д.Б.[1,2]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*
shagab@ngs.ru

Интерес к нитратным комплексам родия в растворе и твердой фазе обусловлен широкими возможностями для применения их как реагентов в области химического синтеза, приготовления катализаторов и других композитных материалов, содержащих платиновые металлы. Кроме того, комплексы платиновых металлов с нитрат-ионами являются доминирующими формами существования этих металлов в растворах, образующихся при переработке отработанного ядерного топлива. Количество платиновых металлов в отходах ядерной энергетики уже сопоставимо с их геологическими запасами, и в ближайшем будущем будет только нарастать. Следует отметить, что информация о составе и строении нитратных комплексов родия(III) чрезвычайно ограничена [1,2].

Методом ЯМР на ядрах ^{103}Rh, ^{15}N, ^{17}O изучено комплексообразование $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ с азотной кислотой при 80°C в диапазоне концентраций C_{Rh} = 0.2 – 1.33 М и C_{HNO3} = 1.38 – 13 М. При комнатной температуре процесс координации нитрат-иона протекает медленно, повышение температуры до 80°C позволяет наблюдать динамику образования нитратных комплексов. В спектрах ЯМР ^{103}Rh нитратных растворов родия наблюдается до 8 линий в диапазоне ХС 1700-1500 м.д. Проведено отнесение линий в спектрах к конкретным химических формам, достигнуто согласование спектров ЯМР ^{103}Rh и ^{15}N. Показано, что в растворах нитратов родия(III) образуются мономерные комплексные частицы состава $[Rh(H_2O)_{6-x}(NO_3)_x]^{3-x}$, x = 0-4. Доминирующими формами в нитратных растворах с C_{HNO3} = 1.38 – 5.6 М являются моно- и динитратные комплексы, а при C_{HNO3} = 7-13 М - ди- и тринитратные комплексы.

Обнаружена зависимость химсдвигов линий индивидуальных комплексных форм в спектрах ЯМР ^{103}Rh и ^{17}O от концентрации HNO_3. По данным ЯМР ^{103}Rh оценены полные константы образования нитратных комплексов родия(III): $[Rh(H_2O)_6]^{3+} + nNO_3^- = [Rh(H_2O)_{6-n}(NO_3)_n]^{3-x} + nH_2O$, n = 1-4, их величины не превышают 1. По данным ЯМР ^{15}N определены наблюдаемые константы скорости убыли акваиона и обнаружена их зависимость от концентрации HNO_3.

Удаление воды из растворов нитратов родия испарением при комнатной температуре приводит к образованию вязких, гигроскопичных жидкостей. Упаривание нитратных растворов родия(III) при повышенной температуре приводит к получению сыпучих, гигроскопичных, рентгеноаморфных порошков.

1. А.В. Беляев, М.А. Федотов, С.П. Храненко, В.А. Емельянов. *Коорд. химия*, 2001, **27**, 907-916.
2. А.В. Беляев, Э.В. Ренард, С.П. Храненко, В.А. Емельянов, М.А. Федотов. *Радиохимия*, 2002, **44**, 493-505.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ НА ПРИМЕРЕ МОНОКАРБОКСИЛАТОВ Cd(II) и Zn(II)

Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л.
Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия
gogolevanv@inbox.ru

Сравнение серий комплексов, в пределах которых варьируется ограниченное число параметров (например, размер и природа отдельного фрагмента молекулы, атом-комплексообразователь, N-донорный лиганд), является эффективным подходом как к направленному синтезу координационных соединений, так и к изучению их физико-химических свойств.

Было показано, что химия карбоксилатов кадмия, недостаточно изученных до сих пор, имеет ряд существенных отличий от цинковых аналогов. Так, при взаимодействии триметилацетата кадмия ($[Cdpiv_2]_n$) с отличающимися по объему монодентатными N-донорными лигандами (2,4-лутидином, Lut, и циклододеценопиридином, Cdp) в аналогичных условиях кристаллизуются биядерные комплексы $[Cd_2(Lut)_2(piv)_4]$ (**1**), $[Cd_2(Cdp)_2(piv)_4]$ (**2**), имеющие различное строение. Причем, в **2** наблюдается тип связывания «китайского фонарика», в то время как в комплексе с **1** только один анион piv^- выполняет роль мостика. Структура же цинковых аналогов аналогична **2**.

Получение гетерометаллических соединений путем добавления к реакционной смеси триметилацетата лития, магния, щелочноземельных или редкоземельных металлов показало аналогичность тетраядерных линейных структур комплексов Cd-Li и Zn-Li с хелатирующими $[CdLi(bpy)(piv)_3]_2 \cdot 4CH_3CN$ (**3**) (bpy – 2,2'-дипиридил) и нехелатирующими $[MLi(Lut)(piv)_3]_2$ (M=Zn (**4**), Cd (**5**)) N-донорными лигандами. Однако в случае магния кристаллизация гетерометаллического трехъядерного комплекса $[Cd_2Mg(Lut)_2(piv)_6]$ (**6**) происходит в присутствии нехелатирующего лиганда, в то время как добавление bpy приводит к выделению гомометаллического $[Cd(piv)_2(bpy)]_2$ (**7**). Только замещение в уже образовавшемся комплексе **6** молекул Lut на 1,10-фенантролин (phen) позволило получить комплекс Cd-Mg с хелатирующим лигандом $[Cd_2Mg(phen)_2(piv)_6(H_2O)]$ (**8**).

Введение дополнительного карбоксилатного аниона 1,1-циклогександиуксусной кислоты (H_2Chda) позволило выделить гетерометаллический молекулярный комплекс $[Eu_2Cd_2(Chda)_2(piv)_6(bpy)_2]$ (**15**). Оказалось, что в случае цинка образуется сходный по строению $[Eu_2Zn_2(Chda)_2(nbpy)_2(piv)_6]$ (**16**) (nbpy – 4,4'-динонил-2,2'-дипиридил).

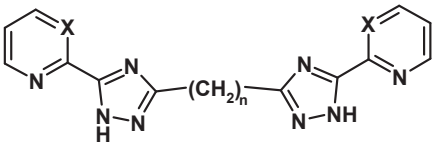
Выделенные соединения охарактеризованы по данным рентгеноструктурного анализа, CHN, ИК-спектроскопии. Для ряда соединений выполнено исследование фотолюминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00682, 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-31292, 14-03-90423, 14-03-31580), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3) Президиума Российской академии наук и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) И СПЕЙСЕРИРОВАННЫХ ПИРИДИЛТРИАЗОЛОВ

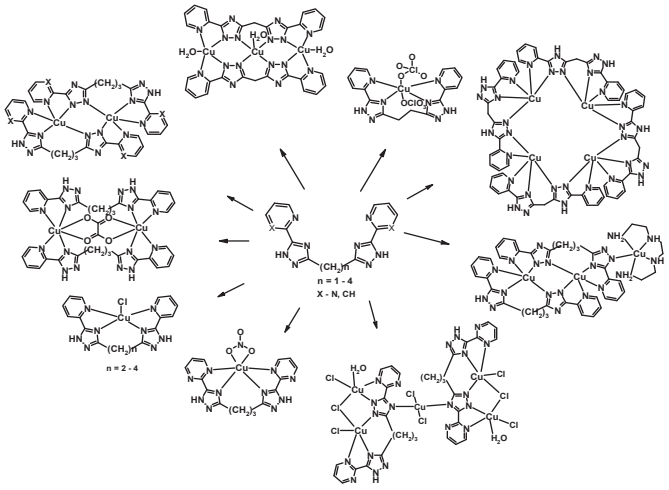
А.Н. Гусев, А.Бейжиев. В.Ф. Шульгин
Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
galex0330@rambler.ru

Спейсерированные биспиридилазолы, в которых гетероциклические фрагменты соединены углеводородным спейсером, в последнее десятилетие привлекают пристальное внимание исследователей как перспективная матрица для сборки полиядерных комплексов. До недавнего времени в литературе были описаны только комплексы на основе биспиридилпиразолов [1], в то время как координационная химия производных 1,2,4-триазола такого типа в литературе не описана, хотя последние имеют более широкие координирующие возможности. В докладе рассмотрены особенности строения и свойств координационных соединений меди(II) с биспиридилтриазолилалканами следующего строения:



n = 1-4, X – CH, N

Наличие кислого атома водорода в триазольном кольце позволило получить два ряда комплексов – с протонированной и депротонированной формой лиганда. Варьирование природы внешнесферного иона, pH среды и соотношения реагентов позволяет получать комплексы с разным способом координации лиганда и различной ядерности. Строение координационных соединений однозначно установлено по данным РСтА. Отличительной чертой комплексов с μ_2-N1N2 способом координации является неплоское строение центрального металлоцикла $Cu(N\text{-}N)_2Cu$, что для пиридилтриазолов ранее не наблюдалось. Исследование полиядерных комплексов методами магнетохимии показало, что между парамагнитными центрамиреализуется антиферромагнитное взаимодействие, интенсивность которого зависит от степени искажения координационного полиэдра.



1. A. M. Najar, I. S. Tidmarsh, H. Adams, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 11871.

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА: С НАЧАЛА ОТКРЫТИЯ ДО НАСТОЯЩИХ ДНЕЙ

Гущин А.Л.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
gushchin@niic.nsc.ru

Посвящается чл.-корр. В.П. Федину по случаю его 60-летия

На сегодняшний день халькогенидные трехъядерные кластеры молибдена и вольфрама образуют наиболее обширное и хорошо изученное семейство кластеров ранних переходных металлов. Можно выделить два основных структурных типа: кластеры, содержащие группировку $M_3Q_7^{4+}$, и кластеры, имеющие остов $M_3Q_4^{4+}$ (M = Mo, W; Q = S, Se, Te). Эти кластерные группировки отличаются большой прочностью. Атомы металла образуют три одинарные связи металл-металл и координированы моно- и дихалькогенидными мостиковыми лигандами. Первые соединения этого семейства кластеров, халькогалогениды состава $Mo_3Q_7Cl_4$ (Q = S, Se), имеющие полимерное строение и полученные в 1967 году в ИНХ СО АН СССР, долгое время оставались вне поля зрения исследователей. Только с конца 80-х годов, когда в ИНХ СО АН СССР были найдены подходы для «вырезания» кластеров Mo_3Q_7 из этих полимеров с образованием комплексов с островной структурой, началось бурное развитие химии этих кластеров. Один из методов основан на сплавлении полимеров $Mo_3S_7X_4$ (X = Cl, Br) с галогенидами тетрафенилфосфония. Другой метод заключался в реакциях аммонийной соли $(NH_4)_2[Mo_3S_{13}]$, впервые полученной А. Мюллером в 1978 году, с галогенами или концентрированными кислотами HCl и HBr. Получаемые тиогалогенидные комплексы с островной структурой, растворимые во многих органических растворителях и содержащие хорошие уходящие группы (галогенидные анионы), стали удобными исходными соединениями как в реакциях замещения терминальных лигандов, так и в реакциях элиминирования халькогена. Позднее были открыты аналогичные комплексы вольфрама и селеногалогенидные комплексы молибдена, для получения которых впервые применялся метод механохимической активации в вибрационной мельнице. Галогенидные комплексы молибдена послужили основой для создания новых эффективных методов синтеза уже известных к тому времени аква-кластеров $[Mo_3Q_4(H_2O)_9]^{4+}$, которые являются важнейшими стартовыми соединениями в этой химии.Несмотря на то, что химия этих кластеров развивается уже более 40 лет, интерес ученых к ним не только не упал, но и заметно вырос, о чем свидетельствуют немало работ, опубликованных в высокорейтинговых журналах (Nature Chemistry, Nature Materials, Angewandte Communications, Chemistry Communications, Inorganic Chemistry) за последние 3 года. Многие из них ориентированы на перспективы применения халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама в гомогенном и гетерогенном катализе. Химия этих кластеров изучается во многих научных центрах мира (Россия, Испания, Германия, Япония, Дания, США). Одним из таких центров является лаборатория химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН, возглавляемая Фединым Владимиром Петровичем.

Автор благодарит РФФИ за финансовую поддержку (гранты 12-03-00305-а и 12-03-33028-а).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА С АНИОНАМИ И НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Долгушин Ф.М.
Институт Элементоорганических Соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия, fedya@ineos.ac.ru

Все возрастающее внимание привлекает создание высокоэффективных химических систем для молекулярного распознавания анионов. Один из перспективных подходов к решению этой интересной задачи заключается в использовании в качестве рецепторов анионов макроциклических полидентатных кислот Льюиса. В противоположность широко известным краун-эфирам и их тиа- и азааналогам макроциклические полидентатные кислоты Льюиса («антикрауны») содержат несколько атомов, обладающих Льюисовой кислотностью, и способны эффективно связывать различные анионы и нейтральные электрононасыщенные молекулы с образованием необычных комплексов. Среди известных к настоящему времени антикраунов особое место занимают полимеркурамакроциклы различного строения. Наиболее подробно изучена координационная химия циклической тримерной перфтор-о-фениленртути (o-$C_6F_4Hg)_3$, имеющей плоское строение и содержащей в центральном девятичленном цикле три атома ртути. Наличие электроноакцепторных атомов фтора существенно увеличивает льюисовскую кислотность ртутных центров и, следовательно, их эффективность в комплексообразовании с анионами. Кроме того, плоское строение макроцикла позволяет максимально реализовать координационные возможности атомов ртути и как следствие предполагает большое разнообразие образующихся комплексов гость-хозяин.

Систематизированы результаты структурных исследований широкого ряда комплексов гость-хозяин на основе трехртутного макроцикла с галогенид и псевдо-галогенид анионами, боргидридными и металлокомплексными анионами, нейтральными основаниями Льюиса (нитрилы, карбонильные соединения, ароматические соединения, краун-эфиры). Описаны структурные типы, геометрические и энергетические характеристики химического связывания между молекулой хозяина и гостем. Сопоставление с данными о строении комплексов с другими макроциклами, включая ранее не описанные тримерную и тетрамерную перфтор-бифенилен ртуть, позволяет сделать вывод о выгодности симметричной координации аниона (или нейтрального нуклеофила) со всеми атомами ртути макроцикла. По-видимому, это обусловлено кооперативным характером данного взаимодействия.

В докладе будут рассмотрены некоторые вопросы использования макроциклических кислот Льюиса в органическом синтезе и катализе, их селективность при координации с разными изомерами или соединениями, обладающими несколькими нуклеофильными центрами разной природы, а также будут представлены основные закономерности формирования супрамолекулярных ассоциатов за счет невалентных взаимодействий хозяин-гость и хозяин-хозяин для направленного дизайна кристаллов с интересными физическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01176).

COMPLEXES OF ALUMINUM AND TITANIUM BASED ON N,N,O-LIGANDS: SYNTHESIS, STRUCTURE AND APPLICATION

Zaitsev K.V.[1], Cherepakhin V.S.[1], Churakov A.V.[2], Lermontova E.Kh.[2], Oprunenko Y.F.[1], Zaitseva G.S.[1], Karlov S.S.[1]

[1]*Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2]*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*
zaitsev@org.chem.ru

Development of the efficient initiators of ring-opening polymerization (ROP) of cyclic esters (lactide, ε-caprolactone) is one of the important trends of modern chemistry [1]. Usually metal containing molecules (coordination or organometallic compounds) used as initiators of this process.

In this work we describe the synthesis of several aluminum and titanium complexes based on novel substituted N,N,O-ligands (Figure 1). The structure of the target compounds was investigated by multinuclear NMR spectroscopy and X-ray analysis.

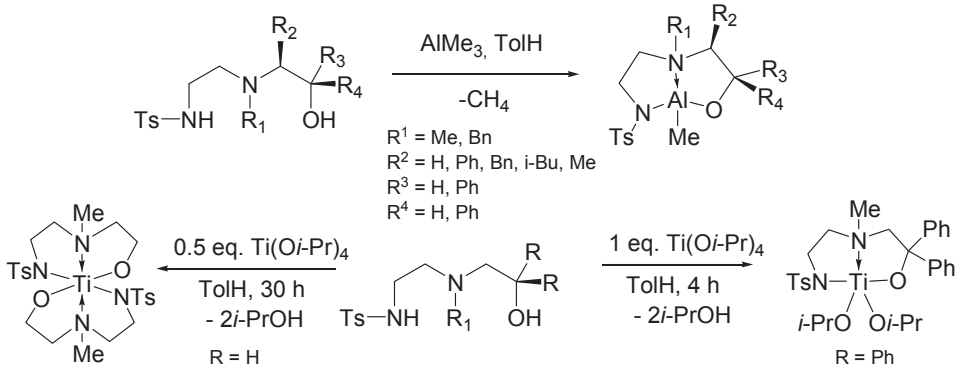


Figure 1.

Aluminum complexes have high activity in ROP of *L*-lactide and ε-caprolactone (M_n = 42000 – 56000, PDI = 2.4 – 3.1). Furthermore, aluminum compounds of this type were used as catalysts for lactyllactate synthesis.

This work is supported by the RFBR (12-03-00206-a).

1. G.-Q. Chen, M.K. Patel. *Chem. Rev.,* 2012, **112**, 2082-2099.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ЗАМЕЩЁННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Николаевский С.А., Жарикова Е.Ф., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Ерёменко И.Л.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
kamphor@mail.ru

Среди описанных в литературе координационных соединений поликарбоновых кислот особую нишу занимают соединения на основе анионов малоновой кислоты. Малоновая кислота – это первая дикарбоновая кислота, имеющая заместители при атоме углерода, соединяющем карбоксильные группы, поэтому, варьируя заместители, можно оказывать влияние на структуру получаемых соединений. Наши исследования посвящены соединениям 3d-металлов (Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} и Cu^{II}) с анионами замещённой малоновой кислоты, которые могут выполнять функцию хелатирующих, хелатно-мостиковых или мостиковых лигандов, что отражается в многообразии полученных комплексов полимерного строения и полиядерных молекулярных структур.

Большая часть полученных координационных соединений полимерного строения построена на основе дианионного фрагмента, в котором с атомом переходного металла связано два аниона замещенной малоновой кислоты, каждый из которых образует шестичленный хелатный цикл. За счет связывания таких металлсодержащих O-донорных лигандов катионами переходных, щелочных или щелочноземельных металлов получены комплексы цепочечного, слоистого и каркасного строения. При этом соединения с атомами бария(II) в системе M^{II}-An^{2-} (M^{II} = Co, Zn, Cu; An^{2-} – дианион замещённой малоновой кислоты) имеют пористую цеолитоподобную структуру $[BaM^{II}(H_2O\text{-}\kappa O)_3(\mu\text{-}H_2O)_2(\mu_3\text{-}An\text{-}\kappa^2O,O')(An\text{-}\kappa^2O,O')]_n$. Такое строение сохраняется даже в процессе полного их обезвоживания при термолизе.

Атомы никеля(II) и кобальта(II) с анионами диметилмалоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот в водных растворах, этаноле и ацетонитриле образуют полиядерные гидроксокарбоксилатные комплексы, которые представляют собой симметричные 36-ядерные анионы $[M^{II}_{36}(H_2O\text{-}\kappa O)_{12}(\mu_3\text{-}OH)_{20}(\mu_4\text{-}HDMM\text{-}\kappa^2O,O')_2(\mu_4\text{-}DMM\text{-}\kappa^2O,O')_{22}(\mu_4\text{-}DMM)_6]^{6-}$ или $[M^{II}_{36}(H_2O\text{-}\kappa O)_{12}(\mu_3\text{-}OH)_{20}(\mu_4\text{-}DMM\text{-}\kappa^2O,O')_{24}(\mu_4\text{-}DMM)_6]^{8-}$, в качестве противоионов выступают атомы щелочных металлов или катион тетрабутиламмония. Также отметим, что в малонатных соединениях кобальта(II) с атомами щелочных металлов в ряде случаев реализуется включение атомов лития, натрия или калия в шестичленный хелатный цикл, образованный дианионом диметилмалоновой кислоты. Такая координация дианионов кислоты атомами *s*-металлов необычна при одновременном присутствии в соединениях атомов кобальта(II), которые в свою очередь связывают моно-, бис- и трисхелатные фрагменты $M^I(DMM)_x$ (M^I = Li, Na, K) в полимерные структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-31580, 13-03-12430 и 14-03-01116), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3) и Президиума Российской академии наук.

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ КАРКАСНЫХ МЕТАЛЛОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

А.А. Корлюков, О.И. Щеголихина, Ю.А. Позднякова, Б.Г. Завин, Н.В. Сергиенко, А.Н. Биляченко, М.М. Левицкий, А.М. Музафаров

Институт Элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова. Москва, Россия
e-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

В середине 80-х годов прошлого столетия в ИНЭОС РАН был открыт новый класс координационных соединений – каркасных металлосилсесквисилоксанов. Соединения этого типа могут быть получены по общей схеме, включающей взаимодействие олигомерных алкил(арил)силоксанолятов щелочных металлов с солями переходных или редкоземельных металлов (M):

$$[RSi(O)OM]_y \xrightarrow{M'Cl_n} [(RSiO_{1,5})_a(MO_0,5)_b(M'O_0,5_n)_c]_z$$

В результате получаются продукты, имеющие каркасное строение и содержащие несколько атомов переходного металла, а также ионы щелочных или щелочноземельных металлов. Форма каркаса зависит как от природы переходного металла, так и от растворителя и заместителя R при атоме кремния. Таким образом возможно получение каркасов различных форм и размеров.

К сожалению, имеющиеся на данный момент знания о структуре таких каркасных соединений и их свойствах нельзя считать исчерпывающими. Прежде всего, это касается термодинамической устойчивости и электронного строения. В последнее десятилетие нами получен и охарактеризован большой ряд подобных соединений, в том числе принадлежащих к новым типам металлосилсесквисилоксановых каркасов.

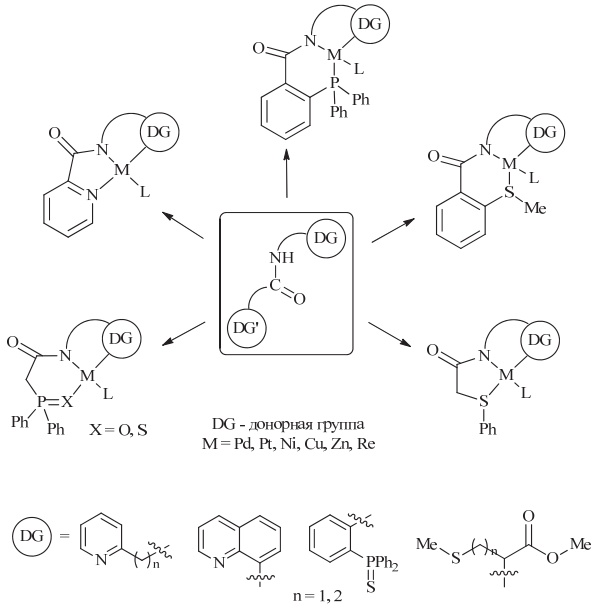
В данном докладе обобщены знания о каркасных металлосилсесквиоксанах, содержащих атомы меди, железа, никеля, кобальта, хрома, кадмия, а также атомы щелочных и щелочноземельных металлов. Описаны закономерности, определяющие влияние природы щелочного или щелочноземельного металла на форму каркаса, и представлены данные о распределении спиновой плотности, о энергии связи «переходный металлосилсесквиоксановый лиганд, металл-растворитель, металл- каталитический субстрат». В заключение будет рассмотрен вопрос конструирования супрамолекулярных структур на основе соединений рассматриваемого класса.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета Президента по поддержке ведущих молодых ученых и научных школ (грант МД-3589.2014.3).

АМИДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Козлов В.А., Алексанян Д.В., Чурусова С.Г.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
fos@ineos.ac.ru

На протяжении последних лет замещенные амиды карбоновых кислот являются объектами интенсивного изучения в области координационной химии. Введение дополнительного донорного центра как в карбонильную, так и в аминную части молекулы амидов позволяет получить различные полидентатные лиганды, комплексы которых обладают широким спектром полезных свойств. В докладе будут представлены сведения о синтезе новых типов функционально замещенных амидов карбоновых кислот и особенностях их комплексообразования с ионами различных металлов.



Строение лигандов и металлокомплексов на их основе подтверждено данными спектроскопии ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) и рентгенодифракционного анализа монокристаллов.
Среди полученных комплексов обнаружены активные (пред)катализаторы модельной реакции Сузуки, перспективные люминесцентные материалы, а также потенциальные противоопухолевые агенты.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00793-а).

СПИН-КРОССОВЕР И ТЕРМОХРОМИЗМ В НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА(II) С *трис*(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ

Лавренова Л.Г.[1,2]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*НИУ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
ludm@niic.nsc.ru

Спин-кроссовер (СКО) наблюдается в координационных соединениях 3-d–металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 октаэдрического или псевдооктаэдрического строения. Изменение спиновой мультиплетности происходит под влиянием температуры, давления или облучения светом определенной длины волны в комплексах с лигандами, имеющими определенную силу поля. Такие комплексы представляют интерес как материалы для создания дисплеев и систем памяти. Особый интерес представляют соединения железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, поскольку во многих из них СКО сопровождается термохромизмом. Это имеет самостоятельное практическое значение. Перспективным классом для синтеза комплексов Fe(II), обладающих СКО, являются *трис*(пиразол-1-ил)метаны [1]. Показано, что эти лиганды координируются к ионам металла по тридентатно-циклическому типу тремя атомами N(2) трех пиразольных колец. Это приводит к образованию октаэдрического полиэдра с координационным узлом FeN_6, что является предпосылкой проявления спин-кроссовера.

Нами синтезированы и исследованы комплексы различных солей железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном ($HC(Pz)_3$) и *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном ($HC(3,5\text{-}dmpz)_3$). С $HC(Pz)_3$ получен представительный ряд комплексов состава $[Fe(HC(Pz)_3)_2]A_n \cdot mH_2O$; m=0-2, A – одно- или двухзарядный анион. Комплексы изучены методами статической магнитной восприимчивости, электронной, ИК- и мессбауэровской спектроскопии, РСА. Изучение зависимости $\mu_{эфф}$ (T) показало, что во всех комплексах наблюдается термоиндуцированный СКО $A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$, температура которого существенно варьируется в зависимости от их состава. СКО сопровождается термохромизмом (отчетливое изменение цвета пурпурный ⇔ белый). На основе $HC(3,5\text{-}dmpz)_3$ получены как монолигандные, так и разнолигандные комплексы с различными анионами. В последних во внутренней координационной сфере Fe(II), наряду с $HC(3,5\text{-}dmpz)_3$, содержатся другие азотсодержащие гетероциклические соединения, в частности, тетразол (tz), пиразол (pz), 3,5-диметилпиразол (3,5-Me_2Pz), 3-амино-4-этоксикарбонилпиразол (ametcpz), а также NCS^- или $N(CN)_2^-$ – ионы. Выделены и охарактеризованы разнолигандные соединения состава $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)(tz)_3](NO_3)_2$ (I), $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)(tz)_3](ClO_4)_2$ (II), $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)(pz)_3](NO_3)_2$ (III), $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)(aecpz)(NCS)_2]$ (IV), $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)(3,5\text{-}Me_2Pz)(N(CN)_2)_2] \cdot 0{,}5H_2O$ (V). Магнетохимическое исследование показало. что в I. II, и IV наблюдается СКО, который сопровождается термохромизмом. Магнитный момент III практически не зависит от температуры, а в комплексе V при низких температурах между ионами Fe(II) проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера.

1. L.G. Lavrenova, O.G. Shakirova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **5-6**, 670-682.

Исследования проведены в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013, а также поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 14-03-90006 Бел_а).

УСПЕХИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОКСОИМИДАЗОЛОНОВ

Мажуга А.Г. [1,2], Белоглазкина Е.К.[1], Зык Н.В.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
[2]*НИТУ "МИСИС", Москва, Россия*
majouga@org.chem.msu.ru

2-Тиогидантоины (4-оксоимидазолидин-2-тионы) и их S-алкилированные производные (2-алкилтио-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-оны) привлекают внимание исследователей в качестве удобных синтетических интермедиатов, содержащих как электрофильные, так и нуклеофильные углеродные атомы, а также в связи с широким спектром проявляемой ими биологической активности. Во многих случаях координация сера- и азотсодержащих соединений с ионами переходных металлов повышает их антивирусную и противоопухолевую активность. С этой точки зрения 2-тиогидантоины и их S-алкилированные производные, содержащие эндо- и экзо-циклические донорные атомы различной природы, и способные существовать в форме либо нейтральных молекул, либо моноанионов, представляют интерес в качестве лигандов для получения хелатных металлических комплексов. Введение в 5-положение тиогидантоинового цикла заместителей, содержащих дополнительные донорные атомы, расширяет координационные возможности этих классов соединений.

В докладе будет рассмотрена стратегия синтеза координационных соединений переходных металлов с тиогидантоинами и их производными, представлены примеры практического применения координационных соединений в качестве биомиметических катализаторов, потенциальных противоопухолевых препаратов, агентов для биовизуализации и др.

Авторы благодарят РФФИ ((12-03-33148, 13-03-00399, 12-04-00988-а) и Министерство образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ "МИСиС" (К1-2014-022).

1. A.G. Majouga, M.I. Zvereva, M.P. Rubtsova et al. *J. Med.Chem*., 2014, dx.doi.org/10.1021/jm500154f
2. E.K. Beloglazkina, A.G. Majouga et al. Polyhedron, 2014, DOI 10.1016/j.poly.2014.03.045
3. A.G. Majouga, E.K. Beloglazkina, A.A. Moiseeva et al. Dalton Transactions, 2013, 42, 18, 6290-6293

ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНОВ С РАСШИРЕННЫМ ДИАПАЗОНОМ ПОГЛОЩЕНИЯ И УПРАВЛЯЕМОЙ АГРЕГАЦИЕЙ

Мартынов А.Г.[1], Сафонова Е.А.[1], Золотаревский В.И.[1], Горбунова Ю.Г.[1,2], Цивадзе А.Ю.[1,2]
1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
2. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
Martynov.Alexandre@gmail.com

Основным подходом для получения тетрапиррольных фотосенсибилизаторов с расширенным диапазоном поглощения является получение нафталоцианинов и их аналогов. Однако, расширение π-системы, в свою очередь, приводит к агрегации молекул в растворе, снижающей эффективность препаратов для ФДТ. С другой стороны, образование агрегатов способствует улучшению характеристик оптоэлектронных материалов на основе тетрапиррольных соединений. Таким образом, управление агрегацией фталоцианинов с расширенной π-системой является важной задачей.

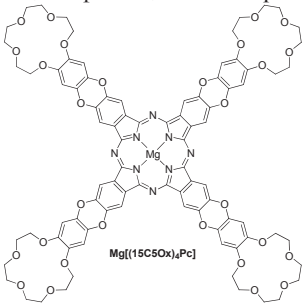


Рис. 1.

Нами разработаны подходы к получению нового класса комплексов – фталоцианинов с фрагментами 15-краун-5-оксантрена, обладающих расширенным диапазоном поглощения. Благодаря наличию в молекулах краун-эфирных заместителей, свойствами таких комплексов можно управлять взаимодействием с катионами щелочных металлов. Так, методом динамического светорассеяния было показано, что комплекс магния – $Mg[(15C5Ox)_4Pc]$ (Рис. 1), образует в смеси $CHCl_3$/MeOH коллоидные растворы с средним гидродинамическим радиусом R_h=13.7 нм. Однако, при добавлении к такому раствору ацетата калия происходит образование истинного раствора, содержащего кофациальные супрамолекулярные димеры. Морфология пленок, полученных из таких растворов методом полива, была исследована методом атомно-силовой микроскопии (Рис. 2).

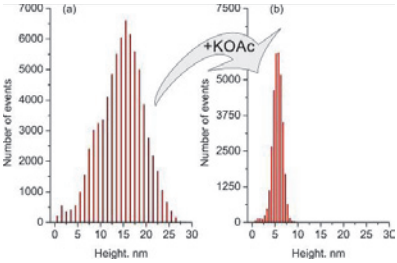


Рис. 2. *Морфология пленок, образованных из растворов комплекса $Mg[(15C5Ox)_4Pc]$ в смеси $CHCl_3$/MeOH до (a) и после добавления к раствору KOAc (b) по данным атомно-силовой микроскопии.*

Характерной особенностью полученных супрамолекулярных димеров является наличие в ЭСП их растворов дополнительной полосы поглощения в области 680 нм. По данным квантово-химических расчетов TDDFT (B3LYP/6-31G*) данная полоса может быть отнесена к переносу заряда с электронодонорных оксантреновых групп на электроноакцепторный фталоцианиновый макроцикл.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов 14-03-31639 мол_а и МК-1606.2013.3, а также гранта компании ОПТЭК (договор №49/2014/75-Msk).

BIOCTAHEDRA RHENIUM CLUSTER COMPLEXES

Mironov Y.V., Gaiphylin Y.M., Fedorov V.E.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, pr. Akademica Lavrent'eva 3, Novosibirsk, 630090 Russia
yuri@niic.nsc.ru

ReS_2 and $ReSe_2$ react with molten KCN to form octahedral rhenium-cluster chalcocyanides with bridging S and Se_2 ligands in polymeric layered $K_4[\{Re_6S_8\}(CN)_4S_{4/2}]$ and chainlike $K_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_4(Se_{2/2})_2]$ structures. Our further systematic study of phase formation in similar systems has culminated in the discovery of a unique rhenium sulfido–cyanide compound, $K_8[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]$, which contains a C-centered $\{Re_{12}\}$ cluster unit. This diamagnetic compound was prepared by treating ReS_2 with molten KCN with a mass ratio ReS_2/KCN of 1:2. Dissolution of this compound in water resulted in fast oxidation of the $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{8-}$ ion and formation of the $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{6-}$ ion. The unique twelve-nuclear cluster complex $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{8-}$ consists of two Re_6 octahedra linked by three μ_2-S-bridges and a μ_6-carbon atom. The dodecanuclear rhenium anionic complexes with terminal hydroxo and Br^- ligands $[Re_{12}CS_{17}(OH)_6]^{6-}$ and $[Re_{12}CS_{17}Br_6]^{6-}$ were also obtained. Some properties of these compounds were studied. All new compounds were characterized by single-crystal X-ray diffraction, elemental analyses and IR spectroscopy. The presence of μ_6-C was confirmed by ^{13}C NMR and by ESI mass spectrum.

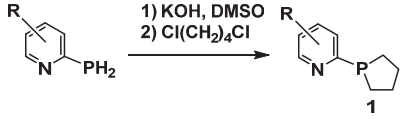
This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 13-03-90402).

PYRIDYLPHOSPHOLANES AS PERSPECTIVE NEW LIGANDS FOR DESIGN OF LUMINESCENT METAL COMPLEXES

Musina E.I., Shamsieva A.V., Gerasimova T.P., Karasik A.A., Sinyashin O.G.

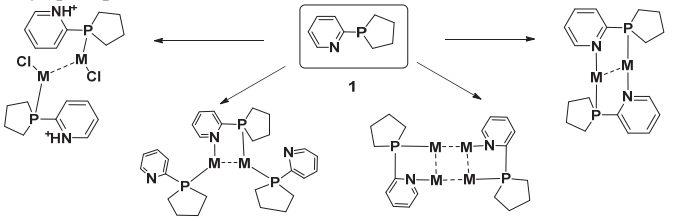
A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Arbuzov-str. 8, 420088, RUSSIAN FEDERATION
shamsieva.aliya@mail.ru

The synthesis of novel hybrid phosphine ligands is of considerable interest because these compounds play an important central role in coordination chemistry and homogeneous catalysis. Pyridylphosphines are multifunctional ligands that are able to act as hybrid P,N-ligands as well as the pyridyl functionalized phosphines. The well-known and widely used for design of the catalytic and luminescent systems pyridylphosphine is diphenyl(pyridine-2-yl)phosphine [1, 2].
We synthesized a novel type of pyridylphosphines - 1-(pyridine-2-yl)phospholanes (**1**) as a perspective ligand containing pyridyl function and phosphorus atom included into the cyclic system where phosphorus is more conformationally rigid but less sterically hindered.



1

Various complexes of **1** with d^{10} transition metals of Group 11 (Cu, Ag, Au) were obtained and diversity of coordination mode as well as the duality of reaction ability of the pyridyl fragment in the 1-(pyridine-2-yl)phospholane were demonstrated [3].



Density functional theory (DFT) calculations for obtained complexes showed that their HOMOs are mainly located on the metal, whereas the LUMOs mainly reside on the ligand P^N cores. So, the variation of the substituent on the pyridyl fragment of ligand **1** allows the tuning the photophysical properties of ligands and corresponding complexes.

Photophysical measurements were performed by SPSU Center for optical and laser materials research. This work was supported by RFBR (No. 14-03-31302 mol_a), and President's of RF Grant for the support of leading scientific schools (No.NSh-4428.2014.3)

[1] (a) G.R.Newkom, Chem. Rev. 1993, 2067; (b) P. Kumar, A. Kumar Singh, M. Yadav, P. Li, S. Kumar Singh, Q. Xu, D. Shankar Pandey. Inorg. Chim. Acta, 2011, 368, 124 - 131.

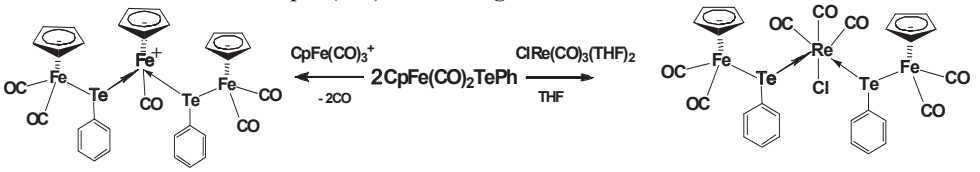
[2] (a) M. J. Calhorda, C. Ceamanos, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, C. Larraz, P. D. Vaz, M. D. Villacampa. Inorg. Chem., 2010, 49, 8255 – 8269, b) K. Chen, C. E. Strasser, J. C. Schmitt, J. Shearer, V. J. Catalano. Inorg. Chem., 2012, 51, 1207 – 1209 ,D.Volz, D.M. Zink, T. Bocksrocker, J. Friedrichs, M.Nieger, T.Baumann, U.Lemmer, S.Bräse. Chem. Mater. 2013, 25, 3414−3426.

CHEMICAL DESIGN OF CHALCOGEN-CONTAINING ORGANOMETALLIC CLUSTERS

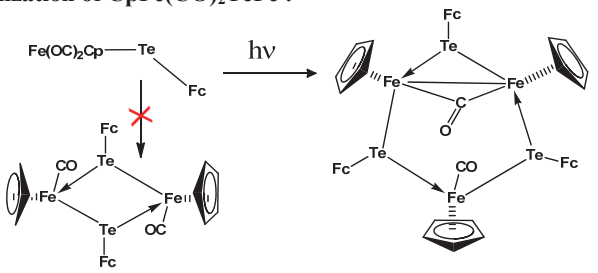
A.A. Pasynskii, Yu.V. Torubaev, I.V. Skabitsky, S.S. Shapovalov, A.V. Pavlova
N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow,Russia
aapas@rambler.ru

The chalcogen-containing organometallic complexes were used as ligands to complexes of different transition metals (M). X-Ray analyses data showed the common features: a) sharp shortening (from 0.15 to 0.3 A) of formally ordinary M-E bonds (E = S, Se, Te) and M-P bonds[1] compared to the covalent radii sum (CRS) [2] ; b) electron-compensating rearragment of clusters.

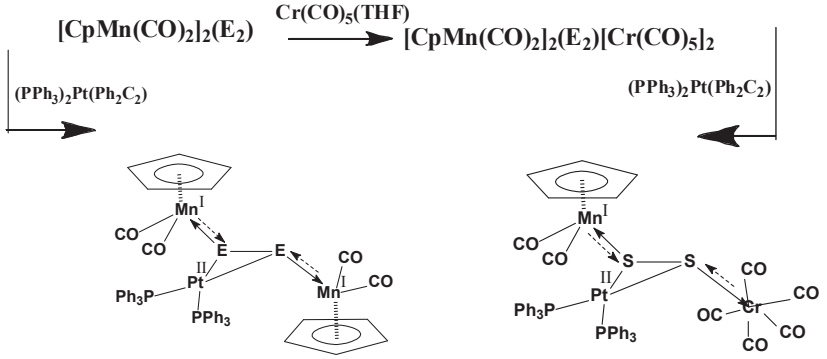
1. **The coordination of $CpFe(CO)_2TePh$ as ligand:**



2. **The cyclization of $CpFe(CO)_2TeFc$:**



3. **The coordination and transmetallation of $[CpMn(CO)_2]_2E_2$ (E = S, Se, Te)**

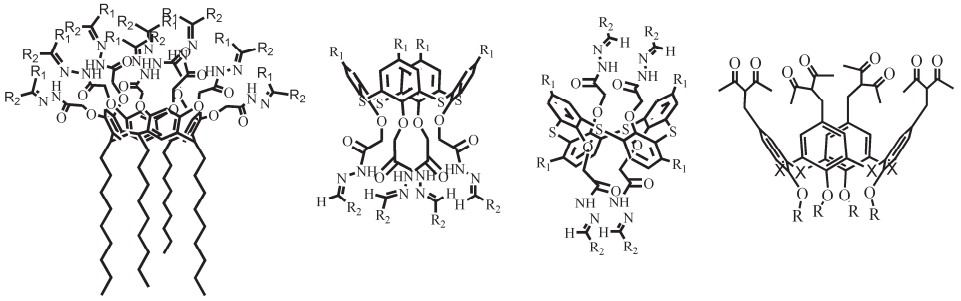


[1]. A.A. Pasynskii , *Russ. J. Coord. Chem*., 2011, Vol. 37, No. 11, p. 801
[2]. Cordero, B., Gomez, V., Platero-Prats, A.E., et al., *Dalton Trans.,* 2008, p. 2832

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ И КООРДИНИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ N,O-ХЕЛАТНЫЕ ГРУППЫ

Подъячев С.Н., Коновалов А.И.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
spodyachev@iopc.ru

Основной целью современной химии является обеспечение путей создания новых функциональных соединений и материалов с нужными свойствами. Быстро растущие прикладные потребности обуславливают необходимость разработки рациональных подходов к получению таких соединений. В настоящее время синтезированы различные классы лигандов, обладающие уникальными координационными и физико-химическими свойствами. Одним из наиболее часто используемых типов лигандов в координационной химии являются соединения с хелатными группами. Соединения с трехмерной пространственной архитектурой также являются объектами пристального внимания. Закрепление известных донорных фрагментов в качестве тектонов на подходящей молекулярной платформе может быть использовано не только для создания соединений с 3D-архитектурой, но и для прогнозируемого синтеза лигандов с заданными свойствами.



Каликс[n]арены являются удобными молекулярными платформами для дизайна рецепторов и самоорганизующихся структур. Доступность различных типов этих макроциклических соединений, возможность варьирования изомерной структуры и относительная легкость функционализации делает их весьма перспективными объектами исследования. Нами осуществлен синтез (тиа)каликс[4]аренов и каликс[4]резорцинов, функционализированных N,O-хелатными группами (гидразидные, ацилгидразоновые, карбоксильные, 1,3-дикетоновые и др.). Впервые получены новые бифункциональные производные 1,3-альтернат тетратиакаликс[4]арена. Для этих соединений изучены рецепторные свойства по отношению к s, p, d- и f-ионам металлов. Выявлены закономерности между пространственной структурой и свойствами соединений. Особое внимание уделено исследованию роли предорганизации донорных групп. Установлены соединения, способные как к групповому, так и селективному связыванию отдельных ионов переходных металлов. Начаты исследования фотоэлектронных свойств 1,3-дикетоновых производных (тиа)каликс[4]аренов и каликс[4]резоцинов. Предварительные результаты показали, что эти соединения обладают большим прикладным потенциалом.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ 1,2,5-ТИА- И ТЕЛЛУРАДИАЗОЛОВ: КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛАМИ, КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Пушкаревский Н.А.[1,2], Баширов Д.А.[1,2], Сухих Т.С.[1], Семёнов Н.А.[3], Чуланова Е.А.[2], Грицан Н.П.[2,4], Зибарев А.В.[2,3], Конченко С.Н.[1,2]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск
[3]Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск
[4]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
nikolay@niic.nsc.ru

Пятичленные гетероциклы 1,2,5-халькодиазолы (S, Se, Te) известны как N-донорные лиганды. Их бензаннелированные производные могут быть легко функционализированы, и координационная способность и другие свойства могут быть изменены при введении подходящей функциональной группы. Например, 4-гидроксобензотиадиазол в комплексах с переходными металлами (Ir, Ru), и лантаноидами (Sm, Eu, Er, Yb, Lu) структурно подобен 8-оксихинолину, но способен к дополнительной координации вторым атомом азота, а также в некоторых комплексах лантаноидов является эффективной «антенной», заметно усиливая люминесценцию в ближней ИК-области. Депротонированный анион 4-аминобензотиадиазола отличается высокой экстинкцией в видимой области, определяемой сопряжённой системой, и может образовывать комплексы с хелатно-мостиковой координацией, как $[Y_2L_6(THF)]$, объединяющий 6 таких анионов.

Халькодиазольный фрагмент отличается значительным сродством к электрону. С некоторыми донорами (TTF) тиа- и теллурадиазолы могут образовывать комплексы с переносом заряда, обнаруживающие в кристаллической фазе свойства полупроводников с узкой запрещёной зоной. С более сильными восстановителями образуются стабильные тиадиазолильные анион-радикалы, которые могут быть использованы в качестве структурных фрагментов гетероспиновых систем с различными типами катионов и взаимодействий между парамагнитными центрами.

Необычной особенностью теллурадиазолов является способность образовывать прочные комплексы по атому халькогена. За счёт этого в твёрдой фазе они, как правило, образуют координационные полимерные цепи, сохраняющиеся в некоторых типах комплексов. Такие цепи могут определять структуру кристаллической упаковки и служить для её направленного проектирования. Цепи могут быть разрушены только при достаточно эффективной координации по атому теллура (доноры) или по атому азота (акцепторы).

1. N. A. Semenov, N. A. Pushkarevsky, J. Beckmann, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 3693–3703.
2. N. A. Pushkarevsky, A. V. Lonchakov, N. A. Semenov, et al., *Synthetic Met.*, 2012, **162**, 2267–2276.
3. N. A. Semenov, N. A. Pushkarevsky, E. A. Suturina, et al., *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6654–6663.
4. N. A. Semenov, A. V. Lonchakov, N. A. Pushkarevsky, et al., *Organometallics*, 2014, DOI: 10.1021/om5006403.
5. D.A. Bashirov, T.S. Sukhikh, N.V. Kuratieva, et al., *Polyhedron*, 2012, **42**, 168–174.
6. D.A. Bashirov, T.S. Sukhikh, N.V. Kuratieva, et al., RSC Advances, 2014, 4, 28309–28316.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ 13 ГРУППЫ С ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО ТИПА

Давыдова Е.И., Казаков И.В., Севастьянова Т.Н., Тимошкин А.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
tns6@yandex.ru

Комплексы галогенидов элементов 13-ой группы с азотсодержащими лигандами играют важную роль в процессах формирования и осаждения из газовой фазы тугоплавких нитридов. Важнейшими требованиями, предъявляемыми к такого рода прекурсорам, являются высокая прочность донорно-акцепторной (ДА) связи M-N и достаточная летучесть.

Широкий круг соединений, образованных галогенидами Al, Ga, In с пиридином и его аналогами, дает материал для обсуждения фундаментальных проблем высокотемпературной координационной химии, взаимосвязи термодинамических и структурных характеристик соответствующих комплексов. **Объектами** рассмотрения являются комплексы состава $nMX_3 \bullet mL$ (M=Al,Ga,In; X=Cl,Br,I) с N-содержащими донорами пиридинового ряда (L) – py, pyz, bipy. **Методы исследования**: рентгеноструктурный анализ (РСА), масс-спектрометрия (МС), термохимические исследования, квантовохимические расчеты (КХР). **РСА** ряда комплексов с пиридином [1], пиразином [2], 4,4'-бипиридилом показывают, что в зависимости от соотношения компонентов, акцепторной силы галогенида, донорной способности и характера координации лиганда реализуются структуры с координационными числами (к.ч.) атома M – 4, 5, 6 молекулярного, полимерного, ионного типа. **МС** исследования свидетельствуют о наличии в паре ионов $MX_3 \bullet L^+$ и указывают на существование комплексов состава 1:1 в газовой фазе. **Тензиметрические** и **калориметрические** измерения позволили получить информацию о термическом поведении, установить характер и термодинамику процессов в ряде систем. **КХР** позволили определить $\Delta H°_{дисс}$ комплексов, энергии ДА-связи, устойчивость комплексов по отношению к процессу гомогенной диссоциации; рассмотреть энергетику структур с варьирующимся соотношением А:Д и возможность перехода от полимерных к ионным структурам [3].

Установлено, что**:**

- При сохранении к.ч. центрального атома акцепторная способность кислот Льюиса в исследованных комплексах уменьшается в ряду $AlCl_3 > AlBr_3 > GaCl_3 > GaBr_3 > GaI_3$.
- Устойчивость комплексов по отношению к процессу гомогенной диссоциации меняется в соответствие со сродством к протону (РА) донора.
- Структура комплексов состава 1:1 с бифункциональными лигандами может реализоваться как в виде цепочечного полимера (предпочтительна у pyz), так и в виде ионных комплексов (предпочтительна у bipy).
- Рассмотренные комплексы могут быть использованы как прекурсоры при синтезе гетерометаллических полупроводниковых материалов $Al_xGa_{1-x}N$ методом CVD.

1. A.Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, T.N. Sevastianova, A.S. Lisovenko, E.I. Davydova, M. Scheer, C. Graßl, A.V. Butlak. *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 11602-11611.
2. T.N. Sevastianova, M. Bodensteiner, A.S. Lisovenko, E.I. Davydova, M. Scheer, T.V. Susliakova, I.S. Krasnova, A.Y. Timoshkin. *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 11589-11599.
3. Е.И. Давыдова, А.Ю. Тимошкин, Г. Френкинг. *Ж. структ. химии*, 2014, **55**, 20-28.

OCTAHEDRAL IODIDE CLUSTERS OF Mo (II) AND W(II)

Mihailov M.A., Brylev K.A., Sokolov M.N.
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 630090, Pr. Akad. Lavrentieva 3, Novosibirsk, Russia. mailto:mikhajlovmaks@yandex.ru
Novosibirsk State University, ul. Pirogova 2, 630090, Novosibirsk, Russia
caesar@niic.nsc.ru

The octahedral halide bridged clusters of Mo(II) and W(II) of a general formula of $[\{M_6(\mu_3\text{-}I)_8\}L_6]$ (M = Mo, W; L = anionic or neutral; $\{M_6(\mu_3\text{-}I)_8\}^{4+}$ is the cluster core) possess remarkable photophysical properties which can be used in new luminescent materials. In particularly, the complex $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(C_3F_7COO)_6]$ (Fig. 1) displays extraordinarily bright long-lived red phosphorescence both in solution and solid state, with the highest emission quantum yields (λ_{em} = 668 nm, φ_{em} = 0.59, τ_{em} = 303.0 ms) among hexanuclear metal cluster complexes of Mo [1]. The emission spectra of clusters with $\{W_6(\mu_3\text{-}I)_8\}^{4+}$ core, their excited state lifetimes and emission quantum yields have not been reported so far. In order to follow qualitative change of phosphorescent properties of cluster complexes of molybdenum and tungsten, a representative set of carboxylate complexes $[\{M_6(\mu_3\text{-}I)_8\}(OOCR)_6]^{2-}$ (M = Mo, W; R =

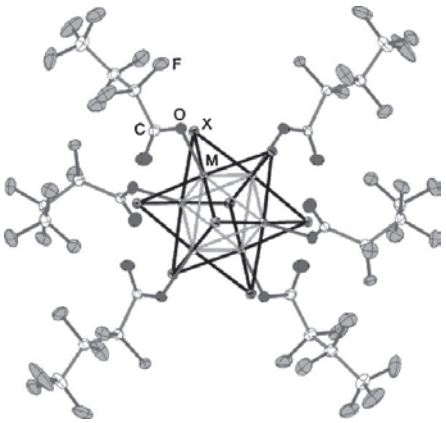


Fig. 1

CF_3, C_2F_5, C_3F_7, $C_{10}H_7$, C_6H_5, C_6F_5) has been synthesized in this work, because the photophysical characteristics of the clusters of Mo(II) and W(II) are dependent on both the inner halide ligands, X, in the cluster core and terminal (outer) ligands, L and extraordinarily bright long-lived phosphorescence in the red/orange region of the spectrum can be expected for iodide molybdenum and tungsten clusters complexes with fluorinated organic ligands. The complexes were characterized by X-ray single-crystal diffraction (as well as by mass spectrometry, ^{19}F and ^{13}C NMR, luminescence spectroscopy). Electrochemical behavior was studied by cyclic voltammetry. Some correlations between ligand (pKa) and $E_{1/2}$ (for one-electron oxidation) and photophisiacl properties of the clusters have been found.

Such luminescent complexes are of practical interest for design of a new generation of sensor materials (e.g., for some antibiotics), and farmaceuticals (for conversion of triplet O_2 into singlet for killing cancer cells), for experimental cytology and histology (as luminescent markers of different sites in cells and tissues).

1. Mihailov M.A., Brylev K.A., et al., *Dalton Trans*., **2011**, *40*, *6375-6377*.

КОМПЛЕКСЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ЭЛЕМЕНТОВ 13-15 ГРУПП

Тимошкин А.Ю.
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
timoshkn@gmail.com

В докладе обобщены результаты квантово-химических расчетов и экспериментальных исследований донорно-акцепторных (ДА) комплексов неорганических аналогов бензола: боразина, алюмазина и их производных. Боразин и его аналоги являются амфотерными по Льюису, однако делокализация электронной плотности в кольце приводит к понижению способностей атомов элементов 13 и 15 групп к комплексообразованию.

Квантово-химическим методом показано, что боразин и его производные не образуют комплексы с основаниями Льюиса, но образуют комплексы с кислотами Льюиса [1]. Комплексообразование боразина и полиборазинов с кислотами Льюиса существенно понижает эндотермичность и энергии активации процессов гидрирования боразина и полиборазинов [1,2]. После разрушения сопряженной π-системы гетероцикла процесс гидрирования боразина становится энергетически выгодным.

В противоположность боразину, алюмазин легко образует комплексы с основаниями Льюиса, такими как пиридин и ацетонитрил, что свидетельствует о меньшей ароматичности алюмазина. Комплексообразование с кислотами Льюиса осложняется образованием мостиковых структур или заменой галогена [3].

Нами также экспериментально исследована термическая устойчивость и реакционная способность неорганических гетероциклов и их ДА комплексов [4-6]. Статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром показано, что трис-аддукт алюмазина с пиридином при нагревании ступенчато выделяет газообразный пиридин [5]. Впервые обнаружено, что при нагревании выше 160 ºС алюмазин катализирует реакцию полимеризации газообразного ацетонитрила. Свободный ацетонитрил термически устойчив в парах до 400 ºС.

Методом ^{1}H и ^{2}H ЯМР спектроскопии показано, что в растворе $[BrBNH]_3$ в дейтеробензоле в присутствии $AlBr_3$ протекает быстрый обмен водорода на дейтерий, что является первым примером реакции электрофильного замещения боразинов в растворе [6]. Предложенный на основании квантово-химических расчетов механизм процесса включает образование боразониевого иона $[Br_3B_3N_3H_3D]^+$ в качестве активного интермедиата.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (тема № 12.38.255.2014).

1. A.S. Lisovenko, A.Y. Timoshkin. *Inorg. Chem.,* 2010, **49**, 10357–10369.
2. А.С. Лисовенко, А.Ю. Тимошкин. *Изв. АН, Сер. химическая,* 2012, **61**, 892-899.
3. А.С. Лисовенко, А.Ю. Тимошкин. *Ж. общ. химии*, 2011, **81**, 831-839.
4. И.В. Казаков, А.Ю. Тимошкин. *Ж. неорг. химии*, 2012, **57**, 621-627.
5. J. Lobl, A.Y. Timoshkin, C. Trinh, M. Necas, H.W. Roesky, J. Pinkas. *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5678-5685.
6. A.Y. Timoshkin, I.V. Kazakov, A.S. Lisovenko, M. Bodensteiner, M. Scheer. *Inorg. Chem.,* 2011, **50**, 9039–9044.

ОСОБЕННОСТИ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПИВАЛАТОВ РЗЭ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Цымбаренко Д.М.[1], Мартынова И.А.[1], Малкерова И.П.[2], Кузьмина Н.П.[1]
[1]*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия*
tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru

Традиционно пивалаты РЗЭ ($Ln(Piv)_3$) рассматриваются как летучие прекурсоры для нанесения тонких пленок оксидных материалов из газовой фазы. Для использования $Ln(Piv)_3$ в качестве прекурсоров для метода химического осаждения из раствора необходимо повышение их растворимости и снижение температуры разложения за счет образования разнолигандных комплексов (РЛК). В данной работе изучены особенности разнолигандного комплексообразования пивалатов РЗЭ с моноэтаноламином (МЕА). Разработаны методы синтеза пивалатов РЗЭ и их РЛК по реакциям лигандного обмена и присоединения между нитратом РЗЭ и пивалатом моноэтаноаммония в различном стехиометрическом соотношении:

$$Ln(NO_3)_3 + 3[(MEAH)(Piv)] = Ln(Piv)_3 + 3[(MEAH)(NO_3)] \quad (1)$$

$$Ln(NO_3)_3 + 5[(MEAH)(Piv)] = Ln(Piv)_3((MEAH)(Piv))_2 + 3[(MEAH)(NO_3)] \quad (2)$$

$$Ln(NO_3)_3 + 5[(MEAH)(Piv)] = Ln(Piv)_3(MEA) + 3[(MEAH)(NO_3)] + [(MEAH)(Piv)] + HPiv \quad (3)$$

По реакции (1) для всего ряда РЗЭ были синтезированы безводные срединие пивалаты РЗЭ состава $Ln(Piv)_3$. Методами РСА, РФА и квантово-химического моделирования изучены закономерности изменения их кристаллического строения. Установлено, что пивалаты легких РЗЭ кристаллизуются в моноклинной сингонии, а тяжелых РЗЭ — в гексагональной. Различия в строении двух структурных типов обусловлено уменьшением ионного радиуса по ряду РЗЭ и изменением структурных функций Piv-анионов. Влияние кристаллического строения на переход соединений в газовую фазу из ячейки Кнудсена изучено методом масс-спектрометрии на примере $La(Piv)_3$ и $Lu(Piv)_3$.

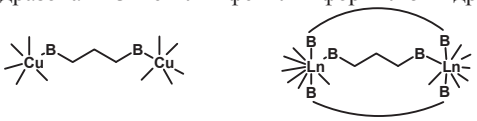
По реакциям (2)-(3) получены РЛК двух типов: $Ln(Piv)_3((MEAH)(Piv))_2$ (Ln=La-Gd) и $Ln(Piv)_3(MEA)$ (Ln=Tb-Er, Y), а для Ln = Tm-Lu происходит образование $Ln(Piv)_3$. Различие в составе и строении продуктов реакций объясняется уменьшением ионного радиуса (и, соответственно, КЧ) и возрастанием устойчивости $Ln(Piv)_3$ (по данным РСА и квантово-химического моделирования). Так в молекулах $Ln(Piv)_3((MEAH)(Piv))_2$ ион Ln^{3+} имеет КЧ = 9, в молекулах $[Ln(Piv)_3(MEA)]$ – КЧ = 8, а в цепочечном Ln(Piv)3 КЧ уменьшается до 6.

Работа поддержана РФФИ (№14-03-00950 и №14-03-31885). Авторы выражают благодарность НИВЦ МГУ за доступ к суперкомпьютеру «Чебышев».

ЭФФЕКТЫ СПЕЙСЕРИРОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ В КОМПЛЕКСАХ АЦИЛГИДРАЗОНОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Шульгин В.Ф., Конник О.В., Замниус Е.А., Бекирова З.З.
Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация, e-mail: shulvic@gmail.com

Комплексные соединения, координационные полиэдры которых связаны углеводородными спейсерами, привлекают повышенное внимание исследователей по ряду причин. В настоящей работе проанализированы результаты исследования биядерных координационных соединений меди(II) с ацилдигидразонами ароматических дикарбоновых кислот и ацилдигидразонами N-защищенных аминодикарбоновых кислот, имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот, а также биядерных координационных соединений лантанидов с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формил-5-гидроксипиразола.



Особенностью спейсерированных комплексов меди(II) является реализация слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, которые разделены расстояниями порядка 10 Å. Наиболее ярким их проявлением является регистрация в спектрах ЭПР жидких растворов семи линий СТС за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. Показано, что условием, достаточным для наблюдения СТС из семи линий, является $|-2\boldsymbol{J}| \sim$ 1-6 см$^{-1}$. Прямое магнетохимическое определение дает величину $|-2\boldsymbol{J}| =$ 0,3 - 6 см$^{-1}$. Исследования спектров ЭПР растворов при повышенных температурах (40 – 100 ºС) показывают сильную зависимость обменных взаимодействий от температуры. Обсуждаются возможные механизмы проведения спин-спиновых обменных взаимодействий на большие расстояния через углеводородный спейсер.

Координационные соединения ацилдигидразонов 3-метил-4-формил-1-фенилпиразолон-5-она имеют димерную структуру, в которой координационные полиэдры, построенные по типу трехшапочной тригональной призмы, связаны тремя углеводородными спейсерами, упакованными в тройною спираль (геликат). Магнетохимические исследования комплексов гадолиния и диспрозия свидетельствуют о наличии слабого антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. Исследование динамической магнитной восприимчивости показывает наличие у комплексов диспрозия свойств молекулярного магнита. Комплексы неодима и самария проявляют люминесценцию в характерных для данных ионов областях спектра, интенсивность которой регулируется длиной и природой алифатического спейсера. Интересной особенностью координационных соединений лантанидов с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она является аномальное соотношение интенсивности люминесценции комплексов самария и европия. В исследуемых комплексах светимость катиона европия сильно подавлена по причине низкой эффективности переноса энергии возбуждения на резонансный уровень за счет отклонения ширины энергетического зазора между возбужденным триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем европия от оптимальных величин. Установлено, что координационные соединения диспрозия с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она проявляют фунгицидную активность, которая регулируется длиной и природой углеводородного спейсера.

ПОЛИОКСОМЕТАЛАТЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА — НОВЫЕ ЛИГАНДЫ В ХИМИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Абрамов П.А.[1,2]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
abramov@niic.nsc.ru

Полиоксометалаты (ПОМ) образуют обширный класс неорганических соединений, обладающий уникальной реакционной способностью и обширным структурным многообразием. Одним из новых и быстроразвивающихся направлений применения этих комплексов является фотокаталитичекое разложение воды. ПОМ на основе Nb и Ta проявляют высокую активность в данном процессе, особенно гигантские полиоксониобаты, демонстрирующие рекордные характеристики по скорости выделения водорода [1]. С другой стороны активными компонентами многих фотокаталитических систем являются различные комплексы благородных металлов ($[Ru(bipy)_3]^{2+}$, $[Ir(Phpy)_3]^{3+}$ и др.) [2]. В данной работе представлен материал о получении гибридных ПОМ Nb/Ta с металлорганическими комплексами Ru и Rh.

Взаимодействие между $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ и $Na_8[Ta_6O_{19}]$ приводит, в зависимости от соотношения реагентов, к образованию двух новых гибридных комплексов – $Na_{10}[\{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}\}_2(\mu\text{-}O)]\cdot 39{,}4H_2O$ (соотношение 1:1) и Na_4(*транс*-$[\{(C_6H_6)Ru\}_2Ta_6O_{19}]\cdot 20H_2O$ (соотношение 2:1). В обоих случаях полусэндвичевые фрагменты $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ координированы как дополнительные вершины к треугольным граням $\{Ta_3(\mu_2\text{-}O)_3\}$. Оба комплекса охарактеризованы структурно, ЯМР, ИК, ЭА и КЭ.

Реакции между $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta) и $[Cp^*RhCl_2]_2$ ($Cp^* = \eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5$) приводят к преимущественному образованию *транс*-$[\{Cp^*Rh\}_2M_6O_{19}]^{4-}$, которые были выделены и охарактеризованы различными методами в виде $K_4[\{Cp^*Rh\}_2Nb_6O_{19}]\cdot 17H_2O$ и $Cs_4[\{Cp^*Rh\}_2Ta_6O_{19}]\cdot 18H_2O$. В растворе наблюдается изомеризация гибридных комплексов с изменением способа координации $\{Cp^*Rh\}^{2+}$ фрагментов.

В условиях гидротермального синтеза показана возможность координации $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ к Pt(IV). Был выделен и охарактеризован комплекс сэндвичевого типа со стехиометрией $[Nb_6O_{19}]^{8-}$/Pt(IV) 2:1 состава $Na_2K_{10}[(Nb_6O_{19})_2Pt]\cdot 18H_2O$. В соотношении 1:1 получен уникальный гетерополианион с принципиально новым типом координации металла к аниону типа Линдквиста — это димерный анион $[(Nb_6O_{19})(Pt(OH)_2)]_2^{10-}$, который был структурно охарактеризован в составе комплекса $Cs_2K_{10}[(Nb_6O_{19})(Pt(OH)_2)]_2\cdot 13H_2O$.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 14-13-00645.

1. P. Huang, C. Qin, Z.-M. Su, Y. Xing, X.-L. Wang, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 14004−14010.

2. V. Guerchais, L. Ordronneau, H. Le Bozec. *Coord. Chem. Rev*. 2010, **254**, 2533–254

ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Cr, Ni И Ti В СЕЛЕКТИВНОЙ РЕАКЦИИ ДИ-, ТРИ- И ТЕТРАМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В АЛЬФА ОЛЕФИНЫ

Белов Г.П., Алферов К.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Современная нефтехимия в значительной степени базируется на использовании в качестве сырья низших (этилен, пропилен) и высших альфа-олефинов (бутен-1, гексен-1, октен-1 и др.), производство которых постоянно развивается. Около 40% потребления высших альфа-олефинов приходится на использование бутена-1, гексена-1 и октена-1 как мономера и сомономера (с этиленом) в синтезе гомо- и сополимеров (линейного полиэтилена (ПЭ) средней и низкой плотности). Единственным перспективным способом получения высших альфа-олефинов (С4–С8) полимеризационной степени чистоты является селективная олигомеризация этилена.

Системные исследования в области каталитической селективной олигомеризации этилена в бутен-1, гексен-1 и октен-1, начатые в начале 70-х годов прошлого столетия и активно проводимые в последнее три десятилетия привели к созданию ряда промышленных процессов по направленному синтезу этих олефинов [1-5].

В докладе будут проанализированы данные по активности, селективности и условиям проведения реакции для гомогенных каталитических систем на основе органических комплексов соединений Cr, Ni или Ti в реакции селективной олигомеризации этилена в высшие альфа олефины. Будут рассмотрены технологические схемы получения и возможные схемы механизма образования бутена-1, гексена-1 и октена-1 и побочных продуктов: полиэтилена, циклических - метиленциклопентана и метилциклопентана и высших (>С8) олефинов.

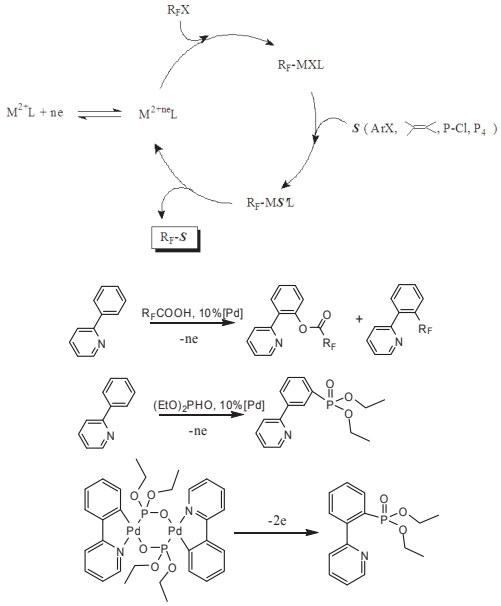
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы №3 фундаментальных научных исследований Президиума РАН.

1. Г.П. Белов. *Нефтехимия*, 1994, 34, 115-135.
2. Г.П. Белов, П.Е. Матковский. *Нефтехимия*, 2010, 50, 296-302.
3. И.И. Хасбиуллин, Г.П. Белов, А.И. Вильмс. *Изв.Академии наук*. сер. хим, 2011, №6, 1133-1136.
4. Г.П. Белов. *Катализ в промышленности*, 2014, №3, 13-19.
5. T.Agapie. *Coord.Chem.Rev.*, **255,** 862-880.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Будникова Ю.Г.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
yulia@iopc.ru

Принципы электрохимии широко используют в органическом синтезе. Важный аспект электрохимической методологии заключается в том, что многие электрохимические процессы отвечают требованиям экологической чистоты. С точки зрения промышленной реализации электрохимические реакции имеют ряд преимуществ: мягкие условия, высокие скорости, селективность процесса, а также удобный операционный контроль с использованием таких параметров, как плотность тока и потенциал. Контроль электрохимических процессов легко автоматизировать. Электрохимические методы можно рекомендовать для превентивной защиты окружающей среды, поскольку не требуются специальные реагенты. В докладе будут продемонстрированы достижения электросинтеза с участием катализаторов - комплексов никеля и палладия в необычных состояниях окисления. Значительные успехи связаны с развитием синтетических подходов к функционализации C = C, C-Cl, P-P, P-Cl и C-H связей в одностадийных мягких условиях. Будет обсуждаться ведущая роль электрохимии в разработке биомиметических катализаторов для окисления водорода или выделения H_2 в координационной сфере комплексов.



ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПЛАТИНЫ(IV)

Васильченко Д.Б.[1,2], Ткачев С.В.[1], Байдина И.А.[1]
[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
vasilchenko@niic.nsc.ru

Азотнокислые растворы гексагидроксоплатиновой кислоты («растворы нитрата платины») являются широко используемым реагентом для приготовления платиносодержащих гетерогенных катализаторов методом пропитки различных носителей. Такие растворы не содержат галогенид и сульфид-ионов, что повышает коррозионную устойчивость катализаторов и сокращает унос платины из них. Кроме того, показана практически количественная адсорбция платины из растворов нитрата платины на носитель, в отличие от традиционно применяющегося предшественника – H_2PtCl_6 [1].

Ранее нами была изучена динамика комплексных форм платины(IV) в азотнокислых растворах, зависимость протекающих процессов от концентрации азотной кислоты [2]. При выдерживании растворов, методом ЯМР было зафиксировано образование олигомерных комплексов платины(IV) с ядерностью от двух до четырех из мономерных аква-гидроксо-нитратных комплексов с мостиковыми ОН-группами. Таким образом, протекающая во времени реакция полимеризации может быть использована для приготовления растворов, содержащих полиядерные комплексы платины с ядром $Pt_x(\mu\text{-}OH)_y$. Как было недавно показано, подобные образования являются активными центрами катализаторов промышленно важных процессов [2, 3]. В этой связи возникает непосредственный интерес к разработке методов выделения таких комплексов из азотнокислых растворов платины, а также изучению их строения и свойств

В ходе настоящей работы методами КР-спектроскопии и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{195}Pt, ^{15}N проведено исследование образования полияденых соединений из мономерных аква-гидроксо-нитратных комплексов платины в азотнокислых растворах $H_2Pt(OH)_6$. Обнаружено образование аква-гидроксо-нитратных комплексных с количеством ядер от двух до шести из мономерных аква-гидроксо-нитратных комплексов. При испарении азотнокислых растворов с добавлением органических макроциклических соединений выделен и охарактеризован ряд полиядерных ссоединений платины(IV), изучены их превращения.

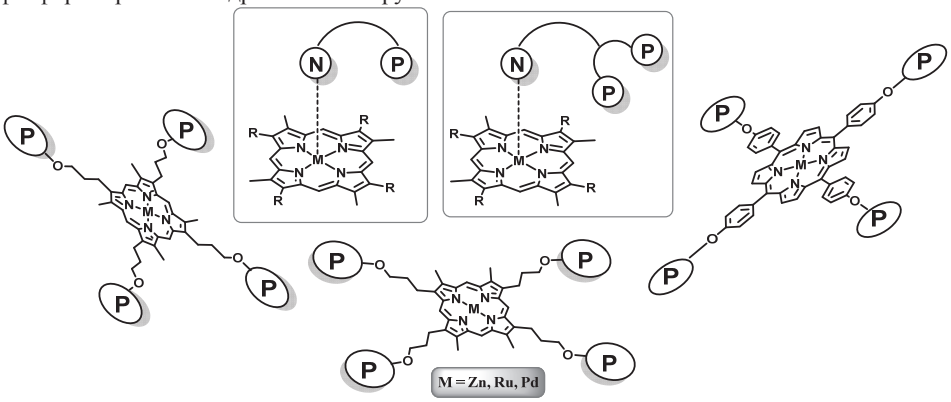
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1934.2013.3 и проекта РФФИ 14-03-00129.

1. D. Dou, D.-J.Liu, W.B. Williamson, K.C. Kharas, H.J. Robota. *Appl. Catal. B Environ.* 2001, **30**, 11–24.
2. D. Vasilchenko, S. Tkachev, I. Baidina, S. Korenev. *Inorg. Chem.* 2013, **52**, 10532–10541.
3. L.R. Merte, M. Ahmadi, F. Behafarid, L.K. Ono, E. Lira, J. Matos, L.Li, J.C.Yang, B. Roldan Cuenya. *ACS Catal.*, 2013, **3**, 1460–1468.
4. Y. Zhai, D. Pierre, R. Si, W. Deng, P. Ferrin, A.U. Nilekar, G. Peng, J.A.Herron, D.C. Bell, H. Saltsburg, M. Mavrikakis, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Science.* 2010, **329**, 1633–1636.

АСИММЕТРИЧЕСКИЕ ИНДУКТОРЫ ФОСФИТНОЙ ПРИРОДЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Гаврилов К.Н.[1], Жеглов С.В.[1], Замилацков И.А.[2]
[1] *Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, Рязань, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*
k.gavrilov@rsu.edu.ru

Рассмотрена методология синтеза хиральных лигандов, располагающих фосфитными (PO_3) и диамидофосфитными (PON_2) фосфорными центрами, включающих в качестве базовых структурных блоков металлопорфирины и характеризующихся широким диапазоном стерических и электронных параметров. Двумя независимыми подходами к получению хиральных фосфопроизводных металлопорфиринов являются координация периферийной аминогруппы в составе *P,N*-би- и *P,P,N*-тридентатных лигандов и прямое фосфорилирование гидроксильных групп:



Обсуждаются методы формирования уникальных супрамолекулярных координационных ансамблей с участием фосфопроизводных металлопорфиринов и бидентатных циклических аминов (в частности, диазабициклооктана), а также металлопорфириновых производных, обладающих P^*-стереоцентрами.

Предлагается применение новых хиральных индукторов в энантиоселективных Pd-катализируемых процессах аллильного замещения и десимметризации, Rh-катализируемых реакциях присоединения и гидрирования, а также Cu-катализируемом гидрометаллировании-сопряженном присоединении. Такие каталитические реакции открывают доступ к биорегуляторам и препаратам медицинской химии: ингибитору гликопротеиновых процессов Mannostatin A, алкалоиду (–)-Swainsonine, *p*-F-фенилаланину как блокатору вирусных инфекций и реагенту пептидного синтеза препаратов с антидиабетическими свойствами, а также к ценным стероидным соединениям.

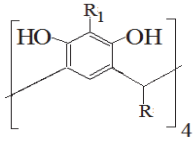
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 14-13-01383.

КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ И ПЛАТИНЫ С P,N-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МАКРОЦИКЛИЧЕКИМИ ЛИГАНДАМИ

Гусева Е.В.[1], Половняк В.К. [1], Буслаева Т.М.[2]
[1]*ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Казань, К. Маркса, 68, Россия*
[2]*ФГБОУ ВПО МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86, Россия*
leylaha@mail.ru

В последние десятилетия определилась тенденция углубленного исследования лигандных свойств трехмерных пространственно организованных макроциклов. Пристальный интерес вызывают P,N-функционализированные каликс[4]резорцины, позволяющие за счет различных комплексообразующих центров получать сложные трехмерные координационные соединения, которые имеют широкие перспективы практического использования (каталитические, биологические, мембранные, экстракционные процессы). В свою очередь, развитие химии металлов платиновой группы (МПГ) определяется в настоящее время такими прикладными аспектами, как катализ, лекарственные препараты, аффинаж, создание композитных материалов.

В качестве объектов для изучения лигандных свойств P,N-функционализированных каликс[4]резорцинов использовали соединения родия и платины в наиболее стабильной и доступной форме – $PtCl_4$, $H_2[PtCl_6]$, $RhCl_3{\bullet}3H_2O$, $[Rh_2(CH_3COO)_4]{\bullet}2H_2O$ – соответственно, соединения **1**, **2**, **3**, **4**. В докладе обсуждаются результаты по синтезу, строению и физико-химических свойствам серии координационных соединений родия и платины – Rh(III), Pt(IV), Rh_2(II) - с рядом P,N-функционализированных каликс[4]резорцинов [1]:



$R = C_6H_4PPh_2$	R_1 = H кресло	соединение 5
$R = C_6H_4P^+Ph_3Br^-$	R_1 = H кресло	соединение 6
$R = C_6H_4PPh_2^+NEt_2Br^-$	R_1 = H кресло	соединение 7
$R = C_6H_4P(O)(OEt)_2$	R_1 = H конус	соединение 8
$R = C_6H_4N(CH_3)_2$	R_1 = H конус	соединение 9
$R = C_6H_5$	$R_1 = CH_2N(CH_3)_2$ конус	соединение 10

Показано, что на направление реакции, состав и строение стабильных продуктов влияет природа растворителя, центрального атома и стерическая загруженность фосфор- или аминосодержащих фрагментов циклическими группировками. В частности, взаимодействием **3** и **5** в этаноле получен шестикоординированный диамагнитный комплекс Rh(III), где каликсрезорциновая матрица связана с Rh(III) связями (C–P)→Rh, наблюдаются связи Rh–Cl_{term}, (RhμCl). При прочих равных условиях из апротонного ацетона выделен парамагнитный комплекс родия за счет образования связей Rh–O–O и формирования пероксокомплекса $\{Rh(III)O_2^-\}$ с локализацией неспаренного электрона на атомах кислорода. Это доказано методами ЭПР, ИК, электронной спектроскопии и квантово-химическими расчетами. Формирование комплексов соединений **1**, **3**, **4** с лигандами **9**, **10** также определяется природой растворителя и положением аминосодержащих фрагментов по отношению к плоскости супрамолекулы. Участие в реакциях **2** в большинстве случаев приводит к выделению нескольких продуктов с нестехиометрическим составом.

1. E.L. Gavrilova, A.A. Naumova, N.I. Shatalova et al. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem*, 2008, **183**, 561-565.

ВНУТРИСФЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ

Ефименко И.А.[1], Подобедов Р.Е[1]., Чураков А.В[1]., Ерофеева О.С[1]., Иванова Н.А[1]., Демина Л.И[1].

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

ines@igic.ras.ru

Внутрисферные превращения в координационной сфере полиядрных карбоксилатов палладия, определяющиеся, в первую очередь, сочетанием координационных возможностей металла и электронных свойств мостиковых карбоксилатных лигандов, являются предметом интенсивных исследований не только в рамках координационной химии, но и с позиций проявления карбоксилатами палладия высокой каталитической активности в различных гомогенных и гетерогенных процессах.

Показано влияние электронной природы заместителя в карбоксилатном лиганде на строение карбоксилатов палладия и их функциональные свойства.[1]

Карбоксилаты палладия с акцепторными заместителями (CF_3, CCl_3) полимерной структуры, в отличие от карбоксилатов с донорными заместителями – $Pd_3(RCO_2)_6$, при растворении в ацетоне катализируют процесс его депротонирования с координацией ацетонильного лиганда с образованием первого полиядерного ацетонилкарбоксилатного комплекса платиновых металлов $[Pd_2(\mu\text{-}RCO_2)_2(\mu\text{-}k^2\text{-}CH_2C(O)CH_3)_2]_n$ R = CF_3, CCl_3. На второй стадии – происходит формирование 4-ядерного ацетонилкарбоксилатного комплекса с координированным концевым атомом палладия η^3-2 – гидроксиаллильного лиганда с образованием $Pd_4(\mu\text{-}CF_3CO_2)_4(\mu\text{-}k^2\text{-}CH_2C(O)CH_3)_2\cdot(\eta^3\text{-}CH_2C(OH)CH_2)_2$, свидетельствующем о неизвестной до настоящего времени возможности формирования аллильного лиганда из ацетона.

Влияние растворителя и дополнительного лиганда на превращения в координационной сфере палладия демонстрируется: 1) Превращением циклического $Pd_4(\mu\text{-}NO)_4(\mu\text{-}CF_3CO_2)_4$ при растворении в толуоле в трехъядерный линейный комплекс с η– координированными молекулами толуола – $Pd_3(NO)_2(\mu\text{-}CF_3CO_2)_4(\eta^2\text{-}C_6H_5CH_3)_2$, в котором Pd – Pd = 3,075Å; Взаимодействие этого комплекса со стиролом, приводящим к полной перестройке металлоостова комплекса и образованию нового типа 4-ядерных нитрозилкарбоксилатов палладия - комплекса $Pd_4(\mu\text{-}NO)_2(\mu\text{-}CF_3CO_2)_4\cdot(\eta^2\text{-}CH_2{=}CHPh)_4$, с тетраэдрическим металлоостовом и укороченными расстояниями Pd – Pd = 2,708 - 2,989 Å;

2) Взаимодействием $Pd_4(\mu\text{-}NO)_4(\mu\text{-}CF_3CO_2)_4$ с 3,3-диметилбут-1-енолом в CH_2Cl_2 в течение 120 ч приводящим к наращиванию металлоостова до 6-ядерного, замещению всех NO-групп на продукт окисления олефина – енолят-аниона с образованием $Pd_6(\mu\text{-}Cl)_2(\mu\text{-}CF_3CO_2)_4(\mu\text{-}k^2\text{-}CH_2C(O)CMe_3)_6$.

3) Образование 5-ядерных комплексов $Pd_5(\mu\text{-}NO)(\mu\text{-}NO_2)(\mu\text{-}MeCCO_2)_6(N_2C_2OMe_2)$ и $Pd_5(\mu\text{-}NO)(\mu\text{-}C_6H_{11}CO_2)_7(N_2C_2OMe_2)$ в реакции $Pd_3(RCO_2)_6$, где R = CMe_3, C_6H_{11}, с NO в среде ацетона с ацетонитрилом, как следствие формирования и координации с палладием сложного лиганда ($N_2C_2OMe_2$)– продукта сочетания амида уксусной кислоты, полученного в результате гидролиза нитрила с участием ионов палладия, и ацетонитрила. [2]

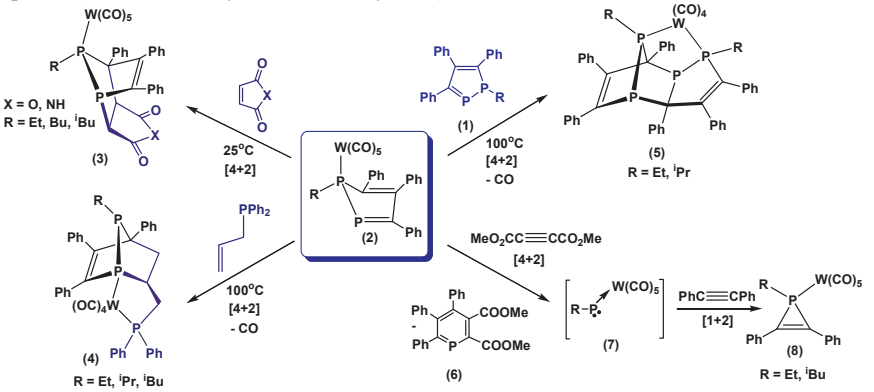
1. И.А. Ефименко, Р.Е. Подобедов, А.В. Чураков, Л.Г. Кузьмина, И.А. Гарбузова, Б.В. Локшин, А.Л. Максимов, В.Р. Флид. *Коорд. хим.,* 2011, **37**, 625 – 634.

2. I.A. Efimenko, R.E Podobedov, O.N. Shishilov, Y.N. Rezinkova, A.V. Churakov, L.G. Kuzmina, I.A Garbuzova, B.V. Lokshin. *Inorg. Chem. Com.* 2011*,* **2,** 426-428.

CYCLOADDITION REACTIONS OF 1-ALKYL-1,2-DIPHOSPHOLES IN THE COORDINATION SPHERE OF $W(CO)_5$

Zagidullin A.A.[1], Miluykov V.A. [1], Sinyashin O.G.[1], E. Hey-Hawkins[2]
[1] *A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Arbuzov Str. 8, Kazan, Russia*
[2] *Institute of Inorganic Chemistry, Leipzig University, Johannisallee 29, Leipzig, Germany*
zagidullin@iopc.ru

Transition metal complexes with 1-alkyl(aryl)-phosphacyclopenta-2,4-dienes (phospholes) are of significant interest due to possibility to make some reactions unknown for free phospholes – [2+2], [4+4] intermolecular and [4+2] intramolecular cycloaddition reactions, formation of caged phosphines, generation of phosphinidenes, which are the phosphorus analogs of carbenes [1]. At the same time the complexing properties of phospholes substantially depend on the number of *P*-atoms in the ring since sequential replacement of the *CR*-fragment by a phosphorus atom enhances the aromaticity of phospholes. The goal of this research is to examine the complexing properties of 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) in reactions with tungsten carbonyl, to identify the types of coordination in the resulting complexes, and to study their reactivity toward various dienophiles (substituted ethylenes and acetylenes).



So, 1-alkyl-1,2-diphospholes (**1**) react with $W(CO)_6$ under the conditions of "indirect" photochemical replacement of the carbonyl group to give 1:1 complexes (**2**). The [4+2] cycloaddition reactions of these complexes **2** with maleic acid derivatives and allyldiphenylphosphine leading to $W(CO)_n$ complexes **3** and **4** containing monodentate and chelate 1,7-diphosphanorbornenes, respectively. Coordination with tungsten make possible [4+2] cycloaddition reaction, unknown to the free 1,2-diphospholes, giving caged complex **5**. We found that heating of tungsten complex **2** with dimethylacetylenedicarboxylate and diphenylacetylene at 50°C leading to alkylphosphinidene complex (**7**), which is "trapped" by diphenylacetylene to give complex **8** with phosphirene as ligand [2].

Acknowledgements This work was supported by RFBR 14-03-00920 A, RFBR 14-03-31796.

1. A.Zagidullin, I.Bezkishko, V.Miluykov, O.Sinyashin. *Mendeleev Commun,* 2013, **23**, 117-130.
2. V.Milyukov, A.Zagidullin, E.Hey-Hawkins, O.Sinyashin. *Russ. J. Coord. Chem.,* 2010, **36**, 903-908.

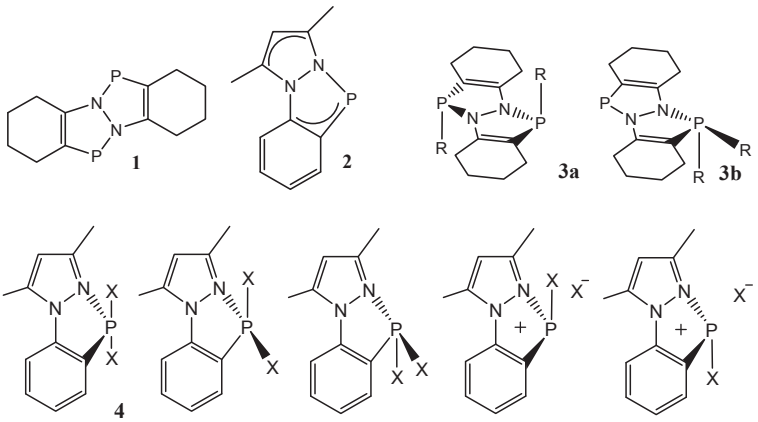
PHOSPHORUS IN UNUSUAL VALENT AND COORDINATION STATES: DERIVATIVES OF 3a,6a-DIAZA-1,4-DIPHOSPHAPENTALENE AND 1-PHENYL-3,5-DIMETHYL-*1H*-PYRAZOLE

Kornev A.N.

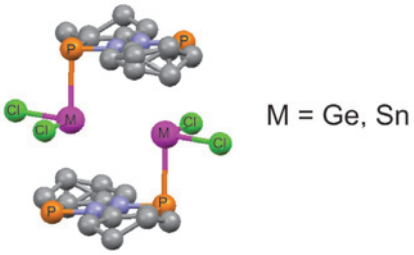
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Rus. Acad. Sci.

Nizhniy Novgorod, Russia
akornev@iomc.ras.ru

Experimental and computational results will be presented for the compounds containing two coordinate and formally divalent phosphorus (**1, 2**) as well as their hypervalent derivatives **3b** and **4** (four coordinate P(III)) which demonstrate novel type of isomerism at trivalent phosphorus.



3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene (**1**) [1] demonstrates novel unique coordination to metal ions and heavier carbene analogs (see figure below), giving occupied π-orbital, whereas lone electron pair at phosphorus is not involved into coordination.



1. A.N. Kornev, V.V. Sushev, Y.S. Panova, O.V. ,et al. *Inorg. Chem*. **2014**, *53*, 3243−3252.

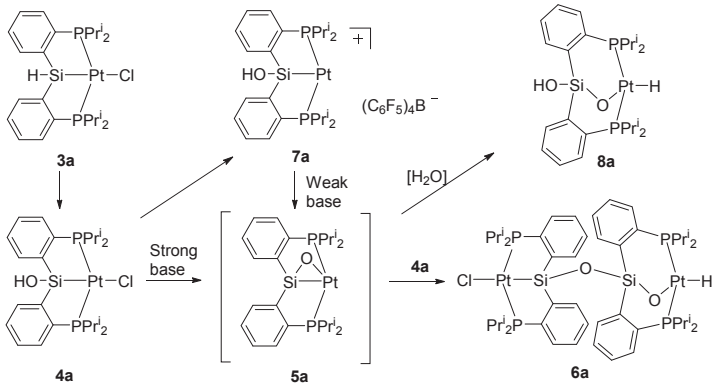
This work was supported by the Russian Science Foundation, grant № 14-13-01015.

TOWARD SILANONE INTRAMOLECULARLY BOUND TO LATE TRANSITION METAL: SYNTHESIS AND UNUSUAL REACTIVITY OF HYDROSILANE- AND SILANOLE-BASED PINCER Pt(II) COMPLEXES

Korshin E.E.[1], Konstantinovski L.[2], Leitus G.M.[2], Shimon L.J.W.[2], Milstein D.[1]
[1]*Dept. of Organic Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel*
[2]*Dept. of Chemical Research Support, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel*
edward.korshin@weizmann.ac.il

In contrast to the ubiquitous stable ketones (R_2C=O), the elusive heavier silanones (R_2Si=O) are almost unexplored because of their tendency to oligomerize with no activation barrier due to a high polarity of Si=O ↔ Si^+–O^- bonds. As predicted by calculations, binding of silanones to late transition metal (Pt, Ir, Os) might essentially stabilize these transient species against oligomerization. Herein, we presented our results on construction of silanones bound to Pt(II) in the inner sphere of pincer-type complexes, which frequently stabilize various short-living in the free form chemical entities.

Treatment of $(Me_2S)_2Pt(Me)Cl$ (**1**) with $PSiH_2P$-type ligands (o-$R_2PC_6H_4)_2SiH_2$ **2** (R = **a**: ^{i}Pr; **b**: Ph) gave hydrosilane-Pt(II) complexes **3**. The stable ^{i}Pr-complex **3a** was converted to the silanol-derivative **4a** through Ir(I)-catalyzed hydrolytic oxidation. The more activated Ph-counterpart **3b** was spontaneously hydrolyzed to yield silanol complex **4b**. These pincer-type silanol-Pt(II) complexes **4** could be considered as direct precursors of the intramolecularly bound silanones of type **5**. Indeed, upon treatment with strong bases **4a** rapidly converted to the structurally characterized binuclear complex **6a**. Cationic Pt(II)-silanol complex **7a** upon treatment with weak bases slowly yielded mononuclear complex **8a**. Perhaps, both Pt(II)-hydrides **6a** and **8a** were formed via Pt-silanone intermediate **5a**.[1] Further insight into unusual dual reactivity of the hydrosilane-**3**, silanol- **4** and some other PSiP-Pt(II) pincer complexes will be also provided.

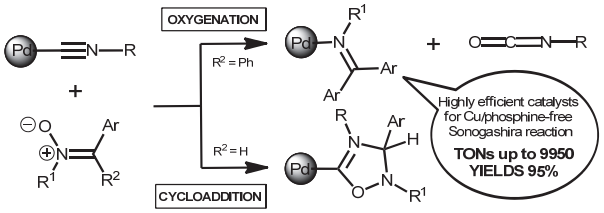


1. E.E. Korshin, G. Leitus, L.J.W. Shimon, L. Konstantinovski, D. Milstein. *Inorg. Chem*., 2008, **47**, 7177-7189.

SELECTIVE NUCLEOPHILIC OXYGENATION OF METAL-BOUND ISOCYANIDE LIGANDS AS A ROUTE TO NEW HIGHLY EFFICIENT CATALYSTS FOR COPPER-FREE SONOGASHIRA REACTION

Kritchenkov A.S., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu
Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Russian Federation
platinist@mail.ru

Metal-mediated reaction between $[PdCl_2(CNR)_2]$ (R = Xy, Cy, *t*Bu, C_6H_3(Cl-2)Me-6) and the *keto*nitrones $ArR^2C{=}N(O)R^1$ (R^2 = Ar, R' = *p*-tol, *p*-ClC_6H_4) proceeds as selective nucleophilic oxygenation and provides the imino-isocyanide complexes $[PdCl_2\{N(C_6H_4R')=CPh_2\}(CNR)]$ in excellent (92–95%) yields [1], whereas the reaction of the $[PdCl_2(CNR)_2]$ complexes with *aldo*nitrones $ArR^2C{=}N(O)R^1$ (R^2 = H, R^1 = *p*-tol, *p*-ClC_6H_4) proceeds as metal-mediated 1,3-dipolar cycloaddition [2].



The imino-isocyanide complexes generated via oxygenation were characterized by elemental analyses (C, H, N), high resolution ESI^+-MS, IR, ^1H and $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectroscopies, and also by X-ray diffraction. The catalytic activity study conducted for these complexes, taken as the catalysts for the Cu/phosphine-free Sonogashira reaction, was evaluated for a typical model system 4-methoxy-iodobenzene/phenyl acetylene affording 1-methoxy-4-(phenylethynyl)benzene and the obtained data indicate that the imino-isocyanide complexes exhibit a high catalytic activity (yields up to 95%, TONs up to 9950) and these catalysts are among the best so far studied for copper/phosphine-free Sonogashira cross-coupling.

Acknowledgements: We thank Russian Fund for Basic Research (grants 14-03-31897, 14-03-00080). We express also gratitude to the Scientific Council of the President of the Russian Federation (Grant MK-5501.2014.3). The authors acknowledge Saint Petersburg State University for research grants (2014–2016, 12.37.133.2011).

References:

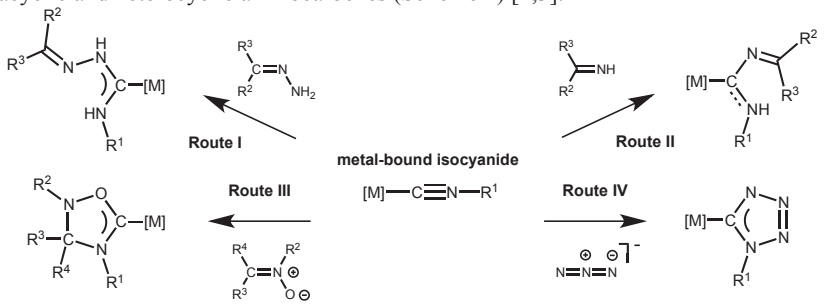
1. Kritchenkov A.S., Luzyanin K.V., Bokach N.A., Kuznetsov M.L., Gurzhiy V.V., Kukushkin V.Yu. *Organometallics*, **2013***, 32*, 1979–1987
2. Luzyanin K.V., Tskhovrebov A.G., Guedes da Silva M.F.C., Hukka M., Pombeiro A.J.L., Kukushkin V.Yu. *Chemistry–a European Journal*, **2009**, *15*, 5969–5978

CHEMISTRY OF ISOCYANIDES REVISITED: NEW TYPES OF AMINOCARBENES VIA THE METAL-MEDIATED NUCLEOPHILIC ADDITION AND DIPOLAR CYCLOADDITION TO ISOCYANIDE LIGANDS

Luzyanin K.V., Kukushkin V.Yu.

Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russian Federation
konstantin.luzyanin@chem.spbu.ru

Metal-mediated addition to isocyanides (CNR) allows the preparation of different types of adducts [1–3]. At the suitable electron-rich metal centers, isocyanides can be activated toward electrophilic addition giving aminocarbyne derivatives, while at the common metal Lewis acid centers, they act as soft Pearson's bases and often undergo attack by a nucleophile or dipole to afford acyclic and heterocyclic aminocarbenes (Scheme 1) [2,3].



In the last years, due to a widespread application of complexes with both acyclic and heterocyclic carbene in catalysis [1], various new types of aminocarbene derivatives were prepared from the corresponding metal-isocyanide precursors and previously unemployed for this purpose nucleophiles (e.g., imines, hydrazones, hydrazides, or amidines) [1,2] and dipoles (e.g., azides or nitrones) [2,3]. Current report aims to summarize the recent developments in the field with a particular emphasis on the structural features of the thus prepared aminocarbenes and the structure/catalytic activity relationship for aminocarbene complexes in cross-coupling catalysis.

This work has been supported by Russian Fund for Basic Research (grant 14-03-01005) and by Saint Petersburg State University. Authors thank Center for Magnetic Resonance, Center for X-ray diffraction studies, and Center for Chemical Analysis and Materials Research of Saint Petersburg State University.

[1] V.P. Boyarskiy, K.V. Luzyanin, V.Yu. Kukushkin. *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 2029–2056. [2] K.V. Luzyanin, A.J.L. Pombeiro, *Carbene complexes derived from metal-bound isocyanides*, in: V. Nenajdenko (Ed.) *Isocyanide chemistry*, Wiley–VCH, 2012, pp. 531–550. [3] K.V. Luzyanin, M.L. Kuznetsov, *Metal-mediated [2 + 3] dipolar cycloaddition to substrates with CN triple bond: recent advances*, in A.J.L. Pombeiro (Ed.) *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis: the Silver/Gold Jubilee International Conference on Organometallic Chemistry Celebratory Book*, John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 171–184.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРЕКУРСОРОВ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Любимцев А.В., Жеглова Н.В., Сырбу С.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
alexlyubimtsev@mail.ru

Повышенный интерес к тетрапиррольным макрогетероциаклическим соединениям (порфирины, фталоцианины) в последнее время обусловлен возможностями их успешного использования в фотодинамической терапии онкологических заболеваний (ФДТ) и других областях медицины. В этой связи фталоцианины и порфирины и их комплексы с металлами, содержащие на периферии остатки биологически активных веществ и придающие им растворимость в водных и физиологических растворах, привлекают пристальное внимание исследователей в области медицины и фармакологии и круг этих соединений на основе фталоцианинов и родственных соединений интенсивно расширяется. При этом особый интерес представляют фотосенсибилизаторы, обладающие способностью не только быстро накапливаться в опухолях, но и с высокой скоростью распадаться.

Эффективным инструментом, который позволяет глубже понять механизм формирования тетрапиррольного макроцикла, а также осуществить обоснованное прогнозирование новых макроциклических систем с практически ценными свойствами, является теоретико-экспериментальный подход, опирающийся на системное применение современных квантово-химических методов и количественную оценку реакционной способности исходных и промежуточных продуктов их синтеза. Немаловажным фактором является также прогнозирование изомерного состава образующихся макроциклических соединений, позволяющее предсказывать соотношение изомерных продуктов.

Настоящее сообщение охватывает современное состояние экспериментальных исследований в области механистических аспектов синтеза фталоцианинов, теоретические исследования механизма образования фталоцианиновых систем, кинетические исследования реакций различных прекурсоров фталоцианинов при формировании фталоцианинового цикла.

На основании систематического теоретико-экспериментального прогнозирования реакционной способности фталоцианогенов обоснованы наиболее эффективные методы синтеза фталоцианиновых систем, периферийно замещенных на периферии лабильными биологически активными остатками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-Г-РФ-13).

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИНОВ К ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЛАБИЛЬНЫМ БИСАМИДАМ АЛЮМИНИЯ

Москалев М.В., Федюшкин И.Л.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
moskalevmv@iomc.ras.ru

В последнее время все большее внимание у исследователей вызывают комплексы металлов главных подгрупп, содержащие редокс-активные лиганды на основе α-дииминов. Популярность рассматриваемых систем обусловлена идеей каталитической активации с их помощью ненасыщенных связей органических соединений. Недавно была показана способность биядерного галлиевого бисамида (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian), (dpp-bian=1,2-бис-[(2,6-диизопропилфенил)-имино]-аценафтен), к обратимому присоединению алкинов [1,2]. Данный комплекс проявил высокую каталитическую активность при гидроаминировании фенилацетилена анилинами [2]. В настоящей работе мы сообщаем о реакциях биядерного диалана (dpp-bian)Al–Al(dpp-bian) (**1**) с некоторыми алкинами. Взаимодействие **1** с ацетиленом, фенилацетиленом и метилфенилацетиленом приводит к образованию циклоаддуктов **2**, **3** и **4** соответственно (Схема 1).

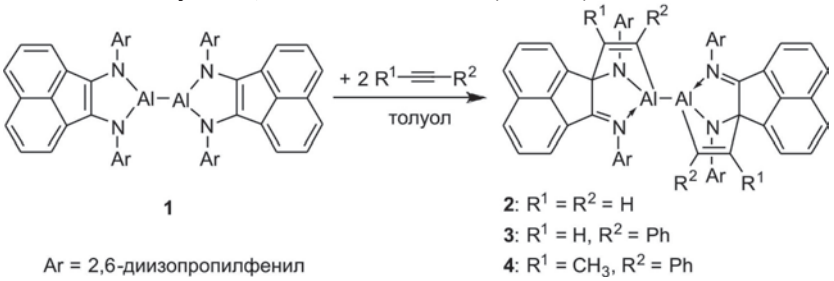


Схема 1. Реакции **1** с алкинами.

Также мы исследовали реакционную способность моноядерного этильного алюминиевого производного (dpp-bian)AlEt(Et_2O) (**5**) по отношению к некоторым ненасыщенным органическим соединениям. Реакции **5** с дифенилацетиленом и винилметилкетоном приводят к образованию продуктов циклоприсоединения [dpp-bian(PhC=CPh)]AlEt (**6**) и [dpp-bian(CH_2–CH=C(Me)–O)]AlEt (**7**). В каждом из случаев органический субстрат присоединяется по фрагменту Al–N–C в исходном металлоцикле **5**. Присоединение PhC≡CPh сопровождается образованием новых C–C и C–Al связей. Взаимодействие **5** с винилметилкетоном помимо образования C–C связи приводит к образованию связи Al–O. Винилметилкетон присоединяется к **5** при комнатной температуре, однако реакция **5** с PhC≡CPh протекает лишь в расплаве алкина (110-130 °C).

1. I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, K.A. Lyssenko, *J. Am. Chem. Soc.,* 2010, **132**, 7874–7875.
2. I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, A.G. Morozov, A.A. Skatova, A.V. Cherkasov, G.A. Abakumov, *Chem. Eur. J.,* 2012, **18**, 255-266.

Благодарности – Данная работа была выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 11-03-01184 и 12-03-33080).

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С О-ХИНОНОВЫМИ/О-ИМИНОХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Поддельский А.И.[1,2], Протасенко Н.А.[1], Илякина Е.В.[1,2], Барышникова С.В.[1], Смолянинов И.В.[3], Берберова Н.Т.[3], Черкасов В.К.[1,2], Абакумов Г.А.[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

[2]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

[3]Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

aip@iomc.ras.ru

Исследования строения и реакционной способности комплексов металлов с редокс-активными лигандами является актуальной задачей как с точки зрения фундаментальной, так и с точки зрения прикладной науки. В частности, большой интерес представляют реакции соединений данного класса с малыми молекулами и молекулярными группами (кислород, оксиды азота, углерода, серы; радикальные частицы и др.).

Комплексы металлов главных групп с редокс-активными о-хиноновыми и о-иминохиноновыми лигандами отличаются от классических соединений непереходных металлов тем, что во многих случаях именно лиганд переменной валентности вовлекается в процессы переноса электронов. Комплексы могут принимать участие в реакциях, связанных с изменением степени окисления не только металла, но и редокс-активного лиганда. Для таких соединений становятся доступны реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, свойственные комплексам переходных элементов. Синтез и исследование реакционной способности (в частности, активности по отношению к молекулярному кислороду, оксиду азота(II) и др.) новых комплексов на основе редокс-активных лигандов позволит получить новые транспортеры кислорода и др. малых молекул, реагенты для органического и элементоорганического синтеза, а также компоненты катализаторов с потенциальной возможностью замены дорогостоящих каталитических систем на основе соединений благородных металлов.

В докладе обсуждаются данные об активности катехолатных и о-амидофенолятных комплексов сурьмы(V) в обратимой реакции с молекулярным кислородом, катехолатных и о-бензосемихиноновых комплексов металлов II-IV групп по отношению к таким окислителям как оксиды азота, галогены, N-гетероциклический карбен. Также приводятся результаты исследований нетипичных окислительно-восстановительных свойств смешанно-лигандных о-семихинон-галогенидных комплексов олова(IV) в реакциях переноса заряда с ферроценом.

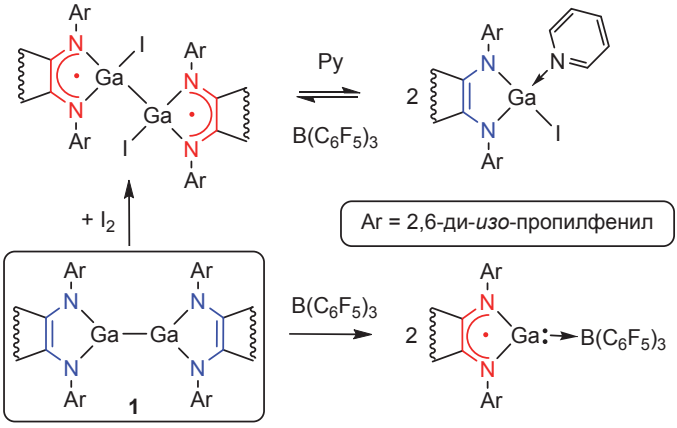
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 14-13-01296.

О РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯХ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВОГО КОМПЛЕКСА ГАЛЛИЯ

Скатова А.А., Федюшкин И.Л., Додонов В.А.
Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия.
skatova@iomc.ras.ru

Одной из современных тенденций в органическом синтезе является использование в качестве катализаторов комплексов на основе редокс-активных лигандов, способных изменять свое состояние окисления, оставаясь при этом связанными с металлом.

Нами показано, что биядерный комплекс галлия (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (**1**) (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)имино]аценафтен), содержащий два редокс-активных центра – связь Ga–Ga и дииминовый лиганд в дианионной форме, может вступать как в реакции с участием связи металл–металл, так и в реакции переноса электрона с лиганда на субстрат. Так, **1** взаимодействует с иодом, аценафтенхиноном и 4-фенил-3-бутен-2-оном с окислением дианионных лигандов до анион-радикала и образованием биядерных комплексов присоединения, сохраняющих связь галлий–галлий. Напротив, в реакциях **1** с дибензилдисульфидом (1:2) или 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном (1:2) происходит окисление всех редокс-активных центров молекулы **1** (связи металл−металл и двух лигандов) и образование моногаллиевых комплексов типа (dpp-bian)GaX_2 (X = SBn или X_2 = $[3,6\text{-Q}]^{2-}$). Окисление дигаллана **1** диоксидом серы приводит к различным тионитным комплексам. Показано, что внутримолекулярный перенос электрона между металлом и лигандом в комплексе непереходного металла может быть индуцирован сильным донором (пиридин) или акцептором ($B(C_6F_5)_3$). Все продукты реакций выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы спектральными методами и РСА [1].



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01063).

1. I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Dodonov, V.A. Chudakova, N.L. Bazyakina, A.V. Piskunov, S. Demeschko, G.K. Fukin. *Inorg. Chem.,* 2014, **53** (10), 5159-5170.

LANTHANIDE (II) CHEMISTRY: NON-CONVENTIONAL TYPES OF METAL-LIGAND INTERACTIONS, UNEXPECTED REACTIONS AND CATALYTIC ACTIVITY IN HYDROELEMENTATION REACTIONS

Trifonov A.A., Selikhov A.N., Basalov I.V., Lubov D.M.
Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Scienes
Tropinina 49, GSP-445, 630950, Nizhny Novgorod (Russia)
E-mail: trif@iomc.ras.ru

A series of Ln(II) (Ln = Sm, Eu, Yb) and Ca(II) complexes coordinated by 1,3,6,8-tetra-*tert*-butylcarbazol-9-yl ligands is synthesized and structurally characterized. Complexes $(t\text{Bu}_4\text{Carb})_2\text{M}$ are amide analogues of M(II) sandwich complexes which adopt the structures with parallel disposition of the ligands. Introduction of four *t*Bu-groups into carbazol-yl moiety leads to switching of metal-ligand bonding in the M(II) complexes from σ to π with strong contribution of η^3-mode into η^5 metal-ligand bonding. Coordination of DME and crown-ethers to the metal centers results in the heterolytic dissociation of the metal-ligand π-bond and the formation of ionic complexes $[t\text{Bu}_4\text{Carb}^-]_2[\text{Ln}^{2+}(\text{L})_n]$. Heteroleptic alf sandwich $(t\text{Bu}_4\text{Carb})\text{MN}(\text{SiMe})_3(\text{THF})$ complexes also feature η^5-coordination fashion of 1,3,6,8-tetra-*tert*-butylcarbazol-9-yl ligand.
New heteroleptic Ln(II) and Ca(II) hydrido and amido species supported by multidentate NN-, NNO-, NNNN-, NOOOO-, 1,3,6,8-tetra-*tert*-butylcarbazol-9-yl ligands are synthesized and characterized. All complexes proved to be efficient precatalysts for the intermolecular hydrophosphination and hydroamination of styrene with diphenylphosphine, phenylphosphine and pyrrolidine to give exclusively the anti-Markovnikov mono-addition product. For both types of reaction, the best performances were observed with carbazol-9-yl complex (TONs up to 92 and 48 mol/mol at 60 °C, respectively).

АКТИВНОСТЬ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Берберова Н.Т.[1], Осипова В.П.[2], Мухатова Е.М.[1], Коляда М.Н.[2], Шпаковский Д.Б.[3], Милаева Е.Р.[3]

[1]*Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия*
[2] *Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
[3]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
berberova@astu.org

В настоящее время возрос интерес к комплексам биометаллов как перспективным протекторам окислительного стресса. Ожидается, что сочетание в молекулах ионов металлов и редокс-активных лигандов позволит управлять их активностью и свойствами. Перспективными в данном отношении являются оловоорганические соединения. В связи с этим, в работе исследована биологическая активность комплексов олова общей формулой $R_nSn(SR')_{4-n}$: n = 2, R= Me, (**1**); Et (**2**); Bu (**3**); Ph (**4**); R (**5**); n = 3, Me (**6**); Ph (**7**), содержащих антиоксидантный фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенолафенола (R′SH) на примере модельных реакций окисления *цис*-9-октадеценовой (олеиновой) кислоты и разложения H_2O_2 отмытыми эритроцитами крови человека *in vitro*. Исследования проведены в сравнении с соответствующими хлоридами олова, не содержащим антиоксидантный фрагмент.

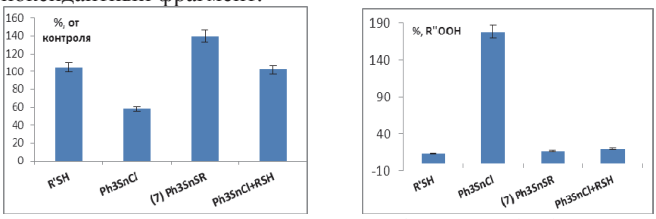


Рис. Влияние соединений олова и R'SH (C=0.16мМ): а) на скорость разложения H_2O_2 эритроцитами крови человека; б) на уровень гидропероксидов олеиновой кислоты при 65˚C через 5ч (Скорость разложения H_2O_2 в контроле принята за 100 %)

Установлено, что добавка оловоорганических хлоридов способствует промотированию окислительного процесса: концентрация гидропероксидов R″OOH через 5 ч возрастает примерно в 2 раза относительно контроля и снижает скорость разложения H_2O_2 эритроцитами, что подтверждает их токсичность ООС (Рис.). Тиолаты олова **1-7** ингибируют окисление олеиновой кислоты и повышают способность эритроцитов разлагать H_2O_2. Показано, что добавка R′SH к оловоорганическим соединениям менее эффективна по сравнению с эффективностью антиоксиданотного действия комплексов олова, содержащих фрагмент меркаптофенола.

Таким образом, показано, что введение в структуру оловоорганического соединения фрагмента 2,6-ди-*трет*-бутилфенола приводит к инверсии прооксидантных свойств исходных оловоорганических соединений и сопровождается увеличением скорости ферментативного разложения H_2O_2, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных хемопротекторных агентов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 13-03-00487, № 14-03-00578).

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ «В» С БИОМЕТАЛЛАМИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Душина С.В., Шарнин В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Показаны новые предсказательные возможности теоретической интерпретационной базы термодинамических экспериментальных данных - сольватационно-термодинамического подхода:

1. В изменении термодинамической характеристики переноса реакции образования координационного соединения учтен сольватационный вклад реакционного центра (донорного атома), а не лиганда в целом. Для этого при помощи методов ^{13}C, ^{1}H ЯМР- и ИК-спектроскопии исследованы процессы специфической сольватации фармацевтического препарата - никотинамида в водных растворах этанола. Впервые показаны различия в изменениях энергии Гиббса переноса донорного центра и всей молекулы лиганда из воды в водно-органический растворитель. Методом широкополосной протонной развязки впервые получено изменение энтальпии сольватации гетероциклического атома азота никотинамида.

Методом межфазного распределения и ЭСП получены значения энергии Гиббса переноса никотинамида и никотиновой кислоты из воды в водные растворы этанола и ДМСО. Величина изменения энергии Гиббса переноса никотиновой кислоты впервые разделена на составляющие для молекулярной и цвиттер-ионной форм. Получен антибатный характер этих зависимостей.

2. Рассмотрено изменение термодинамической характеристики переноса координационных центров, а не центрального иона в целом.

3. Учтено конкурирующее равновесие образования сольватов (гидратов) центрального иона в выражении константы устойчивости комплексной частицы.

4. Принято во внимание изменение термодинамической характеристики переноса растворителя в соотношении сольватационных вкладов реагентов. При анализе влияния растворителя с позиций сольватационного подхода реакция комплексообразования рассмотрена как процесс замещения молекул растворителя во внутренней координационной сфере центрального иона на лиганд.

Проведен комплексный анализ термодинамики сольватации реагентов и комплексообразования ионов Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} и Fe^{3+} с никотинамидом и никотиновой кислотой, а также кислотно-основных свойств лигандов в водно-органических растворителях и показано:

1. соответствие термодинамических характеристик переноса лиганда (донорного центра лиганда) и характеристик переноса реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с производными пиридина;
2. отсутствие преобладающих сольватационных вкладов реагентов в изменение термодинамической характеристики переноса реакции.

Изменения термодинамических характеристик образования комплексов серебра (I) с никотинамидом и сольватации реагентов применены для оценки влияния эффектов среды, как средства управления процессом транспорта фармакологически активных веществ через модельные системы биологических мембран.

ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОСОВМЕСТИМОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ИССЛЕДОВАНИЯ *IN VITRO* И *IN VIVO*

Захаров Н.А.[1], Гусев А.А.[2], Васюкова И.А.[2], Калинников В.Т.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия*
zakharov@igic.ras.ru

Композиционные материалы (КМ) на основе нанокристаллического гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (НК ГА) и углеродных нанотрубок (УНТ) представляются перспективными для использования в качестве костных имплантатов с улучшенными механическими характеристиками. УНТ близки по размерам волокнам коллагена нативной кости. Их плотность значительно ниже плотности титана и стали, применяемых для замены кости, прочностные характеристики УНТ предположительно могут способствовать улучшению механических характеристик поврежденной кости. В то же время, актуальны задачи определения токсикологических характеристик материалов на основе УНТ, в частности, КМ ГА/УНТ. Целью работы явилось решение задач: 1) моделирования взаимодействия УНТ с НК ГА в условиях биомиметического образования неорганических КМ ГА/УНТ, содержащих небольшие количества (0.1; 1; 5 масс. %) УНТ; 2) оценки влияния УНТ на кристаллографические и морфологические характеристики НК ГА в КМ ГА/УНТ; 3) определения характеристик растворимости КМ ГА/УНТ *in vitro*; 4) проведения экспериментальных исследований взаимодействия КМ ГА/УНТ с живыми объектами (лабораторные мыши) *in vivo* для определения перспективности использования синтезированных КМ в качестве материалов для эндопротезов. НК ГА получали в биомиметических условиях (37^0C) в системе $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O по методике, моделирующей процесс биоминерализации. КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ 0.1; 1; 5 вес. % получали по аналогичной методике в системе $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–УНТ–H_2O. Многостенные УНТ «Таунит» производства ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения» имели наружный диаметр 20–70 *nm*, внутренний диаметр 5–10 *нм* и длину 5 – 10 *мкм*. Продукты синтеза идентифицировали методами физико-химического анализа. Определение растворимости продуктов синтеза проводили в дистиллированной воде методом измерения концентрации ионов Ca^{2+} в растворе комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА. Для экспериментов *in vivo* (лабораторные мыши) готовили стерильные препараты. Увеличение содержания УНТ в композитах ГА/УНТ, помимо уменьшения размеров НК ГА, сопровождается ростом растворимости НК ГА таких композитов. Даже незначительное содержание УНТ в таких композитах (до 5 масс. %) приводит к росту растворимости ГА композитов ГА/УНТ. По сравнению с индивидуальным НК ГА растворимость композита ГА/УНТ (5 масс. % УНТ) увеличивается на 17%. Препараты (в двух концентрациях: 0,25 *мг/кг* и 0,025 *мг/кг*) на основе ГА и КМ ГА/УНТ вводили однократно, с помощью внутрижелудочного зонда, количество вводимого раствора – 1 *мг/мышь*. Через 14 дней все тест-объекты были вскрыты для выявления возможных патологий внутренних органов и выявления очагов воспаления. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что ГА и КМ ГА/УНТ не оказывают острого токсического действия на тест-объекты при пероральном и внутрибрюшинном введении ни в одной из исследуемых дозировок и могут быть признаны безопасными. Это позволяет сделать вывод о том, что КМ ГА/УНТ, не оказывающий, по нашим данным, токсического воздействия на организм животных, представляется перспективным материалом для эндопротезирования.

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛЫ КАК ОСНОВА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кутырева М.П.[1], Улахович Н.А.[1], Гатаулина А.Р.[1], Кутырев Г.А.[2], Медведева О.И.[1], Ханнанов А.А.[1], Бондарь О.В.[1], Сурнова А.В.[1]

[1] Казанский федеральный университет, Казань, Россия
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
mkutyreva@mail.ru

Металлосодержащие гибридные материалы составляют основу современных технологически значимых инновационных разработок. Объединение ионов или наночастиц металлов с полимерной матрицей позволяет обеспечить целевые характеристики, например, высокую каталитическую активность, специфические магнитные и электрофизические свойства, направленную биологическую активность.

В рамках данного исследования в качестве основы перспективных органо-неорганических материалов позиционируются коммерческие гиперразветвленные полиэфирополиолы Boltorn серии H (ГРПО).

На основе ГРПО второй и третьей генераций, функционализированных в терминальном положении фрагментами пропановой и акриловой кислот, диэтиламином, морфолином, этилендиамином, диметил1,3-пропандиамином, амино- и диаминотриалкоксисиланами, фенилкарбаматом синтезированы новые металлополимерные комплексы с ионами Co(II), Ni(II) и Cu(II). По данным методов ИК, УФ-Вид и ЭПР спектроскопии установлено, что в металлополимерных комплексах Co(II) и Cu(II) с полиэфирополикислотами второй генерации, содержащими 8, 12, 14 фрагментов пропановой и 12 фрагментов акриловой кислот, координационный узел во всех случаях имеет октаэдрическую симметрию и состав MO_6 с реализацией в твердом состоянии и в растворе хелатной координации полидентатных лигандов через атомы кислорода карбоксильных групп. В гиперразветвленных металлокарбоксилатах третьей генерации ионы Co(II), Ni(II) и Cu(II) с полидентатными полиакриловыми кислотами, содержащими 6 и 12 фрагментов акриловой кислоты находятся в составе координационного узла MO_4 с тетраэдрической симметрией. Для иона меди(II) повышение степени функционализации до 18 и 22 фрагментов акриловой кислоты приводит к изменению геометрии координационного узла с тетраэдрической на октаэдрическую MO_6.

Для комплексов Cu(II) с полиэфирополиаминами второй генерации выявлено три вида состава координационных узлов: $CuN_4L^s_2$ (для ГРПО, содержащего терминальные фрагменты диметоксисилилпропилдиамина и этилендиамина), $CuN_2O_2L^s_2$ (для ГРПО, содержащего терминальные фрагменты диметилпропандиамина, диэтоксисилилпропиламина, диэтиламина и морфолина) и $CuO_4L^s_2$ (для ГРПО, содержащего терминальные фрагменты диэтоксисилилпропиламина), где $L^s=H_2O$, ДМСО. Установлено, что большинство комплексов имеют псевдотетраэдрическое искажение координатного узла в экваториальной плоскости.

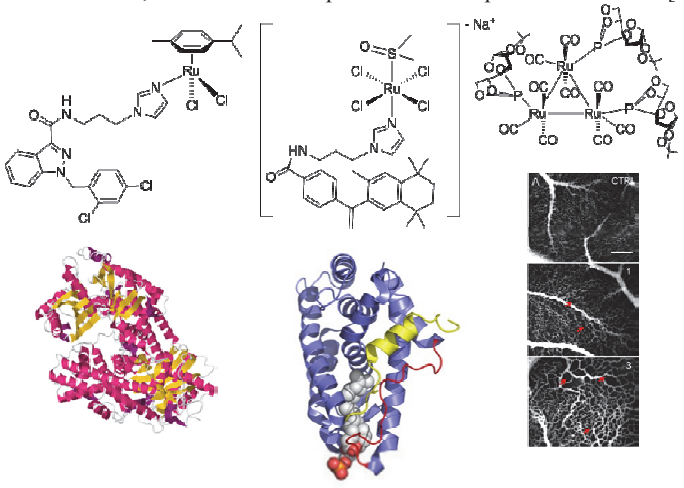
Синтезированные полиэфирополикислоты и полиэфирополиамины, а также металлополимерные комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) на их основе проявляют групповую и специфическую анмикотическую активность по отношению к грибам рода *Candida, Rhodotorula, Aspergillus, Trichoderma* и *Cryptococcus.*

ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ С МИШЕНЬ-СПЕЦИФИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ.

Назаров А.А.[1], Носова Ю.Н.[1], Милаева Е.Р.[1]
[1] *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: alexey.nazarov@me.com

Платиновые комплексы являются высокоэффективными химиотерапевтическими препаратами при лечении злокачественных новообразований. Главным недостатком платиновых лекарственных средств является их низкая селективность и большое количество побочных эффектов. Координационные соединения рутения, а в последние годы, металлорганические соединения рутения показывают себя как перспективные лекарственные кандидаты для лечения раковых заболевании лишенные недостатков их платиновых предшественников. [1]

В данной презентации будет представлен современный подход к созданию нового типа противоопухолевых рутениевых соединений с мишень-ориентированными лигандами, которые воздействуют на клеточные механизмы специфичные для злокачественных опухолей. Представленные соединения показывают высокую активность на широком спектре раковых клеточных культур в экспериментах *in vitro* и являются хорошими ингибиторами ангиогенеза, что было подтверждено в экспериментах *in vivo*. [2]



Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ 14-13-00483.

1. Z. Adhireksan, G. E. Davey, P. Campomanes, M. Groessl, C. M. Clavel, H. Yu, A. A. Nazarov, C. H. F. Yeo, W. H. Ang, P. Dröge, U. Rothlisberger, P. J. Dyson, C. A. Davey, *Nat Commun* 2014, **5**, article number 3462.

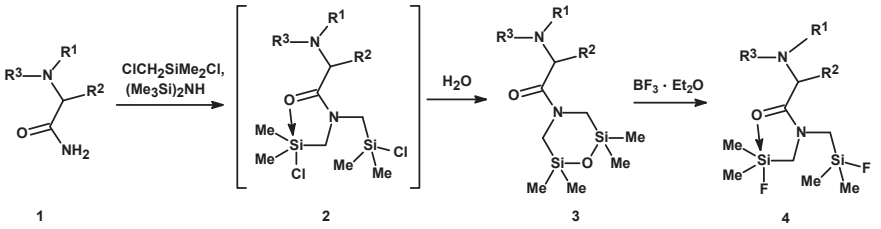
2. A. A. Nazarov, M. Baquié, P. Nowak-Sliwinska, O. Zava, J. R. van Beijnum, M. Groessl, D. M. Chisholm, Z. Ahmadi, J. S. McIndoe, A. W. Griffioen, H. van den Bergh,; P. J. Dyson, *Sci Rep* 2013, **3**, article number 1485.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF NOVEL 2,6-DISILAMORPHOLINES

Vadim V. Negrebetsky, Alexey A. Nikolin, Evgeniya P. Kramarova, Alexander G. Shipov, Alexander A. Korlyukov, Diana Z. Albegova, Ivan G. Kozlov, Yuri I. Baukov

The Russian National Research Medical University, 1 Ostrovityanova St, 117997 Moscow, Russia, negrebetsky1@rsmu.ru

Silicon-containing heterocyclic compounds are very important because of their specific reactivities, biological activity and also an opportunity for their practical application [1,2].
Novel 2,6-disilamorpholines, containing a fragment of sarcozine, proline and nicotinic acid, were prepared. It were obtained as a result of hydrolysis of *N*,*N*-bis(dimethylclorosililmethyl)amides (**2**), formed *"in situ"* from nonsubstituted amides (**1**) and system $ClCH_2SiMe_2Cl/(Me_3Si)_2NH$. Compounds **3** were transformed into difluorosilanes **4** by the reaction with $Et_2O \cdot BF_3$.



$R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = SO_2Me$ (**a**); $R^1,R^2 = (CH_2)_3$, $R^3 = SO_2Me$ (**b**); $R^1,R^2 = (CH_2)_3$, $R^3 = SO_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_4$ (**c**)

The structure of formed compounds was established by spectral methods (IR, ^1H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si NMR), elemental analysis and X-ray data.
Evaluation of proliferation of U-937 tumor cells was done using a radioisotope method. Proliferation was evaluated by measuring the radioactivity incorporated into DNA of 3H-thymidine, and the result was expressed as a percentage of control.

Acknowledgment: This work was financially supported by the RFBR (Project No. 13-03-01084) in the framework of activity of the Scientific and Educational Center of RNIMU.

[1] Rezanka T, Sigler K. Biologically Active Compounds of Semi-Metals. In: Studies in Natural Products Cemistry. Vol. 35. 2008. Elsevier. Ed. Atta-ur-Rahman.856–870.

[2] A.B. Kurochka, A.S. Losev, E.A. Negrebetskaya, O.A. Zamyshlyaeva, Vad.V. Negrebetsky, E.P. Kramarova, A.G. Shipov, Yu.I. Baukov. Hexa- and Heptamembered 1-Oxa-4-aza-2-silacylanes and Related Compounds. Synthesis, Chemical Properties and Biological Activity. Russ. Chem. J. (J. Mendeleev Russian Chem. Soc.) (4) 48 (2004). 100–108 (in Russian).

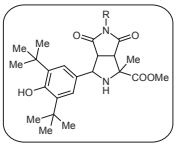
ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРРОЛИДИНОВ В ПРИСУТСТВИИ $(CH_3)_2SnCl_2$

Осипова В.П.[1], Антонова Н.А.[1], Мовчан Н.О.[1], Кудрявцев К.В.[2]

[1]*Южный научный центр РАН, пр. Чехова 41, 344006, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
vposipova@rambler.ru

Поиск новых мишень-ориентированных терапевтических препаратов направленного действия на основе металлоорганических соединений, обладающих одновременно максимальным лечебным эффектом и минимальными нежелательными побочными действиями за счет наличия биомиметического органического лиганда, представляет несомненный интерес. Наличие в структуре металлоорганических соединений фрагментов, имеющих природные прототипы, может обеспечить проявление ими высокой антирадикальной и ингибирующей активности, обусловленной изменением редокс-состояния органического лиганда. В зависимости от природы органических групп в редокс-активном лиганде могут значительно изменяться параметры целевой активности.

Нами синтезированы новые производные пространственно-затруднённого фенола, содержащие пирролидиновый фрагмент, и запатентована их антиоксидантная активность [1]. В настоящей работе исследована ингибирующая активность бициклических производных пирролидина (**1-4**) на модельной системе пероксидного окисления липидов (ПОЛ) печени русского осетра (Acipenser guldenstadti Brandt) в присутствии промотирующего агента $(CH_3)_2SnCl_2$ в ходе длительно протекающего процесса.



R = 2,6-diMePh (**1**); 2,3,5,6-tetraFPh (**2**); Ph (**3**); 4-MeOPh (**4**)

В присутствии $(CH_3)_2SnCl_2$ уровень накопления вторичных продуктов ПОЛ гомогената печени русского осетра в 1.5 раза выше контрольного варианта на всех этапах окисления (1, 3, 24 и 48 часов), что доказывает промотирующее действие оловоорганического соединения. В присутствии $(CH_3)_2SnCl_2$ и соединений **1-4** уровень ПОЛ в 1.5-2 раза ниже контроля, что свидетельствует об инверсии промотирующего действия соединения олова и подтверждает эффективность антиоксидантного действия производных пирролидина. Необходимо отметить пролонгированное антиоксидантное действие производных пирролидина **1-4**, т.к. именно на отдаленных этапах ПОЛ проявляется максимальное снижение уровня ПОЛ. Наибольшая эффективность антиоксидантного действия в присутствии $(CH_3)_2SnCl_2$ установлена для соединений **1** и **3**.

Таким образом, продемонстрировано снижение токсичности оловоорганического соединения в присутствии новых низкомолекулярных соединений, содержащих пирролидиновый и фенольный структурные фрагменты. Можно предположить, что комплексы олова с пирролидиновыми лигандами **1-4** являются потенциальными терапевтическими препаратами, обладающими высокой специфичностью.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-03-00578а, 13-03-00487а

1. Патент РФ №2472794. Опубликовано 20.01.2013 Бюл. № 2.

СТРУКТУРА И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3*d*-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ В РАСТВОРАХ

Штырлин В.Г., Бухаров М.С., Гилязетдинов Э.М., Серов Н.Ю., Крутиков А.А., Ильин А.Н., Захаров А.В.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Казань, Россия
Valery.Shtyrlin@ksu.ru

Одна из самых крупных проблем современного естествознания состоит в понимании причин специфичности и селективности процессов в живой природе. Для решения этой проблемы необходимы исследования закономерностей металл-лигандных, слабых межлигандных и внешнесферных взаимодействий в процессах комплексообразования, которые широко распространены в биологических системах. Однако до сих пор факторы, определяющие специфичность и селективность комплексообразования биометаллов с биолигандами, остаются недостаточно изученными.

С целью выявления и интерпретации стереоселективных эффектов комплексообразования в работе методами pH-метрии, спектрофотометрии, ЭПР, ЯМР-релаксации и квантовой химии исследованы термодинамика образования и особенности строения гомо- и гетеролигандных комплексов в растворах никеля(II), меди(II) и цинка(II) с энантиомерно однородными и рацемическими формами ряда природных аминокислот на фоне нитрата калия различной концентрации при нескольких температурах.

Наиболее тонкие и достоверные стереоселективные эффекты зафиксированы в результате обработки данных pH-метрического титрования с помощью новой компьютерной программы STALABS. Среди изученных бинарных систем металл(II) – *L*/*DL*-аминокислота наиболее значительные эффекты энантиоселективности обнаружены для комплексов состава $M(His)(HisH)^{+}$, $M(His)_2$ и $M(SerH_{-1})(Ser)^{-}$, а среди тройных систем металл(II) – *L*/*D*-гистидин – *L*-аминокислота они найдены для M(Asp)(HisH), M(Glu)(HisH), $M(Asp)(His)^{-}$, M(Met)(His) и $M(SerH_{-1})(His)^{-}$. Стереоселективность образования протонированных комплексов отнесена за счет водородного связывания, а доминирование *мезо*-форм остальных комплексов объяснено с позиций трансвлияния и *d*-π-взаимодействия, что подтверждено данными квантово-химических расчетов методом DFT с учетом эффектов среды. Впервые обнаружено влияние концентрации солевого фона (KNO_3) на энантиоселективность образования комплексов меди(II), что объяснено сдвигом равновесия *цис-транс*-изомеризации при увеличении концентрации соли в сторону *цис*-формы за счет наличия у нее дипольного момента. По данным совместного исследования методами ЭПР, многочастотной ЯМР-релаксации и квантовой химии установлен несколько неожиданный факт: во всех изученных комплексах меди(II) реализуется пентакоординационное окружение, где только в одном аксиальном положении достаточно прочно связана группа лиганда или молекула воды, в то время как во втором координация отсутствует или является слабой. Для этих комплексов оценены параметры структуры и динамики гидратного окружения, включая вторую координационную сферу и внешнюю оболочку. На основе собственных и литературных данных рассмотрены основные закономерности в зависимостях стереоселективных эффектов комплексообразования от природы центрального иона и лигандов.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЛОСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ВСЛЕДСТВИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРФТОРФЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

Асланов Л.А., Захаров В.Н., Яценко А.В.
Московский государственный университет имени М.В, Ломоносова, химический факультет Москва, Россия
aslanov@struct.chem.msu.ru

В последние 5 лет появился интерес к получению и исследованию двумерных (плоских) нанокристаллов полупроводников в коллоидных системах. Было показано, что лиганды, покрывающие поверхность нанокластеров, играют решающую роль в росте двумерных нанокристаллов полупроводников $A^{II}B^{VI}$. Нам впервые удалось вырастить двумерные нанокристаллы кремния в результате синтеза в растворителе, покрытые перфторфенильными лигандами. Мы не наблюдали образования двумерных нанокристаллов кремния с другими лигандами, а именно: фенилами, алкилами, азотгетероциклическми карбенами, перфторбутилами и галогенидами, в синтезах при тех же условиях, что и нанокристаллы кремния, стабилизированные перфторфенилами. Факт связывания перфторфенильных лигандов с поверхностью нанокристаллов кремния подтвержден методами ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Морфология и кристаллическая структура синтезированных нанокристаллов кремния были изучены методом ПЭМ. Образцы содержали наночастицы двух сортов: сферические частицы с усредненным диаметром 4.0±0.5 нм и двумерные частицы. Электронная дифракция показала, что сферические наночастицы кремния аморфны, а двумерные нанокристаллы имеют алмазоподобную кристаллическую структуру. Анализ электронной дифракции позволил показать, что толщина двумерных нанокристаллов кремния менее 10 нм при поперечном размере 50 нм. Толщина нанокристаллов кремния была также оценена методом АСМ. Она оказалась равной в среднем 3.3 нм. Причины различиий двух измерений будут обсуждены. Мы полагаем, что двумерные нанокристаллы кремния образуются на стадии замены бромидных лигандов перфторфенильными на поверхности мелких наночастиц кремния и являются продуктами агрегирования этих наночастиц в двумерные нанокристаллы. По-видимому, рост двумерных нанокристаллов кремния происходит в результате специфических взаимодействий C…F между лигандами, которые приводят к образованию слоев перфторфенильных лигандов благодаря их самосборке в фторофобном растворителе. Атомы углерода перфторфенильных лигандов имеют значительный положительный заряд из-за переноса электронной плотности в лигандах на атомы фтора, поэтому перфторфенильные лиганды могут взаимодействовать друг с другом за счет притяжения атомов фтора и углерода соседних лигандов. Двумерные нанокристаллы кремния имеют максимум полосы фотолюминесценции при 430 нм.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ШЕСТИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Брылев К.А.[1,2], Шестопалов М.А.[1,2], Миронов Ю.В.[1,2]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
brylev@niic.nsc.ru

Металлам 6 и 7 группы периодической системы присуща склонность к образованию шестиядерных кластерных комплексов с общей формулой $[\{M_6(\mu_3\text{-}X^i_8)\}L^a_6]^{n-}$, где X^i и L^a – внутренние и внешние лиганды соответственно. Наибольшее развитие к настоящему моменту получила химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Особый интерес исследователей к этим комплексам обусловлен рядом присущих им физико-химических свойств. В частности, комплексы на основе кластерных ядер $\{Mo_6X^i_8\}^{4+}$ (X = Cl, Br или I) и $\{Re_6Q^i_8\}^{2+}$ (Q = S или Se) поглощают излучение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (вплоть до 550 нм), люминесцируя в результате в красной и ближней инфракрасной областях спектра с микросекундными временами жизни эмиссии. Шесть апикальных лигандов, связанные с кластерным ядром $\{M_6X_8\}^{m+}$, могут быть замещены либо модифицированы, что сказывается на фотофизических характеристиках.

Люминесцентные свойства подобных комплексов могут представлять практический интерес в медицине (фотодинамическая терапия и биовизуализация) и в технологии (кластерные комплексы как компоненты люминесцентных материалов).

Люминесцентные материалы, содержащие в своем составе в качестве люминофора октаэдрические кластерные комплексы молибдена или рения можно условно разделить на две группы: неорганические и гибридные. К неорганическим материалам относятся, например, допированный кластерными комплексами диоксид кремния. Гибридные материалы состоят из органической матрицы (например, полиметилметакрилат, полистирол), в которую включены октаэдрические кластерные комплексы.

В докладе будут представлены детали синтеза, строение и некоторые физико-химические и биологические свойства ряда гексамолибденовых и гексарениевых кластерных комплексов с органическими и неорганическими внешними лигандами, а также материалов на их основе. Особое внимание будет уделено их люминесцентным свойствам.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 14-14-00192).

PHOTOCHEMISTRY OF HALIDE COMPLEXES OF PLATINUM METALS: FROM ABSORPTION OF LIGHT QUANTUM TO FINAL PRODUCTS

Glebov E.M.[1], Pozdnyakov I.P.[1], Tkachenko N.V.[2], Chekalin S.V.[3]
[1]*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*
[2]*Department of Chemistry and Bioengineering, Tampere University of Technology, Tampere, Finland*
[3]*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow, Russia*
glebov@kinetics.nsc.ru

An attractive task in photochemistry of coordination compounds is to apply ultrafast spectroscopy to study the primary processes. The classical mechanisms put forward in the early age of photochemistry could be examined directly. This work provides information on the primary processes for Pt(IV) and Ir(IV) complexes in aqueous and alcohol solutions.

Photoaquation is the main process for these complexes in aqueous solutions. Two mechanisms are possible. The first (Mechanism 1) is the heterolytic metal-ligand bond cleavage followed by an escape of a ligand to the solution bulk. The second (Mechanism 2) is the Adamson's mechanism of radical pairs [1], including the redox stages. In alcohols, photoreduction occurs via an electron transfer from the solvent molecule to the light-excited complex [2].

Ultrafast pump-probe spectroscopy (excitation at 405 nm and 320 nm, time resolution 150-200 fs [3,4]) and nanosecond laser flash photolysis were applied to study the primary processes.

The only photochemical process for $IrCl_6^{2-}$ complex in aqueous solutions is photoaquation with the formation of $IrCl_5(H_2O)^-$. The quantum yield is wavelength-dependent. Photoaquation occurs via Mechanism 1. The excitation to the LMCT $^2T_{2u}$ state (420 nm, visible LMCT bands) was followed by the formation of intermediate absorption completely decaying with two characteristic times of 0.5 and 18 ps interpreted as successive transition of Frank-Condon $^2T_{2u}$* state to the lowest excited state $^2T_{1g}$ and then to the ground state $^2T_{2g}$. Complete recovery of the ground state is consistent with the absence of photochemical activity of visible LMCT bands of $IrCl_6^{2-}$.

In the case of $PtBr_6^{2-}$ the quantum yield of photoaquation (0.4) is not wavelength-dependent. The formation of the $PrBr_5(H_2O)^-$ complex occurs via mechanism (1). The formation of Pt(IV) intermediate interpreted as $^3PtBr_5^-$ complex is followed by very fast (15 ps) aquation.

$PtCl_6^{2-}$ photoaquation occurs via Mechanism 2. An intermediate with a lifetime of ca. 200 ps was registered and identified as Adamson's primary radical pair $[Pt^{III}Cl_5^{2-}\ldots Cl^{\bullet}]$. Its transformations give rise to the successive formation of Pt(III) species recorded in the microsecond time region. In specific conditions, chain photoaquation becomes possible.

For $PtCl_6^{2-}$ and $IrCl_6^{2-}$ in alcohol solutions an electron transfer from the solvent results in formation of $PtCl_6^{3-}$ and $IrCl_6^{3-}$. $IrCl_6^{3-}$ complex is stable; lability of $PtCl_6^{3-}$ results in formation of successful Pt(III) species. $PtBr_6^{2-}$ in methanol exhibits both photoreduction and photosolvation.

Finally, the traditrional mechanisms in the photochemistry of transition metal complexes were examined in direct time-resolved experiments.

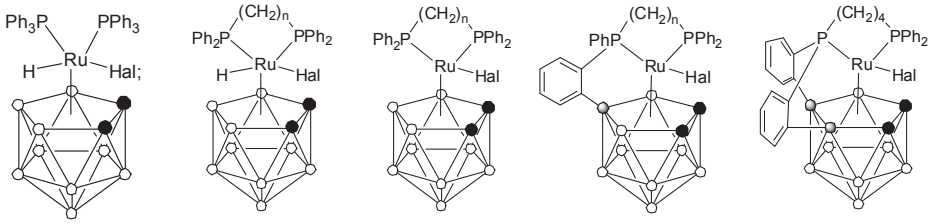
1. A.W. Adamson, A.H. Sporer. *J. Am. Chem. Soc*., 1958, **80**, 3865- 3870.
2. V.P. Grivin, I.V. Khmelinski, V.F. Plyusnin, I.I. Blinov, K.P. Balashev. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.,* 1990, **51**, 167-178.
3. N.V. Tkachenko, L. Rantala, A.Y. Tauber, J. Helaja, P.H. Hynninen, H. Lemmetyinen. *J. Am. Chem. Soc*., 1999, **121**, 9378-9387.
4. S.V. Chekalin. *Phys. Usp*., 2006, **49**, 634-641.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гришин И.Д.[1], Дьячихин Д.И.[2], Чижевский И.Т.[2], Гришин Д.Ф.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
grishin_i@ichem.unn.ru

Каталитические системы на основе соединений рутения находят важное практическое применение в различных областях органического синтеза. В последние годы одним из наиболее актуальных и перспективных направлений их использования является проведение контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization - ATRP). Данный процесс позволяет получать полимеры с заданными свойствами и характеристиками, являющиеся основой для создания материалов нового поколения, что является исключительно важной и актуальной задачей современной химии высокомолекулярных соединений и химического материаловедения.

В плане развития данного направления нами синтезированы и опробованы в качестве катализаторов для проведения полимеризации по механизму ATRP новые карборановые комплексы рутения различного строения с дифосфиновыми лигандами:



Установлено, что системы на основе рутенакарборанов и алкилгалогенидов способны проводить полимеризацию широкого круга виниловых мономеров в режиме «живых» цепей, приводя к синтезу полимеров с заранее заданными значениями молекулярной массы и коэффициентами полидисперсности на уровне 1,1-1,3. Проанализирована зависимость эффективности применения катализаторов в полимеризации от их строения. Показано, что наиболее перспективными катализаторами являются парамагнитные металлакарбораны с длинноцепочечными дифосфиновыми лигандами. Установлено, что алифатические амины являются активаторами полимеризации и позволяют проводить синтез полимеров с использованием низких концентраций рутенакарбонов (~0,01 мол.%) со скоростями, приемлемыми для практического применения данных катализаторов.

Контролируемый характер процесса подтвержден линейным возрастанием молекулярной массы полимеров с конверсией и анализом концевых групп методом МАЛДИ МС, а также успешным проведением пост- и блок-сополимеризации виниловых мономеров.

Разработанные на основе рутенакарборанов каталитические системы впервые применены для синтеза ди- и три-блок-сополимеров с различными функциональными заместителями, которые являются перспективной основой для создания высокоэффективных химически усиленных фоторезистивных композиций.

АКТИВАЦИЯ РОДИЯ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ В АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Дедков Ю.М.[1], Арабова З.М. [2], Казакова Т.А. [3]

[1]Московский государственный областной университет, г. Москва

j13021936@yandex.ru

[2]Астраханский государственный университет
г. Астрахань
[3]ООО «Ферон», г. Москва

Методы лабилизации инертных и малоактивных в аналитических процессах форм аналитов известны и позволяют существенно улучшать характеристики методик. Однако до сих пор такого рода исследования ведутся в основном, с помощью эмпирических подходов, без использования прогностических систем. Для превращения приемов активации аналитов в рутинные методы улучшения метрологических характеристик методик анализа необходима разработка соответствующего теоретического оформления используемых для этих целей идей. Мы начали систематическое исследование в этом направлении. Необходимо четко представлять причины инертности аналита в тех или иных процессах, давать возможность исследователю формулировать перспективные направления лабилизации аналитов, поскольку причины инертности могут носить весьма разнообразный и сложный характер, позволять конструировать перспективные рабочие схемы.

На первом этапе мы исследовали проблему на примере реакций родия и борной кислоты. Эти аналиты имеют выраженную инертность: цветные реакции чрезвычайно замедлены (H_3BO_3) или вообще не протекают (родий(III)). Причины их инертности различны и это должно дать возможность рассмотреть бóльшее число вариантов активации аналитов.

Найдено, что для активации борной кислоты в реакциях с азо- и азометиновыми соединениями достаточно предварительно перевести её в тетраэдрическую конфигурацию, например, действием полиолов.

Разработан комплекс экспрессных фотометрических методик определения борной кислоты (прямая фотометрическая, экстракционно-фотометрическая, термолинзовая и твердофазная с сорбцией на полипропилене).

В случае родия активными формами являются карбонилы низших степеней окисления, получающиеся при термической обработке ацетатно-спиртовых растворов металлов.

Показано, что карбонильные формы родия(II) количественно сорбируются углеродными нанотрубками и затем количественно же десорбируются в растворы тиомочевины.

Разработана сорбционно-спектральная методика определения малых содержаний родия в производственных шламах.

Работа выполнялась при финансировании РФФИ (грант №12-03-01152-а

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЦИАНОКОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

Домонов Д.П.[1], Печенюк С.И.[1], Шимкин А.А.[2], Иванов Ю.В.[1]
[1]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*
[2]*ВНИИ авиационных материалов, Москва, Россия*
domonov@chemy.kolasc.net.ru

Механизм термического разложения двойных комплексных соединений (ДКС), содержащих $[Fe(CN)_6]^{3(9)-}$-ионы, представляют интерес в связи с получением биметаллических порошков путем их термолиза. Литературные данные о термическом разложении этих ДКС противоречивы, особенно для инертной атмосферы. Настоящая работа посвящена исследования термолиза $K_3[Fe(CN)_6]$ (**1**) и производных от нее соединений $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ (**2**), $[Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 13H_2O$ (**3**), $Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ (**4**), $[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2$ (**5**) в атмосфере Ar. Получены кривые термического анализа, выполнены эксперименты в течение 1 ч. при отдельных температурах. Твердые продукты термолиза анализировали на содержание металлов и С и идентифицировали РФА, газообразные подвергали химическому и ИКС-анализу.

1 устойчив до ~ 350°С, при этом выделяется $(CN)_2$. Дальнейшая потеря массы начинается с 550°С и достигает 47% при 900°С. Во всем интервале температур выделяются N и С в соотношении ~ 1:1. По данным ИКС, продолжается выделение $(CN)_2$. Твердыми продуктами при 400-500°С являются $K_4[Fe(CN)_6]$ и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, при 700-800°С – KCN, Fe и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, при 800-900°С – KCN, Fe и Fe_3C. Материальный баланс показывает, что при 700-900°С в твердом остатке остается 1-2 г-а С/моль исходного комплекса. Кроме $(CN)_2$ выделяется N_2, а при 800 и 900°С улетучивается 1 из 3 и 1,5 из 3 атомов К, соответственно.

ДКС **2** при 300°С образует остаток брутто-состава $CoFe(CN)_5 \cdot 2{,}5NH_3$, при повышении температуры происходит понижение соотношения N : C. Конечным продуктом термолиза **2** при 1000°С является интерметаллид CoFe с примесью остаточного С (25% от исходного) и N (10% от исходного). В виде HCN выделяется ~ 2 группы CN/моль ДКС, а также N_2. Для **3** наблюдается в целом аналогичная картина, конечный продукт при 1000°С – $Co_4Fe_3C_9O_2$, состоящий из Fe, интерметаллида CoFe и Co_3O_4. Появление оксида связано с присутствием кристаллизационной воды в исходном ДКС. При термолизе **4** промежуточными продуктами являются $Ni_2Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. В остатках от прокаливания при >500°С РФА обнаруживает Fe_3N, Ni_3C, NiC и интерметаллиды NiFe и Ni_3Fe. В виде HCN выделяется также ~ 2 CN/моль исходного ДКС. 1/3 С и 1/6 N остаются в остатке от прокаливания, ½ N удаляется как N_2, и 1/3 С, возможно, удаляется в виде CO или CO_2. Термическое разложение **5** продолжается от 25 до 1000°С и даже при этом, по-видимому, не заканчивается. Выделяются NH_3, HCN и N_2, дициан не зарегистрирован. В области 400-1000°С твердый остаток теряет главным образом N, а содержание С изменяется очень мало. Этот комплекс при термолизе в инертной атмосфере дает наибольшее содержание С в остатке от прокаливания (58% от исходного).

Таким образом, мы впервые показали, что в инертной атмосфере при термолизе $K_3[Fe(CN)_6]$ в интервале температур 700-1000°С образуется KCN и зафиксировали частичное испарение К. Мы установили, что при термолизе ДКС, содержащих водород в составе NH_3 или H_2O, цианогруппы выделяются только в виде HCN, а $(CN)_2$ только тогда, когда водород отсутствует. В виде HCN выделяется не более 1/3 всех CN, остальные разлагаются на С, который остается в твердом остатке, и N_2.

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НАНО- И БИО-СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ

Каманина Н.В.[1,2]
[1] *ОАО «ГОИ им.С.И.Вавилова», Кадетская линия В.О., д.5., корп.2, Санкт-Петербург, 199053, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург*
e-mail: nvkamanina@mail.ru

С учётом ранее проведённых исследований [1-3] и анализа новых данных, изучены фоторефрактивные свойства ряда органических материалов с изначально существующим донорно-акцепторным взаимодействием. В качестве органических матриц выбраны полиимиды, пиридины и нематические жидкие кристаллы; в качестве эффективных нано- и био-сенсибилизаторов, существенно изменяющих спектральные, структурные и фоторефрактивные параметры, применены фуллерены C_{60} и C_{70}, квантовые точки, нанотрубки и ДНК.

Для изучения фоторефрактивных свойств материалов использована вторая гармоника импульсного неодимового лазера, 532 нм с длительностью импульса 10-30 нс и варьируемой плотностью энергии записи: 0.03×10^{-3}–0.6 Дж×см$^{-2}$. Измерения дифракционной эффективности η проводились в условиях дифракции Рамана-Ната, на пространственных частотах $\Lambda^{-1}\geq d$, где Λ - пространственная частота, d - толщина тонкоплёночной среды. Лазерно-индуцированное изменение показателя преломления рассчитывалось из условия:

$$\eta = \frac{I_1}{I_0} = \left(\frac{\pi \Delta n_i \mathrm{d}}{2\lambda} \right)^2,$$

где Δn_i – наведённое значение показателя преломления, I_1 – плотность энергии в первом порядке дифракции, I_0 – падающая плотность энергии, λ - длина волны излучения.

Найдено, что изменения показателя преломления находятся в диапазоне значений: $(1.2\text{-}6.89)\times10^{-3}$, что позволяет оценить нелинейную рефракцию n_2 и кубичную нелинейность $\chi^{(3)}$ на уровне: 10^{-9}-10^{-10} см^2×Вт$^{-1}$ и см^3×эрг$^{-1}$, соответственно. Показана перспективность применения биочастиц на основе ДНК в качестве сенсибилизирующих добавок, которые, являясь возобновляемыми компонентами, способны заменить наночастицы на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Проведённые исследования могут быть полезны для целей оптоэлектроники, систем поглощения газов и примесей, оптических ограничителей лазерного излучения, систем записи оптической информации с повышенной ёмкостью, а также в биомедицине.

Работа выполнена в отделе «Фотофизика сред с нанообъектами» при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ No.13-03-00044-а (2013-2015) и программы FP7, Marie Curie International researchers exchange proposal “BIOMOLEC” (2011-2014).

1. Н.В. Каманина, *УФН*, 2005**, 175** (4), 445-454**.**
2. N.V. Kamanina, A.Emandi, F.Kajzar, A.-J. Attias, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., 2008, **486**, 1–11.
3. N.V. Kamanina, S.V. Serov, N.A. Shurpo, S.V. Likhomanova, D.N. Timonin, P.V. Kuzhakov, N.N. Rozhkova, I.V. Kityk, K.J. Plucinski, D.P. Uskokovic, *J Mater Sci: Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-012-0625-9, published on-line 26 January **2012**.

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ЗАМЕЩЕННЫМ *О*-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОМ

Малеев А.А., Пушкарев А.П., Трофимова О.Ю., Пискунов А.В., Бочкарев М.Н.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
maleev@iomc.ras.ru

Использование солнечного света как альтернативного источника энергии стимулирует исследователей в поиске новых материалов, обладающих повышенной эффективностью преобразования фотон-электрон для создания солнечных батарей нового поколения. Благодаря легкости, гибкости и относительной дешевизне, органические фотовольтаические ячейки (OPVC) являются одной из самых развивающихся технологий и называются солнечными батареями третьего поколения [1]. Поскольку рабочие параметры OPVC зависят от природы фотоактивного слоя, необходимо, чтобы используемый материал был стабилен и максимально поглощал солнечный спектр в широком диапазоне. С этой целью в настоящей работе были исследованы полидентатные лиганды на основе *о*-иминохинона, способные образовывать молекулярные комплексы с переносом заряда, интенсивно поглощающие излучение ультрафиолетового (УФ), видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов спектра, что является основой для фотовольтаических изделий с высокими электрофизическими и оптическими характеристиками. Исследование фотовольтаических свойств полученных комплексов цинка, алюминия, лантана, самария и иттербия с 3,5-ди-трет-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)имином проводилось на однослойных [ITO/complex/Al(Yb)] (ITO – индий-олово оксид) и многослойных [ITO/complex/C_{60}/Yb], [ITO/complex/C_{60}/Alq_3/Al(Yb)] ячейках при освещении лампой LS-1-Cal мощностью 33 мВт/см^2 или ксеноновой лампой мощностью 17 мВт/см^2. Лучшие характеристики (V_{OC} 1.0 В при I_{SC} 0.52 мкА/см^2) получены на однослойной ячейке, содержащей в качестве активного слоя иминохиноновый комплекс цинка ITO/$Zn(ONO)_2$ (120 нм)/Al (рис.1).

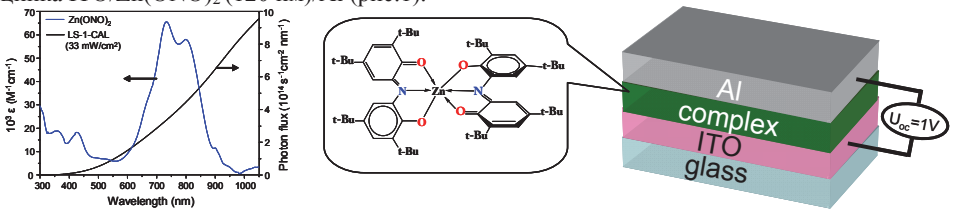


Рис.1. Спектр поглощения $Zn(ONO)_2$, фотонный поток лампы LS-1-Cal и схема модельной однослойной фотовольтаической ячейки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-31030-mol_a)

1. M. Hösel, D. Angmo and F.C. Krebs. Organic solar cells (OSCs). *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. (Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)electronic Devices. Edited by O. Ostroverkhova),* 2013, **39**, 473–507.

MOLECULAR DESIGN AND CONTROL OF PHOTOSTIMULATED AND SENSORIC PROCESSES IN THE LANTHANIDES AND P- ELEMENTS COMPLEXES AND POLYFUNCTIONAL MATERIALS ON THEIR BASE

Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Kalinovskaya I.V., Zhikhareva P.A., Petrochenkova N.V., Sedakova T.V., Shishov A.S., Tretyakova G.O., Emelina T.B.
Institute of Chemistry Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia
e-mail:mirochnik@ich.dvo..ru

The report presents the data on interrelationship between geometrical and electron structure of the lanthanides and p- element complexes and their luminescent, triboluminescent, thermochromic, optic chemosensoric and photochemical properties. The basic goals are synthesis and investigation of a series of new luminescent, triboluminescent, thermochromic, optic chemosensoric of complexes of lanthanides and p - element (boron, Sb(III), Te(IV)) which can induce thermal, mechanical and photochemical processes and structural changes. It will be possible to control effectively properties of the complexes and polyfunctional polymeric materials on their base. A special attention given to the synthesis and study of new lanthanides triboluminophors and “switching-on” luminescent chemosensors based on boron, europium and terbium compounds inducing their own luminescence under mechanical impact (triboluminophors) or by binding of substrate (analyte) due to intra- and intermolecular processes of charge transfer (optical chemosensors). High-sensitivity lanthanides triboluminescent sensors are promising for the monitoring value and location of microckracks in critical objects (airplanes, cars, bridges etc.). Our optical chemosensor compositions based on lanthanide and boron complex compounds are perspective for environmental monitoring and medicine. The Sb(III) and Te(IV) complex compounds with effective luminescence and thermochromic properties are promising for the temperature sensor.

The results were obtained by the luminescent, time-resolved spectroscopy, fluorescent electronic microscopy, diffuse reflection spectroscopy and low-temperature X-ray analysis. The performed studies results can be used in purposeful search and development of light-transforming materials of high luminescence intensity and photostability.

The examples of nano- and microstructured functional optical materials on the basis of complex compounds of lanthanides, boron, tellurium(IV), and antimony(III) were demonstrated. The obtained data can be used in development of sensor materials for detecting vapors of chemical compounds, in particular, those of polar solvents and monocyclic aromatic hydrocarbons [1,2]. The examples of optical materials prospective for development of the devices to be used in transformation and processing of optical signals were also demonstrated [3].

1. Н.В. Петроченкова, А.Г.Мирочник, А.С. Шишов, А.А.Сергеев, С.С.Вознесенский. . *Ж. физ. химии*, 2014, **88**, 115-119.
2. E.V.Fedorenko, A.G.Mirochnik, L.V.Lvov, V.I.Vovna. *Spectrochimica Acta Part A,* 2014, **120**, 119-125
3. Yu. Zhizhchenko, O.B.Vitrik, Yu.N.Kulchin, A.G.Mirochnik et al. *Optics Communications*, 2013, **311**, 364-367.

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ОЛОВА И СУРЬМЫ – ПРЕКУРСОРЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Приходченко П.В.[1], Медведев А.Г.[1], Михайлов А.А.[1], Трипольская Т.А.[1], Новоторцев В.М.[1], Сладкевич С.[2], Гун Е.[2], Лев О.[2]

[1]*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Еврейский университет в Иерусалиме, Иерусалим, Израиль*

prikhman@gmail.com

Нами разработан новый метод получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы, который основан на использовании водно-пероксидных растворов пероксостаннатов и пероксоантимонатов в качестве прекурсоров и позволяет получать наноразмерные покрытия соответствующих оксидов или сульфидов на подложках различного состава и морфологии [1].

С применением в качестве прекурсоров пероксокомплексов олова и сурьмы получены наноматериалы на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы и восстановленного оксида графена, которые являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [2-6]. Практически все полученные нами материалы показывают более высокие значения удельной электрохимической емкости и эффективности цикла и обладают улучшенными скоростными характеристиками по сравнению с отдельными компонентами композиционного материала [3-6]. При этом хорошие показатели для анодных материалов на основе восстановленного оксида графена и сульфидов олова(IV) или сурьмы(III) получены не только в составе литий-ионных, но и натрий-ионных аккумуляторов [5, 6]. Исследование изменения анодной (обратимой) емкости анода на основе полученного материала «восстановленный оксида графена-сульфид сурьмы» в ходе циклирования в натрий-ионном аккумуляторе показало, что данный материал обладает высокой удельной емкостью (до 730 мАч/г при токе разряда 50 мА/г) и хорошей стабильностью при циклировании (коэффициент обратимости емкости более 95% после первых 50 циклов). Скоростные характеристики материала являются лучшими среди всех известных в настоящее время показателей для анодов в натрий-ионных аккумуляторах: при увеличении тока разряда в 60 раз (3000 мА/г) значение разрядной емкости материала составляет более 70% доступной при низких скоростях разряда (50 мА/г) [5].

1. S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *Inorg. Chem.*, 2010, **49** (20), 9110–9112.

2. S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prikhodchenko, V. Gutkin, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *Carbon*, 2012, **50**, 5463-5471.

3. S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prikhodchenko, V. Gutkin, A.A. Mikhaylov, V.M. Novotortsev, J.X. Zhu, D. Yang, Q.Y. Yan, H.H. Hng, Y.Y Tay., Z. Tsakadze, O. Lev. *Nanotechnol.,* 2012, 23, 485601 (9pp).

4. P.V. Prikhodchenko, J. Gun, S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, O. Lev, Y.Y. Tay, S.K. Batabyal, D.Y.W Yu. *Chem. Mater.,* 2012, **24**, (24), 4750–4757.

5. D.Y.W. Yu, P.V. Prikhodchenko, C.W. Mason, S.K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich, A.G. Medvedev, O. Lev. *Nature Commun.*, (2013), **4**, 2922.

6. P.V. Prikhodchenko, D.Y.W. Yu, S.K. Batabyal, V. Uvarov, J. Gun, S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, O. Lev. *J. Mater. Chem. A,* 2014, **2**, 8431-8437.

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ СИСТЕМАХ С БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б., Тиллаев Х.Р.,
Ортикова Н.Ч., Эргашева Н.Н.
Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
hhturaev@rambler.ru

Проведен анализ закономерностей распределения хлоро-комплексных кислот платины и палладия в системах бинарными экстрагентами (солями органических кислот с органическими основаниями) на основе кислородсодержащих (алкилфенолы, каприловая, диалкилфосфорная, диалкилдитиофосфиновая, алкилсульфокислоты) кислот , а также вторичных (R_2 NH_2 А), третичных (R_3NHA) аминов , диаминов и четвертичных аммониевых оснований (R_4NA). Показано, что состав экстрагируемых соединений платиновых металлов зависит от природы бинарного экстрагента, главным образом природы органической кислоты в его составе, кислотности водной фазы, соотношения концентраций металла и бинарного экстрагента в органической фазе и других факторов.

При экстракции H_2PdCl_4 бинарными экстрагентами на основе кислородсодержащих органических кислот в органической фазе образуются комплексы следующих составов: $(R_4N)_2$ $PdCl_4$, $(R_4N)_2PdCl_6$ (в условиях высокой концетрации $C_{Pd(0)}$), ($R_3NH)_2PdCl_4$, ($R_3NH)_2Pd_2Cl_6$ (в условиях высокой концетрации $C_{Pd(0)}$), $(R_2NH_2)_2PdCl_4$ (1-3 М HCl). Экстракция гексахлороплатиновой кислоты алкилфенолятами, каприлатами, диалкилфосфатами, диалкилфосфинатами алкиламмония протекает с извлечением в органическую фазу комплексных соединений следующего состава: $(R_4N)_2$ $PtCl_6$, $(R_3N(CH_2)_2$ $NR_3)PtCl_6$, $(R_3NH)_2PtCl_6$, $(R_2NH_2)_2PtCl_6$.

При экстракции H_2PdCl_4 бинарными экстрагентами на основе серосодержащих кислот (диалкилдитиофосфорной, диалкилди-тиофосфиновой) помимо комплексов ранее известного состава образуются экстрагируемые соединения со смешанными лигандами, которые ранее не были получены при экстракции исходными ионообменными экстрагентами . При этом в экстракционной системе наблюдаются синергетические эффекты. В условиях насыщения органической фазы экстрагируются комплексы, в состав которых входят как катионы алкиламмония, так и диалкилдитиофлсфат-анион: $(R_4N)[PdCl_2A]$,$(R_3NH)[PdCl_2A]$, $(R_3NH_2)[PdCl_2A]$. В системах с диалкилдитио-фосфатами бис -ЧАО и диаминов образуются комплексы со анионами.

При экстракции H_2PdCl_4 диалкилдитиофосфинатом ЧАО в органическую фазу в условиях насыщения распределяются димерные комплексы палладия состава $(R_4N)[Pd_2Cl_4A]$.

При избытке экстрагентов во всех изученных экстракционных системах в органической фазе преобладает комплекс PdA_2. Особенностью данных систем является высокая термодинамическая устойчивость экстрагируемых соединений палладия, в которых диалкилдитиофосфат или диалкилдитиофосфинат-ионы координируются к атому металла.

КАРБОКСИЛАТЫ ГАФНИЯ – ПРЕКУРСОРЫ ТОНКИХ ОСКИДНЫХ ПЛЕНОК

Харченко А.В., Куимов А.Н., Григорьев А.Н., Кауль А.Р.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
Kharchenko.andrey@gmail.com

Оксидные тонкопленочные покрытия HfO_2 и $La_2Hf_2O_7$ представляют собой перспективные материалы для применения в электрических, оптических и каталитических приложениях. Одним из многообещающих методов их получения является химическое нанесение из растворов прекурсоров. Последние должны соответствовать ряду требований и могут содержать, помимо металла, удаляемые в результате отжига элементы (C, H, N, O). Карбоксилаты гафния удовлетворяют этим требованиям, кроме того, их растворы в карбоновых кислотах стабильны при высоких концентрациях и обладают способностью к хорошему смачиванию как оксидных, так и металлических поверхностей. В литературе описаны карбоксилаты похожего на гафний циркония, а также получение из них тонких пленок ZrO_2 и $La_2Zr_2O_7$ [1]. Состав прекурсоров может варьироваться даже в пределах одной карбоновой кислоты (при этом возможно образование полиоксометаллатных комплексов [2]). На примере циркония показано: образование оксидной фазы протекает при сравнительно низкой температуре, что делает такие соединения перспективными для получения оксидных пленок. Учитывая это, изучение карбоксилатов гафния – актуальная прикладная и фундаментальная задача.

Целью данной работы было получение тонких оксидных пленок из растворов карбоксилатов гафния. Перед нами стояли следующие задачи: поиск и синтез прекурсоров для получения карбоксилатов; синтез карбоксилатов различными методами и исследование их состава, химических свойств, термической устойчивости; осаждение пленок карбоксилатов на металлическую подложку и исследование образования при их отжиге оксидов гафния.

В работе выбраны два подхода к синтезу карбоксилатов. Первый заключался во взаимодействии с карбоновыми кислотами ацетилацетоната, второй – оксохлорида гафния. Во всех случаях получены комплексы с общей формулой $HfO_x(OH)_y(RCOO)_z \cdot nH_2O$, где *x, y, z, n* зависят от условий синтеза: соотношения реагентов, pH раствора, природы растворителя. Синтезированные соединения исследованы методами элементного, термического анализа и ИК-спектроскопии.

В качестве наиболее подходящего прекурсора оксидных пленок выбран раствор пропионатного комплекса гафния в пропионовой кислоте. Методом РФА подтверждено образование фаз HfO_2 и $La_2Hf_2O_7$. Показано, что пленки $La_2Hf_2O_7$ на текстурированной металлической подложке из сплава Ni–W приобретают ее текстуру, которую затем способны транслировать к слою $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Данный подход был опробован в технологии высокотемпературных сверхпроводящих лент второго поколения.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-03-00754а, 14-03-32063.

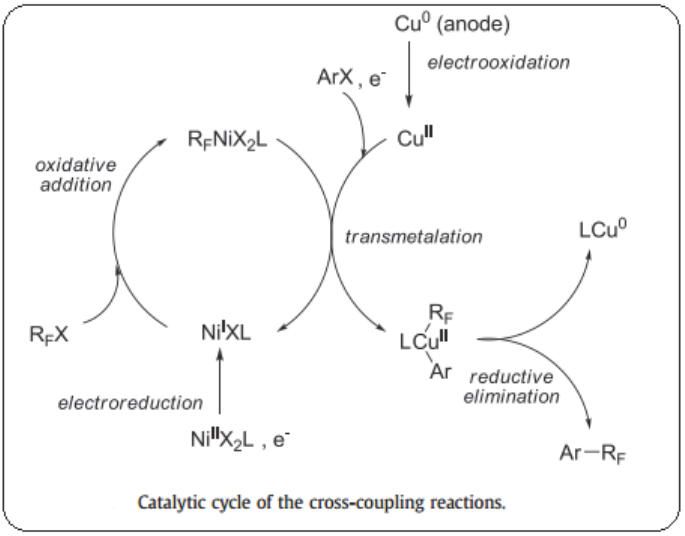
1. Харченко А.В., Григорьев А.Н., Самойленков С.В., Кауль А.Р. *Докл. РАН*, 2013, **452**, 396-400.
2. Petit S., Morlens S., Yu Z., Luneau D., Pilet G., Soubeyroux J.-L., Odier P. *Solid State Sciences*, 2011, **13**, 665-670.

NEW VERTICES OF ELECTROCHEMISTRY APPLICATIONS. CATALYSIS AND NOT ONLY

Khrizanforov M.N.[1], Khrizanforova V.V.[1], Budnikova Yu.H.[1]
[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*
khrizanforov@gmail.com

General achievements in the development of new methods of electrocatalytic fluoroalkylation, electrochemical synthesis of sigma-complexes and new approach to study the electrochemical properties of the insoluble compounds are analyzed. Possibilities and advantages of the electrochemical preparation of fluoroalkyl compounds are demonstrated.

The attention in the catalysis problems is focused on fluoroalkylation of olefins, σ-fluororganometal complexes reactivity, aromatic perfluoroalkylation. Electrochemical approaches have opened up new opportunities, such as mild conditions, high rates, selectivity and convenient operation control by these parameters as current density and potential. Thus, the use of transition metal electrocatalysis to obtain perfluoroorganic derivatives from olefinic, aromatic substrates in cross-coupling and C-Hal activation reactions has shown to be a high potential and powerful method. For the first time a convenient one-step preparative versatile method for electrocatalytic fluoroalkylation by cross-coupling of aromatic halides and perfluoroderivatives (I, Br, Cl) involving complexes of nickel and cobalt in a low oxidation of metal α-diimine (0.01%) was developed. It was found that a copper anode favors for selective formation of the cross-coupling product, which confirms the important transmetalation step role in the catalytic cycle.



Catalytic cycle of the cross-coupling reactions.

To study the electrochemical properties of insoluble compounds a new method was developed. The specially modified electrode based on carbon particles mixed with ionic liquids and an analyte in a special proportion was manufactured to study the redox properties of higher value compounds. The method allows us to study the electrochemical properties with large electrochemical window to 5,6 V.

This work was supported by the RFBR grants 13-03-97025, 13-03-00139-a, 14-03-31423-mol_a.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТРИС-β-ДИКЕТОНАТОВ EU(III), LU(III) И ИХ АДДУКТОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДАМИ РФЭС, УФЭС И ТФП

Шурыгин А.В., Короченцев В.В., Михайленко Е.В., Вовна В.И.
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
solid.valid@gmail.com

К комплексным соединениям лантанидов, представляющих интерес для синтеза люминесцирующих материалов, относится обширный класс трис-β-дикетонатов и их аддуктов с непредельными лигандами. Результаты исследований влияния замещения металлов и лигандов, установление орбитальной природы химических связей, позволяют планировать синтез новых соединений с необходимыми оптическими свойствами. В докладе представлены результаты исследования электронной структуры трис-β-дикетонатов: $Ln(\beta)_3$ (Ln = Eu, Lu; β = Acac, Dpm, Hfac); аддуктов $Ln(Acac)_3$ L (Ln = Eu, Lu; L = Phen, $O=PPh_3$, $O=P(NMe_2)_3$) методами УФЭС паров и квантово-химического моделирования методом ТФП. Методами РФЭС в конденсированной фазе и ТФП исследована электронная структура $Ln(Dbm)_3$ (Ln = La, Eu, Lu) и перечисленных выше аддуктов.

Рентгеноэлектронные спектры были получены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с источником излучения MgKα 1253,6 эВ. УФЭС спектры получены на газофазном спектрометре ЭС 3201 с источником HeI [1]. Квантово-химические расчеты выполнены методом теории функционала плотности с использованием расчетного программного пакета Firefly 8.0.0 [2]. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP5, для Eu и Lu использовался базис SBKJC с добавлением эффективного остовного потенциала (ECP), для атомов H, C, N и O использовался базис SVP (поляризационный валентно-расщепленный) без ECP.

В результате были получены данные о геометрическом строение комплексов и электронной структуре. Замещение La на Eu и Lu уменьшает длину связи лантаноид-кислород (Ln-O) в соответствии с лантаноидным сжатием, происходит возрастание a–e расщепления. В $Lu(Dbm)_3$ появляется угол между плоскостью хелата и фенильной группой равный 12°. Замена метильной группы в Acac на трет-бутильную дестабилизирует верхние молекулярные орбитали, при фторировании наблюдается уменьшение ионной составляющей связи. При переходе от La к Eu и Lu в $Ln(Dpm)_3$ наблюдается изменение в смешивании верхних МО. По РФЭ спектрам $Ln(Dbm)_3$ (Ln = La, Eu, Lu) и $Lu(Acac)_3Phen$ установлены относительные концентрации, положение максимумов основных спектральных линий. На основании теоретических данных было проведено отнесение полос УФЭ и РФЭ спектров. В аддукте $Lu(Acac)_3Phen$ определена ионная связь трис-хелата и фенантролина, Lu отдает отрицательный заряд кислородам хелата, что вызывает сильную поляризацию, поднимая хелатные орбитали вверх.

1. А.И. Чередниченко, В.И. Вовна, Л.И. Мартыненко. *β-Дикетонаты металлов*, 1990, **1**, 143-156.
2. А.А. Грановский. *Firefly version 8.0.0*, http://classic.chem.msu.su/gran/fire

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ И РУТЕНИЯ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ТЕРПИРИДИНАМИ

Белоглазкина Е.К.[1,2], Манжелий Е.А.[1], Мажуга А.Г.[1,2], Моисеева А.А.[1], Зык Н.В[1]
[1] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
[2] *НИТУ "МИСИС", Москва, Россия*
bel@org.chem.msu.ru

Разработаны методы синтеза новых бифункциональных органических лигандов производных 4'-фенилен-2,2':6',2"–терпиридина, имеющих в составе тиольные, сульфидные, дисульфидные и тиоацетатные фрагменты; исследованы реакции комплексообразования полученных лигандов с солями рутения и родия. Разработаны методы получения новых симметричных бис-терпиридиновых и несимметричных терпиридин-фенантролиновых комплексов Ru(II) и Rh(III).Синтезировано несколько серий моно- и бис-терпиридиновых координационных соединений Ru(II) с Rh(III) состава $[Ru(tpy)_2](PF_6)_2$, $[Rh(tpy)_2](PF_6)_3$, $[Ru(phen)(tpy)Cl](PF_6)$, $[Rh(phen)(tpy)Cl](PF_6)_2$ (phen = фенантролин; tpy = серосодержащий терпиридин). Изучены физико-химические свойства и биологическая активность полученных комплексов.

Проведено электрохимическое исследование полученных координационных соединений. Показана возможность образования металлокомплексных поверхностей $[Ru(tpy)_2](PF_6)_2$, $[Rh(tpy)_2](PF_6)_3$, $[Ru(phen)(tpy)Cl](PF_6)$, $[Rh(phen)(tpy)Cl](PF_6)_2$ (tpy = серосодержащий терпиридин) на поверхности золотых электродов. Установлен характер агрегации золотых наночастиц под действием растворов комплексных соединений аурофильных терпиридинов с Ru(II) и Rh(III).

Изучена каталитическая активность наногибридных материалов на основе наночастиц золота (15 нм и 25 нм) и 1,4-бис(терпиридин-4'-ил)бензола в реакции восстановления 4-нитрофенола действием $NaBH_4$. Установлены кинетические закономерности протекающей реакции.

Исследована антибактериальная активность полученных комплексных соединений; для одного из синтезированных бис-терпиридиновых комплексов Ru(II) обнаружена высокая активность по отношению к *M. Luteus*. Впервые исследована цитотоксичность синтезированных координационных соединений родия и рутения различных структурных классов по отношению к клеточным линиям рака шейки матки (SiHa), рака молочной железы (MCF-7) и человеческим эмбриональным клеткам почек (HEK293). По данным первоначального скрининга, смешаннолигандные координационные соединения обладают большей цитотоксичностью по сравнению с симметричными бис-терпиридиновыми комплексами.

1. Р.Б. Ромашкина, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Д.А. Пичугина, М.С. Аскерка, А.А. Моисеева, Р.Д. Рахимов, Н.В. Зык. *Изв. АН, Сер. Хим.*, 2012, 2244-2260.
2. А.Г. Мажуга, Н.В. Волкова, Е.А. Манжелий, Е.К. Белоглазкина, Н.В.Зык, Н.С. Зефиров. *Российские нанотехнологии*, 2012, 36-37.

ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

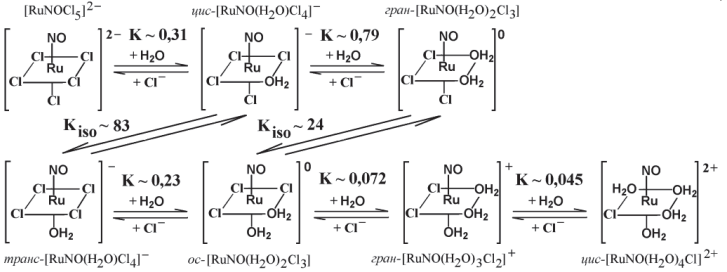
Емельянов В.А.[1,2]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
eva@niic.nsc.ru

Одной из наиболее ярких особенностей химии рутения, с давних пор привлекающей внимание исследователей, является его уникальная способность к образованию чрезвычайно устойчивых нитрозокомплексов. Два фундаментальных открытия, датированных окончанием XX века, обеспечили новую волну интереса к этим комплексам. Первое – это участие свободной и координированной частицы NO во многих физиологических процессах. Второе – открытие способности нитрозокомплексов к обратимому фотоиндуцированному переходу в долгоживущее метастабильное состояние. Это открытие предоставляет новые возможности для синтеза гибридных материалов, сочетающих фотоактивность с другими свойствами, такими как проводимость, магнетизм, особые оптические свойства и т.д.

Одними из наиболее удобных стартовых объектов для получения самых разнообразных нитрозосоединений рутения являются нитрозохлоридные комплексы. Помимо этого, нитрозохлориды продолжают играть одну из главных ролей в нитритной технологии извлечения и аффинажа рутения. Ключевой комплексной солью в процессах его тонкой очистки является нитрозопентахлororутенат аммония. Оптимизация условий образования анионов $[RuNOCl_5]^{2-}$ при заданных параметрах макросостава, контроль за превращениями и полнотой выделения в твердую фазу – задачи, успешное решение которых определяет эффективность производственного цикла.

Целью настоящей работы являлось исследование поведения нитрозохлорокомплексов рутения в водных растворах методом ЯМР разных ядер, позволяющим следить за образованием и разрушением комплексов *in situ*, без их выделения в твердую фазу.

Установлено, что первым продуктом акватации $[RuNOCl_5]^{2-}$ является комплекс *цис*-$[RuNOCl_4(H_2O)]^{-}$, затем изомеризующийся в *транс*-форму (на схеме приведены оценочные значения констант равновесия при комнатной температуре):



Этот факт не согласуется с общепринятой гипотезой о сильном *транс*-влиянии NO-группы в комплексах рутения, но убедительно объясняет относительно невысокую скорость превращения формы $[RuNOCl_5]^{2-}$ в *транс*-$[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$ (по сравнению с последующим актом акватации), зависимость этой скорости от *pH* и наличие длительного индукционного периода в этом процессе.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 14-03-31314 мол_а.

NOVEL RUTHENIUM SULFIDE CLUSTERS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND COORDINATION WITH POLYOXOTUNGSTATE POLYANION

Korenev V.S.[1,2]
[1]*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia.*
[2]*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia.*
wkorenev@niic.nsc.ru

Chalcogenide clusters constitute a vast and multifaceted family of coordination compounds [1]. Sulfide bridges in such compounds are excellent ligands to support the formation of metallocluster cages of various nuclearity and occur far and wide: they are found in the "very inorganic" superconducting Chevrel phases based on octahedral Mo_6S_8 clusters [2], and in the Fe_4S_4 clusters ubiquitous in biology [3]. Sulfide cluster complexes are also well studied for metals 5, 7, 11 and 12 groups [4-6]. First U/S clusters were reported recently [7]. Works on groups 8-10 noble metal clusters was summarized in the review published in 2000 [8].

Noteworthy that non-carbonyl sulfide cluster complexes of Ru are not numerous and this chemistry is virtually restricted to S-bridged {CpRu}, {AreneRu} and {PPh_3Ru} moieties. The oxidation state of Ru is II or III. One of such «*arene*» compounds – triangular dicationic cluster, $[(\eta^6\text{-cymene})_3Ru_3(\mu_3\text{-}S)_2]^{2+}$, can be modified by the exchange of one cymene ligand by three molecules of acetonitrile under photolysis [9]. Our idea was to use the same method for preparation and modification of triangular cluster with more labile benzene ligands and to coordinate it with polyoxometalate moieties.

Herein we report the synthesis and characterization of 4 novel ruthenium sulfide clusters: triangular $[(C_6H_6)_3Ru^{II}{}_3(\mu_3\text{-}S)_2](PF_6)_2$, tetranuclear complexes – cuboidal $[(C_6H_6)Ru^{II}(\mu_3\text{-}S)]_4$ and open $[\{(C_6H_6)_2Ru^{III}{}_2(\mu_2\text{-}S)_2\}_2(\mu_4\text{-}S)](PF_6)_2$, constructed from two dimers, and pentanucler $[(C_6H_6)_4Ru^{II}{}_5(\mu_3\text{-}S)_4](PF_6)_2$, in which two ruthenium triangles are connected together through the shared vertex. New compounds characterized by ^{1}H NMR spectroscopy, electrospray ionization mass spectrometry and X-ray diffraction analysis.

Photolysis of $[(C_6H_6)_3Ru_3(\mu_3\text{-}S)_2](PF_6)_2$ with lacunary polyoxometalate, $Li_5K_{28}[H_7P_8W_{48}O_{184}]\cdot 92H_2O$, results in 1:1 complex $[\{P_8W_{48}O_{184}\}\{(C_6H_6)_2Ru_3(\mu_3\text{-}S)_2\}]^{38-}$ characterised by ^{31}P NMR and ESI mass spectrometry.

1. M.N. Sokolov, V.P. Fedin, A.G. Sykes, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 2003, **4**, 761-823.
2. M.N. Sokolov, *Handbook of Chalcogen Chemistry RSC Publishing, Cambridge, UK,* 2007, 511-542.
3. R.H. Holm, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 2004, **8**, 61-90.
4. M.N. Sokolov, V.P. Fedin, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 925-944.
5. V.E. Fedorov, Y.V. Mironov, N.G. Naumov, et al., *Russ. Chem. Rev.*, 2007, **76**, 529-552.
6. W.W. Degroot, J.F. Corrigan, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 2004, **7**, 57-123.
7. T. Arliguie, P. Thuéry, P. Le Floch, et el., *Polyhedron*, 2009, **28**, 1578-1582.
8. M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 46-52.
9. J.R. Lockemeyer, T.B. Rauchfuss, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5733-5738.

МНОГООБРАЗИЕ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ РУТЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ОЛЕФИНОВ С $Ru_3(CO)_{12}$

Осинцева С.В., Штельцер Н.А., Крейндлин А.З., Устынюк Н.А., Долгушин Ф.М.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской Академии Наук, Москва, Россия,
CBETA@ineos.ac.ru

Для изучения влияния функциональных групп на координационные свойства оксадиеновой системы был исследован ряд термических реакций $Ru_3(CO)_{12}$ с функционально замещенными олефинами. Продукты превращений и ход реакции сравнивали с исследованными ранее реакциями с оксадиенами.

Жесткие условия проведения реакций приводят к распаду кластера $Ru_3(CO)_{12}$ и образованию моно и биядерных комплексов, как основных продуктов. Они содержат пятичленные оксарутенациклы и дигидропирановые циклы, образованные из двух молекул исходного оксадиена. Поведение органического лиганда при этом подчиняется закономерностям: выступая в роли лиганда, оксарутенациклы и дигидропирановые циклы способны образовывать η^3-комплексы за счет связи C=C и атома Ru, координироваться с другими атомами Ru по неподеленным электронным парам атома O. В минорных количествах получаются конденсированные из распавшихся частиц полиядерные кластеры.

Добавление новых центров координации к оксадиеновой системе (дибензилиденацетон, дибензоилэтилен, β-аминовинилкетоны, амиды) приводит к еще большему разнообразию комплексов в условиях термических реакций с $Ru_3(CO)_{12}$. Все продукты реакций охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА. Описаны возможные пути их образования и взаимопревращения, конкурентность функциональных групп.

В продуктах реакций наблюдаются разнообразные превращения лигандов, включающие восстановление, дегидрирование, димеризацию, изомеризацию и многие другие процессы. Органический лиганд в комплексах реализует различные координационные модели, образуя пятичленные и шестичленные хелатные рутенациклы, η^3-дигидропирановые циклы, η^4-диеновую и η^4-оксадиеновую систему. Не меньшее разнообразие наблюдается в изменении металлоостова.

Проводится сравнение с результатами аналогичных реакций в фотохимических условиях, а также сравнивается поведение карбонилов рутения с карбонилами других металлов VIII группы (железо и осмий).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-01176).

ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ ДЛЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ГЕКСА-АЗО-ТРИФЕНИЛЕНОМ (HAT) В ВОДЕ И ДИХЛОРМЕТАНЕ

Поздняков И.П.[1], Саломатова В.А.[1], Ткаченко Н.[2], Вард М.[3], Плюснин В.Ф.[1]
[1]*ИХКГ СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Технологический университет г. Тампере, Финляндия*
[3]*Университет г. Шеффилд, Англия*
pozdnyak@kinetics.nsc.ru

Полиядерные комплексы рутения и супрамолекулярные комплексы на их основе перспективны для использования в задачах молекулярной электроники и обладают интересными сольватохромными и люминесцентными свойствами [1].

В данной работе методами фемтосекундной оптической спектроскопии ($\lambda_{возб}$ = 410 нм, 100 фс) и времякоррелированного счета фотонов ($\lambda_{возб}$ = 480 нм, 300 пс) были изучены первичные фотопроцессы для би- ($Na_4[Ru_2HAT(CN)_8]$, $(PPN)_4[Ru_2HAT(CN)_8]$) и трехядерных ($Na_6[Ru_3HAT(CN)_{12}]$, $(PPN)_6[Ru_3HAT(CN)_{12}]$) комплексных соединений двухвалентного рутения с полидентантным органическим лигандом (HAT - гекса-аза-трифенилен, PPN - $Ph_3P{=}N{=}PPh_3^+$) в водной фазе и дихлорметане.

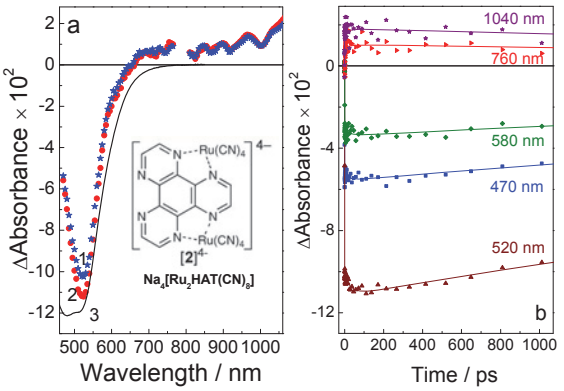


Рис. 1. Фемтосекундный фотолиз комплекса $(Na)_4Ru_2[HAT(CN)_8]$ в воде. (a) – спектры промежуточного поглощения в нулевой момент времени (1) и после гибели первой компоненты со временем жизни 36 пс (2). (3) – инвертированный спектр поглощения комплекса $(Na)_4Ru_2HAT$. (b) – кинетические кривые на характерных длинах волн (точки) с наилучшей обработкой по биэкспоненциальной формуле со сверткой с инструментальной функцией (гладкие кривые)

Для всех комплексов было показано, что возбуждение в полосу переноса заряда металл-лиганд приводит к появлению промежуточного поглощения, исчезающего с двумя характерными временами: 4-40 пикосекунд и несколько наносекунд (Рис. 1). Время жизни долгоживущей компоненты хорошо соответствует данным по флуоресценции этих комплексов, полученным методом времякоррелированного счета фотонов. Эти факты позволили отнести быструю компоненту к процессам колебательной релаксации ^{3}MLCT состояния комплексов, а вторую компоненту – к времени жизни термализованного возбужденного состояния этих соединений.

Полученная информация будет использована в дальнейшем при изучении процессов внутримолекулярного фотоиндуцированного переноса энергии и электрона в диадных, триадных и дендримерных системах, содержащих в качестве одного из компонентов супрамолекулярной системы изученные би- и триядерные комплексы рутения.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (11-03-92605-КО, 12-03-00482).

1. M.D. Ward. *Dalt. Trans.*, 2010, **39**, 8851

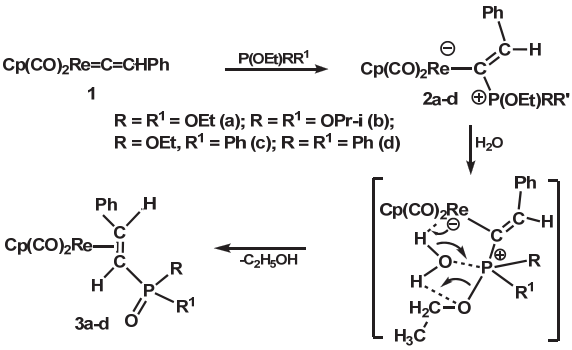
РЕАКЦИИ ВИНИЛИДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА РЕНИЯ $Cp(CO)_2Re{=}C{=}C(H)Ph$ С P-OR НУКЛЕОФИЛАМИ (ФОСФИТЫ, ФОСФОНИТЫ И ФОСФИНИТЫ)

Чудин О.С.[1], Кривых В.В.[2], Семейкин О.В.[2], Антонова А.Б.[1]
[1]*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*
oschudin@mail.ru

Винилиденовые комплексы переходных металлов [M]=C=CRR' привлекают большое внимание исследователей как ключевые интермедиаты в каталитических реакциях функционализации терминальных алкинов.

Ранее было показано [1, 2], что реакции винилиденового комплекса марганца $Cp(CO)_2Mn{=}C{=}CHPh$ с фосфитами и фосфонитом $PhP(OEt)_2$ приводят к η^2-алкеновым комплексам $Cp(CO)_2Mn[\eta^2\text{-}PhCH{=}C(H)P(O)R^1R^2]$. Предполагалось, что на первой стадии реакции образуются аддукты $[Mn]^{-}{-}C[^{+}P(OR)R^1R^2]{=}CHPh$, которые затем быстро превращаются в соотвествующие η^2-алкеновые комплексы за счет активации связей C-H в алкокси-группах OR и элиминирования олефинов R_{-H} [1]. Промежуточное образование аддукта было зафиксировано с помощью ИК-спектра только в случае R^1 = Ph, R^2 = OEt [2].

В данной работе изучены реакции винилиденового комплекса рения $Cp(CO)_2Re{=}C_\alpha{=}C_\beta HPh$ (**1**) с P-OR нуклеофилами, (фосфиты, фосфониты и фосфиниты),



Первая стадия реакций протекает как присоединение нуклеофила к атому C_α в гексане при комнатной температуре и приводит к цвиттер-ионным квази-фосфониостирильным аддуктам **2a-d** с высокими выходами (85-90%). При длительном выдерживании реакционной смеси аддукты **2a-d** постепенно превращаются под действием следов воды в стирилфосфонатные комплексы $Cp(CO)_2Re[\eta^2\text{-}PhC_\beta H{=}C_\alpha HP(O)RR']$ (**3a-d** R = R' = OEt (**a**); R = R' = O^{i}Pr (**b**); R = Ph, R' = OEt (**c**); R = R' = Ph (**d**). Как было нами показано с помощью ИК-, ^{1}H ЯМР и масс-спектров продуктов **3a**,**d**, в реакциях **2a**,**d** с D_2O и $H_2{}^{18}O$ происходит разрыв связей P-O, а не C-O, как предполагалось ранее [1] Новые комплексы **2a-d** и **3a-d** охарактеризованы методами ИК и ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P спектроскопии. Молекулярные геометрии **2a** и **3a** определены методом РСА.

1. A.B. Antonova, S.V. Kovalenko, E.D. Korniyets, A.A. Johansson. *J. Organomet. Chem*, 1983, **244**, 35–45.
2. А.Б. Антонова, С.В. Коваленко, Р.А Черкасов, В.В. Овчинников, А.А. Иогансон, Е.Д. Корниец, Н.А. Дейхина. *Журн. общей химии*, 1987. **57**, 1030-1042.

ORAL REPORTS

of the VII International Symposium
"Design and Synthesis of Supramolecular Architectures"

MOLECULAR ASSEMBLIES MEDIATED BY ELECTROMAGNETIC FIELDS IN DILUTE SOLUTIONS: ACCORDANCE OF EXPERIMENTAL AND PREDICTED BY ELECTRO-DYNAMIC THEORIES DATA

Konovalov A.I.[1], Ryzhkina I.S.[1], Yinnon T.A.[2]

[1]*A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation,<konovalov334@mail.ru>*
[2]*K. Kalia*, 90666, *Israel, <lwcdscr@kalia.org.il>*

We show in this work that experimental data on dilute water solutions confirm classical and quantum electric-dynamic (ED) theories' predictions.

It was established experimentally with numerous techniques (dynamic light scattering, nanoparticle tracking analysis, atomic force microscopy, electrophoresis, dielcometric titrations, others): (i) 10^{-7}-10^{-4}m sized molecular assemblies are formedinsolution of polar liquids (e.g. water) withconcentration (C) in the range of ~1M to ~10^{-20}M, at ambient conditions.(ii) Serial decimal dilutions of a stock solution with polar solvents (e.g., water) and vigorous shaking after each dilution step may trigger association of molecules when C is reduced below a solute dependent critical C (C_{crit}).(iii) For ~75 percent of the solutes investigated, their serially diluted vigorously shaken solutions (SDVSS) contain molecular associates. (iv) Different associate types form in particular C ranges.(v) Formation of the assemblies is mediated by electromagnetic fields (EMF).Placing samples in Permalloy containers screening ambient EMF affects the associates and for C below a threshold C (C_{thr}) destroys all associates;typically ~10^{-10}M<C_{thr}<~10^{-6}M. The screening evidences that ambient EMF mediate the associates' formation.

Explaining our data, as particularly indicated by findings (i) and (vi), requires a model explicitly describing interactions between molecules and EMF, i.e., the long (10^{-7}-10^{-4}m) spanED interactions capable of inducing large-scale (10^{-7}-10^{-4}m) molecular association.The customary liquid models assume: only short (nm) range electro-static (ES) interactions (resulting from Coulomb forces among molecules) significantly affect liquid structure;and EDinteractions can be treated perturbatively or ignored. These ES modelscan only account for formation of nm sized supramolecular architectures.

Classical and quantum ED theories indicate that perturbations (e.g., shaking) may trigger phase transitions in polar liquids,resulting in domains formation.Within these domains, the photons mediating the ED interactions among the molecules are trapped (condensed). These condensed photons cause solvent or solute molecules composing the domain to oscillate coherently, e.g., the molecules' rotational-, electronic- or plasma-oscillations are coherent. Since the coherence gets destroyed for C above a solute dependent C_{crit}, each domain type only forms in a specific C range. ED theory predicts the following domains are present in SDVSS: (a) 10^{-5}-10^{-4}m domains mainly composed of ferroelectric (FE) ordered solvent molecules, present for C below a C_{crit} (i.e., C_{crit}^{FE}), typically C_{crit}^{FE}<~10^{-6}M. (b) 10^{-6}-10^{-5}m domains composed of solvated solutes and numerous solvent molecules present for C below aC_{crit} (i.e., C_{crit}^{plasma}), typically ~10^{-5}M<C_{crit}^{plasma}<~1M. (c) ~10^{-7}m domains composed of electronically excited water molecules, stabilized by under (a) and (b) mentioned domains.The ED theories'predictions pertaining to the characteristics (e.g. size, electrokineticpotential, macroscopic stabilization times)of these domains corresponds to those of the molecular assemblies in SDVSS. Also the predicted impact of the domains on the liquid's physicochemical properties (e.g., dielectric permittivity, surface potential,C_{crit}, electric conductivity)correspond to thoseobserved by us forSDVSS.

TOWARD AN EXPERT SYSTEM FOR OPTIMIZATION OF CHEMICAL REACTIONS

Varnek A.[1], Marcou G.[1], Horvath D.[1], Klimchuk O.[1], Baskin I.[2], Madzhidov T.[3], Antipin I.[3]

[1] *Laboratoire de Chémoinformatique, UMR 7140 CNRS, Université de Strasbourg, France*
[2] *Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Russia*
[3] *Laboratory of Chemoinformatics, Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Russia*
varnek@unistra.fr

Synthetic organic chemistry is essentially an empirical science. Although chemists often use quantum mechanics concepts to interpret results of their studies, conducting real chemical experiments is guided only by human experience acquired by trial and errors method. We believe that application of modern informational technologies may significantly reduce human and material costs by guiding chemists to select optimal reaction conditions, the most suitable reactants as well as to predict the parameters of reactions to be performed. In this presentation, we discuss some chemoinformatics methods which may help a chemist to answer his/her everyday questions: *Which catalyst, solvent, additive should I use to run a given reaction selectively? Can I estimate theoretically a rate (yield) for a given reaction? What is the major product of a given reaction if particular conditions are used?*

Particular attention will be paid to predictive models for: (*i*) optimal reaction conditions of selective hydrogenation and Michael reactions, (*ii*) constant rate of SN_2 and E2 reactions, (*iii*) equilibrium constants of tautomeric transformations. Some of these models are available on-line for the end users at our Virtual Screening Web Server (*http://infochim.u-strasbg.fr/webserv/VSEngine.html*). Finally, the perspectives of development of computer-driven organic synthesis will be discussed.

ELECTROCHEMICAL BIOSENSORS BASED ON FUNCTIONALIZED THIACALX[4]ARENES

Evtugyn G.A.[1], Stoikov I.I.[2]

[1]*Analytical chemistry department of Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation*
[2]*Organic chemistry department of Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation*
Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

There is an urgent need in the development of biosensors demanded for the detection of toxic species, biomarkers of pathogenic microorganisms and diseases, food additives, pesticides and other biologically active compounds. Although the analytical performance of such biosensors is mainly dependent on the origin of biomarker applied in their assembly, the detection of biochemical signal remains of crucial importance for sensitivity and selectivity of analyte determination.

Macrocyclic receptors on thiacalix[4]arene platform offer unique opportunities for the design of specific receptor structures compatible with biomolecules. Simple functionalization of the substituents, variety of spatial distribution of potential binding sites and pre-organization of the macrocyclic moiety make it possible to significantly improve the biosensor performance and the potential areas of their application.

In this report, the results on the development of electrochemical biosensors including enzymes and DNA aptamers together with thiacalix[4]arene derivatives applied for both immobilization and signal transduction are summarized and discussed in order to establish most important requirements, advantages and weak points of such hybrid materials.

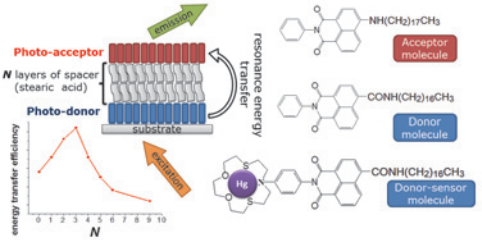
For the biosensor development, various thiacalix[4]arene derivatives with the substituents at the lower rim bearing amino and carboxylic groups have been synthesized and then modified with redox active phenazine molecules as redox centers. The assembly of such macrocyclic mediators as well as their implementation in the biosensor structure were recognized and controlled by quartz crystal microbalance (QCM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry. As was shown, modified macrocyclic structures remain accessible for carbodiimide binding of enzymes (acetylcholinesterase) and native DNA and appropriate aptamers against thrombin and some mycotoxins. The biosensors showed high permeability of the surface layer towards low molecular charge carriers and enzyme substrate/inhibitors and fast intermolecular electron exchange of phenazine groups in the macrocycle structure. Biomolecular interactions with specific targets (anticholinesterase pesticides, DNA damaging factors, thrombin, ochratoxin A and aflatoxin B1) were recorded by specific changes in the layer permeability followed by decrease in the rate of electron exchange (voltammetry) and charge transfer resistance (EIS measurements). In comparison with conventional biosensors based on the same phenazine mediators implemented in polymeric matrix or electropolymerized, the biosensors based on thiacalix[4]arene derivatives exerted higher selectivity and sensitivity of the response and detection of sub-nanomolar concentrations of biologically important species. The biosensors developed were tested with real samples like fruit juice (anticholinesterase pesticides), peanuts, wine and soya sauce (mycotoxins) and blood plasma (thrombin detection). The factors affecting the biosensor performance and requirements to the thiacalixarene structure required for the biosensor development are discussed.

Financial support of RFBR (grant 14-03-00409) and of Russian Government Program of Competitive Growth of Kazan Federal University is gratefully acknowledged.

STRUCTURE-CONTROLLED EXITATION ENERGY CONVERSION AND FERSTER RESONANCE ENERGY TRANSFER IN ULTRATHIN FILMS OF CONJUGATED ORGANIC COMPOUNDS

Selektor S.L.[1], Shcherbina M.A.[2], Bakirov A.V.[2], Grigoryan S.[3], Chvalun S.N.[2,4], Shokurov A.V.[1], Fedorova O.A.[5], Arslanov V.V.[1]
[1]*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow. Russia*
[2]*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS. Moscow. Russia*
[3]*Institute of Physics, University of Siegen. Siegen, Germany*
[4]*Kurchatov Institute, Moscow. Russia*
[5]*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia*
sofs@list.ru

The control of structure and structure-dependent photophisycal properties of ultrathin films is largely demanded for the implementing of the advantages of planar supramolecular systems as basic elements of nanoscale information devices. This study is devoted to the revelation of new possibilities to tune photophysical characteristics of Langmuir-Blodgett films based on amphiphilic π-conjugated organic chromo- and fluorophores. It is shown, that alteration in subphase cationic composition can directly affect the type and the degree of molecular aggregation in crown-substituted hemicyanine monolayers. The phenomenon of reversible lateral pressure induced excimer formation in such monolayers formed on cation-containing subphases upon the monolayer cyclic compression-expansion is found out. According to UV-Vis spectroscopy and X-Ray reflectivity data, on pure water, two dye molecules arrange themselves in comparatively stable pairs with head-to-tail orientation due to the electrostatic interactions. Such a structure causes rather uniform electron density distribution with long monotonously falling tail. Instead, the presence of barium ions in the subphase leads to the organization of neighboring molecules in head-to-head manner due to the formation of crown-barium-crown sandwich structures at the initial state of monolayer spreading. The structure of the layer manifests itself in a clear electron density distribution with two maxima of crown-ether groups and ClO_4^- counterions. Such a structure is responsible for the excimer formation.



Possibility to manage the donor-acceptor excitation energy transfer in mixed monolayers of two naphthalimide type fluorophores is discussed in terms of Förster theory. The extreme character of the dependence of irradiative energy transfer efficiency on the distance between donor and acceptor monolayers is revealed (figure). It is found experimentally, that the optimal efficiency can be achieved when these monolayers are spaced by an inert layer thickness of around 7 nm (3 monolayers of stearic acid).

Acknowledgments. *This work was supported by the RFBR (project № 13-03-12473-ofi-m2), Program P8(5) of Presidium of RAS, grant MK-2766.2014.3*

SUPRAMOLECULAR ENGENEERING OF HYBRID NANOSTRUCTURES: TOWARDS THE FABRICATION OF PLANAR PREA ELEMENTS

A.I. Zhamoytina[1], I.N. Meshkov[1], A.A. Ezhov[2], Y.G. Gorbunova[1], A.Y. Tsivadze[1], V.V. Arslanov[1], M.A. Kalinina[1*]

[1]*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*
[2]*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University*
* - *kalinina@phyche.ac.ru*

Herein, we report on the plasmon-resonance-enhanced-absorption (PREA) in a hybrid planar system based on double-decker cerium crown-phthalocyaninate ($CePc_2$) and surface-immobilized gold nanoparticles (AuNPs). The well-ordered template arrays (~0.8 nm thick) of face-on orientated $CePc_2$ were formed through substrate-mediated self-assembly of Langmuir monolayers of metal complexes onto alkali-pretreated solid support. We combined such organic assemblies with citrate-stabilized AuNPs (20 nm) to create hybrid structures, in which the optical properties of the $CePc_2$ film are coupled with SP absorbance of nanoparticles. The AuNPs were immobilized onto a surface of LB films of $CePc_2$ either from colloidal solution or as colloidal 2D gels. Such gels are formed via spontaneous condensation of the mixed catanionic monolayers followed by a formation of colloidal 2D networks on a surface of hydrosol. This method allows the formation of stable plasmon nanoparticle networks with desirable optical patterns to control further resonant coupling between organic and inorganic phases in hybrid arrays.

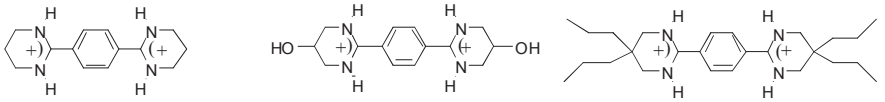
For hybrid assemblies of $CePc_2$/AuNPs, we found for the first time the non-additive spectral response from such hybrid system. We observed a distinct and remarkable enhancement of the absorbance of organic matrix at 650 nm, which increased by more than an order of magnitude when compared to that of the monolayer of $CePc_2$ alone. To the best of our knowledge, such pronounced effect has not been yet reported for solid-immobilized ultra-thin nanostructures. We believe that the effect originates from the resonance coupling of absorbance of $CePc_2$ and that of collective surface plasmons of AuNPs in hot-spots forming in the colloidal networks.

PROPERTIES OF HYDROGEN BONDED NETWORKS

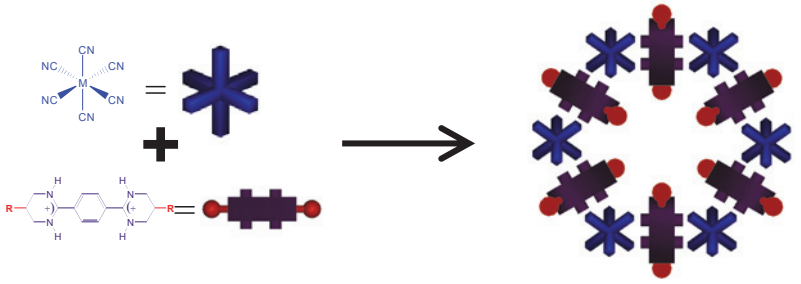
Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W.

Laboratoire de Tectonique Moléculaire, UMR 7140, Université de Strasbourg, France
bulach@unistra.fr

The bisamidinium dications (**1**, **2**, or **3**, see scheme) are molecular building blocks particularly suited to build molecular networks by self-assembly with hexacyanometallates type anion $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) or $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$ (M = Fe ou Ru) or other hydrogen bonds acceptors metallic anions. The strength and the adaptability of the formed networks arises from the involved charge assisted hydrogen bonds.[1]



1 **2** **3**



Scheme: *Formation of hydrogen bonded molecualr networks* $(\mathbf{X}\text{-}2H^+)_3[M^{III}(CN)_6]^{3-}{}_2$ *(**X**=1, 2 or 3, and M = Cr, Fe or Co) or* $Y(\mathbf{3}\text{-}2H^+)_3[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}{}_2$ *(Y=Na, K, Rb, Cs)*

Mono or two-dimensional molecular networks may be obtained in the crystalline state.[2] These networks may be porous, presenting optical properties like luminescence[3] or liquid crystals.[4] A particular material processing, "crystal of crystal" may also be presented.[5]

[1] S. Ferlay, and M. W. Hosseini "*Functional Supramolecular architectures for organic electronics and nanotechnology*" Ed. Wiley-VCH. **2011**.

[2] a) S. Ferlay, O. Félix, M.W.Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.* , **2002**, 702; b) S. Ferlay, V. Bulach, O. Félix, M. W. Hosseini, J-M. Planeix, N. Kyritsakas, *CrystEngComm,* **2002**, 447; c) P. Dechambenoit, S. Ferlay, M.W.Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New J. Chem.,* **2006**, *30,* 1303; d) P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17106 ; e) P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas *Chem. Comm.*, **2009**, 1559.

[3] a) C. Paraschiv, S. Ferlay, M. W. Hosseini, V. Bulach, J-M. Planeix *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **2004**, 2270–2271; b) P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas *CrystEngComm,* **2011**, *13,* 1922-1930.

[4] P. Dechambenoit, S. Ferlay, B. Donnio, D. Guillon, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2010**, *47*, 734-736.

SMART SUPRAMOLECULAR HOSTS

Gorbatchuk V.V., Ziganshin M.A., Luchaj K.V., Galjaldtvinov Sh.F., Gatiatulin A.K.

Kazan Federal University, Kazan, Russia
Valery.Gorbatchuk@kpfu.ru

A number of supramolecular hosts were studied, which have unusually high selectivity and clathrate stability caused by cooperativity of clathrate formation and decomposition. Absolute selectivity of host response to guest inclusion and release was observed, which goes far beyond capability of ordinary key-to-lock mechanism. While current concept of molecular recognition is based on the preferential binding of complementary species, the present work uses specific cooperative properties of host crystals including their memory of previously bound guest, pseudopolymorphism of host-guest clathrates with more than one step of guest inclusion, favorable hydration effect on binding of hydrophobic guests, and effect of clathrate preparation history on guest inclusion capacity and clathrate stability. Thus, small guest molecules having no more than one functional group capable of H-bonding or donor-acceptor interactions can be discriminated even from their close homologues.

A true recognition was found in a two-step formation of benzene clathrate with tert-butylthiacalix[4]arene derivative both on vapor sorption isotherm and in kinetic response of mass-sensitive sensor [1]. This experiment is extremely selective being capable to detect benzene qualitatively and quantitatively in mixtures with any other compounds.

An observed ability of several calixarenes to remember evolved guests [2, 3] does not have any precedents by selectivity. This memory can be read in simultaneous TG/DSC experiment as an exothermic effect of host collapse from loose to dense phase without mass change. The memory parameters (enthalpy and temperature of polymorphic transition) strongly depend on the guest structure. A loose metastable polymorphic phase of studied calixarene with imprinted guest image may have rather large free volume up to 6 vol.%. In some cases, such memory effect can be found only after solid-phase guest exchange in calixarene clathrates [3].

The procedure of clathrate preparation by guest exchange is rather selective itself and gives boost to guest inclusion capacity and clathrate stability both for calixarenes [3, 4] and beta-cyclodextrin [5]. This may produce clathrates that cannot be formed by direct host-guest interaction. Additional surge in clathrate stability was found for calixarene capable of special anti-sieve effect, so that larger guests can be bound, while smaller ones are excluded [4].

The work was supported by RFBR (grant no. 14-03-01007-a).

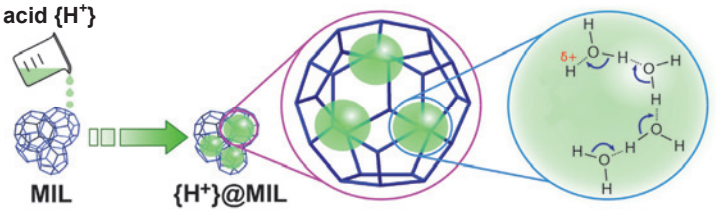
1. G.D.Safina, L.R.Validova, M.A.Ziganshin, I.I.Stoikov, I.S.Antipin, V.V.Gorbatchuk, *Sensors and Actuators B*. 2010, **148**, 264–268.
2. G.D.Safina, M.A.Ziganshin, A.T.Gubaidullin, V.V.Gorbatchuk, *Org. Biomol. Chem.* 2013, **11**, 1318-1325.
3. S.F.Galyaltdinov, M.A.Ziganshin, A.B.Drapailo, V.V.Gorbatchuk, *J. Phys. Chem. B* 2012, **116**, 11379−11385.
4. S.F.Galyaltdinov, M.A.Ziganshin, A.T.Gubaidullin, S.G.Vyshnevsky, O.I.Kalchenko, V.V.Gorbatchuk, *CrystEngComm*, 2014, , 3781-3787.
5. V.V.Gorbatchuk, A.K.Gatiatulin, M.A.Ziganshin, A.T.Gubaidullin, L.S.Yakimova, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 14544–14556.

SYNTHESIS OF EFFECTIVE PROTON ELECTROLYTES BY DOPING OF COORDINATION POLYMERS

Dybtsev D.N.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, RUSSIA
dan@niic.nsc.ru

Fuel cells are the most effective devices for the conversion of chemical energy into the electricity, due to bypassing poorly effective combustion processes. One of the greatest obstacles for the broad implementation of fuel cell technology is a low conductivity of the proton conducting membranes. Recently Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, together with Institute of Solid state Chemistry SB RAS, proposed a new method of synthesis of solid electrolytes with high proton-conducting properties. This approach evolved from an earlier fruitful idea of supramolecular doping of porous coordination polymers. The impregnation of nanocages of hydrolytically stable mesoporous chromium(III) carboxylates (MIL-101, MIL-53, MIL-100) by aqueous solutions of strong acids (H_2SO_4, H_3PO_4, CF_3SO_3H, *etc*.) leads to the formation of powder samples with high proton conductivity at low-/mid-temperature ranges and low humidity (0.08 S/cm at 60°C and 0.01 S/cm at 150°C) [1,2]. Different analytical methods support both the chemical stability and structural integrity of the materials after the multiple conductivity measurements.



Various spectroscopic (FT-IR, NMR) and X-ray diffraction methods as well as impedance spectroscopy data allow us to propose a reasonable model of the proton-conducting phase structure and a proton transfer mechanism in the nanopores of MIL-101 coordination polymer. According to the model, the MIL-101-encapsulated aqueous acidic solution is composed of large droplets, which have some preorganized structure, facilitated by the regular MIL-101 framework. In the fast snapshot time scale, the droplets are composed of dozens of water molecules with extensive hydrogen-bonding interactions between the guest species and facile relay proton transfer. In the slow time scale, these droplets undergo extensive reorganization, thus assuring the continuous translation diffusion of protons in the materials.

This work is supported by the Grant of the Government of the Russian Federation (GN 14.Z50.31.0006, leading scientist M. Schröder)

1 D. N. Dybtsev, V. G. Ponomareva, S. B. Aliev, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 5161–5167.
2 V. G. Ponomareva, K. A. Kovalenko, A. P. Chupakhin, *et al. J. Am. Chem. Soc*., 2012, **134**, 15640−15643.

FACILE SYNTHETIC ROUTE TO OBTAIN HYDROPHILIC LUMINESCENT NANOPARTICLES ON THE BASIS OF LANTHANIDE COMPLEXES

Zairov R.R.[1], Zhilkin M.E.[2], Shamsutdinova N.A.[1], Mustafina A.R.[1]

[1]*A.E. Arbuzov IOPC KSC RAS Kazan, 420088, Russia.*
[2]*Kazan Federal University, Kazan, 420008, Russia.*
rustem@iopc.ru

The application of luminescent lanthanide complexes (especially *1,3*-diketonates) in sensing and bioimaging is restricted to a larger extent by their poor solubility in aqueous solutions. The doping of water insoluble lanthanide complexes into nanoparticles with their further hydrophilic coating is a promising alternative to a covalent modification of ligands with ionic groups as a route to improve water solubility for the prospective sensoric purposes. Moreover, the core-shell morphology of nanoparticles leads to a route to gain biocompatibility by encapsulation of hazardous luminophores into a biocompatible polymeric matrix, which affords a biomedical application of the nanoparticles.

Our approach[1] enables to dope Eu(III) or Tb(III) complexes into the core of nanoparticles through the reprecipitation from organic to aqueous solutions with further colloid stabilization by means of polyelectrolyte layer-by-layer deposition. These colloids are stable for at least a week, without any detectable degradation of their luminescence in the common buffer solutions, which in turn can be considered as the prerequisite of their applicability for sensing and marking. It is worth noting that the presented synthetic route can be considered as universal tool for converting water insoluble complexes into the nanoparticles by means of their core formation with simultaneous coating by hydrophilic and biocompatible shell.

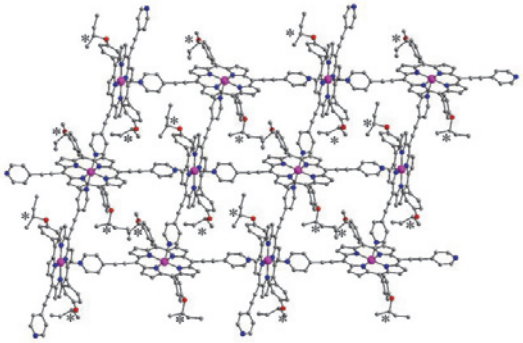
1. A. Mustafina, R. Zairov, M. Gruner, A. Ibragimova, D. Tatarinov, I. Nizameyev, N. Nastapova, V. Yanilkin, M. Kadirov, V. Mironov, A. Konovalov, *Coll. Surf. B*, 2011, **88**, 490.

MOLECULAR TECTONICS BASED ON PORPHYRIN DERIVATIVES: CHIRALITY AND DIRECTIONALITY

Bulach V. , Marets N., Vulpe E., Hosseini M.W.

Laboratoire de Tectonique Moléculaire, UMR 7140, Université de Strasbourg, France
bulach@unistra.fr

Pursuing our approach in molecular tectonics based on porphyrin derivatives[1-5] we have explored the possibility of designing enantiomerically pure solid state materials based on the porphyrin backbone. This type of solid state materials could be of interest for enantiomeric or distereoisomeric catalysis or for chiral separation. The preparation and structural characterization in the crystalline phase, by single-crystal X-ray diffraction, of chiral infinite Metal-Organic frameworks (MOFs) based on chiral porphyrins will be presented in the first part of the talk.



A portion of a 2D chiral coordination network obtained from a chiral Zn-porphyrin

The second part of the talk will be devoted to the formation of directional networks, obtained either in the crystalline phase or by physisorption on graphite surface. These assemblies result from the interaction of acentric porphyrins bearing two different coordination sites with a suitable transition metal ion

1. N. Marets, V. Bulach, M.W. Hosseini *New J. Chem.*, 2013, **37**, 3549-3558.
2. F. Sguerra, V. Bulach, M.W. Hosseini Dalton Trans., 2012, 41, 14683-14698.
3. V. Bulach, M.W. Hosseini "Porphyrin-based tectons in molecular tectonics", In "*Handbook of Porphyrin Science*", Eds. K. Kadish, K. Smith and R. Guilard, World Scientific, 2011, **13**, 299 - 391.
4. E. Kühn, V. Bulach, M.W. Hosseini *Chem. Commun.*, **2008** , 5104-5106.
5. E. Deiters, V. Bulach, M.W. Hosseini *Chem. Commun.* **2005** , 3906-3908.

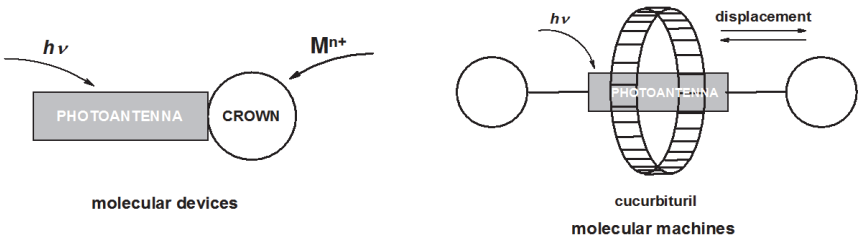
PHOTOACTIVE MOLECULAR DEVICES AND MACHINES BASED ON UNSATURATED AND MACROCYCLIC COMPOUNDS

Gromov S.P.[1], Vedernikov A.I.[1], Ushakov E.N.[2], Kuzmina L.G.[3], Alfimov M.V.[1]

[1]*Photochemistry Center of the RAS, Moscow, RF*
[2]*Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS, Chernogolovka, RF*
[3]*N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, RF*
spgromov@mail.ru

Currently a new trend is formed in nanotechnology "bottom-up": molecular engineering of molecular devices and machines for various purposes. We propose a new unique class of polyfunctional light-sensitive compounds: unsaturated dyes functioning as photochromes, fluorophores and ionophores. A large body of research has been performed for their synthesis, determination of their spatial structures, study of self-assembly features to give nanosized systems, and also study of fluorescent, photochemical and complexing properties [1-3].

Resulting from the research, we elaborated for the first time universal molecular meccano, allowing one to accomplish building-up, with using a limited number of complementary compounds, light-sensitive and light-emissive nanosized systems of varied architecture with adjusted properties. Within the same class of compounds one can construct in solution, solid and at the air-water interface new types of photoswitchable molecular devices, photocontrolled molecular machines, photosensitive monolayers and monocrystals susceptible to all of the key photoprocesses [4].



The high practical value of these studies deserves attention. They provide a new strategy for the design of materials for nanophotonics, which was demonstrated, first of all, by the creation of practically important sensor and photochromic materials.

This work was supported by the Russian Science Foundation, the RAS, the RFBR, the Ministry of Science and Education, the Moscow Government, the INTAS, the CRDF, the DFG, the Royal Society, and the ISF.

1. S.P. Gromov, M.V. Alfimov. *Russ. Chem. Bull*., 1997, **46**, 611-636.
2. E.N. Ushakov, M.V. Alfimov, S.P. Gromov. *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77**, 39-58.
3. S.P. Gromov. *Rev. J. Chem.*, 2011, **1**, 1-26.
4. S.P. Gromov. *Russ. Chem. Bull.*, 2008, **57**, 1325-1350.

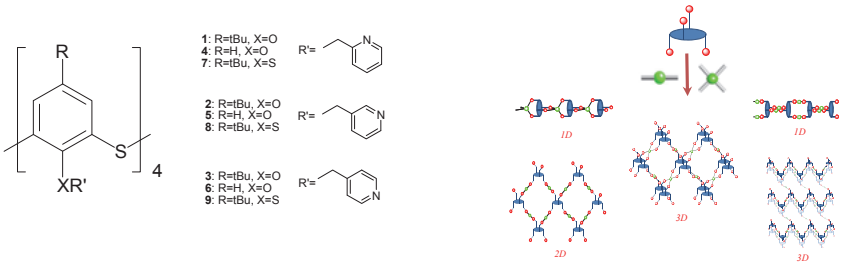
COORDINATION POLYMERS BASED ON THE PYRIDYL DERIVATIVES OF THIACALIX[4]ARENE

Ovsyannikov A.S.,[1]Chernova E.F.,[2]Ferlay S.,[3]Kyritsakas N.,[3]Hosseini M.W.,[3] Solovieva S.E.,[1]Antipin I.S.,[1-2]Konovalov A.I.[1-2]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Russian Academy of Science, Arbuzov st.8, 420088, Kazan, Russian Federation*
[2]*Kazan Federal University, Kremlyovskaya st. 18,420008, Kazan, Russian Federation*
[3]*Université de Strasbourg, Laboratoire de TectoniqueMoléculaire du Solide, UMR-CNRS 7140, Institut Le Bel, 4 rueBlaise Pascal, 67070 Strasbourg, France*
E-mail: osaalex2007@rambler.ru

During the last two decades, the synthesis of coordination polymers, extended periodic architectures generatedby mutual bridging between organic tectons and metal centres, has been intensively studied [1]. The interest of this class of solid state molecular materials is obviously the attractive physical and chemical properties that they can exhibit, such as catalysis, separation, storage, optic, magnetism, conduction etc.

Thiacalix[4]arene derivatives, (Fig. 1a) adopting a*1,3-alternate* conformation and bearing terminal binding sites, display a pre-organized molecular building block for the formationof different molecular networksthrough coordination or hydrogen bondingwhen combined with various molecular species of inorganic ororganic nature [2].Here we report on the synthesis of coordination polymers based on interaction between pyridyl derivatives of thiacalix[4]arene and tetramercaptothiacalix[4]arene (Fig.1a, X=S) with soft metal cations behaving as linear or square planar connectors. Some factors influencing the dimensionality of the obtained metal-organic structures will also be discussed.



a b

Figure 1.

Acknowledgements: The work was supported by RFBR grant no. 12-03-91061.

References:

1. (a) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, **37**, 1460. (b) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, c) Hosseini, M.W. *CrystEngComm* 2004, **6**, 318.
2. (a) H. Akdas, E. Graf, M.W. Hosseini, A. De Cian, J. Mc. B. Harrowfield, *Chem. Commun.*, 2000, 2219–2220; (b) H. Akdas, (a) E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, A. Bilyk, B. W. Skelton, G. A.Koutsantonis, I. Murray, J. M. Harrowfield, A.H. White, *Chem. Commun.* , 2002, 1042–1043; (c) M. N. Kozlova, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, 2007, 5126–5131; (d) M. N. Kozlova, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, *Chem. Commun.*, 2009, 2514–2516; (e) Y. Li, W. Yang, Y. Chen and S. Gong, *CrystEngComm,* 2011, **13**, 259-268

«SELF-ASSEMBLY» AND QUANTUM-CHEMICAL DESIGN OF MACROTRICYCLIC AND MACROTETRACYCLIC 3*d*-ELEMENT METALCHELATES FORMED IN GELATIN-IMMOBILIZED MATRIX

Mikhailov O.V.[1], Kazymova M.A.[2], Chachkov D.V.[3]

[1]*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
[2]*Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[3]*Joint Supercomputer Center of RAS, Kazan Branch, Kazan, Russia*
ovm@kstu.ru, *olegmkhlv@gmail.com*

According to [1-7], biopolymer-immobilized matrix systems, for example thin-layer gelatin-immobilized matrices (**GIM**), are suitable medium for realization of a series of such metalcomplexes synthesis processes which quite often we are unable to carry in traditional conditions of realization of chemical reactions, namely in isobaric processes in solution or solid phase. The formation of such complexes is one of basic directions of vigorously developing now molecular *nano*technology conceptual idea of which is chemical process with creation of special-purpose object on principle "upwards" from *nano*-sized blocs of from separate molecules. In this connection, it occurs interesting and important to introduce "*nano*-component" not only in such a process but in that *medium* in which this process proceeds. **GIM** is known to have intermolecular cells which are peculiar «molecular *nano*-reactors»; at proceeding of chemical reactions in such specific conditions, preliminary decrease of entropy of reactionary system and, as a result, essential widening of those temperature ranges in which these reactions are thermodynamically allowed. On the other hand, at the same conditions, a sort of "self-assembly" of chemical compounds arising in **GIM**, when special-purposed objects "are assembled" from relatively simple organic compounds (what is known as ligand synthones or, more simply, ligsones); besides, metal ions direct this "self-assembly" to corresponding "course".

In the given summarizing lecture, physico-chemical aspects of formation of *nano*-particles of macrotricyclic and macrotetracyclic metalchelates in the "self-assembly" processes proceeding at a contact of metalcomplex **GIM** with water-alkaline solutions containing ambidentate ligsons **I** with three or more number of donor atoms and carbonyl-containing ligsons **II** providing «crosslinking» metalchelate cycles formed by ligsons **I** in united closed contour, have been discussed. As ligsons **I** were used various (N,S)- and (N,O,S)-donor organic compounds capable to be coordinated to metal ion through N, O and S atoms, for example hydrazinomethanethioamide $H_2N–NH–C(S)–NH_2$, hydrazinomethanethiohydrazide $H_2N–NH–C(S)–NH–NH_2$, ethanedithioamide $H_2N–C(S)–C(S)–NH_2$, 2-amino-2-thiomethaneamide $H_2N–C(O)–C(S)–NH_2$; as ligsons **II**, organic compounds with one or two C=O группами, among their number, methanal CH_2O, propanone $H_3C–C(O)–CH_3$, buthanedione-2,3 $H_3C–C(O)–C(O)–CH_3$, penthanedione-2,4 $H_3C–C(O)–CH_2–C(O)–CH_3$. Also, the peculiarities of molecular structures of metalchelates formed in these **GIM** as a result of such a "self-assembly" and obtained by means of quantum-chemical calculations with using DFT OPBE/TZVP method, have been characterized.

1. O.B. Михайлов. *Успехи Химии*, 1995, **64**, 704-720.
2. O.B. Михайлов. *Коорд. Химия*, 2000, **26**, 750-762.
3. O.B. Михайлов. *Российский химический журнал*, 2000, **44** (3), 70-79.
4. O.V. Mikhailov. *J. Coord. Chem.,* 2008, **61**, 1333-1384.
5. O.V. Mikhailov. *Revs. Inorg. Chem.*, 2010, **30**, 199-273.
6. O.V. Mikhailov. *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **394**, 664-684.
7. O.V. Mikhailov. *Nano Reviews*, 2014, **5**, *21485*. DOI: dx.doi.org/10.3402/nano.v5.21485

CALIX[4]RESORCINES AS A POTENCIAL DELIVERY SYSTEMS OF MEDICINAL SUBSTANCE

Gavrilova E.L.[1], Saifutdinova M.N.[1] , Tarasova R.I.[1] , Semina I.I.[2]

[1] *Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
[2]*Kazan State Medicine University, Kazan, Russia*
gavrilova_elena_@mail.ru

Investigations of calyx[n]arenes as potential delivery systems of medicines is one of perspective and intensively developing [1, 2]. It can be explaned by set of unique properties of calyx[n]arenes: a) ability to form complexes on type “Host-Guest" with different substances; b) propensity to the self-association leading to formation of supramolecular ensembles; c) broad opportunities of O- and C-functionalisation; d) good penetration through cellular membranes.
We have developed the delivery systems in which calyx[4]resorcines with functionalisation along the bottom and upper rim of molecule serves as synthetic matrix [3, 4].

The objective of this study was to evaluate the process of a complex formation of calyx[4]resorcines with a modeling medicinal substance on type "Host-Guest" and possibilities to deliver of medicinal substance to the central nervous system.

As medicinal substances were used nitrogen-containing derivatives of phosphorylcarboxylic acids which are known to belong the class of compounds possessing high biological activity. The most known representatives of this class are: diphenylphosphorylacetic acid hydrazide (Phosenazid) – was recommended for clinical testing as a tranquilizer and an antialcoholic agent and 2-chloroethoxy-*p*-N-dimethylaminophenyl phosphoryl acetohydrazide (CAPAH) - was shown to have neuroprotector action with an antidepressant component and to improve memory function [5].

The received results have shown that interaction of calyx[4]resorcines with Phosenazid, its hydrochloride and CAPAH forms a complexes on type “Host-Guest" that leads to essential decrease in toxicity of medicinal substances and simultaneously strengths pharmacological effects of them on central nervous system. Results of research testify the expediency of studying of various modifications of complexes of calyx[4]resorcines with medicinal substances for working out on their basis the new systems of delivery of medicines.

1. F.F. Weinel, H-J. Schneider. *J. Org. Chem*, 1991, **56**, 5527-5532.
2. P. Timmerman et. al. *Tetrahedron,* 1996, **52**, 2663-2671
3. S. Miso et. al. *Journal of Molecular Structure*, 2003, **659**, 119-127
4. E.L. Gavrilova et. al. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem*., 2008, **183**, 561-565
5. I.I. Semina et. al. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.,* 1999, **753**, 144-146

INVESTIGATION OF "HOST-QUEST" COMPLEXES OF β–GLYCYRRHIZIC ACID BY SPECTROMETRIC METHODS

Konkina I.G.[1], Shitikova O.V.[1], Lobov A.N.[1], Kozlov V.N.[2], Murinov J.I.[1], Bachurin S.O.[3]

[1]*Institute of Organic Chemistry Ufa Research Centre of RAS, Russian Federation, Fax: irkonk@anrb.ru;*
[2]*Branch of the. K.G. Razumovsky Moscow State University of Technology and Management, Meleus, Russian Federation;*
[3]*Institute of Physiologically Active Substances of RAS, Chernogolovka, Russian Federation, bachurin@ipac.ac.ru*

A targeted search for new biologically active compounds on the basis of clathrates of the "host-quest" types is currently receiving widespread. Tens of supramolecular complexes with various drug substances have been obtained on the basis of β-glycyrrhizic acid (GA).This allowed to reduce therapeutic doses of many medications, improve their solubility, minimize the side effects, expand the specter of their biological activity and increase biological accessibility.
We have synthesized a number of clathrates GA with pharmacological substances that are efficient for treating cardiovascular and neurodegenerative diseases as well as low-toxic iodine containing compounds which are topical to synthesize due to the problem of iodine deficit.
Despite the results in practical terms achieved, many questions concerning the formation, chemical structure and stability of inclusion complexes of GA are still prospective to research. In our work we used IR, UV-VIS and NMR spectroscopy methods for investigation of GA complexes. The reacting systems have been studied by a spectrophotometric variant of isomolar series, further complexes were isolated and characterized by IR spectroscopy, which has the ability to confirm the formation of compounds with non-covalent bonds. Finding a structure of such molecules formed at the expense of weak bonds is related with certain difficulties. In this paper the reliability of small changes in chemical shifts of the signals of reacting atoms in NMR spectra due to the formation of "host-quest" type compounds was confirmed by revealing regularities in $\Delta\delta$ changes at different molar ratios of components. It was carried out the full assignment of signals atoms, both for individual initial reagents and the synthesized product as well as for molecules of reagents in several variations molar ratios in reactions mixtures. This is the first time we have applied this approach while studying the interaction of GA with some biologically active compounds: uracil derivatives, iodobenzoic acids, the active substance of Dimebon drug. This technique allowed us to trae the trends of chemical shift changes of each atom with change of molar ratios of components and draw relevant conclusions about the participation of certain groups (atoms) in forming new bonds.

Must be noted the interaction mode between GA and "quest " molecules depends on the character of GA self-associates existing in the initial solution. In connection with this fact the influence of the solvent (methanol and DMSO) on forming the complexes has been also considered.

Aknowledgements

Studies have been performed on the equipment of the Center "Chemistry" of the Collective Use of the Institute of Organic Chemistry of Ufa Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences.

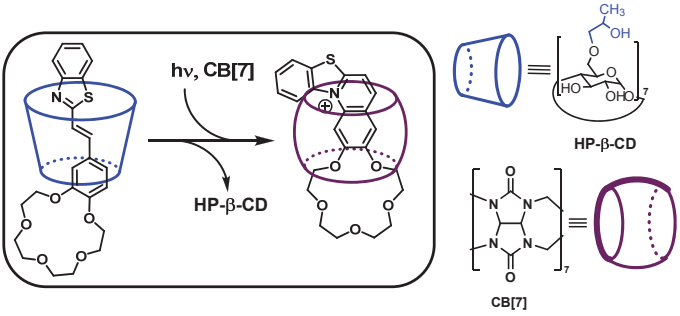
PHOTOACTIVE COMPLEXES ON THE BASIS OF CROWN-CONTAINING STYRYLBENZOTHIAZOLE AND HOST MOLECULES: COMPONENTS SELF-ASSEMBLY AND BREAKAGE

O.A. Fedorova, S.V. Tkachenko, E.Yu. Chernikova, A.S. Peregudov, I.A. Godovikov, Yu.V. Fedorov

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS)
fedorova@ineos.ac.ru

At the present time different molecular devices, created on the basis of organic supramolecular host-guest complexes, are becoming increasingly popular.

In this paper the photocontrolled molecular system, consisting of crown-containing 2-styrylbenzothiazole as guest molecule, as well as 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin (**HP-β-CD**) and cucurbit[7]uril (**CB[7]**) as host molecules, is advanced. The aim of the research was to study processes of these molecular ensembles self-assembly and breakage, taking place under the action of UV irradiation.



The particular qualities of the complex formation and photochemical transformation of 2-styrylbenzothiazole ($\mathbf{L_1}$) in the presence of two host molecules were studied with a combination of physical methods: electronic absorption and 1D and 2D NMR-spectroscopy. Supramolecular complex $\mathbf{L_1}$**@HP-β-CD** UV irradiation leads to a chain of transformations, including the ligand *trans-cis*-isomerisation, photocyclization and subsequent oxidative elimination. An important peculiarity of this phototransformation in the triple mixture is ligand $\mathbf{L_1}$ trans- and cis-forms selective binding with **HP-β-CD,** and the oxidative photocyclization $\mathbf{L_2}$ product selective binding with **CB[7]** in accordance with the presented scheme.

In summary, simultaneously with the photochemical reactions process, the movement of the guest molecule from the cavity of one "host" to the cavity of the other is observed.

Acknowledgments

The work was supported by the Russian Found of Basic Research (№ 13-03-00806, 14-03-3208) and the programs of Russian Academy of Sciences.

SELF-ORGANIZATION OF ORGANIC CHROMOPHORES IN DESIGN OF POLYMER MATERIALS WITH QUADRATIC NONLINEAR-OPTICAL PROPERTIES

Balakina M.Yu., Fominykh O.D., Levitskaya A.I., Sharipova A.V.

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Arbuzov str. 8, 420088, Kazan, Russia
mbalakina@yandex.ru

Quadratic nonlinear-optical (NLO) response of polymer materials is formed due to noncentrosymmetrically-arranged organic chromophores introduced into polymer matrix either as guest molecules, or as a part of the main/side chain. Self-organization of NLO-active units exploiting the ability of chromophores to form aggregates (both J- and H-type ones) is assumed to be a means for the enhancement of polymer material NLO characteristics.

The study of the epoxy-based oligomers with NLO-active dendritic fragments, containing azo-chromophores, performed earlier in the framework of atomistic modeling, revealed the structures with stacking-arranged chromophores [1]. Here we have extended the search for new possibilities of self-organization in design of NLO polymer materials by the study of the so-called binary-chromophore systems, consisting of epoxy-based host oligomers with dendritic NLO fragments and additional guest chromophores. Monte-Carlo Conformational Search, performed with MMFF94s force field [2], modified by changing the incorporated partial charges for ESP or RESP ones, calculated quantum-chemically, demonstrated that both chromophores-guests and chromophores of the dendritic fragments participate in formation of self-organized structures, in particular chromophores stacks.

We present the quantum chemical study of the structure and NLO characteristics of stacking-organized azochromophores, the peculiarities of bonding in stacked dimers being characterized in the framework of *Atoms in molecules* approach [3]. Topological analysis of electron charge density distribution in stacked dimers allows one to treat the interaction between chromophores as noncovalent van der Waals bonding.

Special attention is paid to searching the appropriate computational scheme for the study of chromophore H-dimers, in particular the use of various dispersion-corrected functionals is tested when performing the calculations by DFT technique, the set of used functionals including CAM-B3LYP, B97D, ωB97X-D, M06-2X. However the effect of H-type dimer formation on the value of first hyperpolarizability, characterizing NLO activity at the molecular level, is found to be rather moderate. One may assume this fact to be due to the breaking of π-conjugation along the chromophore backbone, Raman spectrum giving the evidence to this effect. B97D functional was detected to allow for the good agreement between simulated and experimental Raman spectra of azochromophores. Analysis of HOMO-LUMO frontier orbitals is in line with this conclusion, allowing one to explain the small increase in the values of the fisrt hyperpolarizabilities of one chromophore and the H-dimer.

The possibility to perform monitoring of the chromophores ordering in a polymer on the basis of Raman and UV/vis spectra is demonstrated.

1. M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh. *Macromol. Symp.,* 2012, **316**, 52-62.
2. MacroModel, version 10.2, Schrodinger, LLC, New York 2013.
3. R.F.W.Bader, Atoms in Molecules, A quantum theory, Clarendon Press, Oxford, 1990, 532 p.

SELF-ORGANISATION OF POLYSTYRENE MICROPARTICLES AT THE AIR/LIQUID INTERFACE

Bykov A.G.[1], Loglio G.[2], Miller R.[3], Noskov B.A.[1]

[1.] *St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
[2.] *UniversitadegliStudi di Firenze, Firenze, Italy*
[3.] *MPI fur Kolloid und Grenzflachenforschung, Golm, Germany*
ag-bikov@mail.ru

Properties of spread and adsorbed layers of solid particles at liquid/fluid interfaces are attracting increasing attention nowadays due to the ability of the particles to form high ordered structures.

The dependence of the dilational surface elasticity on surface pressure of spread monolayers of polystyrene microparticles is studied at the water/air interface [1]. The surface rheological measurements together with the data of optical methods allow dividing the whole range of surface pressures into three zones characterized by different monolayer structures. The formation of ordered structure of PS microparticles even at low surface coverages due to the long range electrostatic repulsion was observed by optical methods. The real part of the surface elasticity for this structure is about 50 mN/m. The dilational surface elasticity increases by one order magnitude up to 550 mN/m with the increase of particle concentration. The high surface elasticity corresponds to the formation of the closed packed monolayer. Recently approximately the same dynamic surface elasticity has been observed for the adsorption layer of silica nanoparticles [2]. The further increase of the surface coverage results in the monolayer collapse and the surface elasticity drops to almost zero.

The frequency dependence of the surface elasticity indicates a relaxation process with a characteristic time close to 10 s. This process probably consists in the reversible exchange of particles between some aggregates in the surface layer and the surrounding monolayer with the rate comparable with the rate of surface deformation. Unlike the case of adsorption layers of the complexes between silica particles and surfactant molecules, the aggregate formation is a reversible process and is similar in this respect to a monolayer buckling [2].

Acknowledgement: The work was financially supported by the RFFI (No. 14-03-00670_a), joint project RFFI-NSC (No. 12-03-92004-HHC_a) and St. Petersburg State University (project No. 12.38.241.2014)

1. A.G. Bykov, B.A. Noskov, G. Loglio, V.V. Lyadinskaya, R. Miller. *Soft Matter*, 2014, (in press, DOI:10.1039/C4SM00782D).
2. P. A. Yazhgur, B. A. Noskov, L. Liggieri, S.-Y. Lin, G. Loglio, R. Miller and F. Ravera. *Soft Matter*, 2013, **9**, 3305–3314.

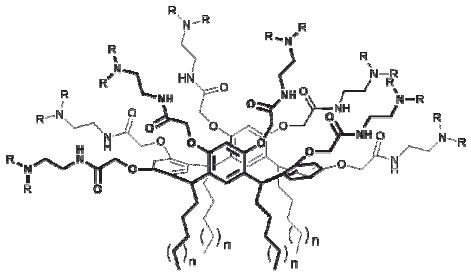
THE AGGREGATES OF AMPHIPHILIC CALIXRESORCINARENES AS THE EFFECTIVE SOLUBILIZING AGENTS FOR HYDROPHOBIC SUBSTRATES

Morozova Ju.E., Kazakova E.Kh., Syakaev V.V., Shalaeva Ya.V., Nizameev I.R., Kadyrov M.T., Konovalov A.I.

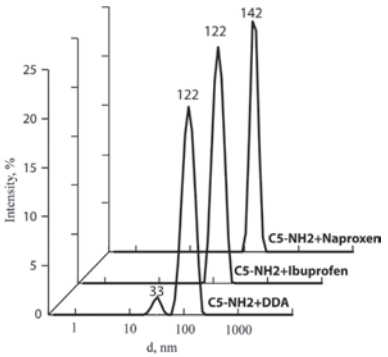
A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation
moroz@iopc.ru

Many of the physiologically-active compounds are not water-soluble. The problem is traditionally solved by means of various solubilizing additives, such as polymers, surfactants or macrocycles. Amphiphilic calixarenes are often self-aggregated in aqueous solutions with the formation of micelles or vesicles. In this case solubilization can be additionally amplified by inclusion of hydrophobic molecules not only into the calixarene aggregates but in the hydrophobic cavity.

Here we demonstrated the ability of amphiphilic calix[4]resorcinarenes **I** to solubilize some carboxylic acids including hydrophobic drugs in more than equimolar quantities. The solubilization of substrates is accompanied by significant increasing of the size of calixresorciarenes aggregates as demonstrated by FT-PGSE, DLS and TEM. The driving forces of encapsulation and the possibilities for releasing of substrates are discussed.



I R = NH_2 or NMe_2, n = 1, 4, 7



Present work has been financially supported by Russian Foundation of Basic Research (grant RFBR 13-03-00147-a) and by Program 6 of the Division of Chemistry and Material Science RAS.

SUPRAMOLECULAR BIOMIMETIC NANOSIZED SYSTEMS AT THE INTERFACES : FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS

Zaitsev S.Yu.

Chemistry Department of the Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, Moscow, Russia
s.y.zaitsev@mail.ru

The recent achievements in the field of the functional supramolecular biomimetic nanosized systems (SBNS) and design of such SBNS with desirable properties at the interfaces will increase the potential of colloidal and polymer chemistry towards biochemistry and bionanotechnology. Such SBNS as highly organized complexes of proteins, lipids and other biologically active compounds (BAC) have both fundamental and applied importance. The most prominent examples of such SBNS are liposomes, black lipid membranes, monolayers and ultrathin films with immobilized proteins, peptides and synthetic ionochromatophores that can serve as unique models for studying of process of BAC recognition and interaction as well as promising novel bionanomaterials with particular properties. In our ongoing research various lipids and their derivatives, surface-active monomers and polymers, membrane proteins and enzymes have been studied as structural and functional components of such SBNS (only some examples mentioned below but described in details in some publications, including recent reviews [1-3] and book [4]).

One of the promising for bionanotechnology are SBNS such as stable enzyme nanolayers (glucose oxidase, urease, etc.) adsorbed on positively charged or zwitterionic lipid monolayer. It is shown that various biosensors based on such lipid-enzyme nanofilms are able to measure the concentration of corresponding BAC (glucose, urea, etc.) at the physiological range. The parameters of such biosensors have been improved by using lipid-like monomers and polymers. SBNS based on membrane photosensitive proteins and nanoparticles have particular importance for bionanotechnology. The interaction of monolayer of natural lipids and their synthetic analogs at the interfaces with adsorbed enzymes such as lipases from various sources have been investigated in details. For the interfacial process of the enzymatic hydrolysis description, the kinetic model has been proposed and the effective constants have been obtained. The multicomponent complexes based on synthetic and natural polymers with immobilized lipases have been prepared. The possibility for regulation of the enzyme activity by variation of the composition and properties of such lipase-polymer complexes has been demonstrated for the first time.

The author is grateful to the collegues in the Chemistry Department FGBOY VPO MSAVM&B, IBC RAS and LNBE MEPHI (Moscow, Russia), Max Planck Institute for Biophysical Chemistry (Göttingen, FRG). Some parts of this work was supported by the Russian Scientific Foundation (grant 14-16-00046).

1. S.Yu. Zaitsev, D.O. Solovyeva, I. Nabiev. *Russian Chemical Reviews*, 2014, **83** (1), 38-81.
2. S.Yu. Zaitsev, D.O. Solovyeva, I. Nabiev. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2012, **183–184**, 14–29.
3. S.Yu. Zaitsev. *Russian nanotechnologies*, 2009, **4 (**7-8), 6-18.
4. S.Yu. Zaitsev. Supramolecular nanodimentional systems at the interfaces: concepts and perspectives for bionanotechnology Moscow:LENAND 2010, 208 p. (Russian).

SUPRAMOLECULAR GELS AND METALLOGELS

Vatsadze S.Z., Nuriev V.N., Medved'ko A.V.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
zurabych@gmail.com

During last fourteen years we have been working on the ligand design and synthesis of new types of metal containing coordination polymers as well as synthesis of discrete coordination nano-aggregates [1-10]. We have experienced in the synthesis of new conjugated di- and tri-pyridine ligands acting as *exo*-dentate bridges in formation of anisotropic coordination polymers. More than one hundred of new crystalline supramolecular polymers have been already characterized in our laboratory.

Nowadays, our group pays particular attention to the non-crystalline gel-like supramolecular/coordination polymers which are one of the most promising families of "smart materials" since they could change (sometimes reversibly) their physical and/or chemical behavior under the action of an external stimulus – light, sound, chemicals, pH, temperature, share force, redox, magnetic field etc [11]. We succeed in (serendipitous) synthesis of supramolecular gels based on substituted bispidinol tectons, terpyridine-like ligands and *ortho*-palladated benzylamines.

All gels were studied by the combination of methods. For *molecular level* investigation IR- and NMR-spectroscopy, cyclic volt-ammetry, single crystal and powder X-ray analysis were applied. The self-organization at the *nano level* were studied by SEM, TEM, AFM and SAXS. The gel *bulk properties (macro level)* were analyzed by POM, DLS, DSC and rheology study.

Our current investigations are focused on the synthesis of supramolecular systems using non-traditional reaction media, first of all, supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) [12]. The examples of using $scCO_2$ for aerogels preparation will be presented.

We also started a detail investigation of ferrocene-containing polymers and supramolecular materials [13].

Comprehensive achievements in the field of modern organic synthesis and nanotechnology could be find in our recent review paper [14].

The authors thank RFBR (grant № 14-03-91160) and REC M.U.S.I.C. for SCF equipment (http://www.chem.msu.ru/rus/supercritical-fluids/welcome.html).

References (comprehensive list at http://vatsadze.professorjournal.ru/)

1. S.Z. Vatsadze, et al. *Cryst. Eng. Comm.*, 2004, **6**, 112-115.
2. H. Lang, S.Z. Vatsadze, et al. *Inorg. Chem. Comm*., 2004, **7**, 799-802.
3. S.Z. Vatsadze, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **10**, 2008-2012.
4. H. Lang, S.Z. Vatsadze, et al. *Dalton Trans.*, 2005, 3632-3637.
5. H. Lang, S.Z. Vatsadze, et al. *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 50-56.
6. S.Z. Vatsadze, et al. *Russ. Chem. Bull.*, 2006, **55**, 1810-1818.
7. H. Lang, S.Z. Vatsadze, et al. *Polyhedron*, 2007, **26**, 3925-3929.
8. S.Z. Vatsadze, et al. *Russ. Chem. Bull.*, 2007, **56**, 1775-1781.
9. S.Z. Vatsadze, et al. *Organometallics*, 2009, **28**, 1027-1031.
10. S.Z. Vatsadze, et al. *Russ. Chem. Bull.*, 2014, **63**, in press.
11. J.W. Steed, et al. *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 1037.
12. S.Z. Vatsadze, et al. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2012, **6**, 818-826.
13. S.Z. Vatsadze, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2013, **23**, 1431-1444.
14. V.P. Ananikov, S.Z. Vatsadze, et al. "Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision", *Russ.Chem.Rev.*, 2014, **83** , in press, DOI: 10.1070/RC2014v083n10ABEH004471.

ULTRAFAST ENERGY AND ELECTRON TRANSFER IN SUPRAMOLECULAR COMPOUNDS

Jonusauskas G.

Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, UMR 5798, Bordeaux University
351 cours de la Libération, 33405 Talence, France
g.jonusauskas@loma.u-bordeaux1.fr

Fluorescent sensors are greatly useful tools for cation sensing in biology, medicine, environment, chemical oceanography, etc. A fluorescent sensor usually consists of two parts: The first one ionophore for cation recognition and the second one - fluorophore as signalling unit. The ionophore usually is adapted for a selective recognition of specific cations with high binding constant. The fluorophore should have a high molar extinction coefficient, high fluorescence quantum yield and excitation wavelength in the visible part of spectrum.

When designing the fluorescence sensors, one can combine the ionophore and fluorophore in such way that the electronic systems of these two parts are not conjugated and the HOMO energy of ionophore is located higher than HOMO energy of fluorophore. Such a combination of electronic levels opens an excellent possibility for the creation of shemosensors characterized by extremely high sensitivity. Indeed, in the absence of cations, a fast photoinduced electron transfer (PET) can be observed between ionophore and fluorophore, thus an efficient fluorescence quenching is observed: fluorescence is OFF. When a cation is recognized, a possibility of lowering of HOMO of ionophore to the energies lower than HOMO of fluorophore can be exploited to switch the fluorescence ON.

Yet another possibility for ion sensing consists in exploiting of energy transfer between correctly chosen chromophores where one of them changes its electronic properties and in such way triggers the energy transfer on. Not only sensing property is used when energy transfer is present but also photocatalytic processes can be initiated, singlet oxygen generation can be obtained, excited state lifetime can be spectacularly increased, etc.

In this report, following the demonstration of used ultrafast spectroscopic experimental methods to study the PET and energy transfer in chemosensors, I will discuss about several types of ON/OFF fluorescence switching molecular systems containing aniline as the core fragment of ionophore and their usage for the selective and sensitive recognition of cations applied in environmental monitoring and molecular communication by photocontrolled ions. Also, I will present some examples of practical value exploiting energy transfer issued from our research.

Financial support from the European Research Council under the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2008-2013) ERC grant agreement n° [208702] and Région Aquitaine is gratefully acknowledged.

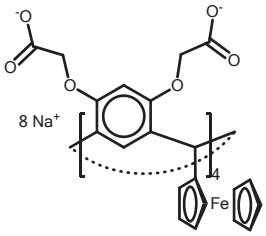
RESORCINARENE MODIFIED NANOPARTICLES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

Ziganshina A.Y.[1], Sultanova E.A.[1], Sergeeva T.Yu.[1,2], Muthitova R.K.[1], Nasybullina G.R.[1], Yanilkin V.V.[1], Kharlamov S.V.[1], Zakharova L.Ya.[1], Konovalov A.I.

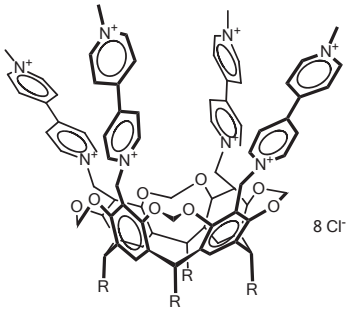
[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
[2]*Kazan Federal University, Russia*
az@iopc.ru

Nowadays, the principles of self-assembly are successfully applied to obtain well-defined polymeric nanosystems. It is gained extensive experience in the design of colloidal systems for the synthesis of nanoscale nanoparticles with different structures and shapes.

In the report it will be present the results of using electro-active amphiphilic resorcinarenes for the creation of new polymeric nanoparticles. Resorcinarenes have several advantages in the synthesis of polymeric nanoparticles, in opposite to classical amphiphiles. The modification of resorcinarene platform results in creation of macrocycles with different functional groups of the lower and upper rims. Amphiphilic resorcinarenes have usually lower CCA (critical concentration of association) than classical surfactants. Macrocyclic structure of resorcinarenes facilitates the access of reagents to the surface of polymer nanoparticles, by the formation of host-guest complexes. The introduction of a double bond to resorcinarenes platform allows to synthesis polymeric nanoparticles modified with resorcinarene cavity.



$FcCA^{8-} \cdot 8Na^{+}$



$MVCA^{8+} \cdot 8Cl^{-}$

This work is supported by Russian Foundation for Basic Research (N. 12-03-00379)

NANOARCHITECTONICS OF ASSEMBLIES OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS, SUPRAMOLECULAR LANGMUIR LAYERS AND LANGMUIR-BLODGETT FILMS

Maiorova-Valkova L.A.[1], Koifman O.I.[1,2]
[1] *Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*
[2]*Institute of Solution Chemistry, RAS, Ivanovo, Russia*
valkova@isuct.ru

Feasibility of macroheterocyclic compounds, in particular, of the porphyrin type, greatly depends on advances in methods of fabrication of functional materials. Such compounds are highly stable and tend to coalesce into supramolecular structures, so called stacks or one-dimensional aggregates. The aggregation takes place both in solutions and in thin films. Said aggregation phenomena may be used as a natural tool for fabrication of functional nanosized and nanostructured materials. The main difficulty in fabrication of such materials is how to control positioning of the molecules, that is why the development of methods for controlled self-assembly of molecules is so important. A formation of molecular layers at the liquid-air interface used in the Langmuir-Blodgett (LB) technique – one of key technologies of nanoarchitectonics, provides possibilities for self-organization of the molecules both in two-dimensional, and in three-dimensional nano- and microstructures of different size consisting of major nanoaggregates with diameter is in the range of 5-15 nm (M-aggregates) [1-4].

In this talk we will present our data on the aggregation process of some macroheterocyclic compounds (MHC) at different stages ranging from formation of M-nanoaggregates on water surface to nanocrystallization in LB films (including crystallization in heating-cooling cycles). The structure of the floating layers was analyzed within the framework of an original model and method for quantitative analysis of compression isotherms of a monolayer comprised of 2D- and 3D-nanoaggregates (M-monolayer) [2,4]. The method is based on the Volmer equation, generalized to the case when structural units of the layer are nanostructures. Advantages of quantitative analysis result from its capability to determine boundaries of existence of single-phase states of a layer and quantitative characteristics of floating layers: size of nanoaggregates formed in the layer, number of molecules in them, interaggregate spacing, as well as compressibility and the range of existence of a given state with respect to pressure. The structure of LB films has been studied by the low-angle synchrotron X-ray scattering. Thin films consisting of supermolecules – 3D-nanoaggregates of single type, including films with controllable orientation of main structural units were prepared. The basic structure of the LB films is the layered packing of nanoaggregates spanned over 2-10 layers (with edge-on orientation). Possible models of molecular packing inside supramolecular units will be discussed. In some films the order within the packed nanoaggregates extends through the whole film thickness. Structure of LB films made of different MHC will be compared.

This work was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project N 12-02-00015a) and Ministry of Education and Science of RF (State task 795 for ISUCT).

1. M.V. Karlyuk, Yu.Yu. Krygin, L.A. Maiorova-Valkova, T.A. Ageeva, O.I. Koifman. *Russian Chemical Bulletin,* 2013, **62**(2), 471-479.
2. L.A. Valkova, S.V. Zyablov, V.V. Erokhin, O.I. Koifman. *JPP,* 2010, **14**(6), 513-533.
3. L.A. Valkova, L.Valli, S.Casilli et al. *Langmuir,* 2008, **24**(9), 4857-4864.
4. L.A.Maiorova. Controlled self-assembling of azaporphyrins in 2D- and 3D-nanostructures in Langmuir layers and Langmuir-Blodgett films, *Synopsis of Doctor of Sciences (Phys. and Math.) Thesis*, Ivanovo, 2012, 382 p.

XPS, AND QUANTUM AND CHEMICAL STUDYING OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THIACALIX [4]ARENES, THIACALIX [4]ARENES AND Pd COMPLEXES ON THEIR BASIS

N.A. Kryuchkova [1], G.A. Kostin [1], L.N. Mazalov [1], V.G. Torgov [1]

[1] *Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*
knatali@ngs.ru.

Increased interest in the study of the structure of calixarenes, their physico-chemical properties is explained not only by purely scientific interest of a large number of researchers in the field of chemistry for unusual, complex structure and rich conformational features of these molecules, but also the possibility of wide practical application of this class of compounds. Significant differences complexing and extraction properties of thiacalixarenes (TCA) from classic calixarenes due to the presence of bridging sulfur atoms affecting the electronic structure of the aromatic nucleus as a whole and are able to act as an additional donor centers. The variation of the macrocycle conformation and the nature of the donor atoms in the structure thiacalixarene is enabled the directed change the selectivity and efficiency of complex formation. In the work carried out comprehensive photoelectron, x-ray spectroscopy and quantum-chemical study of the nature of the electron density distribution of a number of thiacalixarenes in different conformations and their acyclic analogues. Also in this work the study of the nature of distribution of electronic density of calixarenes and Pd complexes on their basis.

The X-Ray emission ($K\alpha$)-spectra of oxigen atoms, (K_β)- spectra of sulfur atoms and ($L_{\beta 2,15}$)- spectra of palladium atoms included in the studied compounds were obtained on X-ray ultrasoft spectrometer «Stearate». The X-Ray photoelectron O1s, S2$p_{3/2}$, P2$p_{3/2}$ spectra of atoms included in the composition of the studied complexes as well as Pd3$d_{5/2}$ and Cl2$p_{3/2}$ spectra for Pd complexes were obtained on ESCA-Specs spectrometer using unmonochromatic radiation AlK (hν = 1486.6 eV). Quantum chemical calculations of the electronic structure were performed using a software package Jaguar 7.5, Shrodinger Inc. by method of density functional theory (DFT) with a hybrid exchange-correlation functional B3LYP.

With the usage of X-ray spectroscopy and quantum chemical methods it is shown that the effect of substituents in the upper or lower rim of thiacalix[4]arenes on the electronic characteristics of bridging sulfur atoms is less than the effect of conformational changes and is within the error of x-ray spectral methods. In the oxidation of the bridging groups to sulfonic there is a regular decrease in the electron density on the sulfur atom which is reflected in the shift of the bands in the RES and XPS spectra. In the complexes of calixarenes with palladium electron density on the sulfur atoms increases as a result of their coordination to palladium. Comparison of TCA with their acyclic analogues shows that the features of RES spectra TCA are due to the formation of a cyclical π-system with the participation of sulfur AO that leads to lower energy orbitals including p-π-interaction between the bridging sulfur atoms and aromatic fragments.

FLUORESCENT PROPERTIES OF AZACROWN-CONTAINING NAPHTHOPYRAN: ION-BINDING RESPONSE AND PHOTOCHEMICAL SWITCHING OFF

Glebov E.M.[1], Smolentsev A.B.[1], Korolev V.V.[1], Fedorova O.A.[2]
[1]*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*
[2]*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
glebov@kinetics.nsc.ru

Properties of materials can be modulated by light through switching between the two stable states of a photochromic system. Photochemical transformations associated with photochromic compounds can be exploited to switch the luminescence of molecules under the action of light. Compounds with photocontrolled fluorescence are of interest for 3D optical memory, visualizing sensors, and characterization of diffusion in polymers and biological systems.

Working in the field of the photoswitchable luminescence, we report the fluorescent properties of recently synthesized [1] naphthopyran containing 1-aza-15-crown-5 moiety (**1**). It emits fluorescence with a maximum at 528 nm, quantum yield 0.1 and characteristic lifetime 2.4 ns (CH_3CN, room temperature). Luminescence of **1** is quenched by alkali earth metal cations by the mechanism of static quenching. Stability constants for 1:1 complexes of **1** with Mg^{2+} and Ba^{2+} determined from Stern-Volmer plots are in agreement with that obtained by UV spectroscopy.

Luminescence of **1** could be switched off photochemically in two ways using two parallel photochemical reactions. The first way is the irreversible *trans-cis* photoisomerzation of a closed form ("stilbene-like reaction" – Fig. 1a). The second way is the thermally reversible reaction of closed form transition to the open form ("chromene-like reaction" – Fig. 1b). The mechanism of luminescence is discussed.

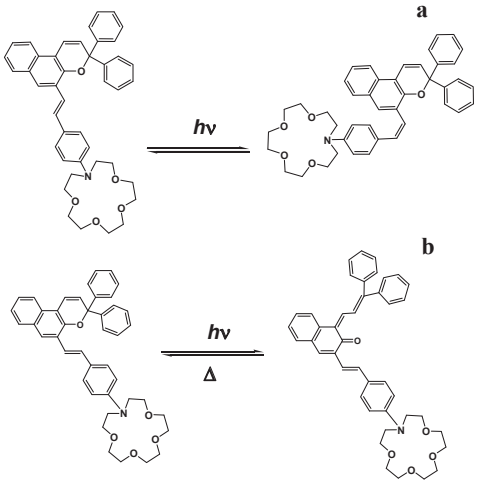


Figure 1. "Stilbene-like" (**a**) and "chromene-like" (**b**) reactions of Compound **1.**

1. E.M. Glebov, A.B. Smolentsev, V.V. Korolev, V.F. Plyusnin, A.V. Chebunkova, S.V. Paramonov, O.A. Fedorova, V. Lokshin, A. Samat. *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, **22**, 537-545.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

III Международной молодёжной конференции-школы “Физико-химические методы в химии координационных соединений”

MOLECULAR MODELLING OF ELECTRON TRANSFER REACTIONS: CHALLENGES AND STATE-OF-THE ART.

Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.D, Zinkicheva T.T., Glukhov D.V.
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation
nazmutdi@mail.ru

The modelling of electron transfer (ET) reactions in condensed media at a microscopic level remains a complicated and challenging issue for several reasons. First of all, we have to deal with non-equilibrium solvation which may contribute significantly to the activation barrier, as well as to separate quantum modes of solvent. Orbital overlap is another important feature to be addressed, as it results in different kinetic regimes (adiabatic, intermediate and non-adiabatic). Finally the local environment of reactants (products) is also very important, because it affects the distance of the closest approach at the elementary act of charge transfer. Nowadays the basic physical principles of ET processes can be well understood in the framework of the classical Marcus [1] and modern quantum mechanical theories [2-5]. Computational and quantum chemistry play, on the other hand, an exceedingly important role to bridge a general theory and experiment. We outline a number of atomistic approaches which makes it possible to predict the rate constants of ET reactions (see, for example, Refs [6-11]) and dwell upon typical restrictions and pitfalls. In this lecture we are focused on some redox processes occurring at electrified interfaces and in metalloproteins. Since coordination compounds of d-metals serve a nice model system for molecular exploring redox processes, various d-complexes are mainly considered as examples. It is stressed that the modelling level is still not enough to provide quantitatively reliable data on the rate constants. That is why emphasis is put on prediction of qualitatively interesting features (catalysis, inhibition, chiral recognition, nanosize effects and so on) which can be compared with experiment.

1. R.A. Marcus. *J. Phys. Chem*., 1956, **24**, 966-978 ; *Ibid*., 1965, **43**, 679-701.
2. Р.Р. Догонадзе, А.М. Кузнецов. *Итоги науки и техники. Сер. Физ. химия*, т.2б, ВИНИТИ, Москва, 1973; *Ibid*., *Сер. Кинетика и катализ*, т.5, 1978.
3. A.M. Kuznetsov. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology: the Physical Mechanism of Elementary Processes and Introduction to the Theory*, Gordon & Breach, Reading, 1995.
4. A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup. *Electron Transfer in Chemistry and Biology*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1999.
5. W. Schmickler, E. Santos. *Interfacial Electrochemistry* (2nd Edition), Springer, Berlin, 2010.
6. J. Blumberger, M. Sprik. *Theor. Chem. Acc*., 2006, **115**, 113-126.
7. L.M.C. Pinto, E. Spohr, P. Quaino, E. Santos, W. Schmickler. *Angew. Chem. Int. Ed*., 2013, **52**, 7883-7885.
8. R.R. Nazmutdinov, D.V. Glukhov, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii. *Rus. J. Electrochem*., 2003, **39**, 97-107.
9. R.R. Nazmutdinov, M.D. Bronshtein, T.T. Zinkicheva, Q. Chi, J. Zhang, J. Ulstrup. *Phys. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5953-5965.
10. R. R. Nazmutdinov, S.A. Berezin, G. Soldano, W. Schmickler. *J. Phys. Chem.* C, 2013, **117**, 13021-13027.
11. V.A. Nikitina, S.A. Kislenko, R.R. Nazmutdinov, M.D. Bronshtein, G.A. Tsirlina. *J. Phys. Chem.* C, 2014, **118**, 6151-6154.

УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕДЬ(II) – НИКОТИНАТ-ИОН В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Граждан К.В., Гущина А.С., Екимовская А.А., Душина С.В., Шарнин В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
konst84@land.ru

Известно, что растворитель выступает в качестве активной среды для протекающих в нем процессов, поэтому при смене растворителя может наблюдаться значительное смещение равновесия. Пересольватация реагентов в конечном счете может привести к изменению устойчивости образующегося комплекса.

Нами проведено исследование равновесия комплексообразования меди(II) с никотинат-ионом в водно-этанольной среде.

Константы устойчивости комплексов меди(II) с никотинат-ионом определялись путём потенциометрического титрования водно-этанольного раствора перхлората меди водно-спиртовым раствором, содержащим никотиновую кислоту, с индикаторным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Измерения потенциала проводились с точностью ± 0.1 мВ при ионной силе 0.25 ($NaClO_4$) и температуре 25.0 ± 0.1 °C в интервале состава смешанного растворителя 0.0 – 0.7 мольных долей спирта.

Устойчивость комплексов возрастает с увеличением концентрации этанола в системе.

Изменение энергии Гиббса переноса реакции из воды в водно-этанольные смеси проанализировано с точки зрения сольватационно-термодинамического подхода [2], предполагающего анализ вкладов реагентов в изменение характеристик реакции. Энергии Гиббса переноса никотинат-иона определены нами ранее [3], энергии Гиббса переноса иона Cu^{2+} взяты в работе [4], данные для комплексного иона получены расчетом.

Плавное увеличение устойчивости комплекса при низких содержаниях этанола в смеси в общем соответствует области дестабилизации сольватного состояния реагентов и продуктов реакции. Во второй области составов водно-спиртовой смеси (выше 0.2 м.д. этанола) происходит более значительное увеличение устойчивости комплекса, связанное с некоторой стабилизацией сольватного состояния комплексного иона в противовес дестабилизации центрального иона.

По результатам сольватационно-термодинамического анализа установлено преобладание изменения энергии Гиббса иона меди(II) при замещении молекулы растворителя в его координационной сфере на молекулу лиганда над вкладом энергии Гиббса переноса лиганда в системе вода – EtOH. Аналогичные соотношения отмечены в работе [1] для системы медь(II) – никотинамид в водно-этанольном растворителе.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (проект № 2293) при поддержке гранта Президента РФ (договор № 14.Z56.14.5963-МК).

1. V.A. Sharnin, S.V. Dushina, M.A. Zevakin, A.S. Gushchina, K.V. Grazhdan. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, **362**, 437-442.
2. В.А. Шарнин. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 2005, **48**, 44-53.
3. К.В. Граждан, Г.А. Гамов, С.В. Душина, В.А. Шарнин. *Журн. физ. химии*, 2012, **86**, 1802-1805.
4. C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus. *Chemical Reviews*, 2000, **100**, 819-852.

ANALYSIS OF SOLVATION AND STRUCTURAL CONTRIBUTIONS IN SPECTRAL CHARACTERISTICS OF DIPYRRIN COORDINATION COMPOUNDS

Marfin Yu.S., Rumyantsev E.V.
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
marfin@isuct.ru

Coordination and metal organic compounds containing ligands with easily polarizable π-electron system are considered nowadays as perspective for developing of molecular materials with practically significant photophysical characteristics. Combination of complex former atom and electron system of ligand which is sensitive to absorption and emission allows modifying of composition and structure of complexes in an appropriate way for the obtaining the materials with a wide diapason of functional characteristics on that basis. Noticeable progress in that field achieved through the research of dipyrrin coordination compounds and its derivatives. Boron fluoride complexes (BODIPY) are the most spread among them due to a high chemical stability on the one hand, and spectral properties superior to the known values for the dyes of the other chemical groups. Complexes of dipyrrins with such elements as Zn(II), In(III), Ga(III) exhibiting a strong fluorescence are of the great interest nowadays along with BODIPY complexes. Modification of intrinsic (amount and structure of substituents in heterocyclic ligand and central atom) and extrinsic (solvent or polymeric matrix in solution or hybrid material) could be used for the tuning of photophysical characteristics of dyes. In particular, specific interactions determined by electron properties of the solvent make significant contribution to the properties of the chromophore. Thus, understanding of the regularities caused by changes in types of intermolecular interactions in solutions of fluorophores will allow creating tools for managing virtually important properties of the compounds.

Detailed analysis of structural and solvation parameters influenced on photophysical properties of Zn(II) [1] and BF_2(I) [2] 2,2′-dypirrin complexes was made. The study of the spectral properties of the investigated compounds was carried out in different individual and mixed organic solvents (electron donating, proton donating and inert). One parameter and multi parameter approaches were used for describing solvent influence on spectral properties of complexes.

It was shown that substituents in the α- and β-and *meso*-position of the ligand are affect with different intensity on spectral properties of the compounds. Moreover, *meso*-substitued complexes could be used as the fluorescent molecular rotors. The more accurate description of the spectral characteristics dependence on the properties of the solvent could be achieved in the case of a set of Catalan parameters. One parameter approaches also could be used for initial analysis of dipyrrin complexes solvatochromic characteristics. The obtained patterns reveal deeper relationship of the spectral characteristics of the of dipyrrin complexes with the structure of ligand and nature of the solvating medium.

The work was supported by the grant of the President of the Russian Federation for young scientists and graduate students engaged in advanced research and development in priority directions of modernization of the Russian economy (2013 – 2015) (Grant No. SP-1742.2013.1) and the Russian Foundation for Basic Research (No 14-03-31888).

1. Yu.S. Marfin, E.V. Rumyantsev. *Spectrochim Acta A,* 2014, **130**, 423-428.
2. Yu.S. Marfin, E.V. Rumyantsev, Ya.S. Fadeev, E.V. Antina. *Rus J Phys Chem A*, 2012, **86**, 1068-1072.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) ДЛЯ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Михайлов В.Н., Сорокоумов В.Н., Балова И.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
irinabalova@yandex.ru

За последнее десятилетие в катализе широко распространённых реакций кросс-сочетания происходят существенные изменения. Высокоэффективные N-гетероциклические диаминокарбеновые комплексы палладия ([Pd]-NHC) приходят на смену классическим фосфиновым комплексам ($PdCl_2(PPh_3)_2$, $Pd(PPh_3)_4$), обладая рядом существенных преимуществ над предыдущим поколением катализаторов[1].

Примечательно, что ужесточение экологических требований делает наиболее актуальными исследования, направленные на разработку высокоэффективных гетерогенных каталитических систем, способных к многократному использованию[2].

В последние годы популярность набирают ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия ([Pd]-ADC), которые структурно подобны N-гетероциклическим комплексам. При этом они также проявляют крайне высокую активность в реакциях кросс-сочетания[3]. [Pd]-ADC комплексы в сравнении с [Pd]-NHC отличаются более выраженным донорным характером и конформационной лабильностью лигандов, а также значительно менее трудоемким методом получения с использованием металлопромотируемого синтеза[4].

В связи с вышесказанном, в настоящей работе был реализован подход, основанный на применении реакции металлопромотируемого нуклеофильного присоединения первичной аминогруппы коммерчески доступных бензгидриламиных смол (BHA(бензгидриламинная) и MBHA(4-метилбензгидриламинная) смолы) к изоцианидному лиганду, скоординированному на палладий, с образованием гетерогенных ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия(II), иммобилизированных на полистирольный носитель. Для получения хиральных [Pd]-ADC комплексов, иммобилизированных на полимерный носитель, была использована MBHA смола, модифицированная природными аминокислотами (аланин и изолейцин).

В докладе будут подробно представлены результаты исследований, включая вопросы синтеза, устойчивости данного класса гетерогенных комплексов, их каталитические возможности и ограничения при использовании в реакциях кросс-сочетания, а также возможность многократного использования катализаторов в условиях реакций.

Исследование проводилось при поддержке Гранта Президента РФ МК-3322.2014.3, Гранта РФФИ №14-03-32015 (мол_а) и Гранта СПбГУ №12.38.195.2014.

1. *Chem. Rev.,* 2007, **107** (3), 874–922.
2. *Catalysis Science & Technology*, 2013, **3**, 2161-2181.
3. *ACS Catal.*, 2012, **2** (8), 1802–1816.
4. *ACS Catalysis*, 2012, **2**, 1802–1816.

АЦЕНАФТЕНДИИМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛЛИЯ И БОРА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.

Казарина О.В., Москалев М.В., Лукоянов А.Н., Федюшкин И.Л..
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
omar@iomc.ras.ru

Использование редокс-активных лигандов для получения комплексов с непереходными металлами позволяет синтезировать соединения, которые обладают необычной реакционной способностью, в том числе способностью обратимо связывать органические субстраты, что открывает новые перспективы использования соединений непереходных металлов в катализе. Нами был получен ряд моноядерных комплексов, содержащих в качестве лиганда редокс-активный 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian) и элементы 13 группы – бор и галлий – в качестве комплексообразователей. Полученные борные комплексы проявляют нетипичную для соединений своего класса устойчивость по отношению к кислороду и влаге. Чувствительные к кислороду и влаге галлиевые комплексы также реакционно-способны по отношению к некоторым органическим субстратам. Установлено, что соединение (dpp-bian)GaSC(S)NMe_2 (**1**) способно необратимо присоединять метил-2-бутиноат и ацетилен, тогда как фенилацетилен и бутен-1-он-3 присоединяются обратимо.

Известно, что галлиевый биядерный комплекс на основе dpp-bian, содержащий прямую связь металл-металл, – дигаллан (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (**2**) – легко присоединяет терминальные и интернальные алкины, причём при нагревании происходит отщепление алкина [1]. Способность моно- и биядерных комплексов галлия на основе dpp-bian обратимо присоединять органические молекулы с кратными связями открывает перспективы применения рассматриваемых систем в качестве катализаторов функционализации ненасыщенных субстратов. Было показано, что каталитическая активность моноядерных галлиевых комплексов в реакциях гидроаминирования и гидроарилирования фенилацетилена существенно ниже или отсутствует по сравнению с каталитической активностью биядерного дигаллана (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (**2**). При этом **2** не катализирует реакции интернальных алкинов с *пара*-хлоранилином, бензилазидом, 2,2'-бипиридилом, 4-фенил-3-бутен-2-оном. Однако, нами обнаружена высокая каталитическая активность комплекса **2** в процессах присоединения аминов к дициклогексил- или диизопропилкарбодиимиду. Некоторые поллученные соединения бора с dpp-bian также способны выступать катализатором этих реакций, но их эффективность ниже по сравнению **2**.

1. I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. G. Morozov, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 255–266.

НИКЕЛЬ-КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ИМИНОВ, КЕТОНОВ, АМИНОВ

Кудакина В.А., Аверочкин Г.М., Кулябин П.С., Уборский Д.В., Воскобойников А.З.
Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова
vera257@list.ru

Недавние исследования [1] продемонстрировали высокую эффективность никелевых катализаторов с диазобутадиеновыми лигандами в реакциях гомосочетания арилгалогенидов. Было показано, что высокий выход продукта достигается при небольшой загрузке катализатора (<3% мол). На основе данной каталитической системы затем был разработан одностадийный метод получения несимметричных бензофенонов, синтез которых другими способами представляет собой весьма непростую задачу. Эти обстоятельства в сочетании с дополнительными преимуществами никелевых катализаторов с диазобутадиеновыми лигандами (их низкая стоимость и лёгкая доступность) свидетельствуют о перспективах катализаторов на их основе, что стимулирует поиск других реакций, где их применение могло быть полезным.

В настоящей работе изучены синтетические возможности никелевых катализаторов с диазобутадиеновыми лигандами в реакции сочетания ароматических галогенидов с ароматическими и алифатическими нитрилами, в результате которой в зависимости от выбранного метода выделения продукта можно получить имины, соответствующие кетоны или амины. При поиске наболее оптимальных условий проведения реакции варьировались температура реакции, природа растворителя и его количество, различные источники никеля и типы диазобутадиеновых лигандов. На основе полученных данных были сделаны предположения о возможном механизме реакции. Затем были изучены реакции с участием субстратов (нитрилов и арилгалогенидов), содержащих различные заместители. В результате проведённого исследования было показано, что в большинстве случаев удаётся достичь препаративных выходов (>70%). Особое значение указанная реакция имеет для получения продуктов сочетания, содержащих реакционноспособные заместители. Такие продукты невозможно получить при использовании альтернативного способа, т.е. некаталитической реакции присоединения реактивов Гриньяра к тройной связи углерод-азот в нитрилах.

1. В.Н. Валаева, А.Ф. Асаченко, П.С. Кулябин, В.Р. Флид, А.З. Воскобойников. *Ж. орг. химии*, 2011, **47**, 1734-1736.

СИНТЕЗ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМИССИОННЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ MOCVD

Викулова Е.С., Жерикова К.В., Стабников П.П., Куратьева Н.В., Корольков И.В., Байдина И.А., Морозова Н.Б., Игуменов И.К.
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева, Новосибирск, Россия
lazorevka@mail.ru

Условия получения и свойства эмиссионных слоев на основе MgO методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) определяются, главным образом, свойствами соединений-предшественников. Перспективными кандидатами являются β-дикетонаты магния, термические свойства которых могут изменяться в широком диапазоне в зависимости от концевых групп. Существенным недостатком является их олигомерное строение, которое обуславливает низкие значения давления паров. Для решения этой проблемы нами реализованы два подхода: замена донорного атома кислорода в лиганде на азот (переход к иминокетонатам) и разнолигандное комплексообразование с диаминами.

В ходе работы синтезированы комплексы **[Mg(Q)(thd)$_2$] Q =** $NH_2(CH_2)_2NH_2$ (en) (**1**) [1], $Me_2N(CH_2)_2NMe_2$ (tmeda) (**2**) [1], $NH_2(CH_2)_3NH_2$ (pda) (**3**), $Me_2N(CH_2)_3NMe_2$ (tmpda) (**4**), 2,2'-бипиридил (bipy) (**5**), 1,10-фенантролин (**6**), **[Mg(tmeda)(L^1)$_2$]**, L^1 = RCOCHCOR', R=R'=CF_3 (hfac) (**7**) [2], R=CF_3, R'=Me (tfac) (**8**) и R=CF_3 R'=^{t}Bu (ptac) (**9**), **[Mg(L^2)$_2$]$_n$**, L^2 = RC(NR_1)CHCOR, R = Me, R_1 = H (*i*-acac) (**10**), Me (Me*i*-acac) (**11**); R = ^{t}Bu, R_1 = H (*i*-thd) (**12**). Полученные вещества охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и ПМР-спектроскопии. Найдено, что при синтезе РЛК магния со фторированными β-дикетонатами *in situ* может происходить координация третьего β-дикетонат-аниона: выделены и структурно охарактеризованы уникальные комплексы (H_2tmeda)[Mg(ptac)$_3$]$_2$ **13** и (H_2tmeda)[Mg(hfac)$_3$](hfac) **14**.

Согласно данным РСА, РЛК магния имеют молекулярную структуру, причем в соединениях с ароматическими диаминами реализуется цепочечный мотив упаковки (стеккинг-взаимодействия), тогда как с первичными диаминами реализуется псевдо-димерный тип упаковки (водородные связей), а с третичными – молекулярный, построенный из мономеров.

Термические свойства комплексов в конденсированном состоянии исследовали методами ТГ/ДТА и ДСК. Рассчитаны термодинамические величины фазовых превращений. Методом масс-спектрометрии показано, что соединения **2**, **3**, **6-8** переходят в газовую фазу в виде мономеров. Найдено, что β-кетоиминаты магния **10-12** переходят в газовую фазу в виде димеров, тогда как исходный β-дикетонат [Mg(acac)$_2$] – в форме тримера.

Температурные зависимости давления насыщенного пара измерены с помощью статического метода, метода потока или эффузионного метода Кнудсена для комплексов **2**, **3**, **6**, **7**, **11** и [Mg(thd)$_2$]$_2$ **15**. Рассчитаны термодинамические величины процессов перехода в газовую фазу. Выявлены взаимосвязи между строением веществ и их относительной летучестью.

1. T. Hatanpää, I. Mutikainen, J. Kansikas, M Leskelä. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 788-794.
2. L. Wang, Y. Yang, J. Ni, C.L. Stern, T.J. Marks. *Chem. Mater.*, 2005, **17**. 5697-5704.

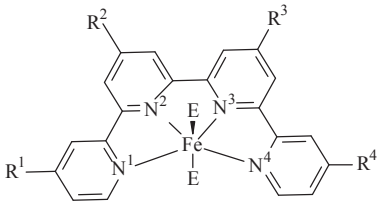
ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА С ПОЛИПИРИДИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ КОЛИЧЕСТВА КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

Коган В.А., Цатурян А.А., Щербаков И.Н. Швыдко Т.В.
Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону
caturyan@sfedu.ru

Перспективным направлением в области прямого преобразования солнечной энергии в электрическую является сенсибилизированные красителями солнечные элементы (DSSC-Dye-Sensitizer Solar Cells), впервые созданные в 1991 году. Одним из основных компонентов DSSC является краситель сенсибилизатор. Важным элементом в его структуре является наличие функциональных групп способных к хемосорбции на поверхности полупроводника. Взаимодействуя с поверхностью полупроводника они обеспечивают перенос электронной плотности с возбужденного состояния сенсибилизатора в зону проводимости диоксида титана. Другим важным параметром в структуре сенсибизатора является количество протонируемых ионов гидроксония. Они образуются за счет диссоциации якорных групп при хемосорбции.

Теоретическое изучение физико-химических свойств подобных систем представляет собой одно из важнейших направлений координационной химии Dye-sensitized solar cell, сверхзадачей которого является получение фотоактивных комплексных соединений – обладающих способностью поглощать кванты света во всем видимом диапазоне и близком к ИК диапазоне спектра.

В настоящем сообщение приводятся результаты физико-химических исследования, закономерности формирования электронной структуры соединений I-IV содержащие якорные группы путем анализа состава и энергий граничных МО в зависимости от строения сенсибилизаторов.



I - $R^1=R^2=R^4=CH_3$ $R^3=COOH$
II - $R^1=R^4=CH_3$ $R^2=R^3=COOH$
III - $R^1=CH_3$ $R^2=R^3=R^4=COOH$
IV - $R^1=R^2=R^3=R^4=COOH$

В данной работе квантово-химическим методом ((B3LYP/6-31G(d)) изучались закономерности формирования электронной структуры соединений I-IV путем анализа состава и энергий граничных МО в зависимости от строения сенсибилизаторов. Анализ вкладов АО в ВЗМО и НСМО для всех соединения показал: в ВЗМО преимущественный вклад вносят АО металла комплексообразователя и NCS группы, в НСМО – АО полипиридильного фрагмента и COOH группы.

Замещение CH_3 группы на COOH приводит к возмущению НСМО и оказывает влияние не занятые МО.

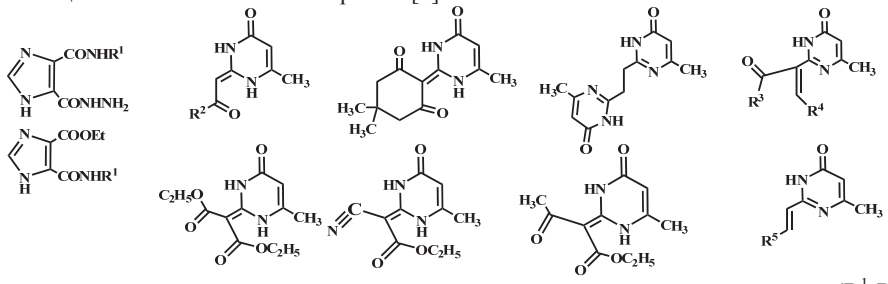
Наибольшим дипольным моментом (3.76 Д) обладает соединение II. Значения для соединений I и IV весьма близкие (3.17 и 3.11 соответственно). Аномально низкий дипольный момент наблюдается в соединении III, что может быть объяснено компенсацией вкладов CH_3 и COOH групп. Высокое значение дипольных моментов обуславливает большое смещение края зоны проводимости и высокую поляризацию поверхности полупроводника, что способствует адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-31570 мол_а)

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА И ПИРИМИДИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЛАНТАНИДАМИ

Снурникова О.В., Коровин А.Ю.
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина
lanthachem@ukr.net

Азотсодержащие гетероциклы, такие как имидазол и пиримидин, входят в состав биомолекул и участвуют в биохимических процессах. В последнее время активно развивающимся направлением является создание флуоресцентных сенсоров на основе производных данных гетероциклов для визуализации клеточных структур, маркировки белков, мониторинга биохимических реакций [1]. Комплексы лантанидов с имидазол- и пиримидинсодержащими лигандами также могут применяться для создания ДНК-меток и люминесцентных меток для белковых структур. Кроме того, на основе лантанидсодержащих комплексов с подобными лигандами создаются новые люминесцентные и магнитные материалы [2].



Спектрально-люминесцентные свойства производных имидалоза и пиримидина (R^1-R^5 – ароматические заместители: фенил, пиридин, фуран, нитрофенил, гидроксифенил, галогенфенил и т.п.) были исследованы в среде растворителей с различной полярностью и протонодонорными свойствами. Было установлено, что исследуемые соединения характеризуются интенсивным поглощением в УФ-области (250-350 нм) и широкополосной флуоресценцией в области 380-600 нм. Как для спектров поглощения, так и флуоресценции наблюдаются сольватохромные эффекты. Анализ спектрально-люминесцентных характеристик исследуемых соединений в различных растворителях показал, что, кроме универсальных диполь-дипольных сил, существует значительный вклад специфических донорно-акцепторных взаимодействий в сольватохромные эффекты. Возрастание полярности и основности растворителя приводит к стабилизации возбужденных электронных уровней молекул (S_1). В то время как, увеличение кислотности растворителя приводит к стабилизации основних уровней лигандов (S_0).

В лантанидсодержащих комплексах с большинством лигандов наблюдалась 4f-люминесценция в видимой (Eu(III), Tb(III)) и инфракрасной (Yb(III)) области спектра. В целом, зависимость интенсивности и квантового выхода 4f-люминесценции от структуры лиганда имеет одинаковый характер для комплексов Eu(III), Tb(III) и Yb(III). Установлено, что увеличение донорской способности растворителей приводит к возрастанию 4f-люминесценции комплексов лантанидов.

1. Greco N., Tor Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10784-10785.
2. Cepeda J., Balda R. *Inorg. Chem.,* 2012, **51**,7875-7888.

ENERGY TRANSFER AT A SILICA/WATER INTERFACE AS NEW ROUTE TO DETECT THE FORMATION OF PHOSPHOLIPID BILAYERS ONTO SILICA NANOPARTICLES

Mukhametshina A.R.[1,2], Mustafina A.R.[1], Davydov N.A.[1], Gorbatchuk V.V.[2], Nizameev I.R.[1], Konovalov A.I.[1]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*

[2]*Kazan Federal University, Kazan, Russia*

alsu_mukhamet@mail.ru

Today silica supported bilayers of phospholipids are of great interest as potential drug delivery systems and artificial phospholipid membranes. The fluorescent sensing of binding and permeation of biorelevant substrates through phospholipid membranes is a top of current interest. The present work introduces novel route to sense the binding and permeation ability of phospholipid bilayers deposited onto silica nanoparticles. The luminescent Tb(III) doped silica nanoparticles are applied as template for phospholipids deposition. The quenching of silica coated Tb(III) complexes by probe ions through ligand exchange or energy transfer is applied to reveal the properties of silica supported phospholipids bilayers. In particular it was found that the inclusion of phosphatidylserine molecules into phosphatidylcholine bilayers deposited onto Tb(III) doped silica nanoparticles can be detected through the fluorescent response. The latter results from the tuning of the core-shell energy transfer by the content of the phospholipids bilayer. The energy transfer occurs from silica coated Tb(III) complexes to probes (merocyanine 540 and copper ions) at the silica/water interface, while the interfacial location of the probes is greatly affected by phospholipids content. The permeability of the phospholipid bilayers can be detected by another probes, which are the ions able to quench Tb(III)-centered luminescence through ligand or ion exchange. The effect of the phospholipid deposition on the quenching regularities is introduced as a route to detect permeation phenomenon for silica supported phospholipids bilayers [1].

1. A.R. Mukhametshina, A.R. Mustafina, N.A. Davydov, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, V.V. Gorbatchuk, A.I. Konovalov. *Colloids Surf. B*, 2014, **115**, 93-99.

ИЗУЧЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ И СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТРОНИДАЗОЛА С ИОНАМИ Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}

Лепина А.В., Богатырев К.В., Ефанова Н.А., Денисова Е.А.,
Лозинская Е.Ф., Лукьянчикова И.Д.
Курский государственный университет, Курск, Россия
nas.lepina@yandex.ru

К наиболее важным антимикробным препаратам относят производные 5-нитроимидазола, обладающие высокой активностью в отношении бактерий и инфекций. Одним из представителей этого ряда является метронидазол -1-(b-оксиэтил)-2-метил-5-нитроимидазол, который способен образовывать комплексы с катионами d-металлов, обладающие широким спектром биологической активности [2]. Поэтому логично предположить, что производные метронидазола [1]: (2 - (5-нитро-1Н-имидазол-1-ил) этил 2 - (9-тиооксоакридин-10 (9Н) - ил) ацетат (L_1), 2-метокси-N-(2 - (2-метил-5-нитро-1Н-имидазол-1-ил) этил) акридин-9-амин (L_2), 2 - (2-метил-5-нитро-1Н-имидазол-1-ил) этил-2-((4 - (2 - (2-метил-5-нитро-1Н-имидазол-1-ил) этокси) карбонил) фенил) амино) бензоат (L_3), 2 - (2-метил-5-нитро-1Н-имидазол-1-ил) этил 2 - ((3 - ((2 - (2-метил-5-нитро-1Н-имидазол-1-ил) этокси) карбонил) фенил) амин) бензоат (L_4) могут выступать в качестве лигандов в составе комплексов с катионами d-металлов. Полученные координационные соединения, возможно, будут активны в отношении анаэробных бактерий.

Синтез комплексных соединений L_1-L_4 с ионами Fe(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) производили из водно-этанольных растворов соответствующих солей и лигандов при pH от 3,5 до 7,5. Стехиометрию реакции комплексообразования изучали спектрофотометрически в диапазоне длин волн 200 – 400 нм. Методом молярных отношений определили состав комплексных соединений. Для L_1, L_3, L_4 с катионами Fe(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) и для L_2 с катионами Co(II) и Mn(II) характерно образование комплексов состава M : L = 1 : 1. L_2 образует координационные соединения с катионами Fe(II) и Ni(II) состава 1 : 2.

Методом Комаря были рассчитаны условные константы устойчивости полученных комплексов производных метронидазола с катионами d-металлов (P=0,95, n=5):
$в'(FeL_1)=1,57\pm0,34*10^5$; $в'(Fe(L_2)_2)=2,47\pm0,90*10^8$; $в'(FeL_3)=1,82\pm0,14*10^5$;
$в'(FeL_4)=2,50\pm0,50*10^4$; $в'(MnL_1)=8,10\pm2,20*10^4$; $в'(MnL_2)=1,08\pm0,36*10^5$;
$в'(MnL_3)=1,25\pm0,32*10^5$; $в'(MnL_4)=1,40\pm0,30*10^4$; $в'(CoL_1)=1,69\pm0,89*10^5$;
$в'(CoL_2)=3,06\pm1,81*10^5$; $в'(CoL_3)=2,08\pm0,19*10^5$; $в'(CoL_4)=1,20\pm0,31*10^5$;
$в'(NiL_1)=1,70\pm0,64*10^5$; $в'(Ni(L_2)_2)=4,19\pm1,89*10^9$; $в'(NiL_3)=2,20\pm0,71*10^5$;
$в'(NiL_4)=1,28\pm0,43*10^5$.

С целью определения строения координационного узла комплексов использовали метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах комплексов с d-металлами по сравнению со спектрами лигандов наблюдается изменение характера поглощения в области 1180-1300 $см^{-1}$. Это дает возможность предположить, что лигандным атомом выступает азот пятичленного цикла метронидазольного фрагмента соединения, следовательно, реагенты L_1, L_2 в комплексах ведут себя как монодентатные лиганды, а реагенты L_3, L_4 - как бидентатные.

1. К. В. Богатырев, Т. Н. Кудрявцева. *Ученые записки: электронный журнал Курского государственного университета*, 2013, **3** (27), 12-20.
2. A. Bouchoucha. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2013, **1**, 1-12.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ F-ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ 2,2'-БИПИРИДИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Коротков Л.А.[1], Борисова Н.Е.[1], Paulenova A.[2], Lapka J.L.[2], Решетова М.Д.[1], Иванов А.В.[1], Гулякин И.Д.[1]

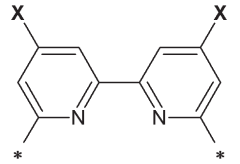
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Oregon State University, Corvallis, USA*

korotkov6807@gmail.com

Разделение и выделение f-элементов – сложная задача, возникающая при утилизации высокоактивных ядерных отходов и при переработке рудных концентратов редкоземельных элементов. Особенности технологических процессов диктуют жесткие требования к физико-химическим характеристикам используемых экстрагентов. В качестве перспективных высокоселективных лигандов предложена серия 6,6'-замещенных производных 2,2'-бипиридила:

X	***-C=O(NR$_2$)**	
H	**R^1**	**R^2**
	n-Bu	n-Bu
	Ph; *p*-EtC$_6$H$_4$; *p*-^{i}PrC$_6$H$_4$; *p*-HexC$_6$H$_4$; *3,4*-Me$_2$C$_6$H$_4$; *p*-FC$_6$H$_4$; *m*-FC$_6$H$_4$	Et
NO_2	Ph	Et
H	***-P=O(Ph)$_2$**	
H	***-N(O)R$_2$**	
	R = Me R = Bu	



Получена серия диамидов и их комплексов с ионами 4f-элементов, и установлены их состав и структура. Определены равновесные константы комплексообразования диамидов с ионами f-элементов. Показано, что наиболее высокие значения констант демонстрируют комплексы с UO_2^{2+}. Введение электроноакцепторной группы в пиридиновый фрагмент приводит к уменьшению связывания катионов, а донорный заместитель в амидном фрагменте повышает связывание. Исследованы экстракционные качества ряда лигандов в отношении f-элементов. Отмечено, что диамиды, содержащие алкильные заместители в анилидном фрагменте, обладают бо́льшим сродством к 5f-элементам и лучшей растворимостью в технологических разбавителях. Показано, что менее полярный разбавитель приводит к уменьшению селективности по отношению к ионам Am(III). Наблюдаемая зависимость степени извлечения f-элементов от концентрации азотной кислоты позволяет предположить, что в экстракции участвует частично протонированый лиганд, который предорганизован для связывания иона металла.

Помимо диамидов в качестве перспективных экстрагентов предложен новые типы полидентатных лигандов, содержащих фосфиноксидные и N-оксидные функциональные группы. Проведен ретросинтетический анализ, экспериментально определены и реализованы наиболее практичные методы синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение №14.604.21.0082).

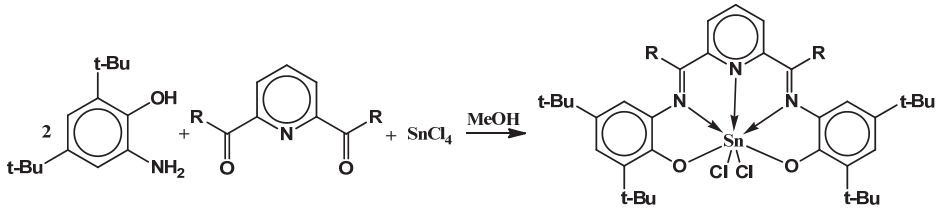
КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА(IV) С ТРИ- И ПЕНТАДЕНТАТНЫМИ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Трофимова О.Ю.[1], Пискунов А.В.[1], Смолянинов И.В.[2]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южный научный центр РАН, Астрахань, Россия*
olesya@iomc.ras.ru

Комплексы металлов, содержащие редокс-активные лиганды, способны вступать в окислительно-восстановительные превращения за счет лиганда. Это свойство существенно расширяет области применения комплексных соединений непереходных элементов.

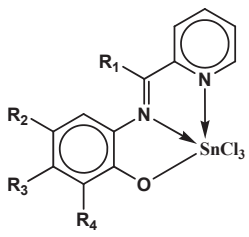
Методом темплатного синтеза (Схема 1) получены комплексы олова(IV), содержащие пента- (**1,2**) и тридентатные (**3-21**) редокс-активные лиганды *о*-иминохинонового типа с различными заместителями как в ароматическом кольце, так и иминном атоме углерода (Схемы 1 и 2).

Схема 1:



R=H(1), Me(2)

Схема 2:



R_1=H:	R_2=t-Bu,	R_3=H,	R_4=t-Bu	(3)	R_1=Ph:	R_2=t-Bu,	R_3=H,	R_4=t-Bu	(10)
	R_2=Me,	R_3=H,	R_4=H	(4)		R_2=Me,	R_3=H,	R_4=H	(11)
	R_2=H,	R_3=Me,	R_4=H	(5)		R_2=H,	R_3=Me,	R_4=H	(12)
	R_2=t-Bu,	R_3=H,	R_4=H	(6)		R_2=t-Bu,	R_3=H,	R_4=H	(13)
	R_2=Cl,	R_3=H,	R_4=H	(7)		R_2=Cl,	R_3=H,	R_4=H	(14)
	R_2=NO_2,	R_3=H,	R_4=H	(8)		R_2=NO_2,	R_3=H,	R_4=H	(15)
	R_2=NO_2,	R_3=H,	R_4=Cl	(9)		R_2=NO_2,	R_3=H,	R_4=Cl	(16)

R_1=Me: R_2=t-Bu, R_3=H, R_4=t-Bu (17); R_2=Me, R_3=H, R_4=H (18)
R_2=H, R_3=Me, R_4=H (19); R_2=t-Bu, R_3=H, R_4=H (20)
R_2=Cl, R_3=H, R_4=H (21)

Строение полученных соединений изучено методами ИК, ЯМР, УФ - спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Рассмотрено влияние заместителей в лиганде на спектральные характеристики соединений.

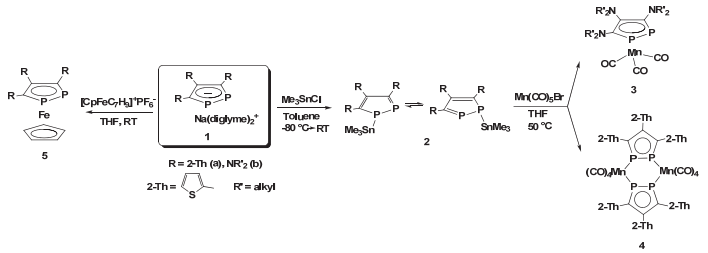
Окислительно-восстановительные свойства комплексов (**1-21**) исследованы методом ЦВА. Изучено влияние заместителей в лиганде на окислительно-восстановительные свойства соединений и устойчивость образующихся окисленных и восстановленных форм комплексов олова(IV).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (14-03-31071 мол_а, 14-03-31030 мол_а), Совета по грантам президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ - 271.2014.3).

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2-ДИФОСФАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кочеткова Л.Р., Безкишко И.А., Милюков В.А., Синяшин О.Г.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия
lr.shakirova@mail.ru

1,2-Дифосфациклопентадиенид-анион, изолобальный аналог Cp^- и пиразолат-аниона, представляет значительный интерес для координационной химии, благодаря своей способности вступать в различные типы координации с атомами металлов [1]. Так, на примере биядерных 1,2-дифосфациклопентадиенильных комплексов марганца (I) было обнаружено, что реализация мостикового типа связывания 1,2-дифосфолидного лиганда с металлом приводит к значительному перераспределению электронной плотности с образованием низкоспиновых ионов Mn^{II} [2]. Вместе с тем, химия 1,2-дифосфациклопентадиенид-аниона ограничена применением лишь триарил замещенных производных. В связи с этим, наша работа была направлена на разработку методов синтеза новых представителей 1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия (**1**), исследования их строения и химического свойств.



Изучение координационной способности новых 1,2-дифосфациклопентадиенидов натрия (**1**) и их производных олова (**2**) было проведено на примере реакций с солями железа (II) и $Mn(CO)_5Br$. Получены и структурно охарактеризованы новые комплексные соединения (**3**-**5**), в которых представлены мостиковые и сэндвичевые типы координации 1,2-дифосфолидного лиганда. Нами было обнаружено, что структура продуктов (**3**, **4**) зависит от природы заместителей у атомов углерода 1,2-дифосфолидного кольца.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Физико-химического анализа ИОФХ им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН в.н.с, д.х.н. Кацюбе С.А. и м.н.с., к.ф.-м.н. Герасимовой Т.П., а также научному сотруднику лаборатории спиновой физики и спиновой химии КФТИ им.Е.К. Завойского КазНЦ РАН к.ф.-м.н. Зарипову Р.Б. за проведение ЭПР экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №14-13-00589).

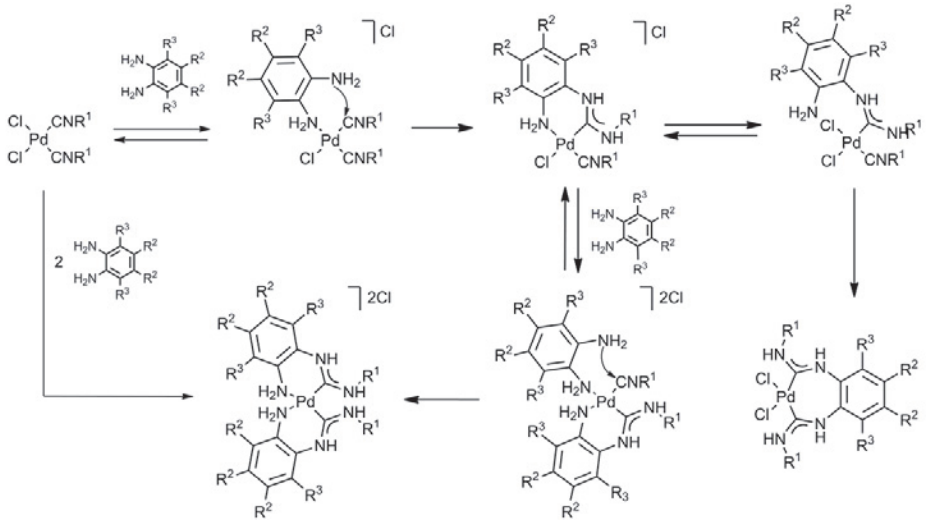
1. V.A. Miluykov, I.A. Bezkishko, O.G. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins. *Mend. Commun.*, 2010, **20**, 195-196.
2. (a) V. Miluykov, I. Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, A. Parameswaran, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Buchner. *Organometallics*, 2010, **29**, 1339-1342; (b) Y. Krupskaya, R. Zaripov, E. Vavilova, V. Miluykov, I. Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, V. Voronkova, K. Salikhov, V. Kataev, B. Büchner. *Phys. Rev., B*, 2011, **B 84**, 092402; (c) R. Zaripov, E. Vavilova, V. Miluykov, I. Bezkishko, O. Sinyashin, K. Salikhov, V. Kataev, B. Büchner. *B. Phys. Rev*., 2013, **B 88**, 094418-1-094418-8.

СОЧЕТАНИЕ *БИС*ИЗОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С *ОРТО*-ФЕНИЛЕНДИАМИНАМИ – ПУТЬ СИНТЕЗА СЕРИИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Кинжалов М.А., Якиманский А.А., Лузянин К.В., Боярский В.П., Кукушкин В.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет,Санкт-Петербург,Россия
m.kinzhalov@spbu.ru

Сочетание палладий-координированных изоцианидов с NH нуклеофилами приводит к образованию ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия, зарекомендовавших себя как одни из самых эффективных катализаторов реакций кросс-сочетания. При этом особый интерес представляет использование бифункциональных нуклеофилов, позволяющих широко варьировать строение образующихся карбеновых лигандов. Одним из типов бифункциональных нуклеофилов являются ароматические 1,2-диамины.

Мы продемонстрировали возможность направленного синтеза аминокарбеновых комплексов различной структуры посредством сочетания *орто*-фенилендиаминов и *бис*изоцианидных комплексов палладия(II). Показаны факторы, влияющие на протекание реакции, и установлена взаимосвязь между строением исходного нуклеофила, условиями реакции и структурой образующихся комплексов. Предложена схема механизма взаимодействия $PdCl_2(CNR)_2$ с *орто*-фенилендиаминами, включающая в качестве интермедиата комплекс палладия с нуклеофилом, образованный в результате замещения хлоридного лиганда одним из нуклеофильных центров реагента. Этот комплекс трансформируется в аминокарбеновый посредством внутримолекулярной нуклеофильной атаки второго нуклеофильного центра на координированный изоцианид.

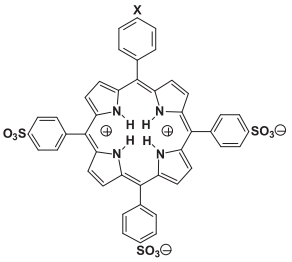


Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 14-03-31204 мол_а и 14-03-00297а), СПбГУ (гранты на проведение НИР 12.38.225.2014 и 12.38.195.2014). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ТЕКТОНОВ САМОСБОРКИ ПОРФИРИНОВЫХ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ 4'-НИТРО- И 4'-АМИНОПРОИЗВОДНЫХ 5-(ФЕНИЛ)-10,15,20-ТРИС(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА

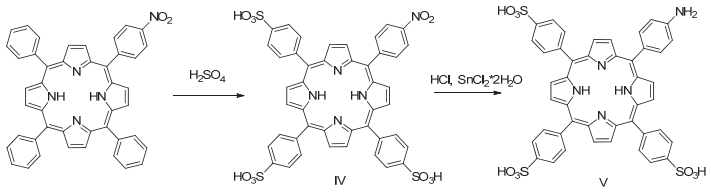
Иванов Д.А.,[1], Зарубин А.А.[1], Шабунин С.А.[2], Шейнин В.Б.[2] , Любмцев А.В.[2], Сырбу С.А.[1], Койфман О.И. [1,2]

[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
ivanovdmitry90@mail.ru



X: SO_3^-(I), NO_2(II), NH_3^+(III)

Цвиттерион $\mathbf{H_4P^{+2}}(PhSO_3^-)_4$ (I) является тектоном ионной самосборки трубчатых J-агрегатов (ПНТ), которые обладают интересными электронными, оптическими и фотокаталитичекими свойствами [1]. Движущей силой самосборки является межмолекулярное взаимодействие бис-сульфонатных групп с двумя связывающими сайтами дипротонированной порфириновой платформой $\mathbf{H_4P^{+2}}$, которая обладает свойствами анионного рецептора [2]. Внутренняя и внешняя поверхности ПНТ на основе (I) устланы сульфонатными группами. Несимметричные тектоны (II) и (III) открывают путь к получению модифицированных ПНТ с различным составом внутренней и внешней поверхностей и, как следствие, с другим набором физико-химических свойств. С этой целью были синтезированы несимметричные порфирины $\mathbf{H_2P}(PhNO_2)(PhSO_3H)_3$ (IV) и $\mathbf{H_2P}(PhNH_2)(PhSO_3H)_3$ (V).



Методами спектропотенциометрии исследованы протолитические равновесия образования (II) и (III). Методами квантовой химии исследовано молекулярное строение (II) и (III) и J-агрегатов на их основе. Самосборкой (II) и (III) в водном растворе получены соответствующие ПНТ с J-полосами поглощения в области 500 и 700 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-90018 " Самособирающиеся структуры на основе порфириновых нанотрубок и плазмонных систем: формирование, спектральные корреляции, функциональные свойства и возможные применения "

1. C.J. Medforth, Z. Wang, K.E. Martin, Y. Song, J.L. Jacobsen, J.A. Shelnutt. *Chem. Commun*., 2009, **47**, 7261–7277.
2. V.B. Sheinin, S.A. Shabunin, E.V. Bobritskaya, O.I. Koifman. *Macroheterocycles,* 2011, **4**(2), 80-84.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Литвинов И.А.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия,
420088, Казань, ул. Арбузова, 8.
litvinov@iopc.ru

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов (РСА) является одним из наиболее информативных и востребованных методов исследования строения координационных, металлоорганических и элементоорганических соединений. Являясь прямым методом исследования, РСА устанавливает координаты атомов в элементарной ячейке кристалла, а все остальные характеристики молекулярной и кристаллической структуры вычисляются по этим координатам с учётом симметрии пространственной группы кристалла.

Следует отметить, что сам факт доказательства строения новых классов металлоорганических и координационных соединений, π-комплексов с органическими лигандами (строение ферроцена), координационных полимеров были сделаны только на основании РСА этих соединений.

РСА в прошлом веке оставался относительно дорогим и трудоёмким методом исследования, и каждая кристаллическая структура нового соединения уже была научным достижением, достойным публикации. Прогресс в компьютерной технике, разработка теории метода и новых программ расшифровки и уточнения кристаллических структур, и в первую очередь, появление рентгеновских дифрактометров третьего и четвёртого поколений с координатными детекторами резко повысили возможности РСА, упростили эксперимент, ускорили его и удешевили. В результате в настоящее время РСА стал «рутинным» методом исследования молекулярной и кристаллической структуры новых соединений. Единственным его ограничением остаётся необходимость получения подходящих по размерам и качеству монокристаллов.

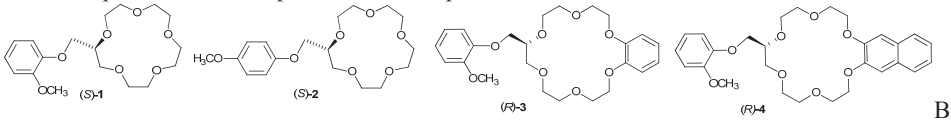
Возможности метода будут показаны на ряде примеров исследования молекулярной и кристаллической структуры лигандов, комплексов и координационных соединений, включая координационные полимеры (структуры MOFs).

ИЗУЧЕНИЕ ХИРАЛЬНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ ЛАРИАТ-ЭФИРАМИ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИОНИЗАЦИИ РАСПЫЛЕНИЕМ

Базанова О.Б., Бредихина З.А., Шарафутдинова Д.Р., Бабаев В.М., Бредихин А.А.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия,
olbazanova@iopc.ru

Краун-эфиры хорошо зарекомендовали себя как синтетические рецепторы, способные к селективному связыванию и транспорту органических и неорганических ионов и молекул. Способность краун-эфиров к связыванию гостей может быть существенно увеличена при появлении в их структуре гибкого терминального фрагмента с электронодонорными центрами (так называемые, лариат-эфиры). Выраженная способность к диастереомерной дискриминации является важным фактором, который учитывается, например, при создании хиральных стационарных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для хирального распознавания энантиомеров биологически активных соединений успешно применяются методы масс-спектрометрии [1, 2].

Целью настоящей работы явилось выявление различий в способности лариат-эфиров **1-4** к хиральному распознаванию в газовой фазе по отношению к гидрохлоридам эфиров аминокислот в зависимости от размера полости краун-эфира и положения метоксильного заместителя в ароматическом кольце методом масс-спектрометрии ИЭР. Метод позволяет регистрировать в газовой фазе диастереомерные комплексы между исследованными краун-эфирами **1-4**, выступающими в роли хозяев, и гидрохлоридами метиловых эфиров аланина, фенилаланина и фенилглицина в роли гостей.



В работе применили два различных подхода: с использованием изотопно-меченых молекул гостей и с применением добавки ахирального амина-вытеснителя (бензиламин и циклогексиламин). Применение изотопно-меченых молекул гостей позволяет различать диастереомерные комплексы по массе и в условиях одного эксперимента измерять интенсивности их пиков. Использование же ахирального амина применимо для оценки хиральной дискриминации гостей, в которые трудно ввести дейтериевую или иную изотопную метку. Результаты обеих методик оказались сопоставимы.

В целом, (*S*)-энантиомер крауна сильнее связывает (*S*)-L-энантиомер эфира аминокислоты и наоборот. Наилучшие значения хиральной дискриминации демонстрирует *орто*-замещенный краун (*S*)-**1** по сравнению с *пара*-замещенным крауном (*S*)-**2**, что свидетельствует о взаимосвязи этого явления и лариатной природы крауна **1**. Увеличение размера полости крауна и наличие плоского ароматического фрагмента в молекуле краунов (*R*)-**3** и (*R*)-**4** усиливает их комплексообразующую способность, ослабляя при этом энантиоселективность: умеренное хиральное распознавание выявлено с метилфенилаланинатом.

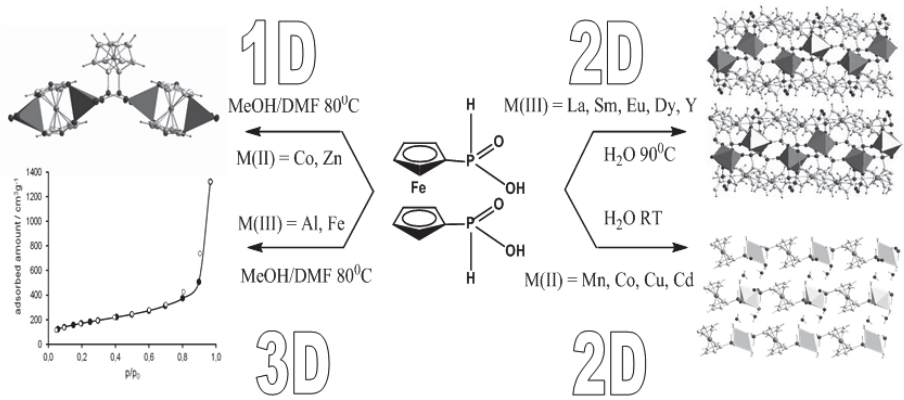
1. M. Sawada, Y. Takai, H. Yamada, M. Yoshikawa, R. Arakawa, H. Tabuchi, M. Takada, J Tanaka. *Eur. J. Mass Spectrom.*, 2004, **10**, 27-37.
2. P. Gerbaux, J. De Winter, D. Cornil, K. Ravicini, G. Pesesse, J. Cornil, R. Flammang. *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 11039–11049.

DESIGN OF COORDINATION POLYMERS BASED ON 1,1'-FERROCENYLBIS(*R*-PHOSPHINIC) ACID: MAGNETIC AND SORPTION PROPERTIES

Ruslan Shekurov[1]*, Vasili Miluykov[1], Olga Kataeva[1], Daut Islamov[1], Dmitri Krivolapov[1], Oleg Sinyashin[1], Tatiana Gerasimova[1], Sergey Katsyuba[1], Valeri Kovalenko[1], Yulia Krupskaya[2], Vladislav Kataev[2], Bernd Вьchner[2], Irena Senkovska[3] and Stefan Kaskel[3].
[1]*A.E.Arbuzov Institute of organic and physical chemistry Russian academy of sciences, Arbuzov Str. 8, 420088 Kazan, Russia,*
[2]*IFW Dresden; Helmholtzstr. 20, 01087 Dresden, Germany,*
[3]*Department of Inorganic Chemistry, Dresden University of Technology, Bergstr. 66, 01062 Dresden, Germany*

Porous coordination polymers (PCPs), discovered in the second part of last century, have a great interest due to their potential practical applications in different areas as the sorption materials, gas-storage or molecular magnets. The most studied classes of PCPs are presented by transition metals complexes with carboxylate anions. Although the PCPs based on phosphorus acids can provide more structural diversity in comparison with carboxylates, they are poor studied.

Ferrocenylphosphinic acids $Fc[P(O)R(OH)]_n$ (**1**, n=1, **2**, n=2) have a particulary interest due to diversiry of coordination ability by variation of R. Thus in contrast to ferrocenylcarboxylic acids $Fc[C(O)(OH)]_n$ (n = 1,2) the free rotation around P-C-bond are expected.



We have found that reaction of 1,1'-ferrocenylbis(*H*-phosphinic) acid with salts of d-, f-metals results in formation of coordination polymers of different dimentionality in different reaction conditions. New 2D and 3D polymers exhibit antiferromagmetic interactions between metal centers with J value depending on dimentionality and conformations of MOPOMOPO fragments. The selective water adsorption was observed for 2D PCPs.

The financial support of DFG (KN393/20) and RFBR (14-03-91343) are gratefully acknowledged. Acknowledgements -This work was financially supported by grant of President of the Russian Federation (MK-5149.2014.3)

FLUORESCENT MOLECULAR ROTORS BASED ON COORDINATION 8-SUBSTITUTED DIPYRRINS COORDINATION COMPOUNDS WITH BF_2(I)

Merkushev D.A., Marfin Yu.S., Rumyantsev E.V.
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
marfin@isuct.ru

Molecular rotors are fluorescent environment-sensitive molecules with strong dependency of their emission spectra on the polarity and viscosity of the solvent environment. Rotation of the molecular groups in such systems provides the possibility of nonradiative energy dissipation of the excited state of the chromophore. Thus, there are two mechanisms of exited state energy dissipation: 1) the radiative energy dissipation – luminescence; 2) the nonradiative deactivation. This mechanism opens the way to the measurement of local viscosity through molecular rotors. Nowadays molecular rotors are considered as promising replacement of widely used techniques for viscosity measurements. Traditional mechanical viscometers are not able to measure viscosity of microsystems and, more important, can't measure fluid viscosity in real-time conditions. At the present time fluorescent molecular probes are most suitable tools for real-time measurements of viscosity in both micro- and macrosystems.

Boron dipyrrin coordination compounds (bodipy) based fluorophores are very perspective among the large variety of organic dyes, those spectral and photophysical characteristics are superior to the known values for dyes of other chemical groups. Combination of intense fluorescent characteristics with the possibility for accurate tuning of the spectral properties of the compounds together with a high resistance of the chromophore to external chemical influences and the irradiation determines a wide variety of practical applications of bodipy. On of the promising area is to use 8-substituted bodipy complexes as fluorescent molecular rotors.

In this work we studied photophysical characteristics of several bodipy fluorophores, that differs in the nature of 8-substituent. The change of viscosity of the medium was carried out by changing the nature of the solvent, the molar ratio of components in the solvent mixtures and by varying the temperature of the solution.

8-Phenyl substituted bodipy and it's analogies are found to exhibit properties of fluorescent molecular rotors, i.e. its fluorescent characteristics highly dependent on the viscosity or rigidity of the microenvironment. Change in nonradiative decay rate constant values with increasing of viscosity indicates that the analyzed complexes are the true molecular rotors It is shown that the expression of the molecular rotor properties of the test compounds are different in solvents of different viscosity. Studied compounds are not suitable for analysis of rheological characteristics of biological systems, because viscosities of bio systems are in the range of 2 – 50 cP, where molecular rotor properties of the compounds under study are small. In addition, the features of solvation in various solvents should be taken into account, as this may have a dramatic effect on the spectral characteristics of studied compounds as it is shown by the authors. Obtained results provide additional insight into the mechanisms of bodipy dyes solvation in general and can be used as another way for directional control of photophysical characteristics of this class of coordination complexes.

The work was supported by the grant of the Russian Foundation for Basic Research (Grant No 14-03-31888) and the grant of the President of the Russian Federation for young scientists and graduate students engaged in advanced research and development in priority directions of modernization of the Russian economics (2013 – 2015) (Grant No. SP-1742.2013.1).

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СВОБОДНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКИЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Федоренко А.Д.[1], Мазалов Л.Н.[1], Григорьев Г.И.[2], Полиенко Ю.П.[2], Третьяков Е.В.[3], Калинкин А.В.[4]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2] *Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[3]*Томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия*
[4]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
fad007@ya.ru

Свободные нитроксильные радикалы широко применяются в современной химии, биологии и медицине. В этой связи для предсказания физико-химических свойств и объяснения химического поведения нитроксильных радикалов большой интерес представляют сведения об их электронной структуре.

Рентгеновская эмиссионная (РЭС) и рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС) спектроскопии позволяют получить сведения об энергетическом положении и составе занятых молекулярных орбиталей, о характере распределения спиновой и электронной плотности в радикалах и комплексах.

В данной работе получены РЭС O*Kα* спектры и РФЭС O1*s*, N1*s*, C1*s* спектры стабильных нитроксилов и комплексов Cu(II) с лигандами, содержащих в своем составе нитроксильные радикалы. Для интерпретации полученных экспериментальных данных были выполнены теоретические расчеты электронной структуры и энергетического спектра рассмотренных молекул в основном и дырочных состояниях методом DFT, используя методы расчета глубоких дырочных состояний, включенных в пакет программ ADF2013. Показано, что необходимо учитывать влияние дырки на характер распределения электронной и спиновой плотности в молекулах и на значения одноэлектронных энергий уровней системы при удалении внутреннего остовного электрона. Также при переходе от диамагнитной молекулы к парамагнитной из-за мультиплетного расщепления уровней происходит расщепление РФЭС O1*s*, N1*s*, C1*s* спектров и уширение РЭС O*Kα*-спектров. Показано, что верхние занятые МО в нитроксильных радикалах построены в основном из 2*p*-АО кислорода и азота нитроксильной группы. Из сопоставления РФЭС O1*s*, N1*s*, C1*s* спектров свободного нитроксильного радикала и координированного к иону металла проанализированы возможные каналы передачи спиновой электронной плотности металл – нитроксильный радикал по цепочке химических связей.

В работе также были рассмотрены РФЭС Cu2$p_{3/2,1/2}$ спектры атома меди комплексов Cu(II) с лигандами, содержащими в своем составе нитроксильные радикалы. Показано, что при интерпретации спектров необходимо учитывать процессы переноса заряда, которые описываются двухконфигурационным приближением, где рентгеновскому возбужденному состоянию соответствует суперпозиция конфигураций $|2p^5 3d^9>$ и $|2p^5 3d^{10}L^->$ с вкладами ~30% и ~70% соотвественно. Тогда как в основном состоянии комплексов меди присутствует только одна конфигурация $|3d^9>$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-02-31828 мол_а).

ИЗУЧЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $EuCl_3 – H_2O$ – ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ И $LaCl_3 – H_2O$ – ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ МЕТОДОМ TRLF СПЕКТРОСКОПИИ

Горбунов А.О.[1], Lindqvist-Reis P.[2]
[1]*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Institute of Nuclear Waste Disposal, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany*
artyom-laptop@yandex.ru

Возрастающая роль лантаноидов в различных областях современной науки обуславливает необходимость идентификации форм их существования в растворах различного состава. Решение этой задачи необходимо для дальнейшего развития таких направлений, как: 1) медицинское применение соединений лантана и лантаноидов, 2) разделение лантаноидов, 3) отделение лантаноидов от актиноидов в процессе переработки ядерных отходов. В данной работе рассматривается состояние ионов европия (III) и лантана в тройных водно-органических солевых системах.

В качестве органического компонента были использованы следующие растворители – диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид. Эти растворители близки по своим донорно-акцепторным характеристикам, однако сильно отличаются по структурным свойствам. Именно поэтому в качестве солевого компонента были выбраны хлориды лантана и европия – металлов, которые в определенном плане являются «координационными хамелеонами»: могут иметь различные координационные числа, а также проявляют слабое комплексообразование с хлорид-анионами.

Основным методом исследования была выбрана TRLF (time-resolved laser fluorescence) спектроскопия, позволяющая сделать выводы о составе и структуре первой координационной сферы ионов европия: гидратное число [1], геометрии координационного полиэдра. Был проведен скрининг по концентрации солевого компонента от разбавленных (1 моль $EuCl_3$/100 моль растворителя) до концентрированных растворов (7 моль $EuCl_3$/100 моль растворителя), что позволило проследить динамику изменения процессов в растворе. В случае с хлоридом лантана, не проявляющим люминесцентных свойств в данных системах, в качестве зонда применялся трифторметилсульфонат европия в количестве 1% по массе. За основу было взято предположение, что в достаточно концентрированных растворах хлорида лантана (7 моль/100 моль растворителя) ионы европия будут встраиваться в структуру раствора, задаваемую хлоридом лантана. Это позволяет косвенно судить о состоянии ионов лантана. Для выявления влияния ацидокомплексообразования на спектры люминесценции также было проведено исследование систем $Eu(CF_3SO_3)_3 – H_2O$ – органический растворитель.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы European FP7 TALISMAN и гранта РФФИ № 14-03-01003.

1. T. Kimura, etc. *J. of Alloys and Compounds*, 2001, **323-324**, 164-168.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.

Воротников Ю.А.[1,2,3], Шестопалов М.А.[1,2,3], Брылев К.А.[1,2,3], Миронов Ю.В.[1,2,3]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*
[3]*Научно-исследовательский институт клинической и экспериментальной лимфологии, Новосибирск, Россия*
matashandu@gmail.com

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена с общей формулой $[\{Mo_6X_8\}Y_6]^n$ (где X – Cl, Br или I, а Y – внешние органические/неорганические лиганды) проявляют фотолюминесценцию в видимой и ближней инфракрасной областях с высокими значениями квантового выхода и времени жизни, что дает им высокий потенциал для генерации синглетного кислорода. Благодаря этим свойствам кластерные комплексы молибдена могут найти ряд приложений в областях биологии и медицины. Но, несмотря на их большой потенциал, кластерные комплексы молибдена не подходят для использования в биологических целях, так как они, в большинстве своем, не растворимы в воде и потенциально могут вступать в реакцию с компонентами физиологических сред. Таким образом, для безопасного использования кластерных комплексов в биологических или медицинских целях, их необходимо либо модифицировать органическими лигандами, снижающими токсичность и повышающими растворимость в воде, либо инкапсулировать в органическую или неорганическую инертную матрицу.

Диоксид кремния является наиболее часто используемой неорганической матрицей для получения люминесцентных материалов, предназначенных для биологического применения. В частности, частицы диоксида кремния биосовместимы, устойчивы к воздействию микробов, стабильны в водных растворах и нетоксичны. Кроме того, размер частиц можно легко регулировать, что не всегда возможно для других матриц. Таким образом, для получения люминесцентных материалов были выбраны кластерные комплексы молибдена и диоксид кремния.

Люминесцентные частицы на основе кластерных комплексов молибдена и диоксида кремния ($\{Mo_6X_8\}@SiO_2$) были синтезированы методом Штобера [1]. Идеально гладкие сферические частицы диаметром ~ 500 нм были получены в процессе щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии кластерных комплексов $[\{Mo_6X_8(NO_3)_6\}]^{2-}$ (X = Cl, Br, I). Материалы были охарактеризованы рядом физических и химических методов. В частности, наиболее подробно были изучены люминесцентные свойства полученных материалов. Люминесцентный анализ показал, что наиболее высокими фото-физическими характеристиками обладает материал состава $\{Mo_6I_8\}@SiO_2$. Для данного материала была изучена зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации инкапсулированного кластерного комплекса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-14-00192).

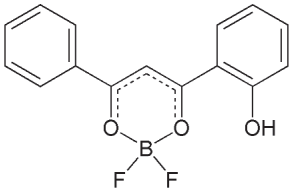
1. W. Stöber, A. Fink, E.J. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62-69.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ 4-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-6-ФЕНИЛ-2,2-ДИФТОРО-1,3,2-ДИОКСАБОРИНА

Гельфанд Н.А.[1], Федоренко Е.В.[2], Львов И.Б.[1], Вовна В.И.[1]
[1]*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
[2]*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
gelfand_nataliya@mail.ru

Интерес к исследованию в-дикетонатонатов дифторида бора в значительной степени обусловлен наличием люминесцентных свойств у представителей этого класса соединений, что позволяет применять их в качестве лазерных красителей, компонентов электролюминесцентных материалов, в органических светодиодах.

С целью изучения хемосенсорных свойств 4-(2-гидроксифенил)-2,2-дифторо-6-фенил-1,3,2-диоксаборина (**1**) проведено экспериментальное исследование изменения спектрально-люминесцентных характеристик комплекса при воздействии на него воды, этанола, анилина, метиламина, пиперидина и триэтиламина. Методом функционала плотности выполнены квантово-химические расчеты для комплекса и его аддуктов с молекулами перечисленных аналитов. Исследована электронная и геометрическая структура этих систем в основном состоянии, методом функционала плотности с зависимостью от времени смоделированы спектры поглощения комплекса и аддуктов.



1

\+ H_2O, EtOH, NH_2Ph, NH_2Me, NHC_5H_{10}, $N(Et)_3$

Было выявлено, что введение гидроксигруппы в орто-положение фенильного цикла приводит к образованию внутримолекулярной водородной связи, вследствие чего хелатный и гидроксифенильный циклы становятся копланарными. При взаимодействии комплекса с молекулами воды, этанола и анилина происходит разрушение внутримолекулярной связи и образование межмолекулярной, в результате чего меняется как структура комплекса, так и энергия граничных орбиталей, а в спектрах поглощения наблюдается небольшой сдвиг длинноволновой полосы в красную область. В случае метиламина, пиперидина и триэтиламина имеет место реакция депротонирования гидроксигруппы, при этом наблюдается окрашивание растворов в красный цвет и сильное батохромное смещение длинноволновой полосы в спектрах поглощения.

ОКРУЖЕНИЕ МЕДИ(II) В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ: ПЕНТА- ИЛИ ГЕКСАКООРДИНАЦИЯ?

Бухаров М.С.[1], Гилязетдинов Э.М.[1], Серов Н.Ю.[1], Мамин Г.В.[2], Штырлин В.Г.[1]
[1]*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Казань, Россия*
[2]*Институт физики Казанского федерального университета, Казань, Россия*
Valery.Shtyrlin@ksu.ru

Многие биологические процессы протекают с участием медьсодержащих белков и ферментов, для понимания функционирования которых необходимо изучение их активных металлоцентров и модельных соединений. Отчасти по этой причине комплексы меди(II) с самыми различными лигандами были предметом подробного исследования. Однако до сих пор состав ближайшего окружения меди(II) в растворе вызывает бурные споры, особенно это касается акваиона меди(II). Традиционно считалось, что медь(II) в растворе имеет гексакоординационное окружение, поскольку именно оно чаще всего реализуется в кристаллах [1]. Однако в 2001 г. Pasquarello с соавт. [2] на основе данных по нейтронному рассеянию и расчетов методом молекулярной динамики показали, что к меди(II) в водном растворе координируются лишь пять молекул воды и модель динамического эффекта Яна-Теллера не реализуется. Указанная работа стала отправной точкой в череде публикаций различных исследователей, некоторые из которых получили доказательства в пользу пентакоординационного окружения меди(II) или сосуществования нескольких структур с разной координацией в растворе, а другие склонились к традиционной точке зрения.

Для прояснения вопроса о ближайшем окружении комплексов меди(II) в растворах и определения параметров гидратного окружения в данной работе сочетанием методов ЭПР, многочастотной ЯМР-релаксации и квантово-химических расчетов были исследованы *бис*-комплексы меди(II) с девятью аминокислотами (глицин, *D*-аланин, *D*-валин, *L*-серин, *L*-аспарагиновая кислота, *L*-глутаминовая кислота, *L*-лизин, *L*-пролин, саркозин), а также комплексы с диглицином {$Cu(GGH_{-1})$}, триглицином {$Cu(GGGH_{-2})^-$} и иминодиуксусной кислотой {Cu(IDA)}. Найдены структурные и динамические характеристики сольватного окружения данных комплексов и установлены их зависимости от природы лигандов и заместителей в боковой цепи (см. также [3]). Получены оценки констант скорости химического обмена для аксиально координированной молекулы воды. Установлены очень короткие времена жизни молекул воды во второй координационной сфере (~4-13 пс при 298 K), что объяснено с позиций структурной модели Франка-Вина [4] в предположении образования вокруг каждого комплекса достаточно больших полостей.

На основе результатов, найденных методами ЭПР, ЯМР-релаксации, квантово-химических расчетов, а также их сравнения с литературными данными получены свидетельства в пользу пентакоординационного окружения меди(II) во всех исследованных комплексах.

1. B.J. Hathaway, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, ed. G. Wilkinson. Vol. 5, Pergamon, Oxford, 1987, pp. 533-774.
2. A. Pasquarello, I. Petri, P.S. Salmon, O. Parisel, R. Car, È. Tòth, D.H. Powell, H.E. Fischer, L. Helm, A.E. Merbach. *Science*, 2001, **291**, 856-859.
3. M.S. Bukharov, V.G. Shtyrlin, A.Sh. Mukhtarov, G.V. Mamin, S. Stapf, C. Mattea, A.A. Krutikov, A.N. Il'in, N.Yu. Serov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 9411-9421.
4. H.S. Frank, W.-Y. Wen. *Disc. Faraday Soc.*, 1957, **24**, 133-140.

ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ КОМПЛЕКСА $PtCl_6^{2-}$ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Матвеева С.Г.
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
svetlana.matveeva@kinetics.nsc.ru

Фотохимия галогенидных комплексов платиновых металлов в последнее десятилетие получила мощный стимул к развитию, обусловленный задачами из области фотокатализа. Фундаментальной проблемой в фотокатализе является расширение спектра поглощения полупроводников (TiO_2, CdS) в видимую область. Одним из способов решения этой проблемы является допирование поверхности катализаторов металлической платиной. Это осуществляется в результате фотовосстановления гексахлороплатината. Для полного описания процессов в таких системах требуется информация о механизмах как гетерогенных, так и гомогенных реакций.

Фотохимические процессы для комплекса $PtCl_6^{2-}$ сильно зависят от природы растворителя. В водных растворах единственным процессом является фотоакватация с образованием комплекса $PtCl_5(H_2O)^-$, однако механизм является сложным и включает окислительно-восстановительные стадии. В спиртовых растворах единственным наблюдаемым процессом является фотовосстановление посредством переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс. Наконец, в ацетонитриле в единственной имеющейся в литературе работе [1] был сделан вывод о фотосольватации с образованием комплекса $PtCl_5(CH_3CN)^-$, однако в качестве первичного процесса предполагался гомолитический разрыв связи Pt-Cl с выходом атома хлора в объем растворителя

$$PtCl_6^{2-} \xrightarrow{h\nu} Pt^{III}Cl_5^{2-} + Cl^{\bullet} \qquad (1)$$

В данной работе фотохимия $PtCl_6^{2-}$ исследована методом лазерного импульсного фотолиза (АИГ лазер, 266 нм, 5-6 нс). Предполагалось зарегистрировать интермедиаты трехвалентной платины и решить вопрос о возможности реализации механизма (1).

В результате экспериментов была зарегистрирована полоса промежуточного поглощения с максимумами в области 410 и 540 нм, ранее идентифицированная как относящаяся к комплексу $Pt^{III}Cl_5^{2-}$ [2]. Кинетическая кривая гибели интермедиата представляет собой комбинацию реакций первого и второго порядка. При проведении экспериментов в растворах с добавлением свободных хлорид-ионов (до 0.4 М) не наблюдалось появления характерного спектра анион-радикалов $Cl_2^{\bullet-}$, что было бы неизбежно в случае реализации первичного процесса (1).

Таким образом, на основании полученных данных механизм гомолитического разрыва связи (1) может быть отвергнут. Альтернативной возможностью является перенос электрона с молекулы ацетонитрила на возбужденный светом комплекс. Для проверки этой возможности проводятся дополнительные эксперименты.

1. К.П. Балашев, И.И. Блинов, Г.А. Шагисултанова. *Кинет. Катал.*, 1987, **28**, 801- 804.
2. V.P. Grivin, I.V. Khmelinski, V.F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.,* 1990, 51, 379-389.

ОКСИКИСЛОТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА(IV) И ДИСПРОЗИЯ(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Айсувакова О.П.[1], Безрядин С.Г.[1], Чевела В.В.[2], Иванова В.Ю.[2], Кузякин Д.В.[1]
[1]*Оренбургский государственный аграрный университет, Оренбург, Россия*
[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
sergbezryadin@mail.ru

Методом pH-метрического титрования в сочетании с математическим моделированием изучена система хлорид титана(IV) – лимонная кислота (H_4Citr) в водно-хлоридных растворах для широкого диапазона pH = 2-10,5. Использовались соотношения титан(IV) : H_4Citr 1:1, 2:3, 1:2 и 1:3. Рассчитаны состав, устойчивость и доли накопления цитратов титана(IV) в водном растворе. Обнаружено, что при эквимолярном соотношении реагентов образуются ди-, три- и тетраядерные частицы, а для избытка лиганда характерно доминирование моноядерных комплексных форм $[Ti(H_{4-n}Cit)_3]^{4-3n}$ (n=2-4) при pH≤8 и $[Ti(OH)_2(Cit)_2]^{6-}$ при pH≥8.

В системе титанилсульфат - H_4Citr методами pH-метрии и математического моделирования равновесий охарактеризованы комплексообразующие свойства титана(IV) в растворах лимонной кислоты в среде сульфат-ионов в широком интервале концентраций ионов металла и лиганда. Наряду с моноядерными частицами выявлено образование форм большей ядерности, в том числе ди- и гексамеров. Впервые выявлены области существования смешаннолигандных (гидроксоцитратных) комплексов титана(IV). Впервые установлена и теоретически подтверждена возможность образования протонированных моно- и дицитратов ($[TiH_3Cit]^{3+}$, $[Ti_2HCitCit]^{+}$, $[Ti(H_3Cit)_2]^{2+}$, $[Ti(H_3Cit)(H_2Cit)]^{+}$) в кислой среде (pH<2,5).

Методами математического моделирования результатов pH-метрического титрования и протонной магнитной релаксации изучены реакции комплексообразования в системе хлорид титана(IV) – диспрозий(III) – лимонная кислота при мольном соотношении реагентов 1:1:4 и 1:1:6. Определены состав, устойчивость и доли накопления гетероядерных комплексов титана(IV) и диспрозия(III) с лимонной кислотой в водных растворах. Обнаружено образование форм состава 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4, 2:2:8, 1:1:6.

В системах титанилсульфат - d- винная кислота (dH_4Tart) и титанилсульфат - dl- винная кислота (dlH_4Tart) методами pH-метрического титрования и математического моделирования обнаружено образование полиядерных частиц, включая ди- и тетраядерные формы 2:2, 4:4 и 4:8.

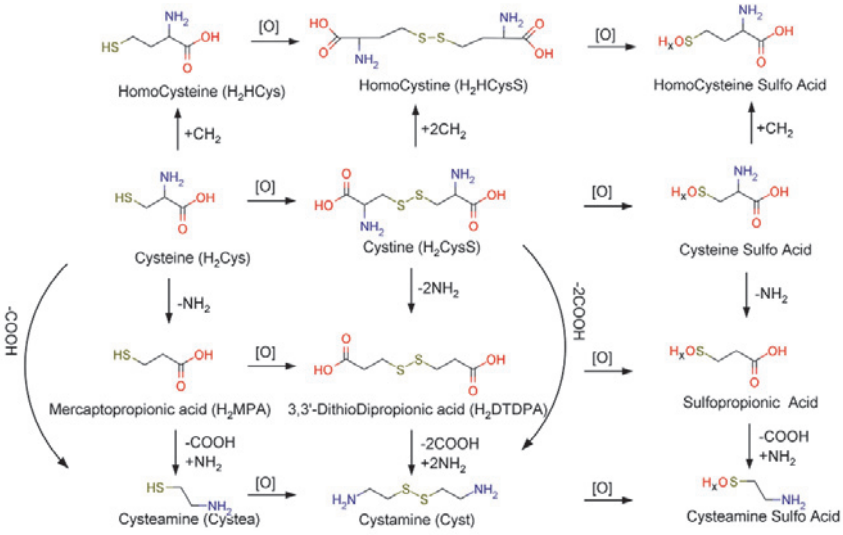
Впервые обнаружены стереоселективные и стереоспецифические эффекты в образовании тартратов титана(IV). Рассчитаны структурные факторы $lgQ_{q\text{-}n,n}$ – характеристики стереоселективного образования. В кислой среде стереоспецифично образуются комплексы d-тартратов $[Ti(H_3Tart)]^{3+}$, $[Ti_4(HTart)_3(Tart)]^{3+}$, $[Ti_2(H_3Tart)_2(H_2Tart)_4]^{2-}$ и dl-тетрамер $[Ti_4(HTart)_4)]^{4+}$, в щелочной среде - dl-тетрамеры состава 4:8 $[Ti_4(HTart)(Tart)_7]^{15-}$ и $[Ti_4(Tart)_8]^{16-}$. Все случаи проявления стереоэффектов в изученных системах описаны нами впервые.

Квантовохимическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базисе 3z, детально исследованы различные модели состояния ионов титана(IV) в водном растворе как в виде дигидроксотитана(IV), так и в виде оксотитана(IV) (титанила).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТИОЛОВ И ДИСУЛЬФИДОВ С $[PDCL_4]^{2-}$ В СОЛЯНОКИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Петров А.И., Дергачев И.Д., Головнев Н.Н.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
sfupetrov@gmail.com

Палладий и его комплексные соединения находят широкое применение в химической промышленности, медицине, материаловедении. Процессы, протекающие при взаимодействии ионов металлов платиновой группы (МПГ) и серосодержащих молекул играют важную роль в метаболизме противораковых препаратов, а также в аффинаже. Тиолы и дисульфиды (R-SH ↔ RS-SR) являются важными участниками биохимических процессов в живых системах. Целью исследования является установление закономерностей взаимодействия $[PdCl_4]^{2-}$ в водных растворах с представленными ниже лигандами.



Специфика взаимодействия ионов МПГ с органическими дисульфидами практически не изучена, и в ходе работы стал очевидным тот факт, что рассмотрение химии дисульфидов в отрыве от химии тиолов и сульфокислот не позволяет корректно описать их состояние и превращение в растворах. Исследуемые тиолы образуют прочные комплексы со многими ионами металлов, а дисульфидные лиганды проявляют высокую селективность к ионам палладия(II) и платины(II).

Устойчивость и механизм образования комплексов зависят от стерической доступности дисульфидной связи. При разрыве дисульфидной связи протекает реакция:

$$2[PdCl_4]^{2-} + RS\text{-}SR + H_2O = [PdCl_3SR]^{2-} + [PdCl_3(SO_xH)R]^{-} + 2Cl^{-} + H^{+}.$$

В противном случае дисульфидные лиганды образуют биядерные комплексы, с монодентатной координацией через атом серы:

$$2[PdCl_4]^{2-} + RS\text{-}SR = [Pd_2Cl_6(RS\text{-}SR)]^{2-} + 2Cl^{-}.$$

Работа выполнена в рамках г/б ГХ-3.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ: ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Латыпов Ш.К.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
lsk@iopc.ru

Для рационального дизайна новых веществ и материалов нужны надежные данные о химической, конформационной и надмолекулярной структуре. Особенно важны такие данные для растворов, так как большинство процессов происходит в жидкой фазе. В этом отношении ЯМР спектроскопия высокого разрешения является одним из наиболее мощных методов. Высокая чувствительность спектральных параметров к структурным изменениям при относительно малой ширине линии дает возможность выявления тонких структурных особенностей, и таким образом получать информацию не только на уровне химической структуры, но в некоторых случаях и о конформационной структуре и динамике в том числе.

Однако, как и у всякого метода, у ЯМР имеются также и свои ограничения - низкая по сравнению с другими спектральными методами абсолютная чувствительность (слабая интенсивность сигнала), а также неразличимость симметричных фрагментов в спектрах ЯМР. Еще одним недостатком метода ЯМР также является также его временная шкала – многие процессы оказываются быстрыми и обменно-усредненными при обычных условиях, что приводит к потере информации об индивидуальных состояниях.

В данном сообщении будут рассмотрены методы и приемы для преодоления некоторых ограничений метода. Также будут продемонстрировано использование неэмпирических методов расчета для корреляции структура-свойство (ЯМР параметр). Эффективность этих методов будет продемонстрирована на примере конформационного анализа ряда новых P,N-содержащих лигандов и метало комплексов на их основе.

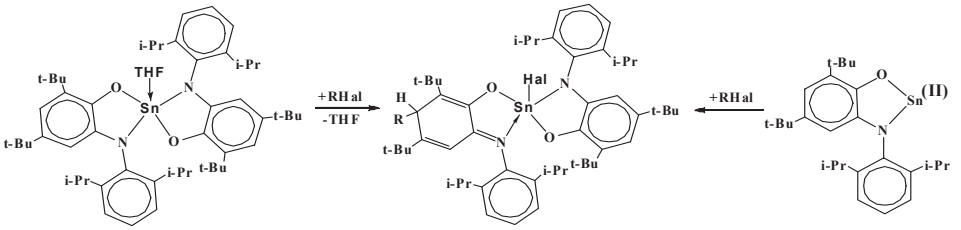
Автор выражает благодарность фонду РФФИ (грант №13-03-00169-а) за финансовую поддержку работы.

ПРЕВРАЩЕНИЯ *О*-АМИДОФЕНОЛЯТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ

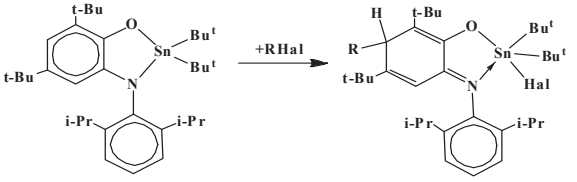
Чегерев М.Г., Пискунов А.В.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
chemax@iomc.ras.ru

Исследовано взаимодействие амидофенолятных комплексов олова(II) и олова(IV) на основе редокс-активного 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-ди-изо-пропилфенил)-о-иминобензохинона с различными алкилгалогенидами.

Установлено, что реакция бис-о-амидофенолятного комплекса олова(IV) с галоидным алкилом заключается в присоединении 1 моль RHal к исходному комплексу и сопровождается изменением окислительно-восстановительного состояния одного из редокс-активных лигандов. В результате реакции образуется новая связь углерод-углерод между алкильным фрагментом и атомом углерода в 5 положении кольца о-иминохинонового лиганда, а так же связь олово-галоген. В случае моноамидофенолята олова(II), реакция с галоидным алкилом проходит через несколько стадий и сопровождается изменением степени окисления и металлоцентра и лиганда. Продуктом данной реакции является комплекс олова(IV), аналогичный продукту, образующемуся в случае бис-о-амидофенолятного производного:



Моно-о-амидофенолятный диалкильный комплекс олова(IV) так же вступает в реакции присоединения галоидных алкилов. В результате реакции происходит изменение редокс - состояния *о*-иминохинонового лиганда, а атом олова не изменяет свою степень окисления:



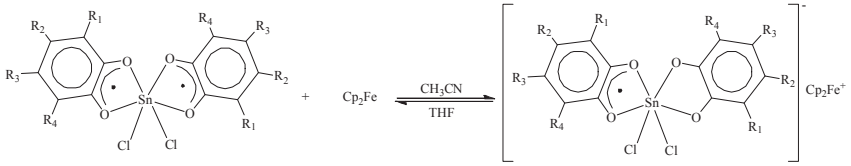
Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-03-97048-р_поволжье_а и РФФИ № 14-03-31069 мол_а.

КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ И ОЛОВА НА ОСНОВЕ О-БЕНЗОХИНОНОВЫХ ЛИГАНДОВ И ФЕРРОЦЕНА

Барышникова С.В., Илякина Е.В., Поддельский А. И.
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Реакции с переносом электрона играют важную роль в различных химических и биохимических процессах. В связи с этим, интересным представляется изучение систем на основе ферроцена и комплексов с редокс-активными о-бензохиноновыми лигандами, способными обратимо окисляться или восстанавливаться, находясь в координационной сфере металла.

Установлено, что при взаимодействии бис-*о*-бензосемихиноновых комплексов Sn(IV) **1-3** с ферроценом в ацетонитриле в эквимолярном соотношении происходит восстановление одного *о*-бензосемихинонового лиганда до катехолатного и окисление ферроцена до катиона феррициния с образованием ионных комплексов **4-6**.

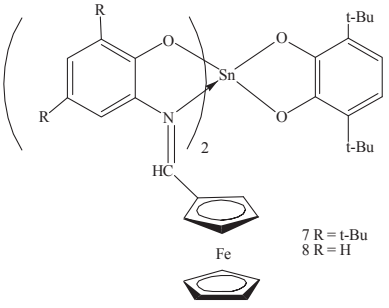


1 R_1, R_3 = t-Bu; R_2, R_4 = H
2 R_1, R_4 = t-Bu; R_2 = Cl, R_3 = H
3 R_1, R_4 = t-Bu; R_2, R_3 = S(CO)S

4 R_1, R_3 = t-Bu; R_2, R_4 = H
5 R_1, R_4 = t-Bu; R_2 = Cl, R_3 = H
6 R_1, R_4 = t-Bu; R_2, R_3 = S(CO)S

Замена растворителя на ТГФ приводит к возвращению системы в исходное состояние, что связано как с различием электрохимических потенциалов Fe/Fe^+ в ацетонитриле и ТГФ, так и с различными значениями диэлектрической проницаемости данных растворителей, что в значительной мере влияет на реакции с переносом электрона.

Впервые получены и охарактеризованы комплексы Sb(V) и Sn(IV) на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина, содержащего ферроценовый фрагмент. Также синтезированы комплексы Sn (II) на основе фенолов, содержащих ферроцен-альдиминовый заместитель, исследовано их взаимодействие с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном, приводящее к образованию катехолатных комплексов Sn(IV) (**7-8**). Совмещая в одной молекуле два редокс-центра, данные соединения являются потенциальными объектами для изучения внутримолекулярного переноса электрона между *о*-хиноновым лигандом и ферроценом.



7 R = t-Bu
8 R = H

Научно-исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 13-03-01022 А, № 14-03-31254 мол_а, № 14-03-31031 мол_а).

UNPRECEDENT REACTIVITY OF TANTALUM DIMETHYLAMIDE

Rogachev A.V.[1], Abramov P.A.[1,2], Gushchin A.G.[1,2], Sokolov M.N.[1,2]
[1]*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 630090, Ave. Akad. Lavrentiev 3, Novosibirsk, Russia.*
[2]*Novosibirsk State University, 630090, Pirogova st., 2, Novosibirsk, Russia.*
avr@niic.nsc.ru

Transition metal amides are highly reactive compounds which are much employed as reagents, ligand transfer agents, or precursors for more complex molecules. The ready cleavage of the highly polar M-NR_2 bond makes the amides particularly important synthons for a wide range of new compounds and materials. The M-NR_2 bond can be easily cleaved by protonation using various reagents with acidic E-H bonds (alcohols, thiols, secondary phosphines, pyrazoles etc.). Reactive small molecules such as CS_2 or CO_2 undergo insertion with the formation of dithiocarbamates and carbamates. In this work we report synthesis of new Ta coordination compounds and clusters by reactions of $Ta(NMe_2)_5$ with CS_2, Ph_2PH and pyrazol; with or without subsequent treatment with sulfur. $Ta(NMe_2)_5$ easily react with CS_2 with the formation of $[Ta(S_2CNMe_2)_3(\eta\text{-}CH_2\text{-}NMe)]$ (1). The formation of 1 can be explained as triple insertion of CS_2 followed by α-elimination of $HNMe_2$ molecule. Excess of CS_2 leads to the formation (in CH_2Cl_2) of $[Ta(S_2CNMe_2)_4]Cl$ (2). Cyclic voltammetry shows that $[Ta(S_2CNMe_2)_4]^+$ can be reversibly reduced to the neutral $[Ta(S_2CNMe_2)_4]$, the Ta(V)/Ta(IV) couple having $E_{1/2}$ – 0.74 V vs. Ag/AgCl. Reaction with CS_2 in the presence of S_8 leads to a complex mixture of Ta(V) dithiocarbamates $[TaS(S_2CNMe_2)_3]$ (3), $[Ta(S_2)(S_2CNMe_2)_3]$ (4), and a perthiocarbamate complex $[TaS(S_3CNMe_2)(S_2CNMe_2)_2]$ (5).

Diphenylphosphine rapidly reacts with $Ta(NMe_2)_5$ with the formation of an unstable product, which after treatment with S_8 yields green crystals of a cuboidal cluster, $[Ta_4S_4(\mu\text{-}S_2PPh_2)_4(S_2PPh_2)_2]$ (6), which is, to the best of our knowledge, the first cluster with the $\{Ta_4S_4\}$ core. Long Ta-Ta distances (2.97-3.05 Å) correspond to electron-deficient (only six of the required 12 e^-) M-M bonding in the cluster core.

3,5-dimethylpyrazole (PzH) as stronger N-H acid than Me_2NH reacts with $Ta(NMe_2)_5$ with the formation of yellow crystals of the pentakis(pyrazolate) [1], $[Ta(Pz)_5]$ (7). Which under treatment with CS_2 activates it forming $[Ta(Pz)_2SCPz_3]$ (8).

All the compounds have been characterized by single crystal X-ray analysis. Reactivity of complexes 1-8 is being investigated.

The work was supported by RFBR grant No. 12-03-33028.

1. I.A. Guzei, G.P.A. Yap, C.H. Winter. *Inorg. Chem,* 1997, **36**, 1738-1739.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ С *β*-ДИКЕТОНАТАМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

Шмырёв К.С.[1,2], Викулова Е.С.[2], Куратьева Н.В.[2], Зеленина Л.Н.[1,2], Морозова Н.Б.[2], Игуменов И.К.[2]

[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева, Новосибирск, Россия*
konstantin_-96@mail.ru

Исследование химии летучих координационных соединений магния приобретает все большее значение в связи с возможностью их применения для получения тонких пленок MgO или MgF_2 методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Традиционный подход, основанный на использовании для этих целей *β*-дикетонатных комплексов малоэффективен, поскольку *β*-дикетонаты магния имеют олигомерное строение и, следовательно, низкое давление паров. В этой связи перспективными представляются разнолигандные комплексы магния с *β*-дикетонатами и диаминами. Ранее нами было исследовано разнолигандное комплексообразование *β*-дикетонатов магния с алифатическими диаминами [1]. Целью данной работы является выявление взаимосвязи строения и термических свойств комплексов магния с *β*-дикетонатами и ароматическими диаминами.

Объектами данного исследования являлись комплексы магния [Mg(*Q*)(*L*)$_2$], где *Q* = 2,2'-дипиридил (bipy) и 1,10-фенантролин (phen), *L* = *R*C(O)CHC(O)*R* , *R* = Me (acac), ^{t}Bu (thd), CF_3 (hfac). Для сравнения использовали комплексы [Mg(tmeda)(*L*)$_2$], tmeda = $(Me_2NCH_2)_2$, *L* = hfac [2], thd [3]. Целевые соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ПМР- и ИК-спектроскопии. Методом РСА определены кристаллические структуры комплексов [Mg(bipy)(thd)$_2$] и [Mg(phen)(thd)$_2$]. Установлено, что соединения имеют молекулярное строение, их геометрические параметры отличаются незначительно, вследствие чего полученные из данных ДСК термодинамические параметры плавления приблизительно одинаковы.

Методом масс-спектрометрии показано, что все комплексы переходят в газовую фазу в виде мономеров, причем в условиях электронного удара комплексы с 1,10-фенантролином более устойчивы, чем с 2,2'-дипиридилом.

Термическое поведение полученных комплексов в конденсированной фазе исследовано методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Рассчитаны термодинамические параметры процессов плавления.

Найдено, что для комплексов [Mg(*Q*)(*L*)$_2$] (*L* = thd, hfac) температуры плавления увеличиваются, а летучесть уменьшается в порядке *Q* = tmeda < bipy < phen, что связано с увеличением молекулярного веса и появлением стеккинг-взаимодействий в кристаллической решетке (данные РСА). Комплекс [Mg(phen)(acac)$_2$] обладает меньшей термической стабильностью, чем [Mg(phen)(thd)$_2$].

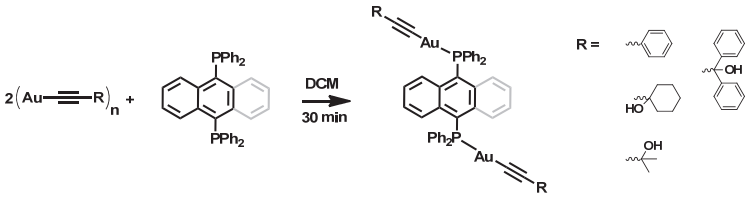
Полученные данные могут быть использованы при выборе летучих магниевых MOCVD-предшественников.

1. E.S. Vikulova, K.V. Zherikova, L.N. Zelenina et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014. DOI 10.1007/s10973-014-3997-7.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ АЛКИНИЛФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Au(I)

Беляев А.А, Крупеня Д.В., Туник С.П.
Санкт-Петербургский государственный универсситет,Санкт-Петербург, Россия
andreibelyaev07@gmail.com

В работе была получена серия из восьминовых алкинилфосфиновых комплексов, общей формулой $[Au_2Ph_2P\text{-}X\text{-}PPh_2(C_2R)_2]$, где X – 9,10-антрациленили 1,4-нафтилен, с различными ацетиленовыми лигандами. Эти соединения были получены путем взаимодействия соответствующего ацетиленида золота(I) с дифосфином:



Полученные комплексы были охарактеризованы с помощью ^{1}H и ^{31}P спектроскопии ЯМР, ESI^{+} масс-спектрометриии элементного анализа. Структуры нескольких соединений в твердой фазе были установлены методом РСА.Измерены фотофизические свойства соединений, такие как спектры поглощения, спектрыэмиссии в растворе и твердой фазе при 77Ки 293K, квантовые выходылюминесценции и времена жизни возбужденного состояния в твердой фазе.

Анализ фотофизических данных показал, что в случае алкинилфосфиновых комплексов на основе 9,10-бис(дифенилфосфино)антрацена варьирование алкинильного фрагмента не влияет на люминесцентные свойства в растворе.Влияние тяжелого атома золота в полученных комплексах приводит к умеренной люминесценции синглетной природы, квантовый выход которой не превышает 0.05 % в растворе, а время жизни возбужденного состояния составляет единицы наносекунд.

Комплексы на основе 1,4-бис(дифенилфосфино)нафталина не проявляют люминесцентных свойств в растворе. В твердой фазе спектрыэмиссии обладают колебательной структурой, как при 298K,так и при 77K. Стоксов сдвиг порядка 200 нм и время жизни возбужденного состояния в микросекундном диапазоне позволяет утверждать о процессах фосфоресценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ 0.37.169.2014 и гранта РФФИ 14-03-00970 с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

ОБРАЗОВАНИЕ ФОРМИАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I) И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СОВМЕЩЕННОГО СИНТЕЗА-ПЕРЕНОСА

Поляков М.С., Бадалян А.М., Семянников П.П., Игуменов И.К.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
maxpol@niic.nsc.ru

Метод совмещенного синтеза-переноса был использован для осаждения медных покрытий. Сущность метода состоит в объединении в одном объеме реактора двух процессов: синтеза летучего металлокомплекса и его переноса на подложку с последующим образованием металлического слоя на ее поверхности. Синтез металлокомплекса осуществляется внутри реактора за счет протекания гетерогенной реакции между летучим комплексообразующим реагентом и твердым металлсодержащим веществом (комплексообразователем). Температурные условия в зоне синтеза (термическая активация) подбираются такие, чтобы происходил эффективный процесс образования металлокомплекса и его сублимации в газовый поток. Затем синтезированный комплекс, попадая на нагретую подложку, разлагается до металла, образуя тонкую пленку, и газов, удаляющиеся из реактора системой откачки.

Осаждение медных слоев методом совмещенного синтеза-переноса проводили в разработанном нами кварцевом цилиндрическом реакторе. Откачка реактора производилась форвакуумным насосом до остаточного давления ~ 0.1 Pa. В качестве газов-носителей использовался аргон. Прекурсор получали путем пропускания паров муравьиной кислоты через мелкодисперсную насыпку металлсодержащего вещества (Cu/CuO). Нагрев зоны синтеза проводили до 120 ^{o}C, температура подложки, на которой происходит разложение образующегося прекурсора, варьировалась в диапазоне 220-300 ^{o}C. Совместно с термической активацией прекурсора, проводилась дополнительная активация прекурсора путем воздействия СВЧ-разряда различной мощности.

В результате экспериментов были получены медные покрытия на кремниевых и кварцевых подложках. Совокупностью физико-химических методов показано, что основным компонентом образующихся пленок является металлическая медь.

Для анализа компонентов газовой фазы были разработаны оригинальные методики на основе in-situ масс-спектрометрии. Для двух комбинаций исходных реагентов (Cu^0/CuO – HCOOH) и (Cu2O/CuO – HCOOH) установлено, что проявляющиеся в масс-спектрах метастабильные медьорганические соединения состава CuCOO• являются результатом фрагментации мономера формиатного комплекса меди (I). Определены концентрационные и температурные граничные условия существования данных интермедиатов. Совокупностью методов ЭПР, РФЭС и ИК-спектроскопии, а также квантово-химическим расчетом, показано, что данные интермедиаты в конденсированной фазе представляют собой формиатоподобные металлокомплексы меди (I) с полимерным строением.

На основе комплексной характеризации осажденных слоев и анализа газовой и конденсированной фаз были предложены схемы активации и гетерогенной рекомбинации образовавшихся молекул при осаждении медных слоев на нагретой подложке в условиях плазменного инициирования.

Таким образом, технология совмещенного синтеза-переноса показала свою эффективность при получении медных покрытий, и является удобным эффективным методом, и в дальнейшем может быть применена для металлизации сложных поверхностных рельефов в микро- и нанотехнологии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-01018-а).

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЪЮГАТОВ ПОРФИРИНОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Угаров В.С., Любимцев А.В., Смирнова Е.Н., Пуховская С.Е., Сырбу С.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
volandemort92@gmail.com

Проблема направленного синтеза соединений, обладающих каталитической активностью в реакциях окисления органических субстратов молекулярным кислородом является одной из интенсивно развивающихся в последние годы отраслью координационной химии. Это связано с преимуществами использования кислорода в качестве окислителя в каталитических реакциях в тонком органическом синтезе и в промышленных процессах по сравнению с более агрессивными агентами. Поиск комплексов металлов, способных активировать малые молекулы, в частности, молекулу кислорода, относится к важным фундаментальным научным исследованиям. Значительная дезактивация катализатора, вызванная изменением состава и строения или полной деструкцией комплекса металла, осложняет эффективность каталитических процессов, за счет блокирования каталитически активного центра металла радикалами и ион-радикалами, образующимися в реакциях окисления субстратов. Предотвращение этих процессов достигается введением восстанавливающих агентов, которые, с одной стороны, снижают риск отравления катализатора, а с другой, при определенных условиях, могут выступать в качестве антиоксидантов. Условия, когда антиоксидант не является кинетически независимым реагентом, а входит в состав молекулы катализатора как реакционный центр для атаки радикальными частицами позволило бы избежать нежелательных процессов.

Настоящее исследование посвящено поиску новых каталитических систем на основе порфиринов и изучению физико-химических и каталитических свойств металлоорганических и координационных соединений, сочетающих в молекулах атом металла, связанный с лигандами различной природы, в состав которых входят фрагменты 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и остатки аминокислот. Разработаны эффективные методы получения несимметричных тетра-*мезо*-арилпорфиринов, несущих на периферии арильных фрагментов активные группы, способные к последующей модификации аминокислотами. Предложены удобные методы выделения целевых продуктов и их химических превращений для получения конъюгатов порфиринов с аминокислотами, отличающимися положением и количеством заместителей в *мезо*-арильных фрагментах.

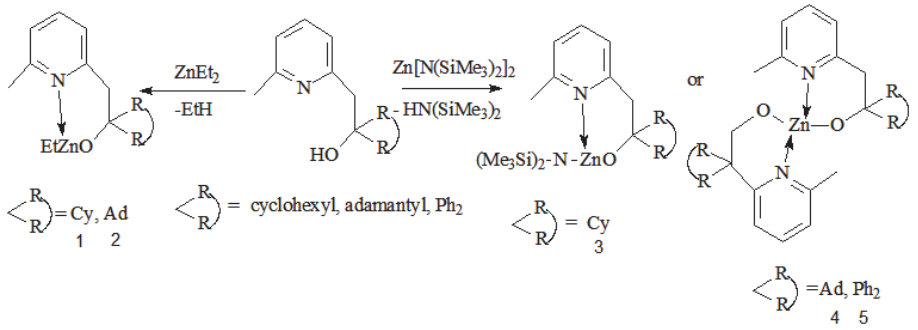
Исследованы спектральные и физико-химические свойства синтезированных порфиринов, предложены потенциальные кандидаты для дальнейших исследований каталитической и ингибирующей активности металлокомплексов этих соединений.

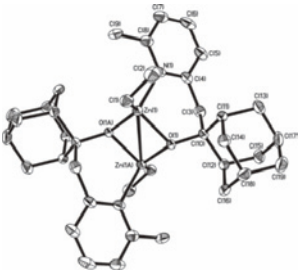
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-Г-РФ-13)

ZINC, ALUMINUM AND TITANIUM COMPLEXES BASED ON POLYDENTATE LIGANDS IN POLYMERIZATION OF CYCLIC LACTONES

Kuchuk E.A.[1], Mankaev B.N[1]., Zaitsev K.V.[1], Oprunenko Y.F.[1], Lermontova E.Kh.[2], Churakov A.V.[2], Karlov S.S.[1], Zaitseva G.S.[1]
[1]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2]*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*
kut642@yandex.ru

Biodegradable polymers such as polylactide and poly-ε-caprolactone are widely used in food industry and in surgery due to their biodegradability and biocompatibility. They can be obtained via ring-opening polymerization using metal complexes of Al, Zn, Ti and other metals as initiators. For example, zinc complexes with N,O-donor ligands have been found to be particularly efficient as ring-opening polymerization catalysts [1]. So we have synthesized a number of pyridine-containing monoalcohols and corresponding zinc complexes bearing ethyl or $N[(SiMe)_3]_2$ group by reaction with $ZnEt_2$ or $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$. For two ligands only bis-ligated complexes are formed even when the ratio of ligand and $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ is 1:1. Reaction between dialkylenetriamines and $AlMe_3$ afforded complexes, containing methyl group at the Al atom. Reaction between $Ti(O\text{-}iPr)_4$ and pyridine dialcohols led to titanium complexes with isopropoxy groups. Some complexes were tested in polymerization of ε-CL and L-LA.





Molecular structure of 2

Structure of the six complexes were investigated in the solid state by X-ray analysis.

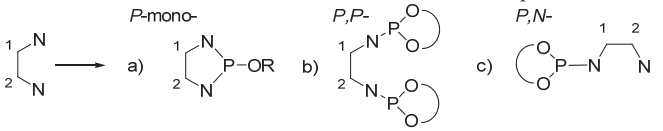
We thank RFBR for support (12-03-00206a).

1. Y. Wang, W. Zhao, D. Liu, S. Li, X. Liu, D. Cui, X. Chen. *Organometallics*, 2012, **31**, 4182−4190.

СИНТЕЗ ФОСФИТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ C_1-СИММЕТРИЧНЫХ 1,2-ДИАМИНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ГОМОГЕННОМ АСИММЕТРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

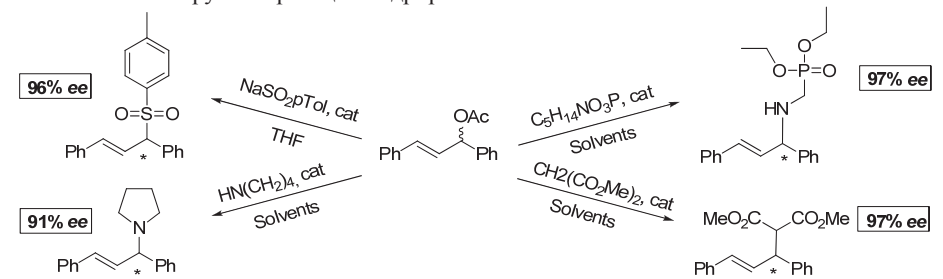
Чучелкин И.В.[1], Гаврилов К.Н.[1], Гулюкина Н.С.[2], Тафеенко В.А.[2], Чернышев В.В.[2]
[1] *Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, Рязань, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
doktor.che@gmail.com

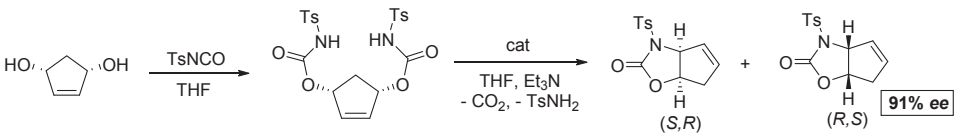
Путём простых конденсационных процессов была получена библиотека неизвестных ранее *P*-моно-, *P,P*- и *P,N*-бидентатных лигандов на основе C_1-симметричных 1,2-диаминов.

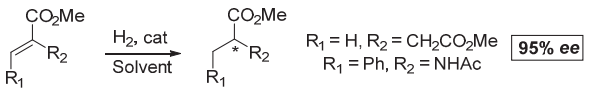


Выбор таких исходных соединений обусловлен их доступностью, а также возможностью синтеза на их основе разнообразных хиральных лигандов фосфитной природы, в том числе обладающих асимметрическими атомами фосфора.

Для оценки эффективности новых индукторов хиральности были привлечены энантиоселективные Pd-катализируемые реакции аллилирования и десимметризации, а также Rh-катализируемые реакции гидрирования:







ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ДКС, СОДЕРЖАЩИХ РУТЕНИЙ И МЕДЬ, РАЗЛИЧНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Мартынова С.А.[1], Филатов Е.Ю.[1,2],Шелудякова Л.А.[1,2], Плюснин П.Е. [1,2], Коренев С.В.[1,2]
1 – Институт Неорганической Химии им. А.В. Николаева, г. Новосибирск, Россия
2 – Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия
svetlanamartynova84@gmail.com

Большой интерес исследователей в последние время привлекают системы, содержащие рутений и некоторые неблагородные металлы. На уникальных свойствах рутения и его сплавов образовывать различные поверхностные кислородсодержащие формы основаны высокие каталитические характеристики рутениевых и рутений-медных катализаторов. В частности, такие материалы находят применение в электрокатализе: электрохимии, в прямых метанольных топливных ячейках, электрохимических суперконденсаторах и т.д. С другой стороны, использование абсолютной «несмешиваемости» рутения и меди, ведет к повышенному интересу к данной системе в электронике. Например, применение рутения в качестве диффузного траншейного барьера медных контактных дорожек в кремниевых микросхемах. Вследствие этого, важно иметь практически и теоретически исчерпывающие исследования системы рутений-медь, особенно, информацию о возможности образования метастабильных фаз и глубокое понимание связанных с этим основных физических процессов. Изучение процессов термического разложения ДКС, содержащих комплексные ионы рутения и меди, позволяет определить основные стадии и процессы, которые могут оказывать влияние на продукты их термолиза – высокодисперсные металлические порошки, которые в свою очередь служат удобными объектами для моделирования процессов, протекающих в системе Ru-Cu.

Ранее, нами уже было изучено соединение $[Ru(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2H_2O]$, при термическом разложении которого в восстановительной атмосфере удается получить метастабильный твердый раствор $Ru_{0,86}Cu_{0,14}$ [1].

В представляемой работе приведены данные исследования впервые синтезированной ДКС состава $[RuNO(NH_3)_4OH][Cu(C_2O_4)_2H_2O_{1,5}]$. Полученное соединение охарактеризовано методами РСА, РФА, FR-IR, SEM спектроскопии, элементного и термического анализа и масс-спектрометрии выделяющихся газов. Соединение кристаллизуется в пространственной группе *P*-1, *Z*=1 (a = 7.1121(2), b = 10.3941(3), c = 10.6288(3) Е, б = 97.034(1), *в* = 107.615(1)°, г = 92.860(1), V = 740.10(4) Å ^{3}). Изучены стадии образования биметаллических твердых растворов при термическом разложении $[RuNO(NH_3)_4OH][Cu(C_2O_4)_2H_2O_{1,5}]$ в инертной и восстановительной атмосферах. Проведена идентификация физико-химическими методами полученных биметаллических продуктов. Показано, что термическое разложение происходит в две плохо разделенные стадии в интервале 140 – 300 єС, вторая стадия сопровождается экзоэффектом и протекает со взрывом. По полученным данным потери массы образца, анализа газовыделения, FT-IR спектроскопии нами был предложен стехиометрический механизм разложения.

Было проведено сравнение свойств продуктов термолиза ДКС и смеси исходных предшественников. Был определен состав продуктов термолиза полученных в различных атмосферах. Показано, что ДКС более перспективна для получения метастабильных твердых растворов в системе Ru-Cu.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-00129 и Гранта президента РФ МК-1934.2013.3.

1. Martynova, S.A., Filatov, E.Yu., Korenev, S.V. at al. *J. Solid State Chem.,* 2014, **212**, 42-47
2. Данные по FT-IR –спектроскопии были получены под руководством доктора С. Флоке и проф. Э. Кадо Институт Лавуазье, Версаль, Франция.

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВОГО КОМПЛЕКСОНА ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Логинова Е.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Копич Н.И.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
jeniatver@inbox.ru

Загрязнение окружающей среды является одной из причин утраты биоразнообразия. Работая над этой проблемой, химики Тверского государственного университета, который включен в Перечень основных предприятий и организаций, привлеченных к участию в создании экологической платформы "Технологии экологического развития" в секторе экологически чистых и безопасных технологий, занимались созданием биологически активных экологически чистых комплексов, производных дикарбоновых кислот. Так, был синтезирован аналог этилендиаминдиянтарной кислоты (EDDS), содержащий шесть углеводородных звеньев между атомами азота – гексаметилендиаминдиянтарная кислота (GMDDS) [1].

Синтез осуществляли взаимодействием гексаметилендиамина с двумя молекулами малеиновой кислоты. Целенаправленный синтез комплексона, содержащего шесть метиленовых групп между атомами азота, объясняется тем, что увеличение длины полиметиленового мостика обеспечивает повышение специфичности комплексона.

Большой по размеру цикл обеспечивает минимальное напряжение, что, в свою очередь, удовлетворяет стремление к транс-расположению атомов азота в координационной сфере комплексообразователя [2].

В таблице приведены кислотно-основные характеристики нового комплексона GMDDS в сравнении с известными структурными аналогами, а также с этилендиаминдиуксусной кислотой (EDDA).

Отрицательные логарифмы констант кислотной диссоциации комплексонов, производных полиметилендиаминов м= 0,1 (KNO3), $t^0=25^0C$

Ступени диссоциации	EDTA	EDDA	EDDS	GMDDS	GMDTA
pk_1	2.00	-	2.95	2.38±0.20	2.41
pk_2	2.67	-	3.88	4,12±0.06	2.91
Pk_3	6.16	6.42	6.83	6.05±0.05	9.65
Pk_4	10.26	9.46	9.82	10.24±0.05	10.72

Координационные соединения созданных нами комплексонов с биометаллами значительно быстрее проникают в живую клетку, являются более лабильными, менее токсичными и, за счет синергетического эффекта, в десятки раз более эффективны, чем неорганические соли этих же биометаллов.

В условиях естественных сбросов они разлагаются на усвояемые аминокислоты и ионы биометаллов.

1. Положительное решение от 06.06.2014г. по Заявке о выдаче патента на изобретение №2013106188 от 14.02.2013г. Способ синтеза 1,6-гексаметилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты / А.А. Яковлев, В.М. Никольский, Л.Н. Толкачева, М.В. Симонова
2. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988, 544с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ИНТЕРМЕДИАТОВ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) В ХЛОРОФОРМЕ

Соловьев А.И.
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского Отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия
solovyev@kinetics.nsc.ru

Современные квантово-химические методы вычислений могут позволить, используя данные лазерного импульсного фотолиза, рассчитать электронные спектры поглощения образующихся интермедиатов в фотохимии комплексов металлов. Важно отметить, что большой интерес представляет расчет спектров промежуточных частиц для дитиолатных комплексов переходных металлов. Эти комплексы представляют собой фотохромные системы, в основе действия которых лежит обратимая координация центрального атома серосодержащими радикалами [1].

В данной работе рассчитаны геометрия (метод DFT) и электронные спектры поглощения (метод TD-DFT) интермедиатов фотолиза диэтилдитиокарбаматного комплекса Cu(II) ($Cu(dtc)_2$). Вычисления выполнены с использованием пакета программ Gaussian 09 в приближении обменно-корреляционных функционалов: B3LYP, UB3LYP, PBE и UPBE. Рассчитанные энергии переходов и силы осцилляторов были использованы для построения оптических спектров поглощения с помощью программы ChemCraft 1.5. Для повышения точности расчета были также проведены аналогичные расчеты с учетом эффекта растворителя согласно модели PCM (растворитель – CH_3Cl).

Проведенный расчет структуры основного состояния Cu(dtc)2 методом DFT/UB3LYP в базисе 6-31+G(d,p) показал, что рассчитанная геометрия хорошо согласуются с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа [2] (длины связей Cu–S 2,36 Å и 2,32 Å, соответственно). Расчет электронного спектра поглощения этого комплекса методом TD-DFT/UB3LYP в базисе 6-31+G(d,p) показал наличие 3 выраженных полос поглощения, которые по положению максимумов совпадают с экспериментом [3].

Расчеты геометрии и электронного спектра интермедиатов фотохимических превращений комплекса $Cu(dtc)_2$ в хлороформе были проведены в базисах: 6-31+G, 6-31+G*, 6-31+G(d), 6-31+G(d,p) и 6-311+G(d,p). Оптимизированная геометрия была использована для расчета электронного спектра поглощения в тех же базисах. Сравнение экспериментальных [3] и рассчитанных спектров показывает, что положение длинноволновой полосы поглощения на 500 нм передается хорошо, однако коротковолновая полоса на 400 нм в расчетах смещена в красную область.

Расчеты второго интермедиата и конечного продукта в фотохимии $Cu(dtc)_2$, содержащих по атома меди, были также поведены теми же методами. Полученные данные хорошо согласуется с экспериментальными данными.

1. D.Yu Vorobyev, V.F. Plyusnin, Yu.V. Ivanov, V.P. Grivin, S.V. Larionov, H. Lemmetyinen. *Journal of Photochem. and Photobiol. A*, 2002, **149**, 101-109.
2. M. Bonamico, G. Dessy, A. Mugnoli, A.Vaciago, L. Zambonelli, *Acta Cryst,* 1965, **19**, 886–897.
3. V. Plyusnin, A. Kolomeets, V. Grivin, S. Larinov, H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. A*, 2011. **115**, 1763–1773.

СОЛЬВАТАЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В БИНАРНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ: СТРУКТУРНО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Ф.В.Девятов
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия.
fedor.devyatov@kpfu.ru

Обсуждается подход, включающий:

1) изучение равновесий:

а) комплексообразования, $xM + yH_mL \rightleftharpoons [M_xH_{ym-h}L_y] + hH^+ \{+ wH_2O\}$;

б) протонизации (депротонизации) лигандов, $yH_mL \rightleftharpoons H_{ym-h}L_y + hH^+$;

в) пересольватации катиона-комплексообразователя, $[M(H_2O)_n]+kS \rightleftharpoons [M(H_2O)_pS_k]+(n-p)H_2O$;

г) пересольватации лигандов, $H_mL_{,aq} + dS \rightleftharpoons H_mL_{,aq}{\cdot}S_d + eH_2O$;

д) пересольватации комплексов, $[M_xH_{ym-z}L_y(H_2O)_f]+qS \rightleftharpoons [M_xH_{ym-z}L(H_2O)_bS_q]+(l-b)H_2O$;

е) пересольватации протона, $H^+_{,aq} + cS \rightleftharpoons H^+_{,aq}{\cdot}S_c + fH_2O$;

ж) ассоциации компонентов растворителя $dH_2O + hS \rightleftharpoons (H_2O)_d{\cdot}S_h$;

2) рассмотрение энергий Гиббса переноса, $\Delta_{tr}G_i^{\circ}{}_{w\rightarrow w+s}$, (из воды в бинарный растворитель) всех участников равновесия;

3) разделение энергий Гиббса переноса, $\Delta_{tr}G^{\circ}{}_{w\rightarrow w+s}$, на вклад ближней сольватации (реакционных центров), $\Delta_{tr}G^{\circ}{}_{w\rightarrow w+s,\mathbf{in}}$, и структурную ("внешнесферную") составляющую, $\Delta_{tr}G^{\circ}{}_{w\rightarrow w+s,\mathbf{str}}$;

4) обязательное использование констант равновесий в унитарной (мольно-долевой) шкале.

Методы исследования: протонная магнитная релаксация (1а, 1в, 1д), парамагнитное двулучепреломление в магнитном поле (1а, 1в), ПМР высокого разрешения (1ж), pH-метрия (1а, 1б), СФ-метрия (1е), поляриметрия и круговой дихроизм (1г), математическое моделирование равновесий в многокомпонентных системах (1а-1ж).

Установлен вклад каждого из равновесий пересольватации (1в-1е) в $\Delta_{tr}G^{\circ}{}_{w\rightarrow w+s,\mathbf{eq}}$ равновесий образования различных комплексов.. ***Количественно*** доказано, что ***сольватация реакционных центров не является определяющей*** в сдвиге кислотно-основных равновесий и равновесий комплексообразования при варьировании состава бинарного растворителя, поскольку вклад внешнесферной (нестехиометрической) сольватации того же порядка, а иногда и больше, чем вклад ближней (стехиометрической) сольватации.

Действенность рассматриваемого подхода проиллюстрирована результатами исследования комплексообразования ионов переходных металлов Me^{z+} (Co^{2+}, Ni^{2+}, Dy^{3+}) с окси- и аминокислотами (d-винная и лимонная кислоты, L-α-аланин и L-β-фенил-α-аланин) в бинарных растворителях вода - ДАР (ДАР ≡ АН, ДМСО, ДМФА, ГМФТА).

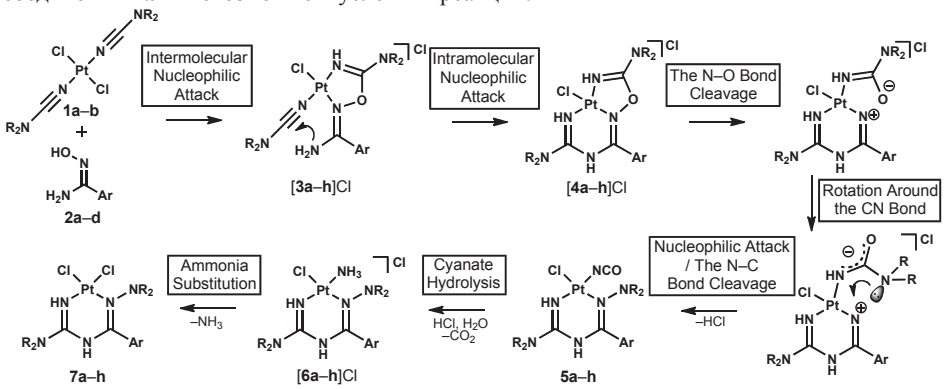
ПЕРЕГРУППИРОВКА *O*-КАРБАМИДИНАМИДОКСИМОВ В АМИДРАЗОНЫ, ПРОМОТИРУЕМАЯ ПЛАТИНОЙ(II)

Болотин Д.С., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
dmitriy.s.bolotin@gmail.com

Ароматические амидоксимы *n*-$RC_6H_4C(NH_2)$=NOH (R = Me **2a**, H **2b**, CN **2c**, NO_2 **2d**) реагируют с комплексами *транс*-[$PtCl_2(R_2NCN)_2$] (R_2 = Me_2 **1a**, C_5H_{10} **1b**) во всех возможных комбинациях в мольном соотношении 1:1 с образованием хелатных продуктов [**3a**–**h**]Cl. Комплексы [**3a**–**h**]Cl в растворе самопроизвольно претерпевают превращение в амидразоновые комплексы **7a**–**h** (36–47% после колоночной хроматографии) [1].

Обнаружено, что добавление 1 экв $(PhCH_2)_3N$ к растворам комплексов [**3a**–**h**]Cl промотирует конверсию этих соединений в цианатные комплексы **5a**–**h** (74–87%). Добавление 1 экв *n*-$MeC_6H_4SO_3H$ к комплексам **5a**–**h** в неосушенной нитрометан-метанольной смеси приводит к катионным соединениям [**6a**–**h**]Cl. Добавление 1.1 экв [N^nBu_4]Cl к нитрометан-метанольному раствору генерированных *in situ* соединений [**6a**–**h**]Cl приводит к образованию дихлоридных комплексов **7a**–**h** (суммарные выходы 49–60%).

Реакция между цианатными комплексами **5a**–**h** и [N^nBu_4]Cl (1.1 экв) в смеси растворителей нитрометан–метанол–хлороформ не происходит за 6 ч при 50 ºC. Данный эксперимент показывает, что прямое замещение цианата на хлорид в комплексах **5a**–**h** с образованием соединений **7a**–**h** невозможно в условиях реакции.



На основании полученных экспериментальных данных удалось установить механизм образования амидразоновых комплексов **7a**–**h** из оксимов **2a**–**d** и диалкилцианамидных комплексов платины(II) **1a**–**b**.

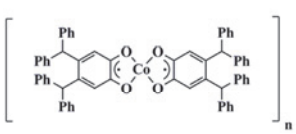
Исследования были проведены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» СПбГУ. Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (12-03-00076) и СПбГУ (12.38.781.2013).

1. D.S. Bolotin, N.A. Bokach, A.S. Kritchenkov, M. Haukka, V.Yu. Kukushkin *Inorg. Chem.*, 2013, ***52***, 6378–6389.

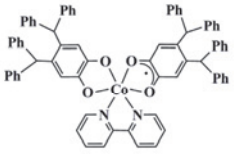
КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА НА ОСНОВЕ 4,5-ДИЗАМЕЩЕННОГО ОРТО-ХИНОНА

Золотухин А.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К.
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
zolotukhin1988@mail.ru

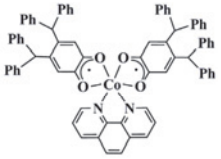
На данный момент наиболее широко изученными объектами исследований в области редокс-изомерии являются орто-семихиноновые комплексы переходных металлов. Как правило, в роли семихинонового лиганда выступают производные стерически затрудненных 3,5- и 3,6-DBSQ. Соединения на основе орто-семихиноновых лигандов со свободными 3,6-положениями бензольного кольца практически неизвестны.
Синтезированы три новых комплекса кобальта на основе стерически незатрудненного 4,5-бис(дифенилметил)-1,2-бензохинона.



1



2



3

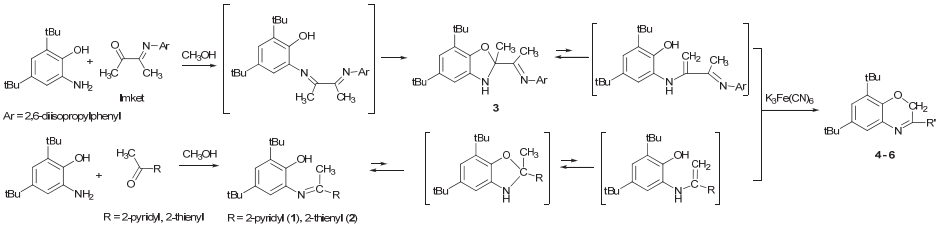
Полученные соединения были выделены в индивидуальном виде и исследованы комплексом физико-химических методов анализа (элементный анализ, ИК-, ЭПР-спектроскопия, измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости). Гетеролигандные производные **2** и **3** были охарактеризованы методом рентгено-структурного анализа. Атом кобальта в молекулах обоих комплексов находится в искаженном октаэдрическом окружении. Анализ значений длин связей C-O и C-C (в хиноновых фрагментах), а также связей Co-O и Co-N позволяет сделать вывод о том, что α,α'-дипиридильный аддукт представляет собой смешанно-валентный комплекс трехвалентного кобальта с одним семихинолятным и одним катехолатным лигандами, в то время как *о*-фенантролиновое производное существует в виде бис-семихинолятного комплекса двухвалентного кобальта. Общий вид и температурная зависимость спектра ЭПР гетеролигандного комплекса с дипиридилом характерны для редокс-изомерных соединений, в то время как гомолигандный комплекс **1** и его фенантролиновое производное **3** не дают сигнала в спектре ЭПР. Экспериментальные данные спектроскопии ЭПР в целом коррелируют с результатами магнетохимических исследований полученных соединений. Значение эффективного магнитного момента комплекса **2** растет с повышением температуры от 1.73 μ_B (при 2 K) до 3.32 μ_B (при 330 K), что подтверждает протекание редокс-изомерного перехода. Следует отметить, что кривая температурной зависимости магнитного момента данного комплекса не выходит на плато даже при 330 K, что может быть связано с незавершенностью редокс-изомерного превращения при указанной температуре. Высокотемпературные значения магнитного момента комплексов **1** и **3** (4.75 μ_B и 4.62 μ_B соответственно) характерны для бис-семихиноновых комплексов двухвалентного высокоспинового кобальта. С понижением температуры значение магнитного момента падает, что может быть связано с сильным антиферромагнитным взаимодействием между семихиноновыми лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 13-03-01000 А и 13-03-97070 р_поволжье_а).

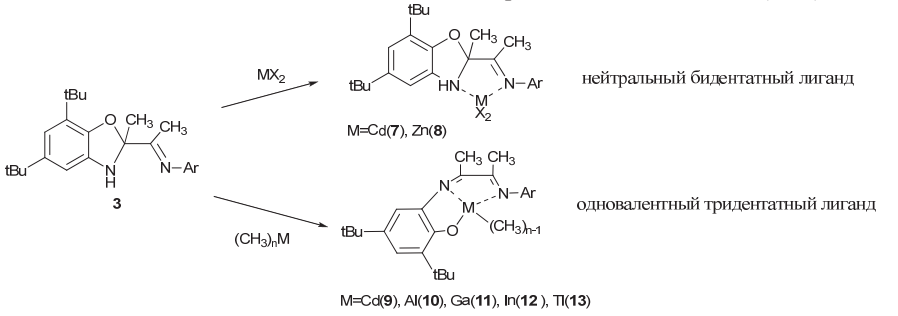
СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО *О*-АМИНОФЕНОЛА

Егорова Е.Н., Дружков Н.О., Абакумов Г.А.
Институт металлоорганической химии им.Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
ee@iomc.ras.ru

Взаимодействие 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенола с различными по стерической загруженности карбонильными соединениями (3-(2,6-ди-*изо*-пропилфенилимино)бутан-2-оном (Imket), 2-ацетилзамещенными пиридином и тиофеном) протекает в спиртовой среде с образованием N-замещенных иминофенолов **1-3**. В случае Imket первичный иминофенол претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием дигидробензооксазола **3**. Выделенные соединения **1-3** в растворе CD_3OD обменивают протоны метильной группы ацетильного фрагмента на дейтерий, что может быть связано с наличием в растворе раскрытых енаминных форм лигандов. Данное предположение также подтверждается образованием бензооксазиновых производных **4-6**, обусловленных окислением метильных групп, при действии на **1-3** щелочным раствором феррицианида калия.



Исследование координационных свойств дигидробензооксазола **3** показало его двойственный характер координации на металлоцентр: он может выступать в качестве нейтрального бидентатного лиганда в комплексах с кислотами Льюиса (**7-8**), а также, взаимодействуя с алкильными производными элементов 12 и 13 групп, образует металлокомплексы, являясь в них одновалентным тридентатным лигандом (**9-13**).



Научно-исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 13-03-01000_а, № 14-03-31071 мол_а).

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ 2-ФЕНИЛПИРИДИНА

Дудкина Ю.Б.[1], Грязнова Т.В.[1], Vicic D.A.[2], Будникова Ю.Г.[1]
[1]*Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*
[2]*Lehigh University, Bethlehem, PA, USA*
dudkinayu@iopc.ru

Одна из областей современной химии, вызывающая огромный интерес – направленная функционализация С-Н связей, традиционно считающихся высоко стабильными и инертными. При этом важной задачей является достижение селективности, когда из нескольких С-Н связей модификации подвергается только одна.

Для решения этих задач используется катализ переходными металлами в высоких степенях окисления, среди которых наиболее широко распространенным и изученным является палладий. Обязательной является стадия окисления, требующая дорогих или трудно отделяемых от реакционной смеси агентов. Кроме того, каждый раз, когда используется новый лиганд или субстрат, или меняются условия реакции, нужно проводить скрининг для выбора оптимального окислителя. Данная работа развивает альтернативный подход с использованием электроокисления как более дешевого, «зеленого», и более управляемого метода.

Обнаружено, что совместное окисление 2-фенилпиридина и перфторалкильных кислот в присутствии каталитических количеств ацетата или трифторацетата палладия приводит к образованию продукта орто С-Н функционализации с хорошими выходами. Не наблюдается различий в эффективности катализатора для ацетата и трифторацетата палладия; в то время как реакционная среда оказывает существенное влияние на выход продукта. В качестве предполагаемых интермедиатов были выделены и описаны циклические комплексы Pd^{II} с фенилпиридином с ацетатной, трифторацетатной и перфторгептаноатной группами, многие из которых получены впервые.

Впервые установлено существенное влияние растворителя на равновесие между димерной и мономерной формами перфторкарбоксилатных комплексов палладия.

По результатам исследования методом циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии электрохимических свойств полученных палладиевых комплексов установлены характеристики процессов их окисления (токи, потенциалы, обратимость, число электронов на каждой стадии процесса).

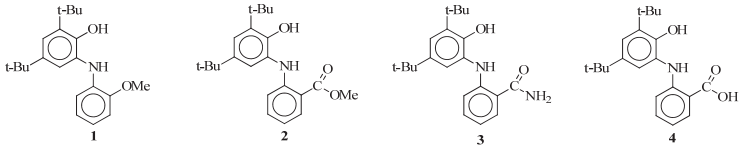
Таким образом, разработан простой электрокаталитический метод селективной С-Н активации 2-фенилпиридина с введением перфторалкильных заместителей при использовании комплексов палладия и никеля в высоких степенях окисления, позволяющий получать продукт орто-замещения с хорошим выходом; показано, что в реакции С-Н функционализации 2-фенилпиридина в качестве источников функциональной группы могут быть использованы как перфторалкильные кислоты, так и перфторалкилгалогениды; установлено, что интермедиатами реакции С-Н функционализации 2-фенилпиридина с участием перфторалкильных кислот являются перфторкарбоксилатные комплексы палладия, моноядерные в ацетонитриле и биядерные в хлористом метилене; обнаружено равновесие между мономерными и димерными формами перфторкарбоксилатных комплексов палладия, зависящее от природы лигандов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 11-03-92662-МСХ_а, 13-03-97025.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО ТРИДЕНТАТНЫХ *О*-ИМИНОХИНОНОВЫХ ЛИГАНДОВ

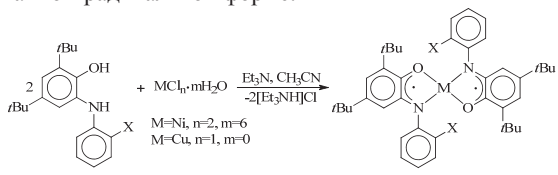
Ершова И.В., Пискунов А.В.
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
irina@iomc.ras.ru

В работе синтезированы известные ранее (**1** и **2**), а также получены и охарактеризованы новые (**3** и **4**) лиганды *о*-иминохинонового типа, содержащие различные функциональные группы:



1 **2** **3** **4**

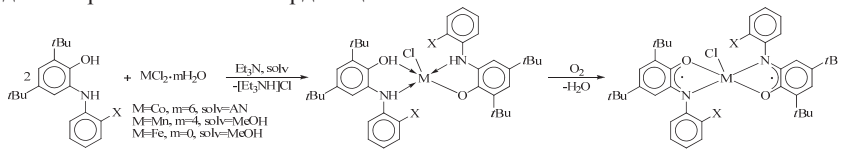
При взаимодействии двух эквивалентов лигандов **1** и **2** с одним эквивалентом хлоридов никеля(II) (или меди(I)) в среде ацетонитрила, в присутствии триэтиламина и кислорода воздуха получены комплексы соответствующих металлов (**5-8**), содержащие два редокс активных лиганда в анион-радикальной форме.



X = OMe, C(O)OMe

(**5**) M = Ni, X = OMe
(**6**) M = Cu, X = OMe
(**7**) M = Ni, X = C(O)OMe
(**8**) M = Cu, X = C(O)OMe

Синтез комплексов кобальта, марганца и железа на основе **1** и **2** протекает в две стадии. При смешении исходных компонентов в вакууме происходит образование промежуточных протонированных соединений, дальнейшее окисление которых кислородом воздуха приводит к образованию пятикоординационных бис-*о*-иминосемихиноновых комплексов.



X = OMe, C(O)OMe

(**9**) M = Co, X = OMe
(**10**) M = Mn, X = OMe
(**11**) M = Fe, X = OMe
(**12**) M = Co, X = C(O)OMe
(**13**) M = Mn, X = C(O)OMe
(**14**) M = Fe, X = C(O)OMe

По данным РСА координационная сфера металла в **9-14** помимо бидентатно координированных функционализированных *о*-иминосемихиноновых лигандов содержит галоидный заместитель. Для комплексов **6**, **8-14** установлена зависимость эффективного магнитного момента от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 14-13-01296.

ГИБРИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ ФОТОХРОМАМИ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ КАРКАСОМ

Семионова В.В.[1], Сапченко С.А.[2],
[1]*Институт химической кинетики и горения имени В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
semveronica2212@gmail.com

Соединения, демонстрирующие фотохромизм в твердом состоянии, представляют большой интерес для современной микроэлектроники. В твердом состоянии фотохромы более стабильны, так как отсутствуют приводящие к фотодеградации побочные реакции, связанные с растворителем. Однако лишь немногие фотохромы сохраняют фотоактивность в твердом состоянии, и квантовый выход как правило оказывается существенно меньше, чем в растворе. Помещение молекулы органического фотохрома в полость металл-органического каркаса представляет собой перспективный подход для создания твердотельных фотохромных систем, обладающих высоким квантовым выходом и высокой стабильностью.

Для синтеза гибридных материалов использовался металл-органический каркас (MOF) состава $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]\cdot 5DMF\cdot H_2O$, ndc^{2-} = 2,6-нафталиндикарбоксилат, ur = уротропин, dmf = N,N-диметилформамид [1], размер каналов 10.5×10.5 Å, и два органических фотохрома – *транс*-стильбен и диарилциклопентенон (2,3-бис(2,5-диметилтиоф-3-ил)-циклопентен-2-он [2], ДМТЦ).

Гибридное соединение, синтезированное из MOF и *транс*-стильбена (Аддукт 1) имеет состав 3:1 (Рис. 1). Установлено, что квантовый выход *транс-цис*-изомеризации внедренного в каркас стильбена составляет 0.2, что на два порядка выше, чем для стильбена в твердой фазе. Побочные реакции, характерные для фотохимии стильбена, для Аддукта 1 не проявляются.

Исследовалась фотохимия соединения из класса диарилциклопентенонов (ДМТЦ, Рис. 1) и его гибридного соединения с MOF (Аддукт 2, состав 1:1). ДМТЦ в растворах и в твердом состоянии демонстрирует типичные для диарилэтенов светоиндуцированные переходы между цветной (закрытой) и бесцветной (открытой) формами. Аддукт 2 также проявляет фотохромные свойства. Однако как ДМТЦ в твердом состоянии, так и Аддукт 2 при продолжительном фотолизе подвергаются фотодеградации. Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу показали, что причина деградации вероятно связана с реакциями триплетно-возбужденных молекул ДМТЦ.

Полученные результаты демонстрируют перспективность избранного подхода к созданию качественных твердотельных фотохромных материалов. В дальнейшем планируется созданиеь фотохромных аддуктов металл-органических каркасов с боле стабильными диарилэтенами и спирооксазинами.

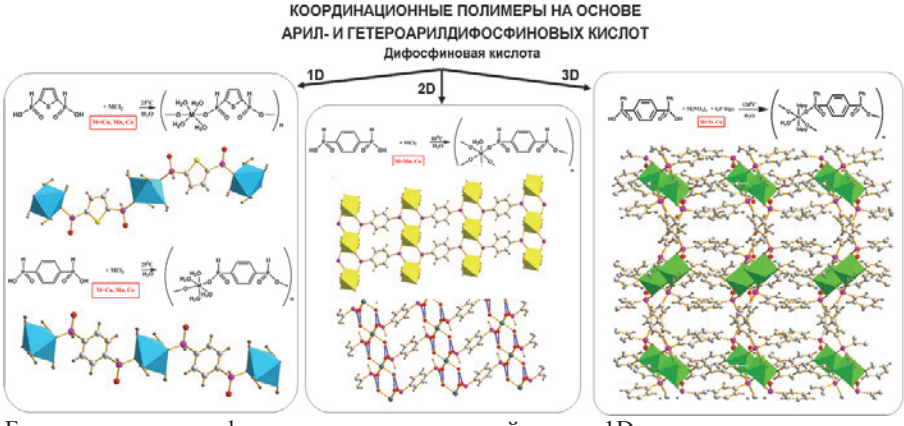
1. S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, M.S. Melgunov, V.P. Fedin, *Dalton Trans.,* 2011, **40**, 2196.
2. V.Z. Shirinian, A.A. Shimkin, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2012, **233**, 1.

АРЕНДИИЛФОСФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Краюшкина А.В., Милюков В.А., Катаева О.Н., Синяшин О.Г
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
anna_krayushkina@mail.ru, miluykov@iopc.ru

Серия арендиилфосфиновых кислот, содержащая бензольный, бифенильный и тиофеновый фрагменты между атомами фосфора была синтезирована и использована вместе с ионами переходных металлов для дальнейшего дизайна координационных полимеров. На основе таких полимеров создаются новые перспективные материалы, используемые для хранения, транспортировки и разделения газов, катализа, в области нелинейной оптики, магнетизма и люминесценции.

Самосборка ионов переходных металлов, которые играют роль координационных центров, соединяющихся вместе различными мультидентантными лигандами (анионами арендиилфосфиновых кислот), приводит к образованию координационных полимеров различной размерности и комплексных солей. Мы изучили влияние условий проведения реакций и добавление мостикового лиганда на архитектуру образующихся координационных полимеров. Так были получены комплексные соли, 1D полимерные цепочки, 2D полимерные сети, 3D поровые координационные полимеры второго поколения по классификации Китагава.



Было отмечено антиферромагнитное взаимодействие в 1D полимерных цепочках на основе фосфинатов меди и марганца. 3D поровый координационный полимер на основе 1,4-фениленбис(фенилфосфиновой кислоты) проявляет низкую сорбцию азота, что связано с его плотной упаковкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт №8446).

Ссылки:

1. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro. *Angew. Chem. Int. E.,* 2004, **43**, 2334 –2375.
2. K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield. *Chem. Rev.,* 2012, **112**, 1034–1054.

ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ О-СЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА С ФОРМАЗАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Протасенко Н.А., Поддельский А.И.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
tessun@yandex.ru

Формазаны относятся к классу хелатирующих π-сопряженных N-донорных лигандов. Возможность варьирования заместителей в положениях 1,3,5 формазана позволяет повышать дентатность лиганда за счет введения дополнительных комплексообразующих групп. Металлокомплексы формазанов с успехом применяются не только как экологически безопасные красители, но и как компоненты оптических регистрирующих сред, фото- и термочувствительных элементов. В данной работе формазаны использованы в качестве дополнительных лигандов для создания гетероспиновых систем на основе координационных соединений переходных металлов со стабильными о-семихиноновыми анион-радикальными лигандами. Исследование подобных систем направлено в первую очередь на изучение их магнитных свойств и определение факторов, управляющих внутримолекулярными магнитными обменными взаимодействиями между спиновыми центрами различной природы. Успешное решение данной проблемы открывает путь к созданию молекулярных ферромагнетиков и новым перспективных магнитных материалов на их основе.

В ходе настоящей работы синтезирован ряд новых смешанно-лигандных гетероспиновых комплексов кобальта и марганца на основе 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона и формазанов. Установлено, что при взаимодействии с карбонилом кобальта в присутствии о-хинона 1,3,5-триарилзамещенные формазаны образуют с металлом хелатный формазанатный цикл, в то время как 3-(4-пиридил)замещенные 1,5-диарилформазановые лиганды координируются в нейтральной форме через атом азота 4-пиридильной группы. При этом наблюдается образование соответственно бис-о-семихиноновых или семихинон-катехолатных комплексов кобальта(III). Полученные смешанно-лигандные комплексы охарактеризованы с применением электронной спектроскопии поглощения, ИК-, ЭПР-спектроскопии. Изучены магнитные и электрохимические свойства соединений.

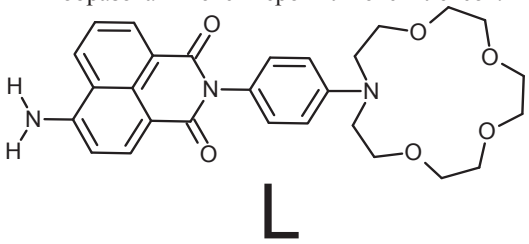
Впервые выделен в индивидуальном виде и охарактеризован с помощью метода РСА плоско-квадратный моно-о-семихинон-формазанатный комплекс кобальта(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 14-13-01296.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КРАУН-СОДЕРЖАЩЕГО 4-АМИНОНАФТАЛИМИДА С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пак В. В.[1], Панченко П. А.[2], Федорова О. А.[2]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия*
chem.vpark@gmail.com, pavel@ineos.ac.ru

Исследование особенностей образования супрамолекулярных комплексов катионов металлов с различными органическими лигандами представляет собой важную задачу для создания оптических хемосенсоров. Данные хемосенсоры используются в промышленности, экологии, а также медицинских, химических и биохимических исследованиях. К таким хемосенсорам, в частности, относится широкий класс соединений, в которых в качестве сигнального фрагмента выступает остаток имида нафталевой кислоты. Производные 1,8-нафталимида применяют в качестве оптических отбеливателей**[1]**, флуоресцентых маркеров в биохимических исследованиях**[2]**, даже противоопухолевых препаратов**[3]**. Дизайн производных нафталимида позволяет доступными синтетическими путями получить множество соединений с широким набором фотофизических характеристик. Механизм изменения спектров флуоресценции большинства таких соединений основан на процессах переноса электрона или энергии и образования эксимеров или эксиплексов.



L

В данной работе исследовано комплексообразование лиганда **2**-(4-(1,4,7,10-Тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)фенил)-6-амино-1*H*-бензо[d,e]изохинолин-1,3(2*H*)-диона (далее - **L)**, содержащего фрагменты флуорофора 1,8-нафталимида и рецепторного краун-эфира, с катионами щелочноземельных металлов (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}) методами стационарной оптической спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа, масс-спектроскопии. Кроме того, оптимизирована геометрия комплексов при помощи полуэмпирического расчета (PM-7). Установлены комплексы состава 1:1 во всех случаях. Выявлен PET-механизм спектрального отклика. Выявлено, что при движении вниз по 2 группе константы устойчивости образующихся комплексов снижаются, а квантовые выходы флуоресценции увеличиваются.

1. I.Grabchev, T.Konstantinova. *Dyes Pigm.*, 1997, **33**, 197
2. H.-H.Lin, Y.-C.Chan, J.-W.Chen, C.-C.Chang. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 3170
3. Z.Li, Q.Yang, X.Qian. Bioorg. *Med. Chem.*, 2005, **13**, 4864

PHOTOPHYSICAL AND COLOIDAL PROPERTIES OF CORE-SHELL NANOPARTICLES BASED ON COMPLEX OF NOVEL CALIX[4]RESORCINARENE DERIVATIVE AND TB(III) IONS

Shamsutdinova N.A., Podyachev S.N., Sudakova S.N., Syakaev V.V., Rizvanov I.Kh., Mustafina A.R.
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan, Russian Federation
NataliyaShams@gmail.com

The development of bioresponsive luminescent lanthanide complexes has experienced major advances in past decades. The high sensitivity and fast time of optical imaging make these lanthanide complexes ideal for the detection of analytes in the low concentration range. Luminescent lanthanide complexes with *1,3*-diketonates due to their incomplete coordination sphere are able to bind various organic substrates because of ternary complex formation, which in turn has been successfully applied in sensing and imaging. Moreover *1,3*-diketone derivatives with fluoro-aliphatic and aromatic substituents are of particular interest due to their significant antennae effect on lanthanide-centered luminescence. Calix[4]resorcinarene (CR) scaffolds with four resorcinol units are of significant impact in the development of novel ligands for lanthanides. The application of luminescent lanthanide complexes with *1,3*-diketonates in sensing is restricted to a larger extent by their poor solubility in aqueous solutions, since the sensing in organic solutions significantly complicates the sample preparation protocols. The doping of water insoluble lanthanide complexes into nanoparticles with their further hydrophilic coating is a promising alternative to a covalent modification of ligands with ionic groups as a route to improve water solubility. Moreover, the core-shell morphology of nanoparticles leads to a route to gain biocompatibility by encapsulation of hazardous luminophores into a biocompatible polymeric matrix, which affords a biomedical application of the nanoparticles.[1]
The polyelectrolyte layer-by-layer deposition technique was successfully applied in this work as a facile synthetic approach to go from Tb(III) complexes of CR to hydrophilic core-shell nanoparticles exhibiting a high stability of colloid and luminescent properties.
The goal of this work is the examination of photophysical and colloidal properties of prepared nanoparticles and the influence of different buffers and substrates on their properties. The dynamic light scattering method, the electrophoresis, the luminescent spectroscopy and atomic force microscopy were used to characterize prepared nanoparticles.
The luminescence data show the stability of photophysical properties of the colloids in the buffer systems namely dihydrogencitrate/hydrogencitrate, dihydrogenphosphate/hydrogenphosphate and Tris. The selective responses on the presence of 1,2-hydroxy-benzene, phosphatidylserine and tetracycline in the aqueous solutions were found out. The phospholipid shell from the phosphotidylcholine provides great protective effect which restricts the fluorescent responsibility of the luminescent core on the above mentioned substrates.

1. N.A. Shamsutdinova, S.N. Podyachev, S.N. Sudakova, A.R. Mustafina, R.R. Zairov, V.A. Burilov, I.R. Nizameev, I.Kh. Rizvanov, V.V. Syakaev, B.M. Gabidullin, S.A. Katsuba, A.T. Gubaidullin, G.M. Safiullin, W. Dehaen. *New J. Chem.*, 2014, DOI: 10.1039/c4nj00637b.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ХЛОРОКОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III) С АЦИЛИРОВАННЫМИ ЭТИЛЕНАМИНАМИ

Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А, Бондарева С.О., Муринов Ю.И.
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия
hisam@anrb.ru

Изучено комплексообразование родия(III) из свежеприготовленных солянокислых растворов в процессах экстракции некоторыми ацилированными этиленаминами. В качестве исходных соединений использовали бисацилированный диэтилентриамин (**БА**), бисацилированный триэтилентетрамин (**ТА**), а также триацилированный пентаэтиленгексамин (**ТПА**). Реагенты синтезированы в ИОХ УНЦ РАН методом конденсации. Соединения данного класса содержат аминные и амидные атомы азота, а также кислорода, и являются интересными комплексообразователями с ионами переходных металлов.

Извлекаемые хлорокомплексы родия(III) получены экстракционным методом (соотношении водной и органической фаз 1:1, 20°C) при разном времени контакта фаз. Установлен элементный состав выделенных экстрагируемых соединений, строение комплексов предположено с применением методов ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C, ИК и электронной спектроскопии. Хлорокомплексы родия(III), выделенные из 3 моль/л HCl при времени контакта фаз 5 минут, из раствора пентахлороаквородата(III) калия с реагентами **БА**, **ТА** и **ТПА** являются ионными ассоциатами и имеют состав $(H\mathbf{БА})^{+}_{2}[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$, $(H_2\mathbf{ТА})^{2+}[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ и $(H_3\mathbf{ТПА})^{3+}[Rh_2Cl_9]^{3-}$ соответственно. Установлено, что комплексы родия(III) с реагентами **БА** и **ТПА**, выделенные при времени контакта фаз 30 минут, являются соединениями смешанного типа $(H\mathbf{БА})]^{+}[RhCl_4(H_2O)(\mathbf{БА})]^{-}$, $(H_2\mathbf{ТПА})^{2+}[Rh_2Cl_8]^{2-}$ и $(H\mathbf{ТПА})^{+}[Rh_2Cl_7]^{-}$, в которых один из атомов аминного азота реагентов внедрен во внутреннюю координационную сферу родия(III). В ИК спектре комплекса родия(III) с реагентом **БА** полосы поглощения при 369 и 378 см$^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям ν(Rh-Cl), 450 см$^{-1}$- ν(Rh-O), 520 см$^{-1}$ -ν(Rh-N). Комплекс, выделенный с реагентом **ТПА** при времени контакта фаз 30 мин, является смесью ионных ассоциатов $(H_2\mathbf{ТПА})^{2+}[Rh_2Cl_8]^{2-}$ и $(H\mathbf{ТПА})^{+}[Rh_2Cl_7]^{-}$, в которых часть донорных атомов аминного азота реагента внедрена во внутреннюю координационную сферу димерных хлорокомплексов родия(III). В ИК спектре данного комплекса имеется совокупность полос поглощения при 332 и 323 см$^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям ν(Rh-Cl), 470 см$^{-1}$ - ν(Rh-N), а также при 275 - μ(Rh-Cl) и 260 см$^{-1}$ - μ(Cl-Rh-Cl). В спектре ЯМР ^{1}H комплекса родия(III) с **ТПА**, полученного при времени контакта фаз 30 мин, по сравнению со спектром ионного ассоциата происходит незначительное смещение химсдвигов сигналов протонов метиленовых групп в сильное поле при аминных атомах азота на 0.50 м.д. а при третичном атоме аминного азота – на 0.1 м.д. ЭСП извлекаемого соединения характеризуется наличием полос поглощения с максимумами при 23800 см$^{-1}$ ($^{1}A_{1g}\rightarrow{}^{1}T_{1g}$) и 19240 см$^{-1}$ ($^{1}A_{1g}\rightarrow{}^{1}T_{2g}$), а также при 44800 и 36400 см$^{-1}$ (ППЗ Cl→Rh и N→Rh). Совокупность полученных результатов свидетельствует, что наряду с извлечением ионных ассоциатов в органической фазе постепенно происходит частичное внедрение атомов аминного азота реагента во внутреннюю координационную сферу иона $[Rh_2Cl_9]^{3-}$ с замещением терминальных ионов хлора. Установлено, что амидные атомы азота реагентов **БА** и **ТПА** в комплексообразовании с родием(III) участия не принимают.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РОДИЯ(III) С N-АЛЛИЛ-N'-(2-ЦИКЛОПЕНТ)-1-ЕН-1-ИЛ-ФЕНИЛ)-ТИОАМИДОМ

Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А., Зарипов Р.Р.,
Абдрахманов И.Б., Салихов Ш.М., Муринов Ю.И.
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия
hisam@anrb.ru

Известно, что высокая биологическая активность производных 3,1-бензоксазина может проявляться не только в свободном состоянии, но и в виде комплексных соединений с металлами платиновой группы. Поэтому синтез и исследование новых комплексов благородных металлов с соединениями данного класса является актуальным.

Изучено комплексообразование родия(III) с полифункциональным реагентом - N-аллил-N'-(2-циклопент-1-ен-1-ил-фенил)тиоамидом (**L**), являющиеся производным *орто*-(циклопентенил)анилинов. Соединение впервые синтезировано в ИОХ УНЦ РАН. В водно-этанольной среде методом замещения ацидолигандов на донорные атомы реагента получены два хлорокомплекса родия(III). Установлено, что при задаваемом соотношении родий(III):**L**, равном 1:3 и 2:3, образуется комплекс **I** состава $Rh_2Cl_6\mathbf{L}_4(H_2O)$ (выход 95%), представляющее собой коричневое порошкообразное вещество, умеренно растворимое в обычных органических растворителях. В спектре ЯМР ^{13}C данного соединения по сравнению со спектром самого реагента (растворитель $CDCl_3$) сигнал атома углерода при атоме серы 180.82 м.д. смещается в слабое поле на 22.4 м.д., что указывает на образование координационной связи S→Rh. В ЭСП комплекса (растворитель ацетонитрил) имеется совокупность диффузных полос с максимумами при 41000 и 36000 $см^{-1}$, соответствующих ППЗ Cl→Rh и S→Rh. Полоса поглощения связи ν(C=S) в ИК спектре комплекса по сравнению со спектром реагента смещается в дальнюю область на 20 $см^{-1}$, что подтверждает вовлечение атома серы в координацию. Полосы поглощения при 348, 342 и 329 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям ν(Rh-Cl), при 318 и 312 $см^{-1}$ - ν(Rh-S), при 284 $см^{-1}$ - μ(Rh-Cl). Слабые полосы при 403 и 393 $см^{-1}$, относящиеся к μ(Rh-S), свидетельствуют о наличии хлоромостиковой связи. Исходя из совокупности полученных данных, соединение представляет собой биядерный хлоромостиковый комплекс. Комплекс **II** получен экстракционным методом из свежеприготовленного раствора родия(III) в 2 М HCl и раствора реагента в хлороформе (В:О=1:1, 20°С, время контакта фаз 5 ч). Высаженное гексаном из экстракта соединение представляет собой красно-коричневую мазеобразную массу. В спектре ЯМР ^1H сигнал атома углерода тиокетонной группы по сравнению с положением в спектре реагента смещается в слабое поле на 6.12 м.д. В ЭСП имеется широкая полоса с максимумом при 42000 $см^{-1}$, а также полосы при 32000 и 19400 $см^{-1}$ в виде плеч. В ИК спектре полоса ν(C=S) смещается по сравнению с положением в спектре реагента на 20 $см^{-1}$. Полосы при 320, 329 и 342$см^{-1}$ соответствуют ν(Rh-Cl), 300 и 291$см^{-1}$ - ν(Rh-S), 278 $см^{-1}$ - μ(Rh-Cl), 268 $см^{-1}$- μ(Rh-Cl-Rh), 394 и 438 $см^{-1}$- μ(Rh-S). Совокупность полученных данных свидетельствует об образовании извлекаемого комплекса смешанного типа $Rh_2Cl_6\mathbf{L}_3(\mathbf{L}HCl)$, в котором часть донорных атомов серы реагента внедрена во внутреннюю координационную сферу родия(III) с одновременным протонированием атома азота $NH\text{-}CH_2$-группы реагента.

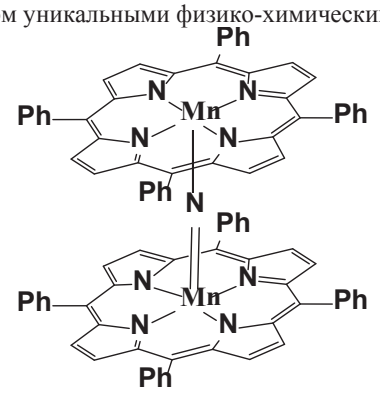
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Mn(V) ≡N-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА С Mn(III) ПОРФИРИНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Агеева Е.С., Стариков А.С., Агеева Т.А., Кудрик Е.В.
НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета,153000, г. Иваново, пр. Шереметьевский, 7
alen6283@mail.ru

Катион марганца входит в состав активных центров многих важнейших ферментов, например, супероксиддисмутаз, каталаз и оксидаз. В связи с этим изучению координационных и физико-химических свойств комплексов марганца в последнее время уделяется большое внимание. Важно отметить, что во многих случаях ферменты содержат два ковалентно связанных катиона металла. Так, марганец содержащая каталаза содержит два катиона металла, связанных кислородным мостиком (оксодимер) [1].

Ранее было показано что, нитридодимерные комплексы фталлоцианинатов железа обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления органических соединений пероксидами. Данные комплексы отличаются повышенной стабильностью и во многом уникальными физико-химическим свойствами [2].



В связи с вышеизложенным, нами изучено взаимодействие $N{\equiv}Mn^{V}TPP$ с $AcOMn^{III}TPP$ и показано что в результате реакции имеет место образование димерного комплекса. В докладе обсуждены физико-химические и спектральные свойства вновь полученного соединения. На основании полученных экспериментальных данных сделаны выводы о природе связей Mn-N-Mn в указанном соединении.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ (№ 12-03-00563-а)

1. J.W. Whittaker. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2012, **525**, 111–120.
2. A.B. Sorokin, E.V. Kudrik and D. Bouchu. *Chem. Commun.*, 2008, 2562-2564.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ АЦИЛПЕРОКСИДАМИ В ХЛОРОФОРМЕ

Глазкова М.Е.[1], Печникова Н.Л.[1], Агеева Т.А.[1], Койфман О.И.[1,2]
[1]*НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
tageeva@isuct.ru

Металлокомплексы порфиринов и их ион-радикальные формы играют огромную роль в осуществлении важнейших биологических и технологических процессов [1]. Они являются промежуточными соединениями в синтезе различных тетрапиррольных макрогетероциклических соединений и полимерных ансамблей на их основе [2, 3], составной частью инициирующих систем радикальной полимеризации [4] и др. Поэтому представляет особый интерес исследование поведения металлопорфиринов в присутствии окислительных систем, таких как органические пероксиды, что позволяет не только определить стабильность металлокомплексов в условиях реакционной системы, но и предложить пути управления технологическими процессами с их участием.

Спектрофотометрическим методом исследовано окисление цинковых комплексов тетрааарилпорфиринов пероксидом бензоила и пероксидом лаурила в хлороформе. Показано, что окисление цинк-тетрафенилпорфина и других тетрааарилпорфиринов, не имеющих активных функциональных групп на периферии макрогетероцикла, происходит с образованием изопорфиринов. Процесс окисления металлопорфирина сопровождается характерными изменениями в электронных спектрах поглощения: исчезновением полос поглощения в видимой области и появлением полос поглощения в ближней инфракрасной области. Изучена кинетика окисления цинковых комплексов порфиринов органическими пероксидами в условиях их 10- и 30-кратного избытка в температурном интервале 25-45 °С. Проведен расчет и сравнительный анализ кинетических параметров процесса.

Обобщение полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что процесс взаимодействия цинк-тетрааарилпорфиринов с пероксидом бензоила протекает быстрее, чем с пероксидом лаурила.

Окисление цинковых комплексов тетрааарилпорфиринов, имеющих на периферии макрогетероцикла винильные, амино-, или гидрокси-группы, органическими пероксидами протекает с образованием других ион-радикальных форм и зависит от структуры порфиринового лиганда и соотношения металлопорфирин : ацилпероксид.

Работа выполнена в рамках государственного задания. Проект № 795.

1. Z. Cong, T. Kurahashi, H. Fujii *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4469-4472.
2. M.G.H. Vicente in *The Porphyrin Handbook*. / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Academ. Press: N.Y. 2000. V. 1, 149-200.
3. C.H. Devillers, D. Lucas, A.K.D. Dime, Y. Rousselin, Y. Mugnier *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 2404-2411.
4. Ю.Б. Монаков, О.И. Койфман В кн. *Успехи химии порфиринов*, Т. 5. / Под ред. О. А. Голубчикова. Изд. НИИ Химии СПбГУ. С.-Петербург, 2007, 293-314.

ЭЛЕКТРООСАЖДЁННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ С МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ

Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Морохина А.К., Моисеева К.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kraska@isuct.ru

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы, наносимые на металлические поверхности методом электроосаждения, отверждаются при высоких температурах (180°С и выше). Кроме того ассортимент таких материалов, их цветовая гамма крайне скудны. Одним из малозатратных путей целенаправленного изменения коллоидно-химических свойств названных материалов и покрытий на их основе является модификация плёнкообразующей основы различными нерастворимыми в воде модификаторами.

В качестве модификаторов был опробован широкий круг природных и синтетических металлокомплексов макрогетероциклических соединений и их производных. Выбор этого ряда добавок не случаен. Наличие в их составе ауксохромных групп и двойных связей, а также поливалентных металлов (кобальт, марганец, железо, медь, никель и др.) позволяет окрашивать электроосаждённые покрытия в различные цвета с одновременным снижением температуры их формирования за счёт каталитического ускорения процесса окислительной полимеризации.

Водоразбавляемые композиции для электроосаждения представляют собой коллоидные растворы. Характерной особенностью мицеллярных систем является их способность солюбилизовать гидрофобные вещества. Именно эта особенность и была положена в основу технологии введения макрогетероциклических соединений в водоразбавляемые композиции на основе модельного плёнкообразователя – лака КЧ-0125.

Для этого был опробован целый ряд способов введения не растворимых в воде металлопорфиринов в состав водоразбавляемых композиций. Наиболее оптимальным оказался способ их введения в лак КЧ-0125 в виде раствора в органических растворителях, не смешивающихся с водой, с последующей нейтрализацией аминами и разбавлением водой. Такой способ позволяет ввести модификатор в гидрофобное ядро мицеллы плёнкообразователя, что обеспечивает при электроосаждении постоянство его выработки из водного рабочего раствора одновременно с плёнкообразователем и, соответственно, постоянство его содержания в электроосаждённых покрытиях.

Проведена оценка качества электроосаждённых покрытий, оптимизированы электрические параметры процесса электроосаждения.

Наиболее перспективными модификаторами процесса с точки зрения ожидаемого эффекта оказались никелевый комплекс феофитина и филлопорфирина, а также медный комплекс фталоцианина.

Исследования показали, что введение названных макрогетероциклических соединений в водоразбавляемые композиции на основе лака КЧ-0125 позволяет снизить температуру отверждения электроосаждённых покрытий до 160 °С (без увеличения длительности отверждения) при сохранении у них набора высоких физико-механических характеристик. Введение медного комплекса фталоцианина позволило получить высококачественные прозрачные защитно-декоративные полимерные покрытия изумрудно-зелёного цвета.

Результаты работы позволяют сделать вывод о перспективности проведения дальнейших исследований с использованием металлопорфиринов в качестве эффективных добавок-модификаторов водоразбавляемых лакокрасочных материалов, наносимых методом электроосаждения.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) С ТИРОНОМ В ВОДЕ И В РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Амиров Р.Р., Апайчева К.А., Никитина Т.В., Сагдиева Л.М., Журавлева Ю.И.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, г. Казань, РТ, Россия
ramirov@kpfu.ru

Ионы металлов играют важную роль в функционировании биологических организмов и широко используются в различных технологических процессах. С технической и экологической точек зрения необходимо освобождать растворы гальванических производств от катионов металлов, для чего наиболее перспективным является метод полимер-усиленной ультрафильтрации.

Для оптимизации условий проведения полимер-усиленной ультрафильтрации необходимо выяснение роли строения и типа лиганда и полимера, концентраций компонентов, а также pH среды.

Метод ЯМР-релаксации позволяет обнаружить связывание полимеров с комплексами некоторых металлов, к числу которых относятся и ионы меди(II). С рядом лигандов они образуют высокозаряженные анионные комплексы, которые должны эффективно взаимодействовать с катионными полиэлектролитами. Метод спектрофотометрии позволяет контролировать состояние первой координационной сферы меди(II), спектры поглощения которой чувствительны не только к природе донорных атомов, но и к координационному числу центрального иона.

В результате настоящего исследования установлено состояние ионов меди(II) в водных растворах катионных полимеров, показано практически полное отсутствие взаимодействия ионов меди(II) с хлоридом поли(диаллил-N,N'-диметиламмония) (ПДМАХ), содержащим четвертичные атомы азота, и взаимодействие ионов меди(II) с полиэтиленимином (ПЭИ), содержащем первичные, вторичные и третичные атомы азота. На основании данных электронной спектроскопии предложены два варианта координации ПЭИ: по типу координационного узла $\{CuN_2O_2\}$ - в сильнокислой области (pH 1-3) и по типу $\{CuN_5\}$, при pH выше 4.

Приведены результаты исследования комплексов меди(II) с тироном (H_2L^{2-}) в воде и растворах ПЭИ и ПДМАХ. Показано, что при разных соотношениях металл-лиганд, включая значительный избыток лиганда по отношению к металлу, в системе медь(II)-тирон накапливаются только два вида комплексных частиц: монолигандный и бислигандный комплекс меди(II) с тироном состава CuL^{2-} и CuL_2^{6-}. Для них определены спектрофотометрические и магнитно-релаксационные параметры, рассчитаны константы устойчивости. Полное замещение атомов кислорода атомами азота в первой сфере меди(II) с образованием координационного узла $\{CuN_5\}$, характеризующегося КРЭ ~ 550 $M^{-1}c^{-1}$, происходит благодаря близкому расположению аминогрупп в цепи полимера.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

THE FIRST EXAMPLE OF ALKALI EARTH METAL ACTING AS CENTRAL ATOM IN POM: NEW KEGGIN-TYPE ANION $[BeW_{12}O_{40}]^{6-}$

Anyushin A.V.
Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
anjushin@niic.nsc.ru

In this work preparation and characterization of Keggin-type ("1:12") $[BeW_{12}O_{40}]^{6-}$ (**1**) was reported as the first example of an s-element incorporation in a heteropolyoxotungstanate anion as a part of the tetrahedral building block. It was characterized by set of methods including monocrystal X-ray difraction, multinuclear NMR and IR-spectroscopy, ESI-MS and CV. Cyclic voltammogram shows two successive quasi-reversible reduction waves with $E_{1/2}$ = -0.560 V and -0.792 V (vs. Ag/AgCl), which were assigned to W(V)/W(VI) couples (figure 1). Room temperature ^{9}Be NMR spectrum of **1** in CD_3CN exhibits one signal at 0.65 ppm, and ^{183}W NMR spectrum – one signal at -146.1 ppm, in agreement with the retention of the α-Keggin-type structure in solution. Negative ESI mass spectrum of **1** recorded in H_2O displayed a group of signals attributed to 4-, 3- and 2- charged species due to $[BeW_{12}O_{40}]^{6-}$ adducts of protons and other cations (figure 1). Condensation reactions also were studied for another cathions (Mg^{2+}, Cd^{2+}) with WO_4^{2-}.

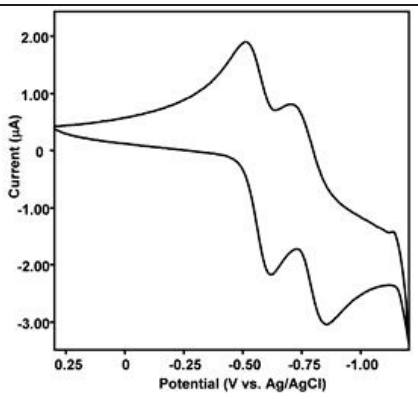


Figure 1. Cyclic voltammogram of $(Me_2H_2N)_6[BeW_{12}O_{40}]$ solution in H_2O.

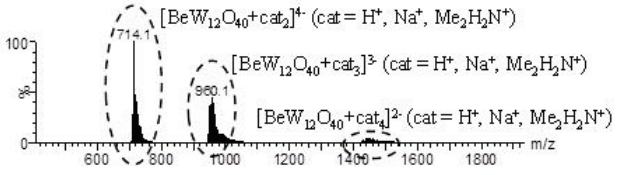


Figure 2. Cyclic voltammogram of $(Me_2H_2N)_6[BeW_{12}O_{40}]$ solution in H_2O.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ *о*-СЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, ОБЛАДАЮЩИХ СВОЙСТВОМ РЕДОКС-ИЗОМЕРИИ

Арапова А.В.[1], Бубнов М.П.[1], Смирнова Н.Н.[2], Скородумова Н.А.[1]
[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
av_arapova@iomc.ras.ru

Явление редокс-изомерии привлекает большой интерес исследователей в связи с возможностью создания на его основе молекулярных устройств. *о*-Семихиноновые комплексы кобальта проявляют редокс-изомерию, то есть возможность существования в двух формах, отличающихся валентным состоянием металла и лигандов:

низкоспиновая форма	высокоспиновая форма
Co(III), d^6, $S = 0$	Co(II), d^7, $S = 3/2$
DBSQ, $S = 1/2$	DBSQ, $S = 1/2$
DBCat, $S = 0$	DBSQ, $S = 1/2$

где R – заместитель; DBSQ – анион-радикал *о*-хинона, DBCat – дианион соответствующего *о*-хинона; Y – органический или элементоорганический мостик.

Показано, что редокс-изомерное превращение сопровождается фазовым переходом. Фазовые переходы в семихиноновых комплексах с 2,2'-дипиридилом (2,2'-bpy)Co(3,6-DBSQ)$_2$ (**1**) и 1,10-фенантролином (1,10-phen)Co(3,6-DBSQ)$_2$ (**2**) были изучены методом адиабатической вакуумной калориметрии и количественно охарактеризованы [1, 2]. Комплексы **1** и **2** изоморфны и образуют твердые растворы один в другом в любых соотношениях. В каждом из изученных твердых растворов был обнаружен фазовый переход, соответствующий редокс-изомерии. Термодинамические параметры фазового перехода зависят от состава твердого раствора. Теплоемкость твердого раствора (1:1) была изучена методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 7–350 K, а остальных растворов – методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 13-03-97082-р_поволжье_а, 13-03-97070-р_поволжье_а, 13-03-12444-офи_м2), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-1113.2012.3), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№№ 18).

[1] B. Lebedev, N. Smirnova, G. Abakumov, et al. *J. Chem. Thermodynamics*, 2002, **34**, 2093–2103.
[2] M. Bubnov, N. Skorodumova, A. Bogomyakov, et al. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed*., 2011, **60**, 440–446.

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ ДИ- И ТРИХАЛЬКОГЕНИДОВ НИОБИЯ NbQ_2 И NbQ_3 (Q = S,Se)

Артемкина С.Б.[1,2], Федоров В.Е.[1,2], Булавченко А.И.[1], Подлипская Т.Ю.[1], Комонов А.И.[3]

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

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

[3]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

fed@niic.nsc.ru

Поиск способов приготовления наноматериалов привлекает значительное внимание исследователей. Одним из перспективных путей получения наноматериалов, исходя из компактных образцов (идеология “top-down”), является диспергирование в жидкой фазе; образующийся коллоидный раствор, содержащий наночастицы, используют для приготовления тонкопленочных образцов. Такой способ весьма эффективен, когда компактный образец обладает слоистой кристаллической структурой, как, например, расширенный графит или халькогениды переходных металловMQ_2(M = Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta, Mo, W; Q = S, Se).Нами установлено [1], что кроме хорошо известных классических слоистых дихалькогенидов, в качестве слоистых соединений также могут рассматриваться и трихалькогениды переходных металлов MQ_3 (M = Nb, Ta; Q = S, Se), в которых полимерные слои в их кристаллических структурах гофрированы, и геометрии контактов Q…Q, образующих вандерваальсовы щели, отличаются от таковых в структурах дихалькогенидов.

Слоистые халькогениды переходных металловMQ_2 и MQ_3 интересны благодаря своим электронным свойствам: среди них есть полупроводники, металлы, включая соединения со сверхпроводящими свойствами. Некоторые MQ_3 обладают пайерлсовской нестабильностью (переходы металл-диэлектрик), образуют волны зарядовой плотности и проявляют другие необычные электронные свойства, обусловленные динамикой электронного конденсата ВЗП.

В работе получены кинетически устойчивые коллоидные растворы NbQ_2 и NbQ_3 (Q = S, Se) ультрасонированием в ряде растворителей: ацетонитрил, N,N'-диметилформамид, изопропанол, этанол, *н*-бутанол. Согласно данным фотон-корреляционной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии распределения размеров частиц в коллоидных растворах довольно широкие: размеры частиц в пределах 70 –600 нм, средние значения находятся в пределах 150 – 200 нм. Частицы имеют вид пластинок с разным соотношением длина-ширина. Для коллоидных растворов NbQ_2 и NbQ_3 (Q = S, Se) в ацетонитриле проведены полимодальный и мономодальный анализы. Показано, что диффузионное броуновское движение частиц лучше описывается диффузией дискообразных частиц с мономодальным для NbQ_3 и бимодальным распределением для NbQ_2.

Из полученных коллоидных растворов приготовлены пленки. Методами порошковой дифрактометрии и КР-спектроскопии показано, что частицы в пленках сохраняют свою кристаллическую структуру. В то же время имеет место сильное текстурирование пленок.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00674).

1. V.E. Fedorov, S.B. Artemkina, N.G. Naumov, et. al. *J.Mater. Chem. C,* 2014, **2**, 5479-5486.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ [Pd(Dien)Cl][AuX_4] (X= Cl, Br), [Pd(Dien)Br][$AuBr_4$]

Макотченко Е.В.[1,2], Байдина И.А.[1], Корольков И.В.[1,2]
[1]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
baidina@niic.nsc.ru

Двойные комплексные соли (ДКС) являются предшественниками би- и полиметаллических композиций, представляющих интерес для приготовления новых эффективных каталитических систем. Кроме того, они также могут служить удобными моделями для изучения закономерностей координационной химии, в частности, химии золота.

Стереохимия аниона $[AuCl_4]^-$ в ряде двойных комплексных солей, в состав которых входят также комплексные катионы Ir, Rh, Ru, Cr, Pt, Pd, Co, рассмотрена ранее [1]. Особенностью строения изученных ДКС явилось наличие дополнительных контактов атомов золота(III) либо с атомами галогенов соседних комплексных анионов или катионов, либо с внешнесферными галогенид-ионами. За счет этих контактов атом золота дополняет свою координацию до тетрагонально-пирамидальной или бипирамидальной.

В результате взаимодействия $[AuX_4]^-$ (X = Cl, Br) с $[Pd(Dien)Cl]^+$ в слабокислой хлоридной и бромидной средах получены новые двойные комплексные соли с соотношением металлов 1:1: [Pd(dien)Cl][$AuCl_4$] (**I**) [Pd(dien)Cl][$AuBr_4$] (**II**) и [Pd(dien)Br][$AuBr_4$] (**III**). Соединения исследованы методами элементного анализа, ИК спектроскопии, РФА и РСА. Отработана методика синтеза с выходами 85–90%.

Кристаллографические данные для (**I**): a = 16.6661(5), b = 12.7175(4), c = 12.8936(4) Å, β = 97.621(1)°, пр.гр. C2/c, Z=8, $d_{выч}$ = 2.863 г/см^3, R = 0.0159; для (**II**): a = 8.1855(4), b = 21.509(1), c = 8.7570(4) Å, β = 106.891(1)°, пр.гр. $P2_1/c$, Z=4, $d_{выч}$ = 3.429 г/см^3, R = 0,0392; для (**III**): a = 7.3660(5), b = 8.3330(4), c = 12.4914(7) Å, α = 104.719(2), β = 95.674(3), γ = 92.281(3)°, пр.гр. P-1, Z=2, $d_{выч}$ = 3.636 г/см^3, R = 0,0616. В комплексных катионах солей атомы палладия имеют искаженно-квадратную координацию, реализуется координационный узел (PdN_3X), в соединениях **I** и **II** длины связей Pd–$Cl_{ср}$ 2.322, Pd–$N_{ср}$ 2.031 Å, в соединении **III** связи Pd–Br и Pd–$N_{ср}$ равны, соответственно, 2.393 и 2.040 Å. Конформация (Dien) в исследованных комплексных катионах Pd одинакова, что подтверждают ИК-спектры. В координационных квадратах Au длины связей Au–Cl(ср) и Au–Br(ср) составляют 2.279 и 2.412 Å.

Структуры стабилизированы за счет дополнительных взаимодействий между комплексными катионами и анионами. Общим для структур **I**, **II**, **III** является наличие дополнительных контактов не только атомов золота, но и палладия, с галогенид-ионами, принадлежащими соседним комплексным катионам или анионам. Вследствие этого координационное окружение атомов металлов становится 4+1 или 4+2. Кроме того, в структурах ДКС выявлены укороченные межмолекулярные контакты Cl…Cl, Br..Br и слабые водородные связи, которые также играют важную роль в построении твердых фаз. В структурах влияние межмолекулярных взаимодействий нашло отражение в образовании ассоциатов в виде псевдодимеров, полимерных цепочек или стопок.

[1] Байдина И.А., Макотченко Е.В., Плюснин П.Е., Коренев С.В. // XXIII Межд. Чугаевская конф. коорд. химии: Тез. докл. – Одесса, 2007. – С. 284.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНАТОВ Pd(II) И $Pb(gfa)_2$.

Байдина И.А.[1], Крисюк В.А.[1], Корольков И.В.[1,2]
[1]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
baidina@niic.nsc.ru

Гетерометаллические соединения могут служить удобными моделями для изучения закономерностей координационной химии при построении супрамолекулярных структур. В данной работе авторами исследованы летучие гетерометаллические комплексы, полученные на основе $Pb(hfa)_2$ и ряда комплексов $Pd(dik)_2$. В качестве метода синтеза гетерометаллических соединений использован метод сокристаллизации индивидуальных β-дикетонатов металлов в органических растворителях. Полученные соединения исследованы методами элементного анализа, ИК спектроскопии, РФА, определены их кристаллические структуры и проведено исследование термических свойств ряда соединений. В результате проведенного исследования получены и изучены фазы состава $[2Pb(hfa)_2*3Pd(aa)_2]$, $[Pb(hfa)_2*Pd(hfa)_2]_n$, $[trans\text{-}Pd(ki)_2*Pb(hfa)_2]_n$, $[cis\text{-}Pd(ki)_2*Pb(hfa)_2]$, $[trans\text{-}Pd(dpk)_2*Pb(hfa)_2]_n$. Путем варьирования заместителей в лиганде комплекса палладия удалось получить супрамолекулярные архитектуры не только в виде координационных полимеров, но и содержащие тетрамерные и димерные единицы: $[cis\text{-}Pd(ki)_2*Pb(hfa)_2]_2$, $[cis\text{-}Pd(zis)_2*Pb(hfa)_2]$. Проведен анализ межмолекулярных взаимодействий при построении кристаллических структур.

Молекулярная структура комплексов палладия и комплексов свинца, входящих в состав гетерокомплексных соединений, существенно не меняется и обмена лигандами не происходит. В комплексах атомы палладия имеют слабо искаженную квадратную координацию, реализуется координационный узел $[PdO_2X_2]$ (X=O, N), длины связей Pd–O(N) 1.958 – 2.020 Å. Молекулы комплексов Pb не плоские, расстояния Pb …O лежат в диапозоне 2.327 – 3.076 Å. Структуры стабилизированы за счет дополнительных межмолекулярных взаимодействий между комплексами палладия и свинца. Часть атомов кислорода в лигандах выполняет мостиковую функцию, вследствие чего координационное окружение атомов Pd становится (4+2), а для Pb реализуются координационные числа (4+2) и (4+4).

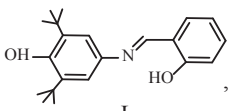
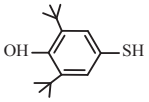
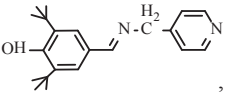
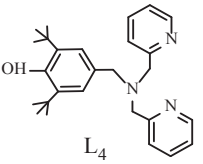
Кроме того, в структурах выявлены укороченные межмолекулярные контакты F…F и слабые водородные связи, которые также играют важную роль в построении твердых фаз. В структурах влияние межмолекулярных взаимодействий нашло отражение в образовании ассоциатов молекул в виде димеров, тетрамеров, полимерных цепочек и стопок с оценками расстояний Pd… Pb 3.399 – 4.212 и Pd…Pd 3.348 Å. Наличие фторированных заместителей в лигандах приводит к увеличению акцепторных свойств атома металла и, как следствие, к образованию координационных полимеров.

Также как и исходные комплексы, гетерокомплексные соединения являются летучими и могут сублимироваться при нагревании в вакууме, иногда с сохранением структуры. При комбинировании комплексов свинца и палладия образуются гетерометаллические структуры с совершенно отличной и уникальной структурой на основе других специфических взаимодействий, чем для изученых нами ранее гетерометаллических комплексов Pb и Cu. Установлена изомеризация некоторых комплексов палладия и меди при сокристаллизации с $Pb(hfa)_2$. Было показано, что *цис*-комплексы меди склонны образовывать более летучие тетрамерные ансамбли, а *транс*- комплексы в большинстве случаев образуют полимерные структуры, т.е. реализованы принципы супрамолекулярной химии, такие как распознавание и селективность.

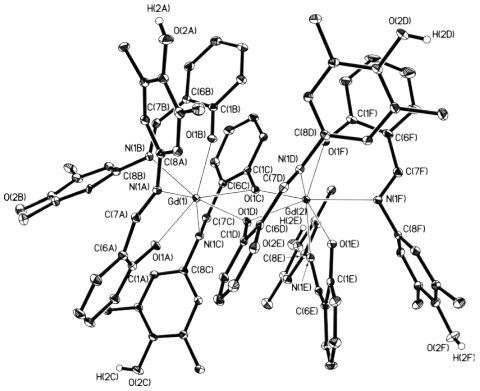
КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ФЕНОЛАМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Балашова Т.В.[1], Белова Н.А.[1], Баранов Е.В.[1], Пушкарев А.П.[1], Шпаковский Д.Б.[2], Антоненко Т.А.[2], Милаева Е.Р.[2], Бочкарев М.Н.[1]
[1] *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия,*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
petrovsk@iomc.ras.ru

Производные затрудненных 2,6-диалкилфенолов используются в качестве антиоксидантов и моделей витамина Е в промышленности и медицине. Известно, что комплексы переходных металлов с лигандами, содержащими 2,6-ди-третбутил-фенольный фрагмент, обладают противоопухолевой и антиоксидантной активностью. Комплексы редкоземельных металлов с подобными лигандами не изучались. В восполнение пробела нами получены комплексы лантаноидов общей формулы $Ln_2(L)_6$, где Ln = Gd, Nd, Er, Yb, Tm, L = пространственно затрудненный фенол (L_1 – L_4). Синтез выполнен взаимодействием $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ с соответствующим лигандом в ДМЭ, эфире или гексане.

L =  L_1,  L_2,  L_3,  L_4

Продукты выделяются с выходом 57-78% в виде неустойчивых на воздухе желтоватых (L_1-L_3) или синих (L_4) порошков.



По данным РСА комплекс $Gd_2(L_1)_6$ представляет собой димер с двумя мостиковыми и четырьмя теримнальными лигандами.

Спектры ФЛ комплексов гадолиния позволили определить триплетные уровни лигандов: 18020 для L_1, 17300 $см^{-1}$ для L_2, 17000 $см^{-1}$ для L_3 и 15000 для L_4. Низкое положение триплетных уровней дало основание ожидать, что эти лиганды будут сенсибилизаторами для люминесценции Nd, Er, Tm и Yb, чьи резонансные уровни лежат ниже 12000 $см^{-1}$. В соответствие с предположением найдено, что в спектрах ФЛ комплексов Nd и Yb с лигандом L_1 содержатся полосы металл-центрированной эмиссии в ближней ИК-области, характерные для соответствующих металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00097**).**

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРАЗОЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I)

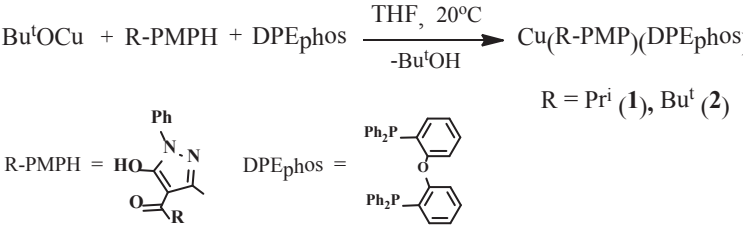
Баринова Ю.П.[1], Ильичева А.И.[1], Бочкарев Л.Н.[1], Баранов Е.В.[1], Ильичев В.А.[1], Кетков С.Ю.[1], Яхваров Д.Г.[2]

[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ Российской академии наук, Казань, Россия*

jully@iomc.ras.ru

Синтезированы и структурно охарактеризованы новые пиразолонатные комплексы меди(I):



В соединении **1** атом меди связан с двумя атомами кислорода пиразолонатного лиганда и атомами фосфора DPEphos лиганда, координация центрального металла представляет собой искаженный тетраэдр. В соединении **2** обнаружена необычная *η*-1 координация пиразолонатного лиганда на атом меди посредством атома азота пиразольного кольца, в результате комплекс **2** имеет искаженную плоско тригональную конфигурацию.

Изучены фотофизические и электрохимические свойства комплексов **1** и **2**. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) соединений в твердом состоянии при комнатной аналогичны и содержат полосы при 445-450 и 485-488 нм, которые могут быть отнесены к переходам с уровней S_1 и T_1 в основное электронное состояние. Данные электрохимических исследований и DFT расчеты согласуются с фотофизическими характеристиками комплексов **1** и **2**.

Синтезированные соединения проявляют электролюминесцентные (ЭЛ) свойства. В составе органических светодиодов с конфигурацией ITO/TPD/**1,2**/BATH/Alq_3/Yb комплексы генерируют излучение желто-оранжевого цвета. Максимальная яркость светодиода на основе комплекса **1** составила 280 кд/м^2, на основе комплекса **2** - 49 кд/м^2.

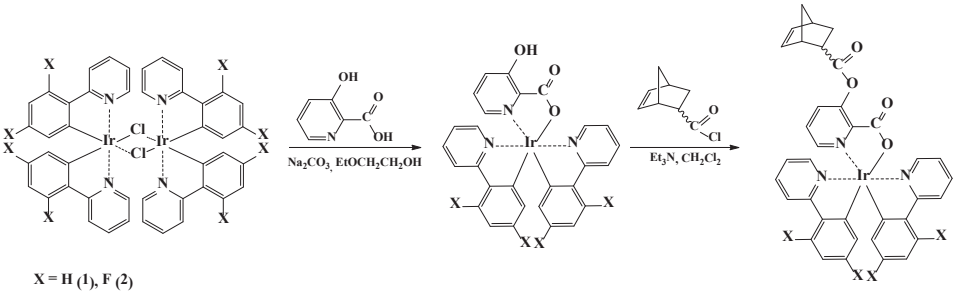
Спектры ЭЛ содержат широкую полосу с максимумом при 578 нм (**1**) и 586 нм (**2**). Существенный батохромный сдвиг полос эмиссии в спектрах ЭЛ по сравнению со спектрами ФЛ, вероятно, обусловлен различной геометрией комплексов в возбужденном состоянии при фото- и электровозбуждении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00250-а).

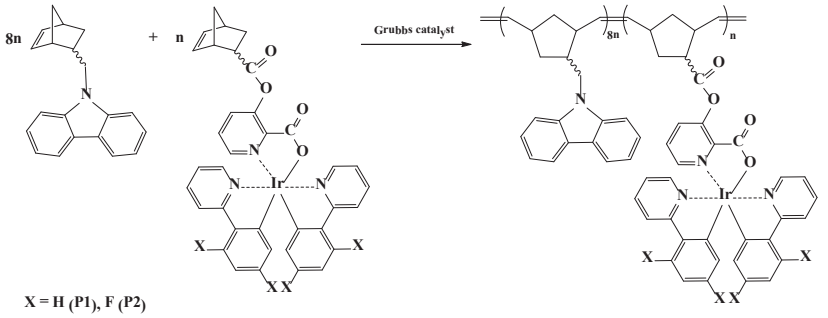
СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОРБОРНЕНСОДЕРЖАЩИХ ПИКОЛИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Беганцова Ю.Е., Бочкарев Л.Н.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
begantsova@mail.ru

Синтез новых норбоненсодержащих комплексов иридия(III) с пиколинатным лигандом выполнен в соответствии со схемой:



Метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла комплексов иридия(III) **1** и **2** с карбазолфункционализированным норборненом получены сополимеры:



Все полученные иридийсодержащие соединения обладают люминесцентной активностью. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) синтезированных сополимеров содержат широкие полосы в диапазоне 470-500 нм, относящиеся к эмиссии комплексов иридия(III), содержащихся в боковых цепях. Квантовые выходы ФЛ для комплексов **1** и **2** составляют 2.3 и 50.9%, для сополимеров **P1** и **P2** - 8.4 и 74.3 %, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00250-а)

SYNTHESIS, STRUCTURE AND COORDINATION CHEMISTRY OF THE ARYL SUBSTITUTED 1,2-DIPHOSPHA- AND 1,1`,2,2`-TETRAPHOSPHAFERROCENES

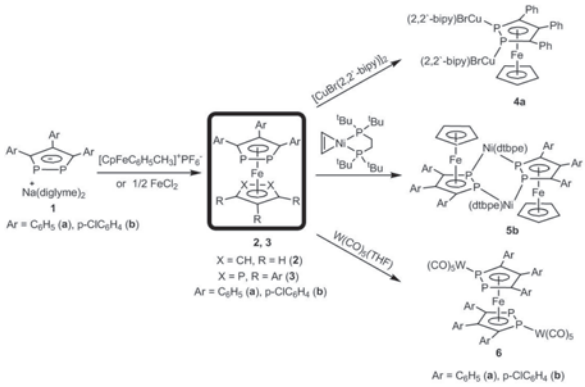
I.Bezkishko[1], L. Kochetkova[1], R.Hairova[1], O.Kataeva[1], V.Miluykov[1], O.Sinyashin[1], P.Lönnecke[2], E.Hey-Hawkins[2]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 420088, Kazan, Arbuzov str. 8, RUSSIA*

[2]*Leipzig University, Institute of Inorganic Chemistry, Johannisallee 29, D-04103 Leipzig, GERMANY*

bezkishko@iopc.ru

Polyphosphaferrocenes has received significant interest in modern organometallic chemistry as promising ligands due to their possibility to form of numerous polynuclear complexes with unique structure [1] and useful properties [2]. For design of novel polynuclear complexes and coordination polymers our attention attract 1,2-diphospha- and 1,1`,2,2`-tetraphosphaferrocenes because these compounds should realize bridging coordination mode with transition metal atoms.



The 1,2-diphospha- (**2**) and 1,1`,2,2`-tetraphosphaferrocenes (**3**) were obtained from the reaction of sodium 3,4,5-triaryl-1,2-diphosphacyclopentadienides (**1**) with iron (II) complexes. It was found that both phosphorus lone pairs of 1,2-diphosphaferrocenes (**2**) participate in complex formation with derivatives of Ni (0) and Cu (I). At the same time, formation of trinuclear complexes (**6**) where each tungsten atom coordinated only to one phosphorus atom of each 1,2-diphosphacyclopentadienide ring was observed in the reaction of 1,1`,2,2`-tetraphosphaferrocenes (**3**) with $W(CO)_5(THF)$.

[1] I.A. Bezkishko, A.A. Zagidullin, V.A Milyukov, O.G Sinyashin. *Russ. Chem. Rev.* 2014, **83**, 555-574.

[2] A.A. Zagidullin, I.A. Bezkishko, V.A Milyukov, O.G Sinyashin. *Mendeleev Commun.* 2013, **23**, 117-130.

СТРУКТУРА ЦИТРАТОВ И ТАРТРАТОВ ЦИРКОНИЯ(IV)

Безрядин С.Г.[1], Чевела В.В.[2], Мухамедьярова Л.И.[3], Иванова В.Ю.[2], Айсувакова О.П.[1]
[1]*Оренбургский государственный аграрный университет, Оренбург, Россия*
[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[3]*Оренбургский государственный педагогический университет, Оренбург, Россия*
sergbezryadin@mail.ru

Определены состав и устойчивость комплексных форм в системе цирконий(IV) – лимонная кислота (H_4Citr) в широком диапазоне pH = 2–10.5, методами pH-метрического титрования и математического моделирования. Выявлены наряду с мономерными формами тетраядерные частицы состава цирконий(IV):H_4Citr 4:4 и 4:8, предложена схема комплексообразования цирконий(IV) – лимонная кислота.

В системах цирконий(IV) - d- винная кислота (dH_4Tart) и цирконий(IV) - dl- винная кислота (dlH_4Tart) методами pH-метрического титрования, поляриметрии (для d – тартратов циркония(IV)) и математического моделирования обнаружены тетраядерные формы 4:4 и 4:8 комплексов и формы состава 1:3 при увеличении концентрации лиганда. Для d – тартратов циркония(IV) были рассчитаны величины мольного вращения комплексных форм.

Впервые обнаружены стереоселективные и стереоспецифические эффекты в образовании тартратов циркония(IV). Рассчитаны структурные факторы $lgQ_{q\text{-}n,n}$ – характеристики стереоселективного образования. Показано, что формы ddd- и lll-комплексов $Zr(H_2Tart)_2(HTart)^{3-}$ [1.3.7], $Zr(H_2Tart)(HTart)_2^{4-}$ [1.3.8], $Zr(HTart)_3^{5-}$ [1.3.9] в среде рацемического тартрата образуются абсолютно стереоселективно. Для комплекса $Zr(HTart)_2Tart^{6-}$ [1.3.10] $\overline{\beta}_q > \beta_{q,0}$, выявлен вклад ddl- и dll – форм. Для dl-тартратов циркония(IV) стереоспецифически образуются комплексы состава $ZrTart^0$, $Zr_4Tart_4^0$, $Zr_4(OH)Tart_4^-$ при соотношении цирконий(IV): H_4Tart 1:1, $Zr(HTart)_2^{2-}$ при соотношении 1:2 и $Zr(H_3Tart)_2(H_2Tart)^0$, $Zr(H_2Tart)_3^{2-}$ для 1:3.

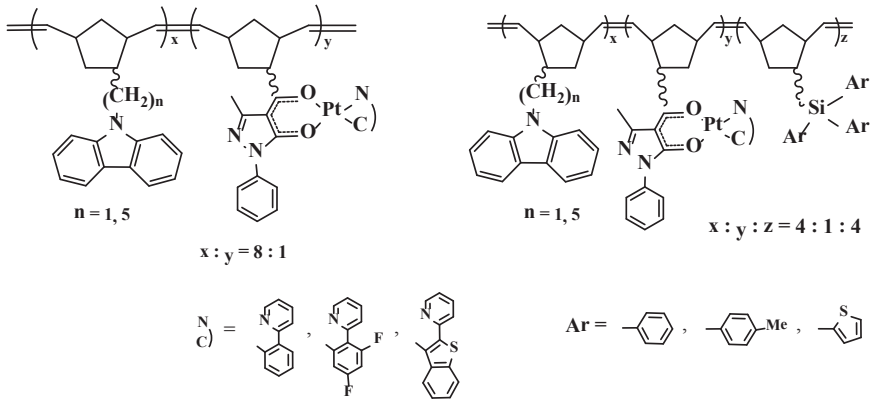
Выявлено образование гетероядерных комплексов в системе железо(III) – цирконий (IV) – d(dl) –винная кислота при соотношении 1:1:4, состава 1:1:4, и 2:2:8, рассчитана их устойчивость. Обнаружено стереоселективное образование гетероядерных dl-тартратов. Во всем диапазоне pH абсолютно доминируют гетероядерные формы, гомоядерные комплексы практически отсутствуют.

С использованием квантовохимического метода DFT впервые рассчитаны структуры цитратов циркония(IV). Выявлено, что в протонированном и депротонированном моноцитрате циркония(IV) реализуется КЧ = 8 с координационным полиэдром - квадратная антипризма. Показана необходимость учета второй гидратной сферы при расчете конформационно-нежестких структур. С учетом второй гидратной сферы для монотартрата циркония(IV) $ZrTart^0$ более выгодной является трехдентантная координация лиганда. Рассчитана структура тетрамерного комплекса $Na_8[Zr_4(OH)_8Citr_4]^0$ с локальным окружением из молекул воды. Остовом является частица $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$, гидратное окружение дополняет координационный полиэдр циркония(IV) до квадратной антипризмы.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПЛАТИНАСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ.

Бочкарев Л.Н., Беганцова Ю.Е., Ильичев В.А.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
lnb@iomc.ras.ru

На основе функционализированных норборненовых мономеров методом метатезисной полимеризации синтезированы платинасодержащие сополимеры и терполимеры:



Полученные платинасодержащие полимеры в растворе и в твердом состоянии обладают интенсивной фотолюминесценцией при комнатной температуре. Цвет люминесценции (зеленый, белый, оранжевый) зависит от природы платинасодержащих фрагментов и состава полимера.

Установлено, что интенсивность и цвет электролюминесценции (ЭЛ) полимерных эмиттеров, как и в случае фотолюминесценции, зависят от природы платиновых эмиссионных центров и состава полимерного материала. В спектрах ЭЛ присутствуют полосы эмиссии люминофорных комплексов платины и не наблюдается эмиссия карбазольных и кремнийорганических фрагментов, что свидетельствует об эффективной передачи энергии возбуждения с полимерной матрицы на эмиссионные платиновые центры. Эффективность ЭЛ органических светодиодов (OLEDs) с конфигурацией ITO/Pt-полимер/BATH/Alq_3/Yb на основе терполимеров значительно выше по сравнению с эффективностью светодиодов на основе сополимеров. Яркость ЭЛ, эффективность потоку и эффективность по мощности OLED-устройств варьируются в пределах 180-430 кд/м^2, 0.98-15.69 кд/А и 0.23-2.17 лм/Вт соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00250-а).

НОВЫЙ ПРИМЕР МОСТИКОВОЙ КООРДИНАЦИИ (N^3-N^4) 1-МОНОЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАЗОЛА

Набебина К.А.[1], Богатиков А.Н.[1], Ляхов А.С.[2], Дегтярик М.М.[2], Ивашкевич О.А.[1]
[1]*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*
[2]*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь*
bogatikov@bsu.by

Настоящая работа является продолжением наших исследований по изучению взаимодействия ряда солей переходных металлов с 1-монозамещенными тетразолами, содержащими объемный заместитель (*изо*-пропил-, *трет*-бутил-, фенил-, мезитилтетразол и т. д.) с целью выявления его влияния на способ координации тетразольного лиганда, а также на состав и строение координационного полиэдра. Ранее нами был синтезирован и изучен комплекс состава $[Cu_2L_8(H_2O)_2](BF_4)_4$ (L=1-*трет*-бутилтетразол), в котором только две молекулы лиганда проявляют бидентатно-мостиковую координацию [1]. В этой структуре два соседних атома меди соединены двумя тетразольным мостиками N^3–N^4 двух лигандов, образуя димерные катионы $[Cu_2L_8(H_2O)_2]^{4+}$ (связь Cu–N^3 2.887(4) Å достаточно удлинена). Координационный полиэдр атомов меди – искаженный октаэдр состава CuN_5O.

На рисунке 1 показано строение еще одного комплекса тетрафторобората меди(II) с 1-*трет*-бутилтетразолом – $[Cu_3L_6(H_2O)_6](BF_4)_6$, в котором также обнаружена мостиковая координация через тетразольный цикл. Соединение получено взаимодействием тетрафторобората меди(II) с 1-*трет*-бутилтетразолом в смеси этилового спирта и ацетонитрила, содержащей триэтиламин. В результате медленного концентрирования раствора на воздухе выделены монокристаллы комплекса (выход ≈ 80 %).

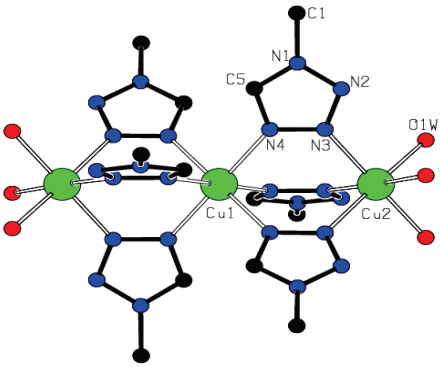


Рисунок 1. Строение комплексного катиона в комплексе $[Cu_3L_6(H_2O)_6](BF_4)_6$, где L – 1-*трет*-бутилтетразол, с нумерацией атомов для асимметрической ячейки. 1-*трет*-Бутильная группа представлена одним атомом углерода C1. Атомы водорода не показаны.

Согласно данным РСА, комплекс $[Cu_3L_6(H_2O)_6](BF_4)_6$ кристаллизуется в тригональной пространственной группе $R\bar{3}$ (Z = 3). Комплексный катион $[Cu_3L_6(H_2O)_6]^{6+}$ является триядерным, с двумя независимыми атомами меди Cu1 и Cu2. Срединный атом меди Cu1 связан с концевыми Cu2 мостиками N^3–N^4 тетразольных циклов, образуя октаэдрическое окружение CuN_6 только из атомов N^4. Концевые атомы меди Cu2 окружены тремя атомами азота N^3 тетразольных циклов и тремя атомами кислорода молекул воды, образуя искаженный октаэдр CuN_3O_3. В отличие от комплекса, изученного ранее [1], длины связей Cu–N^3 и Cu–N^4 практически одинаковы.

Анионы BF_4^- образуют водородные связи F···H с молекулами воды и атомами водорода тетразольных циклов H(C^5), формируя в кристаллической структуре 3*D* каркас.

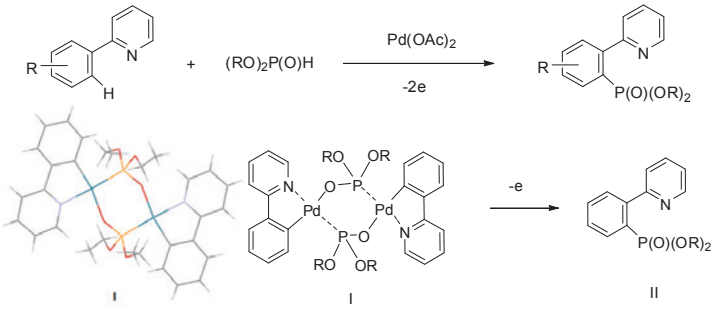
1. Ляхов А.С., Богатиков А.Н., Дегтярик М.М., Гапоник П.Н. // Тезисы докладов XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. 4-7 сентября 2007 года, г. Одесса, с. 507

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФОСФОНИРОВАНИЕ C(SP^2)-H СВЯЗИ В ФЕНИЛПИРИДИНЕ

Будникова Ю.Г., Грязнова Т.В., Дудкина Ю.Б.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
yulia@iopc.ru

Арилфосфонаты и их производные являются важным классом соединений благодаря их широкому применению в медицинской химии, химии материалов и катализе. Прямая функционализация связей углерод-водород (C-H) представляет наиболее эффективный путь трансформации молекул, и поэтому активно исследуется в течение последних десятилетий. Однако, несмотря на успех в разработке широкого спектра реакций функционализации C-H связей, катализируемых переходными металлами, примеры образования связей углерод- фосфор весьма ограничены, по-видимому, из-за сильного координирующего характера фосфорных реагентов. Немногочисленные традиционные подходы к такому C-H фосфорилированию, как правило, основаны на использовании жестких окислительных условий (высокие температуры, большие избытки дорогостоящих и/или токсичных металлосодержащих окислителей – солей серебра, марганца, палладия, других необходимых реагентов – бензохинонов и прочих компонентов, облегчающих восстановительное элиминирование). Поэтому поиск новых путей фосфорилирования C(sp^2-H) связей в ароматических субстратах, атом-экономных, экологически приемлемых более простых и контролируемых, является важной задачей.

Мы разработали новый подход к введению фосфонатной группы в арилпиридины, основанный на электрохимическом окислении смеси ацетата палладия, фенил пиридина и диэтилфосфита при комнатной температуре. Промежуточные палладиевые циклы **I**, образующиеся при орто-палладировании фенилпиридина и замещении ацетат-ионов на фосфонат-ионы, были выделены в качестве интермедиатов, и структура их доказана методом рентгено-структурного анализа. Препаративное окисление последних дает селективно желаемый продукт фосфонирования C-H связи (**II**) с 100% выходом.



СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНИЛДИСЕЛЕНОФОСФИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Бурин М.Е., Пушкарев А.П., Фукин Г.К., Бочкарев М.Н.
Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
burin@iomc.ras.ru

Халькогенидофосфинатные комплексы лантаноидов представляют значительный интересный как потенциальные прекурсоры для получения наночастиц халькогенидов лантаноидов состава Ln_xE_y,- ценных полупроводниковых и оптоэлектронных материалов. Люминесцентные свойства таких комплексов в настоящее время практически не изучены. Нами синтезированы новые диселенофосфинатные комплексы двух- и трехвалентных лантаноидов состава $Ln(Se_2PPh_2)_n$ (Ln = Sm, Tb, Gd, Eu, Ho, Tm, Yb). Строение продуктов установлено методом РСА (Рис. 1).

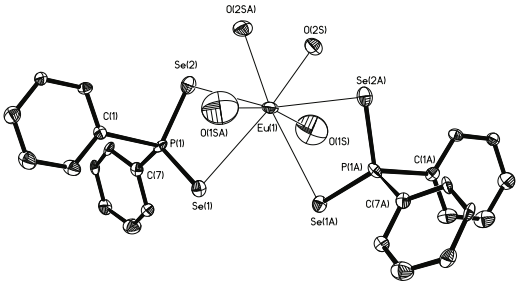


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса $Eu(Se_2PPh_2)_2DME_2$.

В растворе ТГФ комплексы не обнаружили люминесцентных свойств, однако в кристаллическом состоянии соединения Nd, Sm и Yb при возбуждении λ_{ex} 405 нм при 300 К показали интенсивную металл-центрированную эмиссию (Рис. 2).

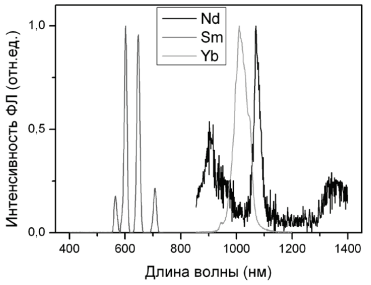


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции $Ln(Se_2PPh_2)_3$ (Ln = Nd, Sm(III), Yb(III)).

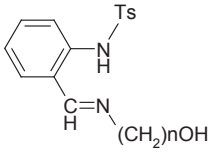
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №14-13-01158.

МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ ТРИДЕНТАНТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

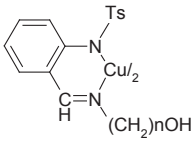
Бурлов А.С.[1], Власенко В.Г. [2],Гарновский А.Д[1,3], Левченков С.И.[3], Кискин М.А.[4], Николаевский С.А.[4], Минин В.В.[4], Ефимов Н.Н.[4], Ураев А.И. [1], Богомяков А.С.[5], Новоторцев В.М.[4]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
[2]НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
[3]Южный научный центр Российской Академии наук, Ростов-на-Дону, Россия
[4]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

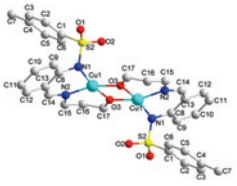
Азометиновые соединения производных 2-N-тозиламинобензальдегида и аминоспиртов (I) являются потенциальными тридентатными азометиновыми лигандами. Получены новые моно-(II) и биядерные (III) комплексы меди типа (II)



(I) n=2-6



(II)



(III)

Строение азометинов I и комплексов II, III установлено методами элементного анализа, ИК и ЯМР, рентгеновской спектроскопии поглощения и РСА. Изучены магнитные свойства комплексов в интервале 294-2 К.

Значения $\mu_{эфф}$ для комплексов II (n=4,5,6) равны 1.87-1.90 М.Б. и не меняются с понижением температуры, что свидетельствуют об образовании бисхелатов типа II. Анализ спектров ЭПР соединений II (n=4,5,6) подтверждает их моноядерную структуру. Спектры ЭПР для этих соединений идентичны и могут быть интерпретированы в рамках модели аксиальной симметрии с трехосной ориентацией g-тензора. Значение $\mu_{эфф}$ комплекса III при n=2,3 равно 1.01 М.Б. (294 К) и уменьшается до 0.38 М.Б. (2 К). Такой вид зависимости $\mu_{эфф}(T)$ характерен для биядерных комплексов с сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием между спинами парамагнитных центров. Значения параметра обменного взаимодействия *J/k* составляет –483(±6) К.

Димерное строение комплекса III (n=3) подтверждено методом РСА. Молекула комплекса III (n=3) в кристалле представляет собой центросимметричный димер, где две молекулы лиганда координируются к двум ионам меди(II) тридентатно с замыканием в каждом из лигандных фрагментов двух шестичленных металлоциклов. Координационные узлы CuN_2O_2 характеризуются сильно искажённым плоско-квадратным строением с выходом атома Cu(1) из плоскости N(1)N(2)O(3) на 0.0135(1) Å. Наиболее сильно отклоняются от идеальных для плоского квадрата значений углы O(3)–Cu(1)–O(3A) 75.97(17)° и N(1)–Cu(1)–O(3) 99.11(18)°. При этом все атомы, образующие обменный фрагмент Cu_2O_2 находятся строго в одной плоскости.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Минобрнауки РФ гос.зад. №4.742.2014/К (проект.ч.) и №2014.174 (баз.ч.), президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (12-03-00462а, 13-03-00171а) и Программы президиума РАН № 8.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ТЕРМОЛИЗОМ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ

Помогайло А.Д. [1], Бурлов А.С. [2], Джардимлиева Г.И. [1], Помогайло С.И. [1], Голубева Н.Д. [1], Мащенко С.А. [2], Гарновский Д.А.[3]

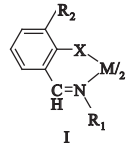
[1]*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия,*

[2]*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

[3]*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*

garn@ipoc.rsu.ru

Термические превращения металлокомплексов в конденсированной фазе в последние годы стали вызывать значительный интерес, связанный, в основном, с возможностью получения металлических, оксидных, карбидных материалов, с одной стороны, а с другой – наноразмерным характером их структурной организации, при которой металлические частицы формируют ядро, стабилизированное полимерной (олигомерной) оболочкой из продуктов уплотнения деструктируемого лиганда металлокомплекса. Такой прием мог бы представить один из вариантов метода “bottom-up”, заключающегося в сборке наночастиц из отдельных атомов (или ионов с последующим восстановлением) до наночастиц заданного размера в присутствии прекурсора полимерной матрицы, особенностей контролируемого термолиза моно- и биядерных комплексов Ni(II), Cu(II), Fe(II) и Co(II) бидентатных (I), тетрадентатных (II), тридентатных (III) азометиновых лигандов и β-аминовинилиминов (IV) с кислород-, азот- и серусодержащими хелатными узлами, выявление влияния природы лигандного окружения на термическую стабильность и состав формирующихся нанопродуктов.

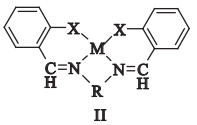


I

X=O, NTs

R_1=AlK, Ar

R_2=H, аллил

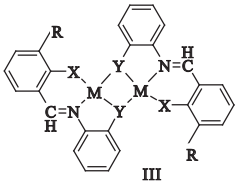


II

R=Alk, Ar, $-C_6H_4-S-S-C_6H_4$

X=O, NTs

M = Co(II), Ni(II), Cu(II)

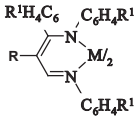


III

X=O, NTs

Y=O,S

R=H, аллил, M = Fe(III), Ni(II), Cu(II)



IV

R=H, Ar; R^1 = п-Br, п-CH_3, п-OCH_3, п-OC_2H_5;

M = Co(II), Cu(II)

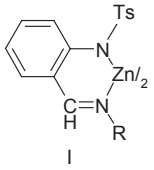
Определены термические характеристики термолиза и установлено, что наибольшей устойчивостью обладают медные хелаты. Для некоторых из них потеря массы при 800°C не превышает 40% (масс). В ходе термолиза при 400 и 600°C выделены олигомерные продукты со среднечисленной молекулярной массой 600-1400 и полимодальным распределением продуктов уплотнения лиганда, в результате термолиза в вакууме или в инертной атмосфере формируется металлополимерный нанокомпозит со средним размером частиц Cu 30-60 нм, Co 20-30 нм со сравнительно узким распределением по размерам, стабилизированный матрицей из олигомерного продукта. Магнитные характеристики продуктов термолиза металлохелатов составляют величины (для комплексов меди и кобальта соответственно): максимальная намагниченность 0.62 и 38.3 emu/g, остаточная намагниченность 0.075 и 4.57 emu/g, коэрцитивная сила136 и 80 Oe.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Минобрнауки РФ гос.зад. №4.742.2014/К (проект.ч.) и №2014.174 (баз.ч.), президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (12-03-00462а, 13-03-00171а).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Бурлов А.С.[1], Власенко В.Г.[2], Мальцев Е.И[3]. Дмитриев А.В.[3], Лыпенко Д.А.[3], Гарновский Д.А.[1,4] Ураев А.И.[1], Метелица А.В.[1]
[2]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
[4]НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
[4]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
[5]Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону
anatoly.burlov@yandex.ru

Изучены фото- и электролюминесцентные свойства (ФЛ и ЭЛ) серии комплексов цинка (I) бидентатных азометиновых лигандов с целью использования их в качестве эмиссионных материалов в OLED устройствах.



I

R= изо- C_3H_7 (а); трет- C_4H_9 (б); $(CH_2)_6CH_3$ (в);
$(CH_2)_{17}CH_3$ (г); $(CH_2)_nOH$ n=2-6 (д); C_6H_5- $N(CH_3)_2$-p (е)
C_6H_5- $C(CH_3)_2$-p (ж); $2,4F_2$-C_6H_3 (з); цикло-C_6H_{11} (и);
C_6H_4- цикло-C_6H_{11} (к); 2-пиридил (л);
8-хинолил, 6-хинолил, 3-хинолил (м)

Полосы поглощения ($\lambda_{абс}$) в электронных спектрах комплексов Iа-м проявляются в области 350-393 нм. В спектрах ФЛ наблюдается одиночная полоса испускания в области 428-522 нм. В случае алифатических заместителей R батохромный сдвиг ФЛ составляет около 77-80 нм, тогда как для ароматических заместителей R батохромный сдвиг ФЛ заметно больше, около 110-112 нм.

ФЛ комплексов Iе-з,к имеют тенденцию батохромного смещения в соответствии с изменением электронодонорной способностью заместителей в бензольном кольце. Наиболее красное смещение претерпевают спектры комплекса Iе с сильной электронодонорной группой $N(CH_3)_2$ ($\lambda_{абс}$=400 нм, $\lambda_{ФЛ}$= 552 нм; $CHCl_3$). В комплексах Iд с увеличением длины алкильного радикала наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг полосы ФЛ (2-4 нм). В ряду комплексов Iм в случае образования более жесткой структуры с 8-хинолиновым фрагментом $\lambda_{ФЛ}$= 488 нм, тогда как в комплексах с 3-и 6-хинолиновыми фрагментами $\lambda_{ФЛ}$=495 и $\lambda_{ФЛ}$=497 нм, соответственно.

Для всех комплексов Iа-м были изготовлены многослойные OLED устройства. Комплексы с алифатическими заместителями R оказались неустойчивыми в условиях вакуумного напыления. При использовании комплексов Iе,л,з,м,и,к созданы OLED устройства, яркость излучения которых составляет 1000 кд/м^2 при 14-16 В (Iе,л, желтая и желто-зеленая области), Iи,к излучало в желтой $\lambda_{ЭЛ}$=600 нм и светло-зеленой $\lambda_{ЭЛ}$=530 нм. Для OLED с использованием в качестве эмиссионных слоев комплексов Iм получена яркость 126 кд/м^2 (3-хинолил, $\lambda_{ЭЛ}$=569 нм) и 150 кд/м^2 (6-хинолил, $\lambda_{ЭЛ}$=584 нм) при 10 В.

Таким образом, в настоящей работе показано, что варьированием заместителя R можно целенаправленно регулировать ФЛ и ЭЛ и др. характеристики комплексов цинка I азометиновых лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Минобрнауки РФ гос.зад. №4.742.2014/К (проект.ч.) и №2014.174 (баз.ч.), президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (12-03-00462а, 13-03-00171а) и Программы президиума РАН № 8.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАНОВАЛЕНТНЫХ ОКСИДОВ РУТЕНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, ПРИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИИ ГИДРОКСИПУРИНОВ

Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Махмутова Г.Ф., Дегтева М.А., Будников Г.К.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия
Irina.Chelnokova@mail.ru

Химически модифицированные электроды (ХМЭ) широко используются в органическом электрохимическом анализе. Особое внимание уделяется ХМЭ с каталитическим откликом, поскольку их применение позволяет повысить чувствительность, а иногда и селективность определения органических соединений. Один из способов получения таких ХМЭ состоит в иммобилизации на поверхности углеродных электродов платиновых металлов, их оксидов и комплексных соединений. Электрогенерированные на поверхности электрода оксо-формы рутения в различных степенях окисления проявляют каталитическую активность по отношению к широкому кругу органических соединений. Для повышения их активности создают различные композиты, в том числе на основе углеродных нанотрубок (УНТ).

Изучены электрокаталитические свойства смешановалентных оксидов рутения (RuO_x), а также композитов на их основе (RuO_x-IrO_x или IrO_x-RuO_x), электроосажденных на поверхности электродов из стеклоуглерода (СУ), немодифицированных и модифицированных однослойными, в том числе функционализированными (ФОНТ), или многослойными УНТ, при окислении мочевой кислоты (МК), ксантина (Кс) и гипоксантина (ГКс).

В нейтральной среде МК и Кс окисляются на немодифицированном СУ с перенапряжением в далекой области потенциалов, а ГКс в рабочей области потенциалов не окисляется. При окислении этих соединений на модифицированных УНТ электродах наблюдается уменьшение перенапряжения на 150-250 мВ. Установлена каталитическая активность оксидов RuO_x и IrO_x, осажденных на поверхности СУ, по отношению к рассматриваемым гидроксипуринам. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления модификатора и уменьшении потенциала окисления субстрата по сравнению с немодифицированным электродом. Установлено, что переход от металлоксидного электрода к композитам из двух смешановалентных металлоксидов приводит к росту каталитического эффекта. Осаждение этих оксидов на УНТ также способствует росту их каталитической активности. Наибольший каталитический эффект, наблюдается на электроде, модифицированном ФОНТ с композитом IrO_x-RuO_x.

Разработаны способы вольтамперометрического определения рассматриваемых гидроксипуринов на электроде, модифицированном ФОНТ с композитом IrO_x-RuO_x. Использование каталитического отклика ХМЭ позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 2-4 порядка: до 5×10^{-6} и 5×10^{-7} моль/л при определении ГКс, Кс и МК соответственно. Относительное стандартное отклонение не превышает 5 % во всем диапазоне исследуемых концентраций. Установлена возможность использования ХМЭ для определения МК, ГКс и Кс в биологических жидкостях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97031).

АЦЕТАТНАЯ ПЛАТИНОВАЯ СИНЬ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

Черкашина Н.В.[1], Кочубей Д.И.[2], Нефедов С.Е.[1], Уварова М.А.[1], Канажевский В.В.[2], Марков А.А.[1], Клягина А.П.[1], Варгафтик М.Н.[1], Моисеев И.И.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова. РАН, Москва, РФ*

[2]*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, РФ*

nvcherk@igic.ras.ru

Ацетатная платиновая синь (АПС) брутто-состава $Pt(OOCMe)_{2.5\pm0.25}$ – ранее не изученное и не находившее практического применения рентгеноаморфное вещество темно-синего, темно-зеленого или коричневого цвета, которое часто образуется в качестве побочного продукта при получении кристаллического ацетата платины(II). В настоящей работе впервые проведено комплексное экспериментальное исследование АПС методами EXAFS, РФА, ДТА-ТГ, UV-Vis-спектроскопии, электронной SEM, HREM микроскопии и магнетохимии. На основе анализа полученных экспериментальных данных методами квантовой химии (DFT) и молекулярной механики (ММ+) предложена модель базовых структурных блоков АПС в виде трехъядерных ацетат-мостиковых кластеров с попеременным включением платины(II) и платины(III). Изучены возможности применения АПС в синтезе соединений платины. С использованием АПС в качестве исходного реагента получены и структурно охарактеризованы методом РСА новые комплексы платины (II),(III): *syn*- и *anti*-$Pt^{II}(phen)(OOCMe)_2$ (**1**, **2**) [1], $MeSO_3–Pt^{III}(\mu\text{-}OOCMe)_4Pt^{III}–O_3SMe$ (**3**), $MePhSO_3–Pt^{III}(\mu\text{-}OOCMe)_4Pt^{III}–O_3SPhMe$ (**4**) [2], $[Pt^{II}(dmpz)_4](OOCMe)_2$ (**5**), $MeCOO–Pt^{II}(\mu\text{-}dmpz)_4Pt^{II}–(OOCMe)_2$ (dmpz – диметилпиразолат-анион) (**6**), $[Pt^{II}(phen)(MeCN)_2](O_3SCF_3)_2$ (**7**), $Pt^{II}(phen)_2(O_3SCF_3)_2$ (**8**) и необычный сэндвичевый комплекс $[Pt(phen)_2]^{2+}\times2$ *syn*-$[Pt(phen)(OOCMe)_2]$, в котором катион $[Pt(phen)_2]^{2+}$ встроен между двумя молекулами *syn*-$Pt(phen)(OOCMe)_2$ (**9**).

1. Н.В.Черкашина, С.Е.Нефедов, М.А.Уварова и др. *ЖНХ,* 2014, **59**, 612–621.
2. N.Cherkashina, D.Kochubey, V.Kanazhevskiy, et al. *Inorg. Chem*., 2014 (в печати).

СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИПОФИЛЬНЫХ АМИНОФОСФАБЕТАИНОВ

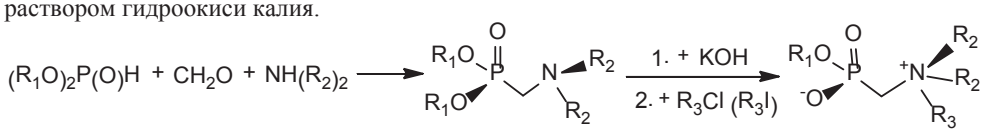
Давлетшина Н.В.[1], Черкасов Р.А.[1], Гарифзянов А.Р.[1], Казанцева К.С.[1], Колодяжный О.И.[2], Колодяжная А.О.[2]

[1]*Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

[2]*Институт биоорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины, Киев, Украина*

kurnosova.nataliya@yandex.ru

Известно, что некоторые диалкиламиноалкилфосфонаты уже при выдерживании их в растворах способны претерпевать внутримолекулярное О-дезалкилирование с образованием аминофосфабетаинов, представляющих собой синтетические аналоги фосфоно- и фосфолипидов и способные выступать в качестве моно- и полидентатных лигандов в донорно-акцепторных комплексах с некоторыми кислотами Льюиса[1]. Нами разработан новый удобный метод синтеза аминофосфабетаинов, заключающийся в N-алкилировании калиевых солей аминометилфосфоновых кислот, полученных в результате гидролиза соответствующих О,О-диалкиламинометилфосфонатов раствором гидроокиси калия.



R_1 = Et, R^2 = Pr, R^3 = Bz (Ib); R_1 = *i*-Pr, R^2 = Pr, R^3 =Me (IIc);
R_1 = *i*-Am, R^2 = Bu, R^3 = Bz (IIIb); R_1 = *i*-Am, R^2= Oct, R^3 = Bz (IVb);
R_1 = Hex, R^2 = Oct, R^3 = Me (Vc); R_1 = Hex, R^2=Oct, R^3 = Bz (Vb);
R_1 = Hex, R^2= c-Hex, R^2 = Hex, R^3 = Me (VIc); R_1 = Hex, R^2= c-Hex, R^2 = Hex, R^3 = Bz (VIb).

Кватернизацией полученных аминометилфосфонатов калия бензилхлоридом или метилйодидом были получены соответствующие фосфабетаины (I-V) [2]. Соединения (I-V) были выделены из реакционной смеси и очищены, структура соединений подтверждена методами ЯМР ^{1}H, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Предполагается исследование процессов мембранной экстракции объектов различной природы с использованием новых фосфабетаинов в качестве трансмембранных переносчиков.

1. E.V. Grigoriev, N.S. Yashina, V.S. Petrosyan, L. Pellerito, A. Gianguzza, A. Pellerito, E.V. Avtomonov, J. Lorberth, A.A. Prischenko, M.V. Livantsov. *J. Organomet. Chem*, 1999, **577**, 113-119.
2. А.Р. Гарифзянов, Р.Р. Давлетшин, Н.В. Давлетшина, С.А. Кошкин, М.С. Валеева, Р.А. Черкасов. *Ж. орг. химии,* 2013, **49**, 640-641.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-90448) и государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф53.3/016).

ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ИНЕРТНЫМ ГЕКСАРОДАНОХРОМАТ(III) - АНИОНОМ

Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В.
Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф.Горбачева, Кемерово, Россия
ctg.htnv@kuzstu.ru

Двойные комплексные соли (ДКС) с роданидными анионами хрома(III), являющиеся перспективными прекурсорами разнообразных функциональных материалов и самоорганизованных нанокомпозитов, удобно получать прямым синтезом с использованием инертного комплексного аниона. Синтезы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с нейтральными органическими лигандами условно можно отнести к «генеалогическим». В таких синтезах получаются продукты, строение и состав которых связаны со строением и составом исходных веществ. Объемный инертный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ион дает возможность из системы лабильных комплексов в растворе выделить в осадок соединения лантаноидов. Ранее нами сообщалось о синтезе из водных растворов большой группы ДКС с гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анионом, состав которых по данным химического анализа соответствует формуле $[LnL_8][Cr(NCS)_6]$ (Ln= Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}, L=ДМСО, ДМФА, ε-капролактам). Установлены кристаллические структуры полученных соединений. Комплексы обладают обратимыми термохромными свойствами, изменяя окраску при нагревании и охлаждении в интервале температур 473-483К [1-5]. Цель настоящей работы-получение и исследование гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с никотиновой кислотой. Синтезированы соединения состава $[M(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]\cdot nH_2O$, M = La, n=2(**1**); (**2**) M = Nd, n=1(**2**). Комплексы изучены методами химического и ИК-спектроскопического анализов, определена их кристаллическая структура. При синтезе в растворе никотиновой кислоты вследствие прототропной таутомерии происходит перенос протона карбоксильной группы к атому азота с образованием сопряженной системы. Вследствие имино-аминной таутомерии никотиновой кислоты образуется пиридиний-3-карбоксилат-ион. Никотиновая кислота становится бидентатным лигандом, координируясь с металлом-комплексообразователем через кислород карбоксильной группы. В кристаллической структуре соединений катион имеет полимерное цепочечное строение за счет бидетнатно-мостиковой функции молекул никотиновой кислоты. Ионы лантана(III) и неодима(III) находятся в искаженно квадратно-антипризматическом окружении. Координационная сфера атома хрома в анионе октаэдрическая с незначительными отклонениями от идеальной.

1. А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Е.В. Черкасова, Н.В. Подберезская, Т.Г. Черкасова. *Ж. структ. химии*, 2009, **50**, 144-155.
2. Е.В. Черкасова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Т.Г. Черкасова. *Ж. неорган. химии,* 2009, **54**, 315-320.
3. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresypkina E.V., Cherkasova T.G., Podberezskaya N.V, *Inorg. Chem. Commun*. 2006, **9**. 4-6.
4. Cherkasova E.V., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Cherkasova T.G. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Comm.* 2007, **63**, m195-m198.
5. Черкасова Е.В., Патраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г..Черкасова Т.Г. *Ж. неорган. химии.* 2009,**54**, 1700-1704.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ЦИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЛЮМИНИЯ(III), ГАЛЛИЯ(III), ИНДИЯ(III)

Иванова В.Ю., Чевела В.В., Мураткина Е.Н.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия
Vladimir.Chevela@kpfu.ru
Valentina.Ivanova@kpfu.ru

Комплекс с органическим лигандом способен проникать через биологические мембраны живых систем и тем самым способствовать хроническому биоаккумулированию металлокомплексов. Недостаточность имеющейся информации о закономерностях образования и строении полиядерных комплексов таких оксифильных металлов как Al^{3+} Ga^{3+} In^{3+}, делает актуальной разработку новых подходов к изучению полиядерных соединений, изучению их строений и свойств.

Объектами исследования были выбраны комплексы алюминия(III), галлия(III) и индия(III) с лимонной кислотой (H_4Cit), образующиеся при мольном отношении 1:1. Методом pH-метрического титрования изучено комплексообразование в системах алюминий(III)–, галлий(III)–, индий(III)–лимонная кислота при эквимолярном соотношении реагентов. С использованием программного комплекса CPESSP проведено математическое моделирование равновесного состава в рассматриваемых системах. В изученных концентрационных условиях преимущественно образуются цитраты с мольным отношением металл: лиганд 1:1. Выявлена линейная корреляция логарифмов констант устойчивости цитратных комплексов в ряду индий(III) – алюминий(III) – галлий(III) от суммы трех первых потенциалов ионизации: в этом ряду устойчивость цитратов возрастает.

Оптимизацию геометрии цитратных комплексов IIIA ионов проводили по программе PRIRODA, метод расчета – DFT, используемый базис – 3Z

Для всех моно- и биядерных комплексов рассчитаны эффективные заряды на центральном ионе и донорных атомах первой координационной сферы (по Малликену). Средний эффективный заряд на ионе галлия(III) ($Z_{эфф,\ Ga} = 1.36$) в моноцитрате меньше, чем в моноцитрате алюминия(III) и индия(III) ($Z_{эфф,\ Al} = 1.43$ и $Z_{эфф,\ In} = 1.82$). Согласно принципу Полинга, это свидетельствует о более прочной связи Ga–O в моноцитрате и подтверждает его большую устойчивость по сравнению с моноцитратами алюминия(III) и индия(III) ($lg\beta(GaH_2Cit^+) = 6.58 > lg\beta(AlH_2Cit^+) = 5.23 > lg\beta(InH_2Cit^+) = 5.20$. В дицитратах наблюдается аналогичная тенденция: $Z_{эфф,\ Ga} = 1.31$, $Z_{эфф,\ Al} = 1.33$ и $Z_{эфф,\ In} = 1.83$; $lg\beta(Ga_2Cit_2^{2-}) = 46.74 > lg\beta(Al_2Cit_2^{2-}) = 41.90 > lg\beta(In_2Cit_2^{2-}) = 41.35$.

Эффективные радиусы в моноядерных и биядерных тартратах, а также в моноядерных цитратах алюминия(III), галлия(III), индия(III) близки по значению, в случае биядерных цитратов наблюдается некоторое их уменьшение, характерное для всех рассматриваемых IIIA ионов. Можно предположить, что некоторая стабилизация комплексного аниона $M_2Cit_2^{2-}$ обусловлена формированием внутреннего димерного ядра M_2O_2. Геометрия рассмотренных комплексов определяется в основном конформационными требованиями цитрато- лиганда, а в ряду алюминий(III) – галлий(III) – индий(III) уменьшается жесткость 1-й кооординационной сферы катиона.

Дицитраты $M_2Cit_2^{2-}$ предшествуют образованию гексамеров – $M_6(OH)_XCit_6^{-(6+x)}$, где x = 1, 2 для In^{3+}; x =2 для Al^{3+}; x=3 для Ga^{3+}. Гексаядерные цитраты образуются уже в кислой области pH = 3–3.5, мольная доля комплексов в кислой области растёт с увеличением содержания металла и лиганда. Гексаядерный комплекс предположительно образуется за счёт объединения относительно устойчивых димеров через 2 мостиковые гидроксогруппы воды и мостиковый кислород карбоксигруппы.

РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ БИ- И ТРЕХЪЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ Re, Pd И Fe

Бурмакина Г.В.[1,2], Верпекин В.В.[1], Максимов Н.Г.[1], Чудин О.С.[1], Рубайло А.И.[1,2]
[1] *Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*
[2] *Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*
bgv@akadem.ru

Методами циклической вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале на Pt и стеклоуглеродном электродах в ацетонитриле (фоновый электролит 0.1 M Et_4NBF_4, электрод сравнения Ag/0.1 M $AgNO_3$, в MeCN) изучены редокс-превращения новых гетерометаллических винилиденовых биядерных комплексов: $Cp(CO)_2$**RePd**(μ-C=CHPh)L_2 [L_2 = 2 PPh_3 (**1**), η^2-$Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$ (dppe) (**2**), η^2-$Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$ (dppp) (**3**)], $Cp(CO)_2$**ReFe**(μ-C=CHPh)$(CO)_4$ (**4**), и трехъядерных кластеров: $Cp(CO)_2$**ReFe$_2$**(μ_3-C=CHPh)$(CO)_6$ (**5**), Cp**ReFePd**(μ_3-C=CHPh)$(CO)_5$(P-P) [P-P = dppe (**6**), dppp (**7**)]. Методом ЭПР спектроскопии исследованы радикальные формы кластеров **6** и **7**, полученные их химическим окислением с использованием $FcBF_4$. Предложены схемы редокс-реакций. Установлено, что одноэлектронное окисление биядерных комплексов **1-4** приводит к разрыву связи **Re-M** (**M** = **Pd, Fe**) с образованием моноядерного винилиденового комплекса $Cp(CO)_2$**Re**=C=CHPh и **M**-содержащих фрагментов:

$$Cp(CO)_2\mathbf{ReM}(\mu\text{-C=CHPh})L_2 \xrightarrow{-\,e^-} [Cp(CO)_2\mathbf{ReM}(\mu\text{-C=CHPh})L_2]^{+\cdot} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Cp(CO)_2\mathbf{Re}\text{=C=CHPh} + [\mathbf{M}L_2]^{+\cdot}solv$$

Показано, что электрохимическое поведение биядерных комплексов **2, 3** с хелатными dppe и dppp лигандами идентично. Редокс-свойства трехъядерных кластеров **6, 7** с аналогичными лигандами, в отличие от комплексов **2, 3**, зависят от природы лигандов dppe и dppp. Окисление кластеров **6, 7** протекают по следующим схемам:

$$Cp\mathbf{ReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(CO)_5(\mathbf{P\text{-}P}) \underset{+\,e^-}{\overset{-\,e^-}{\rightleftharpoons}} [Cp\mathbf{ReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(CO)_5(\mathbf{P\text{-}P})]^{+\cdot}$$

P-P = $\mathbf{d_{ppe}}$

$$2\,[Cp\mathbf{ReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(CO)_5(\mathbf{d_{ppe}})]^{+\cdot} \longrightarrow [Cp(CO)_2\mathbf{ReFe_2}(\mu_3\text{-C=CHPh})(CO)_6]^{\cdot} + Cp(CO)_2\mathbf{Re}\text{=C=CHPh} + 2\,[\mathbf{Pd}(\mathbf{d_{ppe}})]^{+}solv$$

$$[Cp(CO)_2\mathbf{ReFe_2}(\mu_3\text{-C=CHPh})(CO)_6]^{\cdot} + [\mathbf{Pd}(\mathbf{d_{ppe}})]^{+}solv \longrightarrow [(CO)_6\mathbf{Fe_2Pd}(\mathbf{d_{ppe}})]^{+\cdot} + Cp(CO)_2\mathbf{Re}\text{=C=CHPh}$$

P-P = $\mathbf{d_{ppp}}$

$$[Cp\mathbf{ReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(CO)_5(\mathrm{dppp})]^{+\cdot} \longrightarrow [Cp(CO)_2\mathbf{ReFe}(\mu\text{-C=CHPh})(CO)_3]^{\cdot} + [\mathbf{Pd}(\mathbf{d_{ppp}})]^{+}solv$$

$$2\,[Cp(CO)_2\mathbf{ReFe}(\mu\text{-C=CHPh})(CO)_3]^{\cdot} + [\mathbf{Pd}(\mathbf{d_{ppp}})]^{+}solv \longrightarrow [(CO)_6\mathbf{Fe_2Pd}(\mathbf{d_{ppp}})]^{+\cdot} + 2\,Cp(CO)_2\mathbf{Re}\text{=C=CHPh}$$

$$2\,[(CO)_6\mathbf{Fe_2Pd}(\mathbf{P\text{-}P})]^{+\cdot} \longrightarrow [(CO)_8\mathbf{Fe_2Pd}(\mathbf{P\text{-}P})] + \text{продукты разложения}$$

НОВОЕ КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ: ГЕПТАГИДРАТ ОКТАФТОРОЦИРКОНАТ-ИНДАТ АММОНИЯ $NH_4[ZrInF_8] \cdot 7\,H_2O$

Гайворонская К.А., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Герасименко А.В., Кавун В.Я.
Институт химии Дальневосточное отделение Российской академии наук, Владивосток, Россия
kseniyag@ich.dvo.ru

Комплексные фтороцирконаты и изоструктурные им фторогафнаты представляют обширный класс разнообразных по составу соединений. Стереохимия комплексных фторидов циркония характеризуется различным строением комплексного аниона и различными координационными числами (КЧ 6 ÷ 8) центрального атома.

Размеры иона In^{3+} близки к размерам Zr^{4+} и промежуточные между небольшими (Al, Ga) и крупными (РЗЭ) трехвалентными ионами, что позволяет ему занимать в кристаллах фторидных комплексов как позиции с КЧ = 6, так с КЧ = 7, 8.

При изучении твердых растворов состава $Tl_2Zr_{3-x}In_xOF_{12-x}$ ($x \leq 0.35$) [1] отмечается, что они обладают достаточно высокой анионной проводимостью. При этом достоверно не доказано, какие кристаллохимические возможности иона трехвалентного элемента реализуются в подобного рода твердых растворах. В работе [2] приведены только параметры эл. ячейки твердого раствора на основе $(NH_4)_2ZrF_6$, содержащего 13 моль. % FeF_3.

К настоящему времени подробно структурно исследованы представители ряда изотипных соединений с общей формулой $M^{III}Zr_3F_{15}$, где M^{III} – это ионы трехвалентных металлов разного размера [3]. В таких структурах в зависимости от размера M^{3+} образуются различные координационные полиэдры как Zr^{4+}, так и M^{3+}.

В литературе не найдено сведений о структуре фторокомплексов при одновременном присутствии в них циркония и индия со щелочными катионами или катионом аммония во внешней координационной сфере. Это и определило основную цель нашей работы: синтез нового координационного соединения, содержащего в структуре гетероатомный комплексный анион с эквимолярным отношением Zr к In, исследование его структуры и свойств с привлечением методов РСА, ЯМР и ИК спектроскопии, дифференциального термического анализа и термогравиметрии.

Из реакционной смеси $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + In(NO_3)_3 \cdot 4{,}5H_2O + NH_4F$ в водном растворе плавиковой кислоты при мольных отношениях компонентов 1 : 1 : 2-3 соответственно получено новое кристаллическое соединение состава $NH_4[ZrInF_8] \cdot 7H_2O$ (**I**). Структура I образована из бесконечных цепей реберносвязанных чередующихся ZrF_8- и $InF_4(H_2O)_4$-додекаэдров. Цирконий-индатные цепи объединены друг с другом в слои водородными связями O–H…F. Между слоями располагаются катионы аммония и кристаллизационные молекулы воды, которые связаны друг с другом разветвленной сеткой водородных связей как внутри слоя (O–H…O и N–H…O), так и с Zr-In-слоем (O–H…F и N–H…F). Дегидратация I происходит ступенчато в температурном интервале 323 – 503 K. Устойчивая промежуточная низководная фаза образуется при нагревании вещества до 403 – 413 K. Безводная фаза характеризуется способностью к обратному поглощению воды из воздуха.

Методом ЯМР-спектроскопии исследована молекулярная и ионная подвижность в соединении I в диапазоне температур 150 – 320 K. Установлены виды таких движений и оценена их энергия активации.

1. Avignant, I. Mansouri, J.C. Cousseins, J. Alizon. *Mat. Res. Bull.*, 1982, **17**, 1103-1109.
2. B. Gaudreau. *Rev. chim. Miner.*, 1965, **2**, 1-52.
1. J.P. Laval, J.F. Gervais, L. Fournes, J. Grannec et. al. *J. Solid State Chemistry*, 1995, **118**, 389-396.

STRUCTURE AND STABILITY OF MCl_4 CARBENE COMPLEXES (M = Si, Ge, Sn): EXPERIMENT AND THEORY

Davydova E.I.[1], Balázs G.[2], Bodensteiner M.[2], Timoshkin A.Y.[1]
[1]*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
[2]*Universität Regensburg, Regensburg, Germany*
elenadav@yandex.ru

Complexes of N-heterocyclic carbenes (NHC) have attracted much attention because of their use in catalysis, medical chemistry, and technical processes. The vast majority of these complexes contain transition metals, and their structure and reactivity has been well studied. In contrast, far less is known about carbene complexes of main group elements. This is particularly true for group 14 elements especially in their highest oxidation state [1]. Until now, there are only 14 M(IV) complexes for which molecular structures have been determined, and most of them are silicon complexes.

In the present work we report on the preparation, characterization, and solid state structures of the $MCl_4 \cdot IPr$ (M = Ge, Sn) and $SnCl_4 \cdot 2IPr$ complexes (IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl) imidazol-2-ylidene).

The reaction of IPr with chlorides in toluene in appropriate ratio results in the formation of the 1:1 or 1:2 complexes. All complexes are white powders which are stable in the solid state at room temperature for several months in sealed ampoules.

Single crystals of complexes suitable for X-ray analyses were grown from toluene solutions at -30°C. The $MCl_4 \cdot IPr$ complexes are very similar. The M centre adopts trigonal bipyramidal coordination sphere with carbene ligand occupying equatorial position. The M-C bond length lies in the range of similar NHC supported germanium and tin complexes. The axial M-Cl bond distances are longer than those of the equatorial ones. The $SnCl_4 \cdot 2IPr$ complex contains tin centre in a distorted octahedral environment. The carbene ligands occupy *trans* position and imidazole rings are rotated by ~70° with respect to each other. The Sn-C bond distances in this complex are longer than observed in similar SnF_4 compound, indicating weaker donor-acceptor bond. This is in good agreement with acceptor ability of tin tetrahalides.

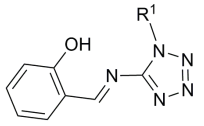
The ions detected in the mass spectra of complexes mostly due to the cleavage of molecular complexes and ligand, and elimination of chlorine. The intensity of $MCl_3 \cdot IPr^+$ ion is 3 and 22% for Ge and Sn, respectively (70eV, 300°C), indicating weaker donor-acceptor bond in $GeCl_4 \cdot IPr$ complex. Except these expected species the ions with m/z 456-465 and 421-426 were detected which correspond to $[IPrCl_2\text{-}2H]^+$ and $[IPrCl\text{-}2H]^+$, respectively. The possible ways for formation of such species are discussed on the basis of the results of quantum chemical computations (B3LYP/def2-SVP).

1. W. Levason, G. Reid, W. Zhang. *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1319-1341.

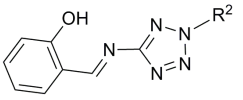
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Ничик М.Н.[1], Желдакова Р.А.[2], Дегтярик М.М.[1], Лесникович А.И.[1]
[1]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
nichick@mail.ru

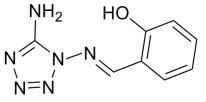
Медицинская химия тетразолов в последние десятилетия активно развивается, что позволяет рассматривать эти соединения в качестве перспективных объектов современного фармацевтического рынка. Несмотря на то, что азолсодержащие соединения, широко используются в медицине, проявляя широкий спектр биологической активности, производные тетразола и их комплексные соединения на сегодняшний день остаются крайне мало изученными. По разработанным методикам были синтезированы основания Шиффа (**L**^{1}-**L**^{5}) и их комплексные соединения с Co(II), Ni(II) и Cu(II).



R^1 = Me (**L**^{1}), Ph (**L**^{4})



R^2 = Me (**L**^{2}), Bu^t (**L**^{3})



L^5

Изучение антибактериальной и фунгицидной активности показало, что основания Шиффа **L**^{1}-**L**^{5} проявляют ярко выраженную фунгицидную активность при концентрации веществ 250 мкг/мл, в то же время для выявления антибактериальной активности соединений **L**^{1}-**L**^{5} необходима концентрация свыше 500 мкг/мл. Так, основание Шиффа **L**^{3} проявляет способность к 100% ингибированию роста мицелия *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger*, *Fusarium oxysporum*, *Pennicillum lividum* и *Trichoderma viridae*; **L**^{5} полностью ингибирует рост мицелия *Alternaria alternata*, *Fusarium oxysporum* и *Trichoderma viridae*. Фунгицидная активность соединений **L**^{1}, **L**^{2} и **L**^{4} несколько ниже и ингибирование роста мицелия не превышает 50%.

Для комплексных соединений $CoCl_2L^2$, $NiCl_2(L^4)_2$ и $CuCl_2L^4$ отмечается наибольшая антибактериальная и фунгицидная активности. Так, минимальная концентрация, ингибирующая (МИК) рост тест-культур *Staphylococcus aureus, Sarcina lutea* для $CoCl_2L^2$ и $NiCl_2(L^4)_2$ составляет 62 мкг/мл, для $CuCl_2L^4$ – 125 мкг/мл. Помимо этого, комплекс $CoCl_2L^2$ эффективно ингибирует рост *Staphylococcus saprophyticus* (МИК = 62 мкг/мл). Вышеперечисленные соединения полностью подавляют рост мицелия *Alternaria alternata*. Для комплексных соединений $Cu(ClO_4)_2(L^1)_2$, $CuCl_2L^1$, $CoCl_2(L^1)_2$, $Ni(ClO_4)_2(L^1)_4$, $Co(Ac)_2L^1$, $Cu(BF_4)_2(L^2)_2$, $Cu(ClO_4)_2L^2{\cdot}4H_2O$, $NiCl_2L^2{\cdot}2H_2O$ ингибирование роста мицелия грибов не отмечено, более того, в некоторых случаях присутствует стимулирование их роста. В тоже время, для комплексов состава $CuCl_2L^1$, $CoCl_2(L^1)_2$ и $Co(CH_3COO)_2L^1$ отмечена антибактериальная активность по отношению к ряду тест-культур.

Таким образом, тетразолсодержащие основания Шиффа, также как и их комплексные соединения с Co(II), Ni(II) и Cu(II) селективно ингибируют рост штаммов грибов и бактерий.

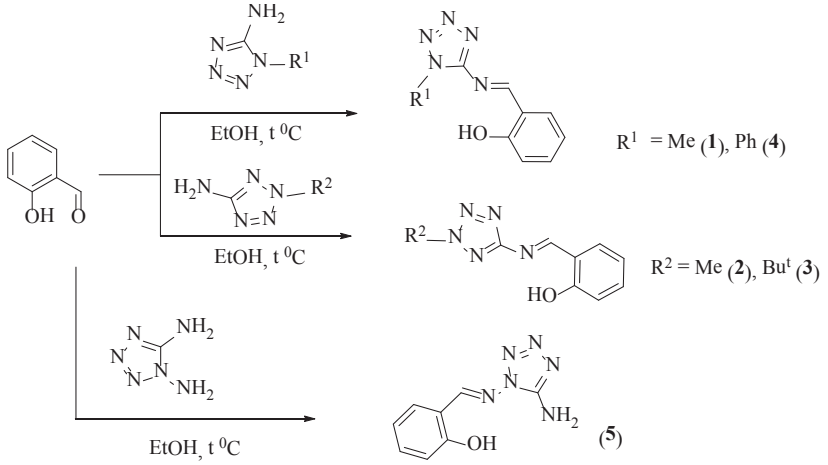
Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского РФФИ, проект Х13К-018

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА

Дегтярик М.М.[1], Войтехович В.С.[1], Григорьев Ю.В.[1], Кокозей В.Н.[2], Лесникович А.И.[3]
[1]*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь*
[2]*Киевский государственный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина*
[3]*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*

Одним из приоритетных направлений в синтезе металлокомплексов является поиск новых типов лигандных систем, перспективными среди которых являются производные тетразола, которые могут обеспечить значительный прогресс в координационной химии переходных металлов. В связи с этим, представлялось целесообразным расширить круг тетразолсодержащих лигандов, в частности путем введения в производные 5-аминотетразола азометиновых фрагментов, что приводит к тетразолсодержащим основаниям Шиффа, исследование координационной активности которых на сегодняшний день весьма ограничено.

Тетразолсодержащие основания Шиффа **1-5** получены взаимодействием N-замещенных 5-аминотетразолов, включая 1,5-диаминотетразол, с салициловым альдегидом в среде этилового спирта при нагревании.



Строение синтезированных тетразолсодержащих оснований Шиффа подтверждены методом элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии и комплексного термического анализа. Методом РСА определена молекулярная и кристаллическая структура соединений **3** и **5**.

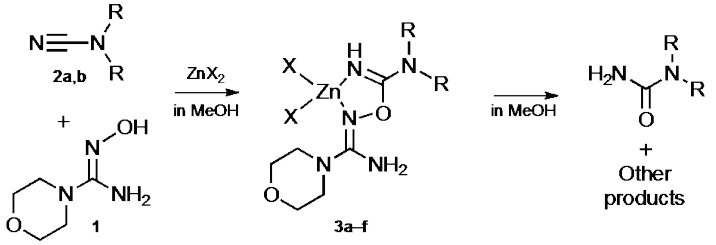
В условиях прямого и традиционного методов синтеза комплексных соединений изучена возможность синтеза координационных соединений тетразолсодержащих оснований Шиффа из нульвалентных металлов - Fe^0, Co^0, Ni^0 и Cu^0, а также их солей. Определены условия синтеза (растворитель, температурный режим, соотношение исходных реагентов и концентрации) и выделены в твердую фазу ряд монометаллических комплексных соединений с основаниями Шиффа **1-5**. Выделенные комплексные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии (4000-50 $см^{-1}$) и комплексного термического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, г. Минск (грант Х13К-018) и ГФФИУ, г. Киев (проект Ф54.3/005)

ПРОМОТИРУЕМОЕ ЦИНКОМ СОЧЕТАНИЕ ЦИАНАМИДОВ С ГИДРОКСИГУАНИДИНОМ

Демакова М.Я., Болотин Д.С., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
my-demakova@rambler.ru

Диалкилцианамиды R_2NCN (R = Me **2a**, Et **2b**) реагируют с 1 экв гидроксигуанидина $OC_4H_8NC(NH_2)$=NOH (**1**) в присутствии 1 экв ZnX_2 (X = Cl, Br, I) в метаноле при 20 °C в течение 2 мин с образованием хелатных комплексов $[ZnX_2\{OC_4H_8NC(NH_2)=NOC(NR_2)NH\}]$ (R/X = Me/Cl **3a**, Et/Cl **3b**, Me/Br **3c**, Et/Br **3d**, Me/I **3e**, Et/I = **3f**). Комплексы **3a–c**•MeOH были выделены из реакционной смеси в виде бесцветных порошков с выходами 73, 69 и 67%, соответственно, и охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии, твердотельной спектроскопии ЯМР ^{13}C, а также с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения. Комплексы **3a** и **3b** были дополнительно охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Комплексы **3d–f** не были выделены из реакционных смесей, однако их образование было подтверждено с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения.



Выделенные из реакционной смеси комплексы **3a–c** стабильны в твёрдой фазе при 20 °C по крайней мере в течение месяца. Однако все комплексы **3a–f** в растворе претерпевают распад на мочевину $R_2NC(=O)NH_2$ (100% выход по данным ЯМР) и ряд неидентифицированных продуктов (полученных в результате разложения гидроксигуанидинового фрагмента) в течение 18 ч (X = Cl), 1 ч (X = Br) или 5 мин (X = I) при 20 °C. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что распад комплексов, наиболее вероятно, происходит за счёт гетеролитического разрыва связи N–O, который наблюдался ранее для *O*-карбамидинамидоксимов [1].

Обнаруженные последовательные превращения могут быть использованы для быстрого (5 мин в случае X = I) и количественного превращения диалкилцианамидов в *N*,*N*-диалкилмочевины в мягких условиях (20 °C, pH ≈ 7).

Физико-химические анализы были проведены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» СПбГУ. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (14-13-00060). М.Я. Демакова выражает благодарность Санкт-Петербургскому государственному университету за грант постдока (12.50.1557.2013).

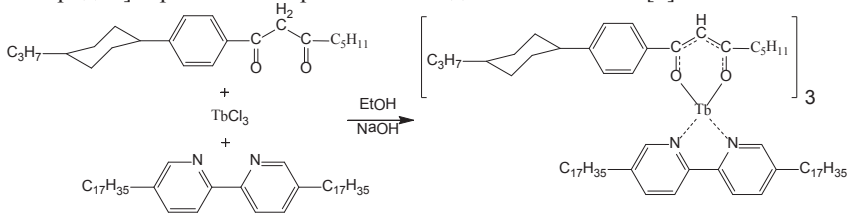
1. D.S. Bolotin, N.A. Bokach, A.S. Kritchenkov, M. Haukka, V.Yu. Kukushkin *Inorg. Chem.*, 2013, ***52***, 6378–6389.

СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ТЕРБИЯ

Добрун Л.А.[1], Ковшик А.П.[1], Крупин А.С.[2], Молостова Е.Ю.[2], Князев А.А.[2], Галяметдинов Ю.Г.[2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
fleur-de-lyse@mail.ru

В последние годы успешно развивается новое междисциплинарное научное направление – физикохимия металломезогенов, возникшее на стыке физики жидких кристаллов и координационной химии.

Структурная формула исследованного жидкокристаллического комплекса на основе тербия и схема его синтеза представлены на рисунке. 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион был получен по методике описанной в [1]. Трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-диono]-[5,5'-дигептадецил-2 ,2'-бипиридин] тербия синтезирован по методике описанной в [2].



Полученный комплекс тербия обладает смектической и нематической жидкокристаллическими фазами, а также большой магнитной анизотропией. Были проведены исследования диэлектрических свойств комплекса в широких температурных и частотных (50Гц-5мГц) интервалах по методике, описанной в работе [3]. Исследования частотной зависимости диэлектрической проницаемости в мезофазе и изотропной фазе показали наличие радиочастотной дисперсии во всем температурном интервале мезофазы и в изотропном состоянии. Полученные частотные зависимости могут быть описаны уравнением Коул-Коула. С использованием специально разработанного программного обеспечения, были расчитаны параметры уравнения Коул-Коула (квазистатические значения диэлектрической проницаемости, среднее время диэлектрической релаксации). Были получены зависимости величины диэлектрической анизотропии от температуры, от угла между измерительным электрическим и ориентирующим магнитным полем, от величины приложенного магнитного поля. По зависимости времени релаксации от обратной температуры из уравнения Аррениуса определены энергии активации диэлектрической релаксации в мезофазе и изотропном состоянии.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ №11.37.161.2014.

1. A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, D.V. Lapaev, V.S. Lobkov, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov. *Russ. J. Gen. Chem*. 2010, **80**, 756–760.
2. Yu.G. Galyametdinov, O.A. Turanova, Ven Van, A.A. Knyazev and W. Haase. *Doklady Chemistry*, 2002, **384**, 144–146.
3. Л.А. Добрун, А.С. Сахацкий, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов. *Письма в ЖЭТФ*, 2014, **99**, 150-153.

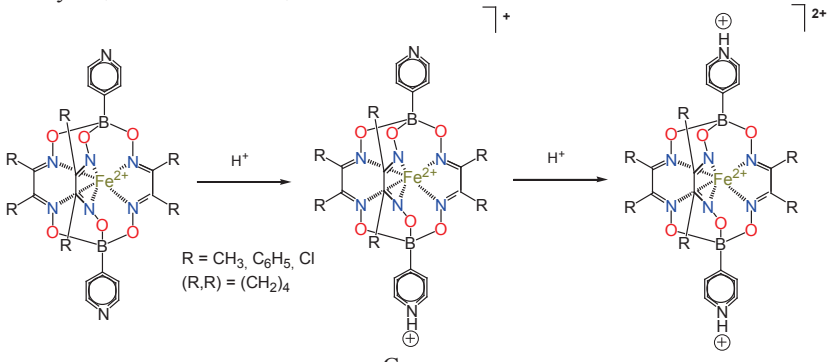
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ГОМОГЕНЫЕ КЛАТРОХЕЛАТНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

Долганов А.В.[1], Белов А.С.[1], Лебедь Е.Г.[1], Волошин Я.З.[1]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

dolganov@ineos.ac.ru

Создание высокоэффективных и химически устойчивых при низких значениях pH, фото- и электрокаталитических систем получения водорода на основе комплексов неплатиновых переходных металлов является одной из наиболее важных задач в этой динамично развивающейся области водородной энергетики. Мы предложили использовать клатрохелатные комплексы железа(II) с функционализирующими ионогенными пиридинильными заместителями в качестве электрокатализаторов гомогенного процесса получения молекулярного водорода по Схеме: их протонирование при низких значениях pH позволяет из ионов H^+ увеличить растворимость клатрохелатных электрокатализаторов в воде за счет образования соответствующих ионных ассоциатов.



Схема

Установлено, что эти макробициклические комплексы железа(II) являются эффективными электрокатализаторами реакции $2H^+/H_2$ при pH 1–4. По данным циклической вольтамперометрии (ЦВА) во всех случаях наблюдалось увеличение тока прямого процесса металл-центрированного восстановления $Fe^{2+/+}$ при отсутствии пика обратного процесса. Такой вид кривых ЦВА характерен для эффективных электрокаталитических процессов с выходом водорода близким к количественному (по данным газовой хроматографии).

Изучено влияние реберных заместителей в клатрохелатных электрокатализаторах на кинетические параметры и эффективность процесса $2H^+/H_2$. Изучение зависимости скорости электрокаталитического процесса от pH позволило сделать выводы о лимитирующий стадии этой электрокаталитической реакции, а также предложить и подтвердить экспериментально её каталитический цикл. Установлено, что реакция восстановления ионов H^+ имеет первый порядок по концентрации клатрохелатного электрокатализатора и второй порядок по концентрации источника ионов H^+; определены кинетические и термодинамические параметры редокс-реакции $2H^+/H_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (13-03-00570 и 13-03-12155) и стипендии Президента РФ (1292.2013.1).

АДДУКТЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТОВ ЛАНТАНОИДОВ И *N,N,N′,N′*-ТЕТРАМЕТИЛФЕНИЛЕНДИАМИНА.

Ефимов Н.Н., Коротеев П.С., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В., Минин В.В., Новоторцев В.М.
Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова РАН, Россия, Москва, pskoroteev@list.ru

Одно из перспективных направлений разработки новых магнитных материалов на основе *4f*-металлов – комбинирование ионов Ln со стабильными органическими радикалами в одной молекуле или цепи координационного полимера. Известно, что *N,N,N′,N′*-тетраметилфенилендиамин (реактив Вюрстера, TMPD) с акцепторами электронной плотности образует комплексы с переносом заряда (КПЗ), в структуру которых значительный вклад вносит катион-радикал TMPD (“синий Вюрстера”). Превращение магнитно неактивных лигандов комплексов лантаноидов в магнитоактивные фрагменты могло бы осуществляться посредством образования КПЗ между TMPD и связанным с металлом органическим лигандом, если последний имеет дефицит электронной плотности.

При кристаллизации из ацетонитрила в присутствии TMPD и ДМСО продуктов реакции обмена $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ и калийной соли 3,5-динитробензойной кислоты получены аддукты $[Ln_2(O_2CC_6H_3(NO_2)_2)_6(DMSO)_3] \cdot 1,4\text{-}(Me_2N)_2C_6H_4 \cdot 2MeCN$ (Ln = Tb(**1**), Dy(**2**), Y(**3**)) и $[Ln_2(O_2CC_6H_3(NO_2)_2)_6(DMSO)_4] \cdot 3(1,4\text{-}(Me_2N)_2C_6H_4)$ (Ln = Ho(**5**), Er(**6**)). В отсутствие TMPD кристаллизация приводит к полимерам $[Ln(O_2CC_6H_3(NO_2)_2)_3(DMSO)_2]_n$ (Ln = Tb(**7**), Ho(**8**)). Благодаря переносу заряда между молекулами TMPD и биядерными динитробензоатными фрагментами реализуются стекинг-взаимодействия, определяющие супрамолекулярную структуру комплексов **1-5** (Рис. 1). Перенос заряда также обусловливает выраженный парамагнетизм комплекса Y (**3**), однако вклад ПЗ в суммарный магнетизм комплексов незначителен ($\chi_m T$ = 0.1057 $см^3моль^{-1}К$ для **3** при 300К и 0.0104 $см^3моль^{-1}К$ при 2К). В электронных спектрах растворов **1-6** присутствуют максимумы поглощения, соответствующие катион-радикалу TMPD (Рис. 2). Структура и физико-химические свойства комплексов рассматриваются в сравнении с комплексами $[Ln_2(O_2CC_6H_3(NO_2)_2)_6(DMSO)_4] \cdot n\text{MePh} \cdot m\text{DMSO}$ (Ln = Tb(**9**), Dy(**10**)).

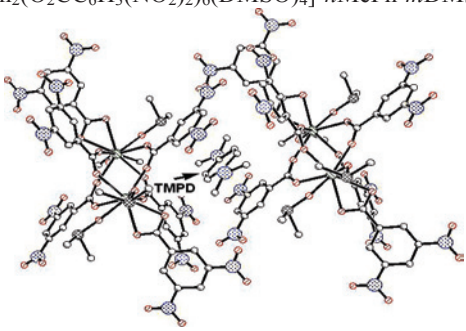


Рис. 1. Фрагмент упаковки **1-3**.

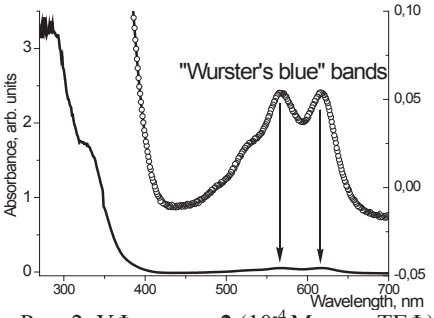


Рис. 2. УФ-спектр **2** (10^{-4} М р-р в ТГФ).

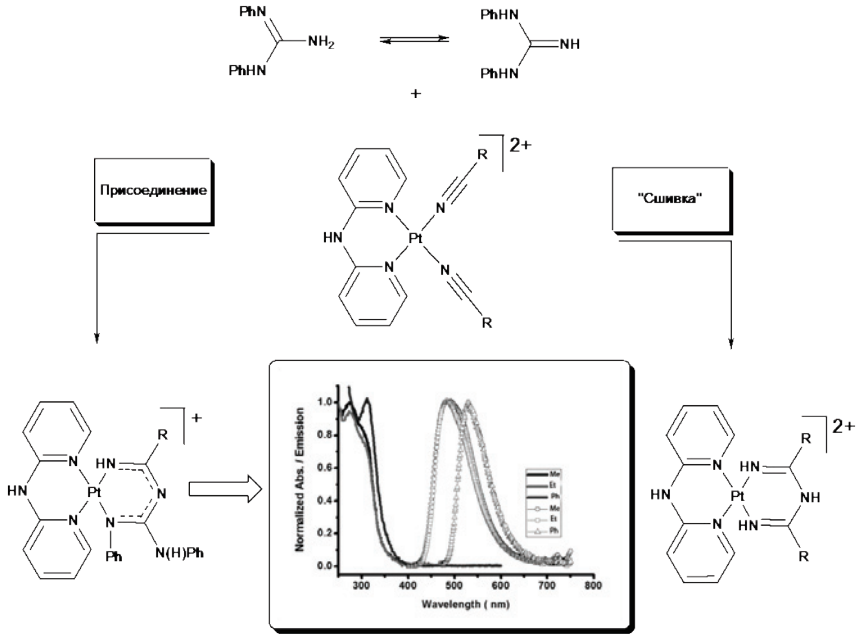
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-03-00463 и 13-03-12428) и Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-1712.2014.3 и СП-6585.2013.5).

НОВЫЕ ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (II), СОДЕРЖАЩИЕ 1,3,5-ТРИАЗАПЕНТАДИЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ

И. И. Елисеев, П. В. Гущин, Г. Л. Старова, В. Ю. Кукушкин

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский просп. 26.
E-mail: iviv84@mail.ru

Показано, что в реакции *cis*-$[Pt(dpa)(RCN)_2][SO_3CF_3]_2$ (dpa = 2,2'-дипиридиламин, R = Me, Et, CH_2Ph, Ph) с двумя эквивалентами $NH{=}C(NHPh)_2$, в растворе CH_2Cl_2 при комнатной температуре за 16 ч образуются как продукты присоединения, так и продукты «сшивки» (см. Схему):



В твёрдой фазе комплексы типа $[Pt(dpa)\{NH{=}C(R)NC(NHPh){=}NPh\}][SO_3CF_3]$ обладают интенсивными фосфоресцентными свойствами с квантовыми выходами (максимум длины волны): 0.23 (490 нм), 0.27 (483 нм) и 0.20 (532 нм), соответственно для R = Me, Et, и Ph. Интенсивное свечение, продемонстрированное представленными комплексами, может в будущем оказаться полезным, например, в органических светодиодах (OLED).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для молодых российских учёных-кандидатов наук (гранты № МК-2286.2013.3 и № МК-5501.2014.3), грантов РФФИ (№ 13-03-12411). Физико-химические исследования полученных веществ были проведены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

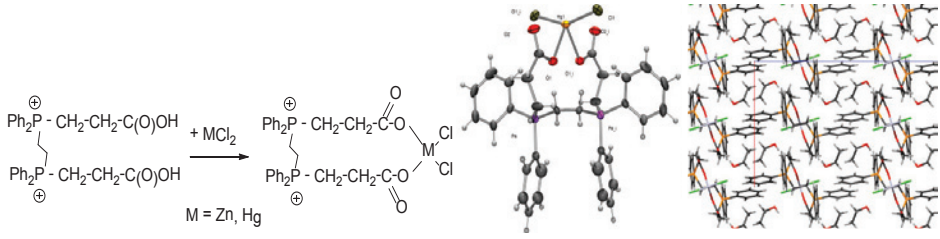
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ДИКАРБОКСИЛАТНЫХ ДИФОСФАБЕТАИНОВ

Галкина И.В.[1], Бахтиярова Ю.В.[1], Катаева О.Н.[2], Туфатуллин А.И.[2], Гнездилов О.И.[1], Ильясов А.В.[2], Черкасов Р.А.[1], Галкин В.И.[1]

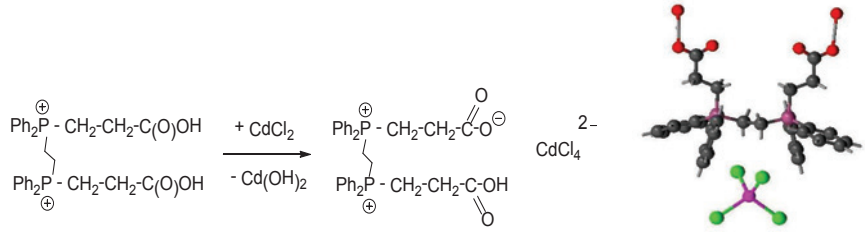
[1]*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Казань, Россия*
[2]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Казань, Россия*
vig54@mail.ru

Ранее в нашей исследовательской группе было показано, что карбоксилатные фосфабетаины легко реагируют с солями различных металлов (в том числе, цинка, меди, кадмия и ртути) с образованием соответствующих карбоксилатных комплексов. При этом в зависимости от природы металла и строения карбоксилатного фосфабетаина могут образовываться как моно-, так и полиядерные комплексы, в которых карбоксилатный фосфабетаиновый лиганд может проявлять различную дентатность. С целью получения новых металлокомплексных соединений представлялось интересным изучить процессы комплексообразования Zn (II), Cd (II) и Hg (II) с дикарбоксилатным дифосфабетаином.

В реакции дикарбоксилатного дифосфабетаина с хлоридами цинка и ртути в водной среде при комнатной температуре с высоким выходом получены 13-членные макроциклы, что подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектров и методом рентгеноструктурного анализа:



Однако, в аналогичной реакции с хлоридом кадмия выделен солеобразный продукт:



Полученные металлокомплексы проявили высокую селективную биологическую активность в отношении патогенной и условно патогенной микрофлоры человека и животных: *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis, Salmonella* и *Candida Albicans*.

ГОМОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ МЕДИ (II) И КАРБОКСИЛАТНЫХ ФОСФАБЕТАИНОВ

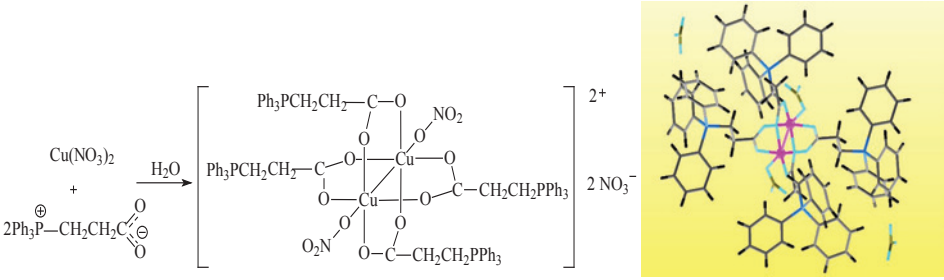
Бахтиярова Ю.В.[1], Туфатуллин А.И.[2], Катаева О.Н.[2], Гнездилов О.И.[1], Ильясов А.В.[2], Сахибуллина В.Г.[1], Черкасов Р.А.[1], Галкин В.И.[1], Галкина И.В.[1]

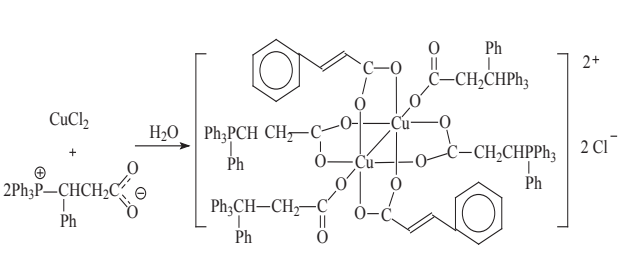
[1]*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Казань, Россия*
[2]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Казань, Россия*
vig54@mail.ru

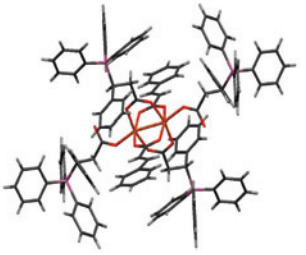
Карбоксилатные фосфабетаины, представляющие собой фосфорорганические аналоги бетаинов органических аминокислот, являются чрезвычайно интересными лигандами в процессах комплексообразования с ионами различных металлов. Проводимые в нашей научной группе исследования в этом направлении показали, что в зависимости от природы металла и строения карбоксилатного фосфабетаина могут образовываться как моно-, так и полиядерные комплексы, в которых карбоксилатный фосфабетаиновый лиганд может проявлять различную дентатность: 1 или 2.

В настоящей работе в реакциях $Cu(NO_3)_2$ с β-трифенилфосфонийэтилкарбоксилатом и $CuCl_2$ с β-трифенилфосфонийэтилфенилкарбоксилатом синтезированы соответствующие биядерные комплексы, структура которых установлена методом РСА.

Соли меди образуют с фосфабетаинами в водной среде при комнатной температуре биядерные комплексы типа «китайского фонарика». Ацилатные лиганды бидентатны, а атомы металла связаны между собой и находятся на расстоянии Cu···Cu 2.704 и 2.700 Å соответственно.







ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНКАМИ ГЕКСАЦИАНОКОБАЛЬТАТА И ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТА РУТЕНИЯ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦИКЛОВИРА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Жалдак Э.Р., Челнокова И.А., Будников Г.К.
Химический институт им.А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия
Anna.Gedmina@ksu.ru

Среди модификаторов электродов, функционирующих на основе принципов электрокатализа, в последние годы особое внимание уделяется неорганическим пленкам из гексациа- и гексахлорометаллатов, которые характеризуются высокой каталитической активностью, простотой иммобилизации, но не всегда высокой стабильностью отклика электрода во времени. Повысить стабильность электрохимического отклика таких пленочных электродов можно в результате перекрестного связывания частиц металлокомплекса с ионами рутения.

В настоящей работе изучено электроокисление ацикловира (АЦв) на электроде из стеклоуглерода (СУ), модифицированном неорганической пленкой из гексацианокобальтата рутения ($Ru[Co(CN)_6]$) или гексахлороплатината рутения ($RuPtCl_6$), с целью разработки высокочувствительного способа вольтамперометрического определения АЦв в лекарственных средствах.

Окисление АЦв в кислых растворах на немодифицированном СУ протекает необратимо и с большим перенапряжением. Установлено, что пленки из $Ru[Co(CN)_6]$ и $RuPtCl_6$, нанесенные поверхность СУ, проявляют электрокаталитическую активность по отношению к АЦв. Многократный прирост тока при E +0.95 В и 1.05 В на электродах $RuPtCl_6$-СУ и $Ru[Co(CN)_6]$-СУ соответственно, линейная зависимость величины токов пиков от концентрации субстрата позволяют отнести электродный процесс к каталитическому. Наибольший электрокаталитический эффект, выраженный в отношении величин каталитического тока ($I_{кат}$) и тока окисления модификатора ($I_{мод}$), регистрируется на ХМЭ с пленкой из $RuPtCl_6$, для которого отношение $I_{кат}/I_{мод}$ равно 54.7. В качестве каталитически активных частиц выступают оксо-частицы рутения (IV). Уменьшение потенциала каталитического окисления АЦв на этом пленочном электроде ($E_{кат}$) по сравнению с потенциалом его окисления на СУ (E_S) ($\Delta E = E_S - E_{кат}$) составляет более 300 мВ. Поэтому дальнейшие исследования проводили на ХМЭ с пленкой $RuPtCl_6$. Предложен механизм и рассчитаны кинетические параметры электрокаталитического окисления АЦв на электроде с пленкой из $RuPtCl_6$. Выявлены оптимальные условия получения иммобилизованной пленки $RuPtCl_6$, при которых регистрируется наибольший каталитический эффект при окислении АЦв.

Полученные результаты были использованы для разработки вольтамперометрического способа определения ацикловира на СУ, покрытом пленкой $RuPtCl_6$. Зависимость каталитического тока от концентрации субстратов линейна в широком интервале. Нижняя граница определяемых содержаний ацикловира – 5×10^{-7} М. Относительное стандартное отклонение не превышает 5.0 %. Химически модифицированный электрод на основе пленки $RuPtCl_6$ был использован для вольтамперометрического определения ацикловира в препаратах Ацикловир-Акри и Ацикловир.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97031).

ТЕРМОДИНАМИКА, СТРУКТУРА И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И ЦИНКА(II) С АМИНОКИСЛОТАМИ

Гилязетдинов Э.М., Серов Н.Ю., Крутиков А.А., Ильин А.Н., Бухаров М.С., Штырлин В.Г.
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Казань, Россия
Serov.Nikita@gmail.com

Понимание причин специфичности и селективности процессов в живой природе составляет крупнейшую проблему современного естествознания. В решении этой проблемы большая роль принадлежит исследованиям стереоселективности процессов комплексообразования, широко распространенных в биологических системах. Примечательно, что ионы металлов уже на ранних ступенях биохимической эволюции могли контролировать селективность многих процессов путем координации к ним аминокислот, пептидов и нуклеотидов.

Для выявления роли природы металла и лигандов в стереоселективных эффектах комплексообразования в настоящей работе методами pH-метрии и квантовой химии с привлечением методов спектрофотометрии и ЯМР-релаксации протонов воды исследованы термодинамика образования и строение гомо- и гетеролигандных комплексов никеля(II) и цинка(II) с энантиомерно однородными и рацемическими формами ряда природных аминокислот {аспарагиновая кислота ($AspH_2$), глутаминовая кислота ($GluH_2$), метионин (MetH), серин (SerH), гистидин (HisH)} в водных растворах на фоне 1.0 M KNO_3 при 298 K. Данные pH-метрического титрования, многоволновой спектрофотометрии и ЯМР-релаксации были обработаны с помощью новой компьютерной программы STALABS [1]. Квантово-химические расчеты структур всех возможных изомеров обнаруженных гомо- и гетеролигандных *бис*-комплексов выполнены методом DFT по программе GAMESS с учетом влияния растворителя в модели PCM.

По данным pH-метрии среди изученных бинарных систем никель(II)/цинк(II) – *L*/*DL*-аминокислота наиболее значительные эффекты энантиоселективности в константах образования выявлены для комплексов состава $Ni(His)(HisH)^+$, $Ni(His)_2$, $Ni(SerH_{-1})(Ser)^-$ и $Zn(His)_2$, а в тройных системах никель(II)/цинк(II) – *L*/*D*-гистидин – *L*-аминокислота такие эффекты установлены для Ni(Asp)(HisH), Ni(Glu)(HisH), $Ni(Asp)(His)^-$, $Ni(SerH_{-1})(His)^-$, Ni(Met)(His) и Zn(Met)(His). Кроме того, для систем никель(II) – *L*/*DL*-гистидин обнаружены значимые стереоселективные эффекты в параметрах электронных спектров поглощения и молярных коэффициентах спин-спиновой релаксации протонов воды ряда *бис*- и *трис*-комплексов.

Стереоселективность образования обнаруженных комплексов с нейтральной формой гистидина (HisH) отнесена за счет формирования мостиков водородных связей между карбоксилатной и протонированной имидазольной группами соседних координированных лигандов. Доминирование *мезо*-форм остальных комплексов объяснено с учетом эффектов трансвлияния и *d*-π-взаимодействия. Предложенная интерпретация энантиоселективных эффектов подтверждена данными квантово-химических расчетов. Рассмотрены зависимости параметров стереоселективности комплексообразования от природы центрального иона и аминокислот.

1. A.A. Krutikov, V.G. Shtyrlin, A.O. Spiridonov, N.Yu. Serov, A.N. Il'yin, M.S. Bukharov, E.M. Gilyazetdinov. *Journal of Physics: Conf. Ser.*, 2012, **394**, 012031 (1-6).

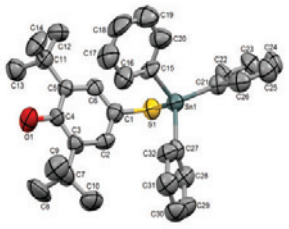
ОЛОВОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АНТИОКСИДАНТНЫЙ ФРАГМЕНТ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ

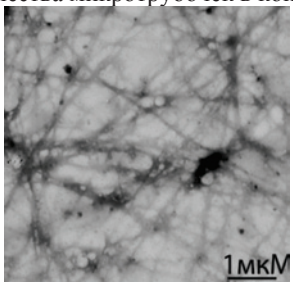
Грачева Ю.А.[1], Шпаковский Д.Б.[1], Шевцов П.Н.[2], Шевцова Е.Ф.[2], Милаева Е.Р. [1,2]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*
Jullina74@mail.ru

Соединения олова привлекают большое внимание исследователей как кандидаты для создания противоопухолевых препаратов. Одной из биохимических мишеней для подобных лекарственных средств является белок тубулин, участвующий в образовании митотического веретена делящихся клеток. В связи с этим возникает необходимость ингибирования процесса полимеризации тубулина.

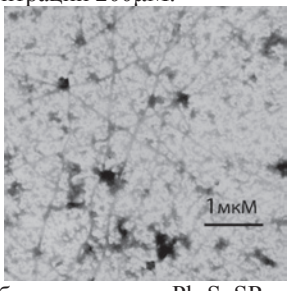
Целью настоящей работы являлось изучение антимитотической и цитотоксической активности оловоорганических соединений $R'_nSn(SR)_{4-n}$ (n= 2, 3, R=3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил, R' = Me, Et, Bu, Ph, R) [1].

Антимитотическая активность соединений была изучена на примере связывания с SH-группами белка тубулина. Активность комплексов олова сопоставима с известным ингибитором полимеризации тубулина- колхицином. Исследовано также влияние соединений на сборку тубулина в микротрубочки. После проведения полимеризации тубулина проводился электронномикроскопический контроль структуры микротрубочек методом негативного контрастирования. Показано, что производное трифенилолова Ph_3SnSR вызывает снижение скорости интенсивности флюоресценции в процессе полимеризации тубулина по дозозависимому механизму, что свидетельствует об ингибировании процесса полимеризации тубулина. Электронно-микроскопический контроль образцов микротрубочек свидетельствует о нормальной сборке микротрубочек, не отличимой от контроля в присутствии Ph_3SnSR в концентрации 10-50μM и резком снижении количества микротрубочек в концентрации 200μM.





а – контроль (ДМСО)



б – соединение Ph_3SnSR (200μM)

Рис. Электронная микроскопия микротрубочек в присутствии Ph_3SnSR. (увеличение $x10^4$).

Таким образом, комбинирование цитотоксического и антимитотического потенциала оловоорганических соединений позволит создать группу новых противоопухолевых препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-13-00483).

1. D.B. Shpakovsky, C.N. Banti, E.M. Mukhatova, Yu.A. Gracheva, V.P. Osipova, N.T. Berberova, D.V. Albov, T.A. Antonenko, L.A. Aslanov, E.R. Milaeva, S.K. Hadjikakou. *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 6880-6890.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА(II)

Гридчин С.Н.[1], Пырэу Д.Ф.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
sergei_gridchin@mail.ru

Аминокислоты играют важнейшую роль в построении молекул белка, азотистом обмене в организме и ряде других процессов жизнедеятельности. Особый интерес представляет исследование комплексообразующей способности этих биолигандов по отношению к ионам т.н. «металлов жизни», которая напрямую связана с возможностью моделирования строения и механизма действия активных центров ряда ферментов.

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, спектрофотометрических и калориметрических исследований процессов комплексообразования ионов Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} с некоторыми аминокарбоновыми соединениями. В качестве основных объектов исследования использованы L-гомосерин, L-серин, L-лизин, L-орнитин, L-гистидин, L-глутамин, L-аспарагин и L-аспарагиновая кислота.

При 298.15K в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 моль/л были определены термодинамические характеристики (lgK, ΔG, ΔH, ΔS) протолитических и координационных равновесий в системе металл + аминокислота. Проанализированы концентрационные зависимости этих величин. Рассмотрены закономерности влияния природы и концентрации «фонового» электролита на реализацию изучаемых равновесий. Полученные данные экстраполированы на нулевое значение ионной силы, и рассчитаны соответствующие значения стандартных термодинамических характеристик.

Определены термодинамические параметры реакций присоединения ряда аминокислот к иминодиацетатам и нитрилотриацетатам кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II). Найденные величины lgK, ΔG, ΔH, ΔS реакций образования гетеролигандных комплексов проанализированы и обсуждены в сравнении с соответствующими параметрами формально аналогичных реакций образования однородных по лиганду комплексов. Результаты сопоставлены с данными для некоторых родственных соединений (аминокислот, комплексонов, дипептидов и диаминов), исследованных в нашей лаборатории ранее при идентичных экспериментальных условиях.

Рассмотрены возможные причины изменения энтальпийного и энтропийного вкладов в устойчивость бинарных и тройных комплексов в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда (дентатность и способ координации лиганда, наличие гидрофобных и гидрофильных заместителей, особенности сольватации цвиттер-ионов).

Работа выполнена в рамках НИИ ТиК ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00360-а).

СМЕШАННОЛИГАНДНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РТУТИ(II) С МОНО- И ДИАМИННЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Гридчин С.Н. [1], Пырэу Д.Ф.[2], Груздев М.С.[3]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[3]*Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия*
sergei_gridchin@mail.ru

Активное использование комплексонов для удаления токсического избытка катиона металла в организме человека посредством хелатотерапии делает актуальным изучение взаимодействия комплексонатов металлов с аминокислотами и олигопептидами. Учет образования смешанных комплексонатов металлов с аминокислотами и олигопептидами позволяет сделать существующие приемы хелатотерапии более эффективными, а предлагаемые модели поведения и связывания катиона металла в организме человека более корректными. В связи с этим представляет интерес изучение систем Hg^{2+} – комплексон – аминокислота в водном растворе с целью определения дентатности и типов координации лигандов в смешанных комплексах.

В настоящей работе исследованы координационные равновесия в водных растворах этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (H_4Edta), гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (H_4Hmdta), нитрилотриуксусной (H_3Nta), иминодиуксусной (H_2Ida), аспарагиновой (H_2Asp) и глутаминовой (H_2Glu) кислот. Была проведена серия pH-потенциометрических титрований растворов (K_2HgEdta + H_nL) (L = Edta, Hmdta, Nta, Ida, Asp, Glu) раствором NaOH при 25ºC и ионной силе 0.5 (KNO_3) при соотношении HgEdta : L = 1:1 и 2:1. ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку экспериментальных данных pH-метрических измерений проводили по программе PHMETR, основанной на минимизации функции правдоподобия $F = \Sigma(p_cH_{эксп.} - p_cH_{рассч.})^2$, где $p_cH = -\lg[H^+]$ - экспериментальные и рассчитанные по модели величины соответственно. В большинстве случаев согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигалось только при учете образования наряду с HgEdtaL (заряды опущены) смешанного комплекса состава HgEdtaHL. В случае диаминных комплексонов установлено существование в растворе биядерных частиц состава $(HgEdta)_2L$ (L = Edta, Hmdta). Измерения тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термисторным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT. Для подтверждения выводов по возможному строению комплексов привлекались данные ЯМР. Для указанных выше систем были сняты спектры ЯМР на ядрах ^{1}H и ^{13}C. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE III – 500. В качестве внешнего стандарта использовали циклогексан. Данные спектральных методов были сопоставлены с данными термодинамики, что позволило предложить наиболее вероятный тип координации аминокарбоксилатных дигандов в смешанных комплексах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (в рамках базовой части).

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $H_3AsO_3/CO_3^{2-}/HCO_3^-/H_2O$ НА МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ АРСЕНИТА ГИДРОКСИЛ-РАДИКАЛОМ.

Маслий А.Н., Гришаева Т.Н., Кузнецов А.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
masliy@kstu.ru

В настоящее время известно, что соединения мышьяка как загрязнителя окружающей среды содержатся во многих водоемах по всему миру, особенно в ряде азиатских стран. Среди форм, содержащих мышьяк, мышьяковистая кислота H_3AsO_3 (арсенит) обладает значительно более высокой токсичностью, чем мышьяковая кислота H_3AsO_4 (арсенат). Экспериментально установлено, что арсенит способен окисляться OH^*-радикалами, присутствующими в воде в незначительном количестве, причем скорость окисления увеличивается под влиянием карбонат- и/или гидрокарбонат-ионов.

Данная работа посвящена квантово-химическому исследованию комплексообразования в системе $H_3AsO_3/CO_3^{2-}/HCO_3^-/H_2O$, установлению механизма первой стадии окисления арсенита OH^*-радикалом и оценке каталитического влияния карбонат- и гидрокарбонат-ионов. Квантово-химические модельные расчеты были выполнены с использованием методов функционала плотности B3LYP, ωB97X и ωB97X-D, а также атомных базисных наборов 6-311++G(d,p) и aug-cc-pVDZ. Учёт влияния растворителя проводился как в континуальной модели PCM (версия COSMO), так и в молекулярно-континуальной модели (несколько молекул воды учитывались в явном виде, а остальной объём растворителя – в континуальной модели). Найденные переходные состояния проверялись на соответствие исследуемым реакциям с помощью процедуры поиска пути реакции IRC.

Было показано, что в естественных условиях в присутствии гидрокарбонат-ионов и незначительного количества карбонат-ионов из всех возможных форм комплексов доминирует комплекс $[As(OH)_2CO_3]^-$, что ранее было доказано экспериментально. Рассчитанная константа образования этого комплекса прекрасно согласуется с экспериментальным значением. Установлено, что наиболее вероятный механизм протекания первой (лимитирующей) стадии процесса арсенита гидроксильным радикалом связан с образованием интермедиата в форме радикала $H_2AsO_3^*$. При этом сначала арсенит взаимодействует с гидроксил-радикалом с образованием радикала $H_4AsO_4^*$, а далее протекает внутримолекулярный перенос H от одной OH*-группы радикала к другой с отщеплением молекулы воды. В процессе переноса H принимает участие молекула воды гидратного окружения радикала $H_4AsO_4^*$, что принципиально влияет на энергию активации элементарного акта. На третьем этапе был установлен детальный механизм окисления $[As(OH)_2CO_3]^-$ OH*-радикалом: сначала комплекс $[As(OH)_2CO_3]^-$ взаимодействует с гидроксил-радикалом с образованием интермедиата в виде ион-радикала $[As(OH)_3CO_3]^-$*, а далее происходит внутримолекулярный перенос атома H от одной из OH*-групп радикала к одному из атомов кислорода в ионе CO_3^{2-} с отщеплением молекулы воды и иона HCO_3^-. Снижение рассчитанной в рамках данного механизма энергии активации элементарного акта окисления арсенита явным образом доказывает каталитическую роль внутрисферного карбонат-иона в арсенитном комплексе.

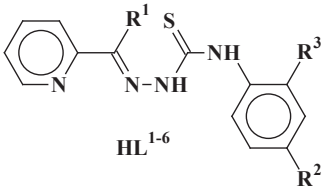
Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.B37.21.1939).

COBALT, NICKEL, COPPER, AND ZINC COORDINATION COMPOUNDS WITH 4-(2- AND 4-IODOPHENYL)THIOSEMICARBAZONES OF 2-FORMYLPYRIDINE AND ITS DERIVATIVES

Gulea A.[1], Paholnitskaia A.[1], Chiumakov Yu.[2], Poirier D.[3], Petrenko P.[2], Tsapkov V.[1]
[1]*Moldova State University, Kishinev, Moldova*
[2]*Institute of Applied Physics of Academy of Sciences of Moldova, Kishinev, Moldova*
[3]*Centre hospitalier universitaire de Quebec (CHUQ), Sainte-Foy (Quebec), Canada*
vtsapkov@gmail.com

From literature sources it is known that many thiosemicarbazide derivatives are widely used in medical practice as antimicrobial, antifungal, antitumor, and other kind of preparations. Their biological activity in many cases is determined by the possibility of formation different coordination compounds with biometal ions in the living organism. Therefore, accumulation and systematization of the experimental data on synthesis and properties of new coordination compounds of biometals with thiosemicarbazide derivatives remains an actual direction of the modern chemistry.

The aim of this work is the synthesis, determination of the composition, structure, and properties of cobalt, nickel, copper, and zinc coordination compounds with 4-(2- and 4-iodophenyl)thiosemicarbazones (HL^{1-6}) of 2-formyl-($HL^{1,2}$), 2-acetyl-($HL^{3,4}$), and 2-benzoylpyridine ($HL^{5,6}$):



HL^{1-6}

HL^1 : $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = I$; HL^2 : $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = I$;
HL^3 : $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = I$; HL^4 ; $R^1 = CH_3$, $R^2 = I$, $R^3 = H$;
HL^5 : $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = I$; HL^6 : $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = I$, $R^3 = H$

For achieving these objectives the stated above thiosemicarbazones (HL^{1-6}) have been synthesized by condensation of 4-(2- and 4-iodophenyl)thiosemicarbazides with respective aldehyde or ketone in 1:1 molar ratio. The ethanolic solutions of chlorides and nitrates of stated above metals react with synthesized thiosemicarbazones HL^{1-6} in 1:1 or 1:2 molar ratio forming coordination compounds. The composition of these compounds was determined using elemental analysis: $M(L^{1-6})X$ (M = Ni, Cu, Zn; X = Cl, NO_3) and $Co(L^{1-6})_2X$ (X = Cl, NO_3). The magnetochemical research showed that the synthesized coordination compounds of both cobalt and nickel are diamagnetic. Coordination compounds of copper have monomeric structure because their effective magnetic moment values (μ_{ef}= 1,76 - 1,89 mB) correspond to spin value for one unpaired electron. The X-ray diffraction analysis of CuL^3Cl showed that the thiosemicarbazone coordinates to the central atom by pyridinic and azomethynic nitrogen atoms, and deprotonated sulphur atom forming two five-membered metallacycles. In case of CuL^5Cl the X-ray analisis showed that the correspondiong thiosemicarbazone underwent the process of cyclization. In this case the ligand coordinates to the central atom by pyridinic, azomethynic, and thiocarbamidic nitrogen atoms forming two five-membered metallacycles. The forth position in the coordination sphere in both complexes is occupied by chloride-ions.

The synthesized thiosemicarbazones and their coordination compounds with biometals inhibit proliferation of leukemia cells, liver and breast cancer cells in the range of concentration 10^{-5}-10^{-6} mol/l.

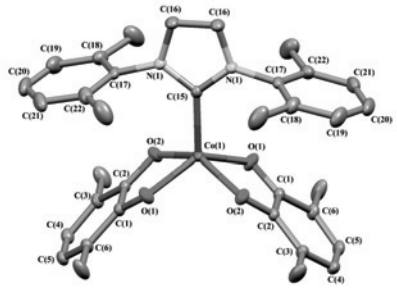
This work was fulfilled with the financial support of the Institutional Project 11.817.08.48A and Project 14.518.04.07A of the State Program.

о-БЕНЗОСЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОМ

Илякина Е.В., Поддельский А.И., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.
[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
ekaterin_from_nn@bk.ru

N-гетероциклические карбены и их прекурсоры - имидазолиевые соли - представляют собой важнейший класс гетероциклических соединений, привлекающий пристальное внимание в последние несколько десятилетий. Известно, что N-гетероциклические карбены как у-донорные нуклеофильные агенты способны образовывать комплексы с различными элементами периодической системы, стабилизировать металлы в низковалентном состоянии, металлокомплексы на их основе с успехом применяются в гомогенном катализе. Несмотря на то, что химия металлокомплексов на основе редокс-активных лигандов с нейтральными донорными лигандами интенсивно развивается, о взаимодействии данного типа комплексов с соединениями карбенового типа до настоящего времени ничего не сообщалось, хотя это представляет несомненный интерес.

Обнаружено, что взаимодействие трис-*о*-бензосемихинонового комплекса индия(III) с N-гетероциклическим карбеном N,N'-бис(2,6-диметилфенил)-имидазол-2-илиденом протекает по двум направлениям: с восстановлением одного *о*-бензосемихинонового лиганда до катехолатного, а так же с окислительным замещением *о*-бензохинонового лиганда карбеном в координационной сфере метала. В случае образования основного продукта, N,N'-бис(2,6-диметилфенил)имидазол-2-илиден выступает в достаточно необычной для себя роли - восстанавливает один из *о*-бензосемихиноновых лигандов до катехолатного и, отрывая атом водорода от растворителя, превращается в катион имидазолия. Побочный продукт не удалось выделить в индивидуальном состоянии, и о его присутствии в реакционной смеси можно судить лишь по наличию характерного спектра ЭПР.



Молекулярное строение бис-*о*-бензосемихинонового комплекса кобальта(II) с N-гетероциклическим карбеном.

N-гетероциклический карбен, взаимодействуя с *о*-бензосемихиноновыми комплексами цинка(II), кадмия(II), никеля(II) и кобальта(III) выступает в роли нейтрального донорного лиганда, в результате чего образуется соответствующие бис-*о*-бензосемихиноновые карбеновые комплексы.

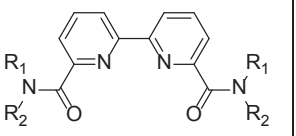
Все полученные комплексы были охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов, комплексы индия(III) и кобальта(II) охарактеризованы структурно.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (13-03-01022 А, 14-03-31254 мол_а).

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ДИАМИДОВ 2,2'-БИПИРИДИЛДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ЛАНТАНОИДАМИ

Иванов А.В., Борисова Н.Е., Коротков Л.А., Решетова М.Д., Харчева А.В., Южаков В.И., Пацаева С.В.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
phthaliv@gmail.com

Модификация органического лиганда при поиске новых комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающих высоким квантовым выходом люминесценции, открывает широкие возможности целенаправленного изменения состава и строения комплексов, а, следовательно, их оптических свойств. В данной работе синтезированы хелатообразующие лиганды на основе 2,2'-бипиридилдикарбоновой кислоты; изучено влияние заместителей в амидном фрагменте молекулы на фотофизические характеристики комплексов этих лигандов.

R^1	R^2	
n-Bu	n-Bu	
n-C_8H_{17}	n-C_8H_{17}	
Ph; *p*-EtC_6H_4; *p*-^{i}PrC_6H_4; *p*-HexC_6H_4; *3,4*-$Me_2C_6H_4$; *2,5*-$Me_2C_6H_4$; *2,4*-$Me_2C_6H_4$; *p*-FC_6H_4; *m*-FC_6H_4; *o*-FC_6H_4; *p*-EtOC_6H_4; *p*-$NO_2C_6H_4$; 2-pyrydyl; *o*-$MeO_2CC_6H_4$	Et	

Комплексы лантаноидов с разработанными лигандами получены взаимодействием лигандов с гидратами солей 4f-элементов в сухом ацетонитриле. Они хорошо растворяются в органических растворителях, и люминесцируют как в растворах, так и в виде пленок, нанесенных на подложку; их фотофизические свойства исследовали в виде порошков (при комнатной температуре и при 77K), растворов в ацетонитриле и в виде тонких пленок, нанесенных методом спин-коатинга на различные подложки. Спектры люминесценции комплексов демонстрируют свечение, характерное для иона РЗЭ, включенного в комплекс, а в спектрах возбуждения люминесценции наблюдаются полосы поглощения лиганда. Интенсивность люминесценции зависела от типа лиганда и РЗЭ. Для соединений европия максимальный квантовый выход люминесценции на длине волны 618 нм наблюдался у комплексов с N-этил-N-(2-пиридил) диамидами. Для всех комплексов европия характерно время жизни около 1 мс при комнатной температуре и 1,5 мс при низких температурах. Комплексы тербия имели основной максимум испускания на длине волны 545 нм, самария – два максимума 564 и 600 нм. Из комплексов диспрозия люминесценция наблюдалась только для комплекса с N-этил-N-(2-карбоксиметилфенил) диамидом. Положение низколежащих синглетных и триплетных уровней лиганда, координированного с ионом металла, определялось на основании данных люминесценции комплексов гадолиния. Для них характерны низкие интенсивности испускания при комнатной температуре, а спектры возбуждения люминесценции содержат максимумы в области 370-420 нм. По полученным спектрам фосфоресценции было определено положение триплетных уровней лиганда и сопоставлено с эффективностью свечения комплексов с различными РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение №14.604.21.0082)

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТАМОЛИБДЕНОДИКОБАЛЬТАТА АММОНИЯ СОСТАВА $(NH_4)_2[Co(H_2O)_4]_2[Mo_8O_{27}]\cdot 6H_2O$

S.Hoiguin Quinones[1], КазиевГ.З.[2], СтепноваА.Ф.[2], ХрусталевВ.Н.[3].
[1] *Universidad Autonoma Metropolitana, Azcapotzalco, Mexico*
[2] *Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия*
[3] *Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н.Несмеянова, Москва, Россия*
gkaziev@mail.ru

Синтезирован и исследован рентгеноструктурным, ИК-спектроскопическим и термогравиметрическим методами комплексное гетерополисоединение октамолибденодикобальтат (II) аммония состава$(NH_4)_2[Co(H_2O)_4]_2[Mo_8O_{27}]6H_2O$. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 8.62923(9), b=9.4795(10), c=12.2071(13) Å, α=104.326(2)°, β=109.910(2)°, γ=100.820(2)°. V=868.18(16) Å^3, $\rho_{(выч.)}$=3.071 г/см^3, Z=1. Пространственная группа P-1. Структурная единица кристалла состоит из полианиона $[Mo_8O_{27}]^{-6}$, двух внешнесферных катионов $[Co(H_2O)_4]^{+2}$, двух катионов NH_4^+ и шести молекул воды. Изополианион построен из восьми искаженных октаэдров MoO_6, совмещенных по ребрам. Каждый из октаэдров MoO_6 имеет различное количество кратных, наиболее коротких, концевых металл-кислородных связей.

Впервые получен полианион, в структуре которого находятся атомы молибдена с тремя концевыми атомами кислорода, два из которых имеют кратный характер со средним расстоянием Mo=Ок равным 1.71, 1.73, Å, и атом кислорода, связывающий атомы молибдена двух соседних полианионов, образуя полимерную цепочку –(Mo_8O_{26})–O–(Mo_8O_{26})*–. Расстояния молибден-кислородных мостиковых связейсоставляет 1.90 Å, аразность перекрывания ионных радиусов составляет 0.14 Å, что указывает на определенный ковалентный характер данной молибден-кислородной связи. Внешнесферные катионы кобальта образует искаженную октаэдрическую координацию с участием четырех атомов кислорода молекул воды и двух концевых атомов кислорода, также образующих две мостиковые ковалентные связи с атомами молибдена двух соседних полимолибдатов. В структуре реализуется сложная трехмерная сетка межмолекулярных водородных связей с участием 6 молекул воды и 2 молекул аммония. Связь между полианионом и внешнесферными катионами аммония осуществляется посредством электростатического взаимодействия и водородных связей (рис.1).

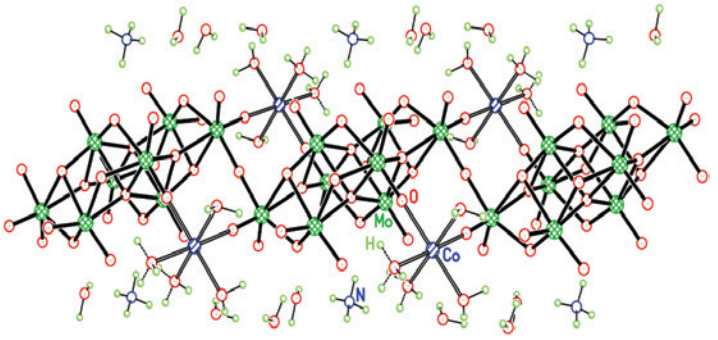


Рис.1 Структура полимар аниона $[Co(H_2O)_4]_2[Mo_8O_{27}]^{2-}$

ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В MOCVD ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Кетков С.Ю.[1], Объедков А.М.[1], Каверин Б.С.[1], Кремлев К.В.[1], Семенов Н.М.[1], Гусев С.А.[2], Юнин П.А.[2], Татарский Д.А.[2]

[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Институт физики микроструктур Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*

sketkov@iomc.ras.ru

Получение новых наноструктурированных материалов с каждым годом становится все более важной областью применения металлоорганических и координационных соединений. Перспективным направлением представляется использование метода химического осаждения из паров металлокомплексов (MOCVD) для синтеза многостенных углеродных нанотрубкок (МУНТ) и осаждения на их поверхность металлсодержащих частиц с целью модификации свойств получаемых гибридных материалов [1, 2]. В ходе данного исследования была проведена оптимизация процесса MOCVD-синтеза МУНТ. В качестве источника углерода использовался толуол, катализатором служил ферроцен. Варьировались условия проведения реакции (распределение температуры в реакторе, давление, скорость подачи реагентов, длительность процесса). В результате были получены МУНТ, на поверхность которых в специально разработанной установке методом MOCVD осаждались покрытия и наночастицы, содержащие алюминий, медь, титан и рений. В качестве прекурсоров использовались летучие комплексы соответствующих металлов (трис(изобутил)алюминий, формиат меди, бис(циклопентадиенил)титан-дихлорид, карбонил рения). Проведено исследование физико-химических свойств новых гибридных материалов на основе МУНТ методами рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического (ТГА) анализа, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). С использованием РФА и рентгеновской микродифракции показано, что наночастицы и покрытия на поверхности МУНТ в случае алюминия, меди и рения содержат в основном кристаллические фазы металлов, а в случае титана – карбида TiC. Изучено влияние температуры и содержания металлоорганического прекурсора на свойства нанесенных частиц. Выявлены интересные особенности кристаллизации наночастиц при разных условиях проведения процесса осаждения. Проведены предварительные эксперименты, позволяющие определить перспективные направления использования полученных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00832).

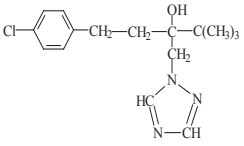
1. А.М. Объедков, Б.С. Каверин, В.А. Егоров, Н.М. Семенов, С.Ю. Кетков, Г.А. Домрачев, К.В. Кремлев, С.А. Гусев, В.Н. Перевезенцев, А.Н. Москвичев, А.А. Москвичев, А.С. Родионов, *Письма о материалах*, 2012, **2**, 152-156.

2. V.N. Sivkov, O.V. Petrova, S.V. Nekipelov, A.M. Obiedkov, B.S. Kaverin, A.I. Kirillov, N.M. Semenov, G.A. Domrachev, V.A. Egorov, S.A. Gusev, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2014, DOI:10.1080/1536383X.2012.758113.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) С (*RS*)-1-(4-ХЛОРФЕНИЛ)-4,4-ДИМЕТИЛ-3-(1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ-МЕТИЛ)-ПЕНТАН-3-ОЛОМ

Хисамутдинов Р.А.[1], Анпилогова Г.Р.[1], Шитикова О.В.[1], Мулагалеев Р.Ф.[2]
[1]*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*
[2]*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия*
hisam@anrb.ru

(*RS*)-1-(4-хлорфенил)-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-3-ол (тебуконазол) производится в промышленных масштабах и широко применяется в сельском хозяйстве в качестве системного фунгицида. Нами впервые установлено, что тебуконазол является эффективным и селективным экстрагентом для извлечения меди(II) и золота(III) из солянокислых растворов, а также палладия(II) из солянокислых и азотнокислых растворов. Известны хлорокомплексные соединения тебуконазола с золотом(III), цинком(II) и медью(II). Настоящая работа посвящена синтезу и установлению строения хлорокомплексов палладия(II) с данным реагентом (**L**).



Хлорокомплексы палладия(II) синтезировали методом внутрисферного замещения ацидо- или нейтральных лигандов на реагент **L**. Методами электронной, ИК и ЯМР ^{1}Н и ^{13}С спектроскопии установлены структура координационных узлов комплексов и способ координации реагента к иону металла.

При взаимодействии реагента **L** с тетрахлоропалладатом(II) калия в водно-ацетоновой среде при задаваемом соотношении Pd:**L** = 1:2 и 1:1 (20ºС) образуется комплекс *транс*-$PdCl_2\mathbf{L}_2$. При контактировании хлороформного раствора реагента с водным раствором *цис*-дихлоромалонатопалладата(II) натрия (Pd:**L** = 1:2, 20ºС) получен комплекс *цис*-$PdCl_2\mathbf{L}_2$. При взаимодействии реагента с *транс*-(*бис*-ацетонитрил)дихлоропалладием в среде ацетонитрила (Pd:**L** = 1:1, 60ºС) синтезирован комплекс *транс*-$[Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2Cl_2\mathbf{L}_2]$. Малая величина молярной электропроводности ацетоновых растворов комплексов (0.5-3.3 См·см^2/моль) свидетельствует о том, что они являются нейтральными соединениями. Показано, что изомеры *цис*- и *транс*-$PdCl_2\mathbf{L}_2$ значительно различаются температурой плавления и растворимостью в органических растворителях.

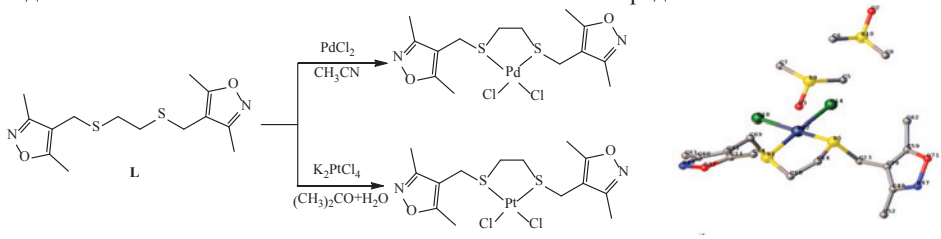
Установлено, что в синтезированных комплексах молекулы реагента координированы к палладию(II) через атом N(4) триазольного кольца, а координация реагента по атому кислорода не происходит. На основании полного отнесения сигналов в спектрах ЯМР реагента **L** и комплексов определено соотношение *RS*- и *RR(SS)*-диастереомеров в комплексах. Два набора сигналов в спектрах ЯМР ^{1}Н комплексов, интенсивность которых одинакова, а разность химсдвигов составляет 0.01-0.02 м.д., указывает на то, что они являются эквимолярными смесями двух диастереомеров: диастереомера, состоящего из пары энантиомеров с одинаковой конфигурацией хиральных центров в лигандах (*RR*- или *SS*-) и диастереомера с обратной конфигурацией (*SR*- или *RS*-) хиральных центров в молекулах лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 Отделения химии и наук о материалах РАН.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С 4,4′-[ЭТАН-1,2-ДИИЛБИС(СУЛЬФАНДИИЛМЕТАНДИИЛ)] БИС(3,5-ДИМЕТИЛ-1,2-ОКСАЗОЛОМ)

Хисамутдинов Р.А.[1], Ахмадиев Н.С.[2], Мещерякова Е.С.[2], Ахметова В.Р.[2]
[1]*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*
[2]*Институт нефтехимии и катализа центра РАН, Уфа, Россия*
hisam@anrb.ru

Комплексные соединения палладия(II) и платины(II) с азот- и серосодержащими гетероциклическими соединениями обладают рядом ценных фармакологических свойств, среди которых гепатопротекторные, противораковые и радиозащитные [1].
Ранее [2] нами описан однореакторный синтез серосодержащего производного изоксазола - 4,4′-[этан-1,2-диил*бис*(сульфандиилметандиил)]-*бис*(3,5-диметил-1,2-оксазола) (**L**). Исходными соединениями в мультикомпонентном синтезе реагента **L** являются ацетилацетон, 1,2-этандитиол, формальдегид и гидроксиламин.
Впервые синтезированы хлорокомплексы палладия(II) и платины(II) с реагентом **L** при задаваемом соотношении M:**L** = 1:1. Синтез комплексов представлен на схеме.



Установлено, что при комплексообразовании образуются координационные соединения состава MCl_2**L**, являющиеся пятичленными *цис*-хелатами. В координации участвуют только атомы сульфидной серы реагента. Монокристалл комплекса $PdCl_2$**L**, выращенный из его раствора в ДМСО-d_6, является кристаллосольватом и каждая молекула в кристалле связана с двумя молекулами ДМСО. Об этом свидетельствуют результаты РСА: металлсодержащий цикл в молекуле комплекса имеет *твист*-конформацию, при этом атом палладия расположен в четырехкоординированном плоском окружении, а два диметилоксазолидиновых цикла, как представлено на рисунке, находятся в *транс*-положении относительно плоскости металлсодержащего цикла. В отличие от комплекса палладия(II), комплекс $PtCl_2$**L** образуется в виде поликристалла. *Цис*-конфигурация комплекса предположена на основании данных ИК-спектроскопии. Прогноз фармакологической активности с использованием веб-ресурса PASS Online [3] позволил предположить, что реагент **L** и его комплексы могут проявить противоязвенную (P_a>0.8), гепатопротекторную (P_a>0.6) и кроветворную (P_a~0.6) активности, причем комплексы имеют большую вероятность физиологической активности P_a, чем сам реагент **L**.

1. F.K. Keter, J. Darkwa. *Biometals*, 2012, **25**, 9-21.
2. В.Р. Ахметова, Н.С. Ахмадиев, Е.С. Мещерякова и др. *Химия гетероцикл. соед.*, 2014, **5**, 806-815.
3. Д.А. Филимонов, А.А. Лагунин, Т.А. Глориозова и др. *Химия гетероцикл. соед*, 2014, **3**, 483-499.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ ОХНМ-5 Отделения химии и наук о материалах РАН и РФФИ (14-03-31383мол_а).

ВЛИЯНИЕ ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА И ЦИКЛОГЕКСЕНА НА РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАРБОКСИЛАТНЫХ И КАРБОКСИЛАТ-ПИРАЗОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И МЕДИ(II)

Чихичин Д.Г.[1], Коцеруба В.А.[1], Левченко О.А.[1], Нефедов С.Е.[2], Камалов Г.Л.[1]
[1]*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина*
gerbert_kamalov@ukr.net
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
snef@igic.ras.ru

В продолжение наших исследований, посвященных металлокомплексному катализу окисления дибензилового эфира (ДБЭ) и циклогексена (ЦГен) пероксидом водорода, в данной работе обсуждаются особенности разложения H_2O_2 (волюмометрия) в присутствии ДБЭ и ЦГена, катализируемом моно-, би- и трёхъядерными карбоксилатными, пиразолатными* и пиразолат-карбоксилатными комплексами кобальта(II) и меди(II).
Выявлено, что в смешанном растворителе ДБЭ-диоксан (ДО), зависимость скорости выделения кислорода (W_{O_2}) от концентрации ДБЭ проходит через максимум, увеличиваясь в ~2 раза. При эквимольном отношении H_2O_2:ДБЭ, в ряду комплексов состава $Co(BzO)_2(Hdmpz)_2$ (**I**), $Co(dtfmpz)_2(Hdmpz)_2$ (**II**), $Co_2(\mu\text{-}dmpz)_2(Hdmpz)_2(Piv)_2$ (**III**) и $Co_3(\mu\text{-}dmpz)_4(Hdmpz)_2(AcO)_2$ (**IV**) величина W_{O_2} уменьшается следующим образом: **III > IV > II > I**.

В случае диоксановых (ДО) растворов менее активных медных комплексов $(Piv)_2Cu(Hdmpz)_2$ (**V**), $(\mu\text{-}Piv)_4Cu_2(Hdmpz)_2MeCN$ (**VI**), $(\mu\text{-}Piv)_4Cu_2(MeOH)_2$ (**VII**), $(\eta^2\text{-}Piv)Cu(dtfmpz)_2$ $(\mu\text{-}Piv)_2Cu(PivH{\cdot}NEt_3)$ (**VIII**) и $(\mu\text{-}pz)_3Cu_3(\mu_3\text{-}OH)(\eta^2\text{-}Piv)(PivH{\cdot}NEt_3)(Hpz)(PivH)$ (**IX**) величины W_{O_2} мало отличаются (**VI ≈ IX > VIII ≈ VII > V**), однако при эквимольном отношении H_2O_2:ДБЕ величины W_{O_2} возрастают в 2,5-5 раз и ряд каталитической активности (**КА**) этих комплексов заметно изменяется: **VI > VIII > VII ≈ V > IX**.
Аналогичная картина наблюдается и при увеличении в растворе концентрации ЦГена. Хотя для кобальтовых комплексов ряд **КА** остается практически неизменным, величины $W^{max}O_2/W^{min}O_2$ отличаются заметнее: **I**(4,2) > **II**(3,5) ≈ **III**(3,2) > **IV**(2,2). В присутствии комплексов меди **КА** существенно изменяется: **V > VI > VII > VIII ≈IX** и в той же последовательности (от 8 до 1) уменьшаются величины $W^{max}O_2/W^{min}O_2$, т.е. **КА** комплексов **VIII** и **IX** не зависит от концентрации ЦГена и, в сравнении с пиразолат-карбоксилатными комплексами Co(II), **КА** подобных комплексов Cu(II) более «чувствительна» к характеру (составу) реакционной среды.
На примере кобальтовых комплексов **III** и **IV** обнаружено, что **КА** биядерного **III** симбатна липофильности (CLogP) растворителя: **ДО<ЦГен<циклогексан (ЦГан)<ДБЭ**, в то время как для трёхъядерного **IV** такая тенденция практически противоположна: **ДО<ДБЭ<ЦГан<ЦГен**. При этом $КА_{III} > КА_{IV}$ в ДО и ДБЭ, но $КА_{III} < КА_{IV}$ в ЦГане и ЦГене. Отметим, что в рассматриваемом случае, нуклеарность комплексов кобальта(II) с похожим «набором» лигандов не является доминирующим фактором, определяющим КА.
Высказано предположение, что каталитическая активность изученных комплексов в разложении H_2O_2 определяется не только природой металла и нуклеарностью исходного комплекса. Значимым фактором, обусловливающим активацию связи O-O, выступает липофильность растворителя.

*) Hpz – пиразол, Hdmpz – 3,5-диметилпиразол, Hdtfmpz – 3,5-ди(трифторметил)пиразол.

Данная работа выполнена в рамках совместного «ГФФИ Украины – РФФИ» научного проекта № Ф53.3/008.

КООРДИНАЦИОННО-НЕНАСЫЩЕННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯХ МЕДИ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 2-(ДИФЕНИЛАЦЕТИЛ)ИНДАНДИОНА-1,3

Палкина К.К.[1], Кочетов А.Н.[2], Носикова Л.А.[3]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии», Балашиха, Россия*
[3]*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*
kochchem@mail.ru

Реализация олигомерных структур для переходных элементов, склонных дополнять свою внутреннюю координационную сферу на конкурентной основе в комплексах с β,β'-трикарбонильными соединениями и различными сольвентами ранее нами была показана на примере производных 2-ацилиндандиона-1,3 (H**L**). Несколько особняком в этом ряду оказались комлексы Cu^{II}, как вследствие особенностей своего строения, так и ввиду их возможного использования для очистки промышленно значимых гомологов H**L** [1].

Для комплексных соединений Cu^{II} с производными H**L** структурно подтверждено образование олигомерных структур на основе димерных медьсодержащих фрагментов с составами $[Cu(Solv)\mathbf{L}_2]\cdot Solv`$ и $[Cu(Solv)0.5\mathbf{L}_2]$ для O-донорных моно- и бидентатных лигандов (Solv = Этанол, 1,4-Диоксан) [2]. Образование именно псевдодимерных фрагментов отличает комлексы Cu^{II} от ранее исследованных [3] других координационно-ненасыщенных производных переходных элементов (Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Mn^{II}) и Mg^{II}, составов $[M(Solv)_2\mathbf{L}_2]$ и $[M(Solv)_2\mathbf{L}_2]\cdot Solv$.

Нами была предпринята попытка установить строение комплекса меди(II) с 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3, являющимся циклическим β,β'-трикарбонильным соединением, в присутствии диметилформамида (ДМФА). Спектральные данные (ИКС) подтверждают лишь бидентатную координацию органического трикарбонильного лиганда и присутствие ДМФА, в то время как координацию последнего нельзя однозначно интерпретировать из-за наложения полос поглощения. Рентгенодифракционные исследования нескольких кристаллических образцов неизменно позволили установить только параметры комплекса (Z=2, пр. гр. $P\bar{1}$, a = 8.77(1), b = 19.05(1), c = 27.75(1) Å, α = 72.91(3)°, β = 87.30(2)°, γ = 81.29(3)°, V = 4378), но не расшифровать его структуру полностью ввиду частичного разупорядочивания.

1. А.Н. Кочетов и др. Патент РФ № **2315745**, Приор. от 16.10.2006, Бюл. № 3.
2. А.Н. Кочетов, Л.Г. Кузьмина. *Ж. неорг. химии*, 2009, **54**, 283-286.
3. К.К. Палкина, А.Н. Кочетов. *Ж. неорг. химии*, 2011, **56**, 993-998.

ПОЛУЧЕНИЕ 5-ФЕНИЛ-2,2'-БИПИРИДИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРЕНОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПОЛИНИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

Копчук Д.С.[1,2], Ковалев И.С.[1], Зырянов Г.В.[1,2], Хасанов А.Ф.[1], Никонов И.Л.[1]
Чупахин О.Н[1,2], Чарушин В.Н.[1,2]

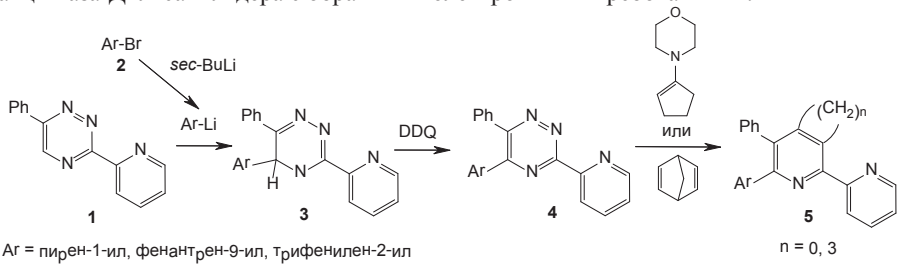
[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия*

[2]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20,Екатеринбург 620219, Россия*

dkopchuk@mail.ru

2,2'-Бипиридины и 2,2':6,2''-терпиридины с остатками полиядерных аренов (пирен, антрацен и т.д.) представляют непосредственный интерес как сенсоры для обнаружения нитроароматических соединений. Фрагмент полиядерного ароматического соединения при этом необходим для успешного связывания молекулы аналита [1], а за счет наличия фрагмента 2,2'-бипиридина они способны образовывать комплексы с катионами переходных металлов. За счет этого комплексообразование может быть использовано в качестве дополнительного инструмента настройки свойств сенсора.

В данной работе предложена эффективная стратегия получения новых 5-фенил-2,2'-бипиридинов, содержащих остатки полиядерных аренов. Синтез выполнен в результате нуклеофильного замещения водорода (S_N^H) 6-фенил-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазина под действием литиевых производных полиядерных аренов и последующей реакции аза-Дильса-Альдера с обратными электронными требованиями.



В качестве исходного соединения нами был использован ранее описанный [2] 3-(2-пиридил)-5-фенил-1,2,4-триазин **1**. Его взаимодействие с литиевыми солями соответствующих полиядерных аренов **2** позволяет получить σ-аддукты **3**, которые могут ароматизованы с помощью DDQ до 5-замещенных триазинов **4**. Дальнейшая реакция аза-Дильса-Альдера с использованием 2,5-норборнадиена или 1-морфолиноциклопентена открывает возможность получения целевых функционализированных 2,2'-бипиридинов **5**. Фотофизические и сенсорные свойства полученных соединений **5** в настоящее время изучаются.

**Выполнено при поддержке программы № 211 Правительства РФ (Соглашение № 02.A03.21.0006)*

1. Зырянов Г.В., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Чупахин О.Н. Визуальное и электрохимическое обнаружение нитросодержащих взрывчатых веществ. Екатеринбург: *Издательство УрФУ*, **2011**. –85 с.

2. V.N. Kozhevnikov, O.V. Shabunina, D.S. Kopchuk, M.M. Ustinova, B. Koenig, D.N. Kozhevnikov. Tetrahedron **2008**, *64*, 8963-8973.

ПОЛИМЕРНЫЕ АЦЕТАТЫ ЛАНТАНОИДОВ С ПЕРИФЕРИЙНЫМИ ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТНЫМИ ГРУППАМИ. СИНТЕЗ, МАГНЕТИЗМ И ТЕРМОЛИЗ.

Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М.
Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова РАН, Россия, Москва, pskoroteev@list.ru

Гетерометаллические *3d-4f*-карбоксилаты, содержащие переходный металл в металлоорганическом фрагменте, принадлежат к сравнительно малоизученному классу соединений. До последнего времени были известны почти исключительно производные ферроцена. Недавно нами были получены карбоксилаты РЗЭ, содержащие фрагмент цимантрена ($(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_3$) [1-4], были исследованы их физико-химические [1-4] и каталитические [2] свойства. Большинство этих комплексов имеет биядерное строение.

По реакциям обмена между ацетатами Ln и CymCOOH в среде H_2O-THF-MeOH были получены изоструктурные полимерные комплексы $[Ln(CymCOO)_2(OAc)(MeOH)]_n$ (Ln = Nd(**1**), Gd(**2**), Dy(**3**); Cym = $(\eta^5\text{-}C_5H_4)Mn(CO)_3$)). В среде H_2O-THF-*i*-PrOH та же реакция приводит к полимерам, содержащим аквалиганды $[Ln(CymCOO)_2(OAc)(H_2O)_2]_n$ (Ln = Nd(**4**), Gd(**5**)) и $[Dy(CymCOO)_2(OAc)(H_2O)]_n$(**6**). Во всех случаях структура основана на тетрадентатных ацетатных лигандах, координирующих три иона Ln^{3+}, группы CymCOO расположены на периферии цепи и играют хелатную, монодентатную или мостиковую роль (рис. 1). В случае ацетатов Ho, Er и Tm независимо от спирта в реакционной среде образуются изоструктурные биядерные комплексы $[Ln_2(\mu_2\text{-}OOCCym)_2(\eta^2\text{-}OOCCym)_2(\eta^2\text{-}OAc)_2(H_2O)_4]\cdot 5H_2O$ (Ln = Ho(**7**), Er(**8**), Tm(**9**)). При кристаллизации комплекса **8** из метанола образуется комплекс **10**, изоструктурный **1**-**3** (Ln = Er).

Магнетизм комплексов **2**, **5**, **8** и **10** был исследован в диапазоне 300 – 2K (рис. 2). Слабые антиферромагнитные (J = –0.0374 $см^{-1}$) и ферромагнитные (J = 0.0148 $см^{-1}$) взаимодействия между ионами Gd^{3+} были найдены в комплексах **2** и **5** соответственно. Термолиз **1**-**10** на воздухе приводит к мультиферроикам $LnMn_2O_5$.

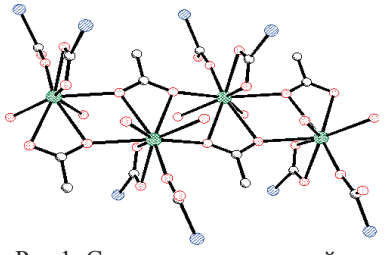


Рис.1. Структура полимерной цепи **4**.

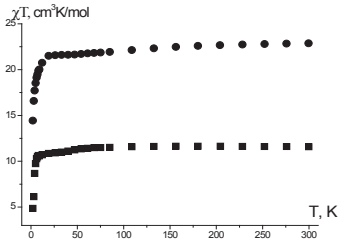


Рис.2. Магнетизм комплексов **8** (●) и **10** (■).

1. P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, M.A. Kiskin et al. *Polyhedron*, 2012, **43**, 36-46.
2. П.С. Коротеев, Ж.В. Доброхотова и др. *Изв. РАН, Сер. Хим*., 2012, **6**, 1064-1072.
3. P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, A.B. Ilyukhin et al. *Polyhedron,* 2013, **65**, 110-121.
4. P.S. Koroteev, N.N. Efimov, A.B. Ilyukhin et al. *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **418**, 157–162.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-13-00938.

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТОВ ЛАНТАНОИДОВ И *N,N*-ДИМЕТИЛАНИЛИНА.

Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В., Минин В.В., Новоторцев В.М.
Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова РАН, Россия, Москва, pskoroteev@list.ru

Одной из проблем в разработке магнитных материалов на основе комплексов РЗЭ является присутствие в комплексах диамагнитных лигандов, «спинового балласта». Превращение магнитно неактивных лигандов комплексов лантаноидов в магнитоактивные фрагменты могло бы осуществляться посредством введения в структуру комплекса органических молекул, способных служить донорами электронной плотности для связанного с металлом органического лиганда, если последний имеет дефицит электронной плотности, т.е., через образование между лигандом и донором комплекса с переносом заряда.

При кристаллизации из *N,N*-диметиланилина (DMA) в присутствии ДМСО продуктов реакции обмена $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ и калийной соли 3,5-динитробензойной кислоты получены изоструктурные аддукты $[Ln_2(O_2CC_6H_3(NO_2)_2)_6(DMSO)_4] \cdot 3(Me_2N)C_6H_5$ (Ln = Eu(**1**), Gd(**2**), Tb(**3**), Dy(**4**), Y(**5**)). Для Tb с незначительным выходом выделен также комплекс $[Tb_2(O_2CC_6H_3(NO_2)_2)_6(DMSO)_4] \cdot 5(Me_2N)C_6H_5$(**3a**). Благодаря переносу заряда между молекулами DMA и биядерными динитробензоатными фрагментами реализуются стекинг-взаимодействия, определяющие супрамолекулярную структуру комплексов **1-5** (Рис. 1). Перенос заряда также обусловливает слабый парамагнетизм комплекса Y (**5**), однако вклад переноса заряда в суммарный магнетизм комплексов незначителен. В спектрах отражения комплексов **1-5** присутствует максимум поглощения ($\lambda \approx 440$ нм), соответствующий полосе переноса заряда (Рис. 2). Структура и физико-химические свойства комплексов рассматриваются в сравнении с вновь полученными комплексами $[Ln_2(O_2CC_6H_3(NO_2)_2)_6(DMSO)_4] \cdot n$MePh$\cdot m$DMSO (Ln = Eu(**6**), Gd(**7**), Tb(**8**), Dy(**9**)), лишенными переноса заряда. В комплексах Gd обнаружены слабые антиферромагнитные взаимодействия между ионами ($J_{Gd\text{-}Gd'} \approx -0.02$ см$^{-1}$ и -0.03 см$^{-1}$ для **2** и **7** соответственно).

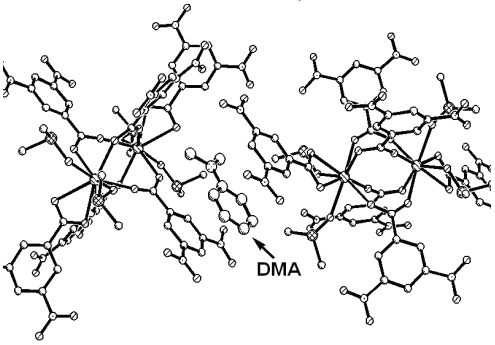


Рис 1. Фрагмент упаковки **1-5**.

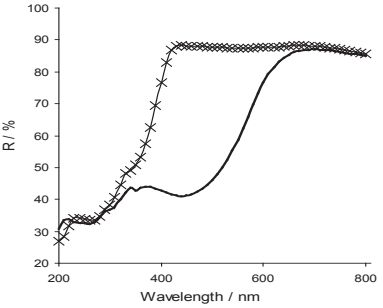


Рис. 2. Спектры отражения **1** (—) и **6** (-×-).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-03-00463 и 13-03-12428) и Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-1712.2014.3).

REGIO- AND STEREOSELECTIVE 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION OF CYCLIC AZOMETHINE IMINES TO PLATINUM(IV)-BOUND NITRILES GIVING Δ^2-1,2,4-TRIAZOLINE SPECIES

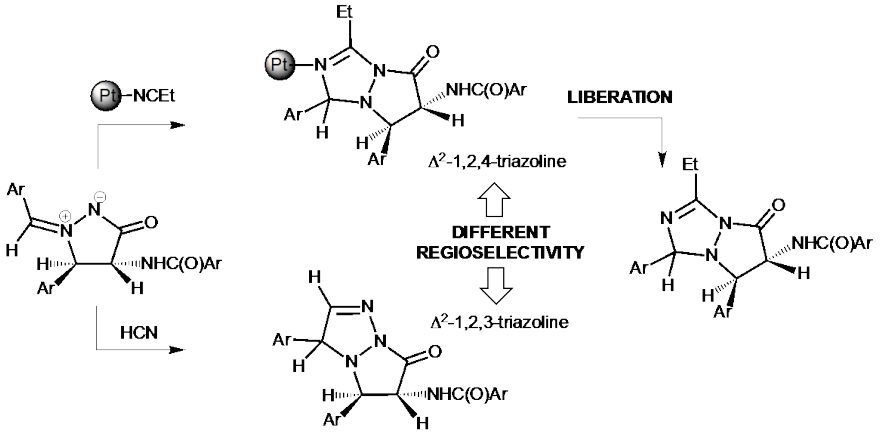
Andreii S. Kritchenkov,[a] Nadezhda A. Bokach,[a] André Roodt,[b] and Vadim Yu. Kukushkin[a]

(*a*) Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Russian Federation,

(*b*) Department of Chemistry, University of the Free State, Bloemfontein, South Africa

The complex *trans*-$[PtCl_4(EtCN)_2]$ reacts smoothly with the stable cyclic azomethine imines $R^1CH{=}N^aNC(O)CH(NHC(O)C_6H_4R^3)C^bH(C_6H_4R^2)^{(a–b)}$ and the reaction proceeds as stereoselective 1,3-dipolar cycloaddition accomplishing the *mono*-cycloadducts *trans*-$[PtCl_4(EtCN)\{N^a{=}C(Et)N^bC(O)CH(NHC(O)C_6H_4R^3)CH(C_6H_4R^2)N^cC^dHR^1\}]^{(a–d;b–c)}$. Inspection of the obtained and literature data indicate that the cycloaddition of the azomethine imines to the C≡N bonds of HCN [Stanovnik *et al*, 1997] and of platinum(IV)-bound EtCN has different regioselectivity leading to Δ^2-1,2,3-triazolines and Δ^2-1,2,4-triazolines, respectively.

Platinum(IV) complexes were reduced by the phosphorus ylide $Ph_3P{=}CHCO_2Me$ into the corresponding platinum(II) species followed by liberation of Δ^2-1,2,4-triazolines by the treatment with an excess of NaCN.



Theoretical DFT calculations were carried out for the investigation of the reaction mechanism, interpretation of the reactivity of Pt-bound and free nitriles toward azomethine imines and analysis of the regio-and stereoselectivity origin.

Acknowledgements: Financial support from Russian Fund for Basic Research (grant 14-03-93959) and Russia/South Africa Research Cooperation Program (UID 92196) is gratefully acknowledged.

LIGANDS' STRESS ENERGIES – SEMIQUANTITY PARAMETER OF COORDINATED HETERODIENE REACTIVIY

Kuramshin A.I., Cherkasov R.A., Galkin V.I.
Kazan Federal University, Alexander Butlerov Institute of Chemistry, Russia,
fea_naro@mail.ru

Our investigations revealed that the hydrophosphorylation of the 1-hetero-1,3-dienes within the chromium group metals coordination sphere led to C=X attack either for (C,C)η^2- or for (C,C)η^2-;(C,X)$\eta^{2(1)}$-coordination.

These allowed us to count that the role of the metal core in such transformations is rather more explicit than just being the "protecting group". In order to study the real reasons of the changes in the 1-oxo-1,3-dienes reactivity caused by the coordination we conducted to perform quantum-chemical investigations of the organometallic derivatives of α-enones using the RHF and DFT calculation methods.

The results of our calculations showed the essential distortion of the geometry of the heterodiene coordinated to the metal center. The geometry changes led to the loosing of the planarity of heterodiene molecule. This unequivocally evidenced for the weakening or even the disappearance of the conjugation between olefin and C=X fragments of the coordinated heterodiene.

In order to check our proposals considering the topic of the loss of conjugation caused by coordination we estimated the values of the "ligands' stress energies" according to the equation:

$$E_{stress} = \Delta H_{SP} - \Delta H_{GO} \quad (1)$$

Where: E_{stress} – ligands' stress energy; ΔH_{SP} – the energy of the isolated heterodiene in the single point having the geometry features characteristic for the corresponding coordination type; ΔH_{GO} – the energy of the noncoordinated -heterodiene in the most favorable conformation.

We considered that the ligands' stress energy can provide us with the semiquantitative information concerning the fate of the conjugation in the coordinated unsaturated molecules. If the E_{stress} value is greater than the usual energy of the conjugative stabilization, we can speak about the weakening of the π-electrons interaction and in some cases consider the C=C and C=X bonds as the isolated fragments. This in turn leads to the growth of the electrophilicity of the heteroatomic double bond carbon atom and thus directs the dialkylphosphite nucleophilic attack towards the carbonyl, imine or thioxo group of the coordinated heterodiene. We observed the calculated ligands' stress energies' values varying from 10 to 65 kJ/mole depending on the heterodiene and the coordination mode. The greater stabilization was observed for the bidentate coordination of the unsaturated ligand. Moreover we observed that there are some trends of the E_{stress} values changes depending on the metal nature. Thus for the (C,C)η^2-coordination mode the E_{stress} values decrease with the increasing of the Mulliken electronegativity of the complexed metal.

For the heterodienes realizing the bidentate coordination mode to the metal centre either supported by C=O π-electrones or nitrogen or sulfur LEP the ligands' stress energy increases parallel to the growth of the covalent radii of the complexed metals.

The obtained quantum-chemical data unequivocally reveals the essential weakening or even the loss of the conjugation of the heterodienes coordinated to the metal core and explains the same reactivity both for C=C and C=C, C=X coordinated unsaturated molecules towards the phophorus-containing nucleophiles. Moreover the trends revealed allowed us using the more easily obtained organometallic species having the bidentate coordinated heterodienes for the regulation of the regioselective addition to the polyfuctional unsaturated species.

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ТРАНСПОРТА ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА ДОКСОРУБИЦИНА

Ханнанов А.А.[1], Кутырева М.П.[1], Улахович Н.А.[1], Гатаулина А.Р.[1], Захарова Л.Я.[2], Габдрахманов Д.Р.[2], Ибатуллина М.Р.[1]
[1] *Казанский федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия*
mkutyreva@mail.ru

Одной из актуальных проблем современной биомедицинской химии является создание веществ, способных селективно захватывать, транспортировать в целевые органы и высвобождать лекарственные препараты, имеющие малую биодоступность. Известный антираковый препарат доксорубицин чрезвычайно эффективен, но обладает низкой биодоступностью. Улучшить характеристики доксорубицина можно заключив его в биодеградируемые и нетоксичные макромолекулярные наноконтейнеры.

Гиперразветвленные полиэфирополиолы (ГРПО) являются наиболее подходящими системами для этих целей. Это обусловлено большим количеством функциональных групп на поверхности макромолекулы и уникальной сферической структурой ГРПО. Синтез и модификация ГРПО существенно менее трудоемкий процесс чем у аналогичных по строению дендримеров. Использование ГРПО создания бинарных систем полимер/ПАВ имеет два существенных преимущества: во-первых, разработка наноконтейнеров для биодоставки лекарственных средств, диагностических зондов, генного материала требует контроля размера капсул – переносчиков, что может быть обеспечено мицеллами ПАВ. Во-вторых, солюбилизация в присутствии ПАВ более проста технологически и не требует применения сложных и долговременных синтетических методик. Использование для этих целей производных ГРПО, содержащих периферические функциональные группы комплементарные по отношению к целевому субстрату значительно повышает эффективность бинарной системы.

Для разработки новых бинарных систем функционализированный ГРПО/ПАВ синтезирован ряд гиперразветвленных полиэфирополиолов BH30$(COOH)_x$, содержащих 12, 24 и 28 фрагментов акриловой кислоты в терминальном положении. В данной работе нами были исследованы солюбилизирующие свойства бинарных систем BH30$(COOH)_x$/Triton-X100 и BH30$(COOH)_x$/Brij-35 (x=12, 24, 28) относительно противоопухолевого антибиотика доксорубицина. Проведенные исследования показали что: для систем BH30$(COOH)_{12}$/Triton-X100+DOX и BH30$(COOH)_{28}$/Triton-X100+DOX в областях концентраций полимера 0.01 мМ – 0.005 мМ наблюдается наименьший разброс частиц по размеру, что однозначно говорит о образовании стабильных агрегатов. Однако в системе BH30$(COOH)_{24}$/Triton-X100+DOX с ростом концентрации BH30$(COOH)_{24}$ наблюдается резкое увеличение размеров агрегатов со 150 нм до 640. В свою очередь для системы BH30$(COOH)_{12}$/Brij-35+DOX и в областях концентраций полимера 0.01 мМ – 0.005 мМ наблюдается рост размеров агрегатов и увеличение разброса частиц по размеру, что однозначно говорит насыщении системы лекарственным препаратом. С ростом концентрации размер совместных агрегатов уменьшается. Однако в системе BH30$(COOH)_{24}$/Brij-35+DOX с дальнейшим ростом концентрации полимера наблюдается резкое уменьшение размеров агрегатов с 250 нм до 100.

THEORETICAL STUDY OF THE MECHANISM OF ALKANES OXIDATION WITH H_2O_2 CATALYSED BY AQUA-COMPLEXES OF Be, Zn AND Cd

Kuznetsov M.L.[1], Kukushkin V.Yu.[2]
[1]*Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisbon, Portugal*
[2]*Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Universitetsky Pr. 26, 198504 Stary Petergof, Russian Federation*
max@mail.ist.utl.pt

Functionalization of alkanes as the most abundant and cheap carbon raw material is of particular importance and currently attracts great attention. Usually these processes are catalysed by transition-metal complexes. There are only very few publications reporting the application of non-transition metal complexes (Al, Ca, Mg) for the oxidation (hydroxylation, carboxylation) of alkanes. Previously, we proposed and theoretically studied the mechanism of alkanes oxidation with H_2O_2 catalysed by simple aqua-complex of the Group III metals $[M(H_2O)_n]^{3+}$ (M = Al, Ga, In, Sc, Y, La) [1, 2]. The reaction occurs via a global radical mechanism involving the generation of the $HO^{\bullet}$ radicals which then react with alkanes giving the final alcohol and/or ketone products. In this work, we extended the investigation of the mechanism of this process to aqua complexes of divalent metals $[M(H_2O)_n]^{2+}$ (M = Be, n = 4; M = Zn, Cd, n = 6).

The DFT calculations (CPCM(MeCN)//gas-B3LYP/6-311+G(d,p), Gaussian-03) showed that the generation of the $HO^{\bullet}$ radicals in the systems $[M(H_2O)_n]^{2+}$ (**1**)/H_2O_2/CH_3CN-H_2O proceeds in several steps. The first one is the substitution of one of the coordinated H_2O molecule for H_2O_2 to give the hydrogen peroxide adduct $[M(H_2O)_{(n-1)}(H_2O_2)]^{2+}$ (**2**). This process is realized via the concerted (interchange) I_a (M = Be, Cd) or dissociative D (M = Zn) mechanisms. The second step is the protolysis of the coordinated H_2O_2 leading to complexes $[M(H_2O)_{(n-1)}(OOH)]^{+}$ (**3**). The third step involves the substitution of another water ligand in **3** for H_2O_2 accompanying by elimination of one water ligand in the cases of Zn and Cd and affording $[M(H_2O)_{(n-m)}(OOH)(H_2O_2)]^{+}$ (**4**) (M = Be, m = 2, M = Zn, Cd, m = 3). In the later species, H_2O_2 molecule appears to be extremely activated: the energy of the homolytic HO–OH bond cleavage is in the range of (–0.8)–(8.5) kcal/mol *vs.* 39.4 kcal/mol for free H_2O_2. Such an activation of H_2O_2 is controlled by delocalization of the spin density in a product of the O–O bond cleavage $[M(H_2O)_{(n-m)}(OOH)(OH)]^{+}$ (**5**) and by ability of the OOH^{-} co-ligand to be easily oxidized. The overall activation energies of the $HO^{\bullet}$ radicals generation are in the range 26.2–27.3 kcal/mol.

The analysis of the computational data demonstrates that the simple aqua complexes of the bi-charged metal ions Be^{2+}, Zn^{2+} and Cd^{2+} ($[M(H_2O)_n]^{2+}$) which are not typical as catalysts in Fenton chemistry may also exhibit a catalytic activity in the decomposition of H_2O_2 towards the formation of $HO^{\bullet}$ radicals.

The work was supported by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal (project PTDC/QUI-QUI/119561/2010). MLK thanks FCT and IST for the research contract with the Ciência 2007 programme.

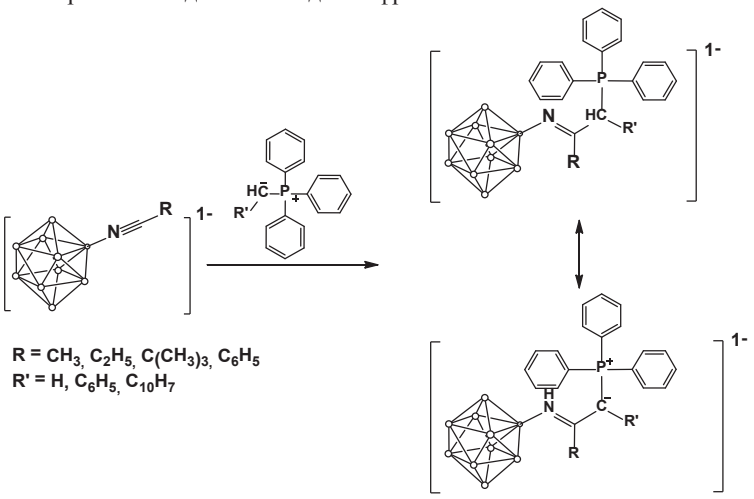
1. M.L. Kuznetsov, Y.N. Kozlov, D. Mandeli, A.J.L. Pombeiro, G.B. Shul'pin. *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3996.
2. A.S. Novikov, M.L. Kuznetsov, A.J.L. Pombeiro, N.A. Bokach, G.B. Shul'pin. *ACS Catal.*, 2013, **3**, 1195.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ С-НУКЛЕОФИЛОВ К КРАТНЫМ СВЯЗЯМ НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *клозо*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[2\text{-}B_{10}H_9NCR]^-$ (R = Me, Et, ^{t}Bu, Ph)

Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
zhdanov@igic.ras.ru

Создание связи С-С представляет собой одну из центральных задач как органической, так и в элементоорганической химии. Сильно поляризованный нитрилиевый фрагмент анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ (R = Me, Et, ^{t}Bu, Ph) содержит электрофильный атом углерода и способен вступать в реакции с широким кругом соединений, содержащих нуклеофильный углеродный атом. В данной работе в качестве С-нуклеофилов были исследованы илиды фосфора.

Процесс присоединения илидов фосфора к анионам $[2\text{-}B_{10}H_9NCR]^-$ (R = Me, Et, ^{t}Bu, Ph) протекает в мягких условиях (перемешивание при комнатной температуре в течение 4 часов) и с высокими выходами. Данные мультиядерной спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии указывают на образование новой углерод-углеродной связи с сохранением строения вводимого илидного фрагмента:



Стоит отметить, что аналогичные процессы с участием комплексов платиновых металлов с органическими нитрилами протекают через циклические переходные состояния [1], при этом к атому иминного азота мигрирует трифенилфосфиновый фрагмент. В случае нитрилиевых производных *клозо*-декаборатного аниона подобный механизм, очевидно, не реализуется, в силу зарядового и стерического факторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 14-03-31789 мол_а, 13-03-00525 а, 14-03-00864 а, 13-03-90459 Укр_ф_а.

1. Vicente, J. et al. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, pp. 6592-6598.

ЭМИССИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЁННЫХ НАФТОЛЯТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Балашова Т.В.[1,2], Кузяев Д.М.[1,2], Пушкарёв А.П.[1,2], Фукин Г.К.[1,2], Шестаков А.Ф.[3], Гришин И.Д.[2], Бочкарёв М.Н. [1,2]

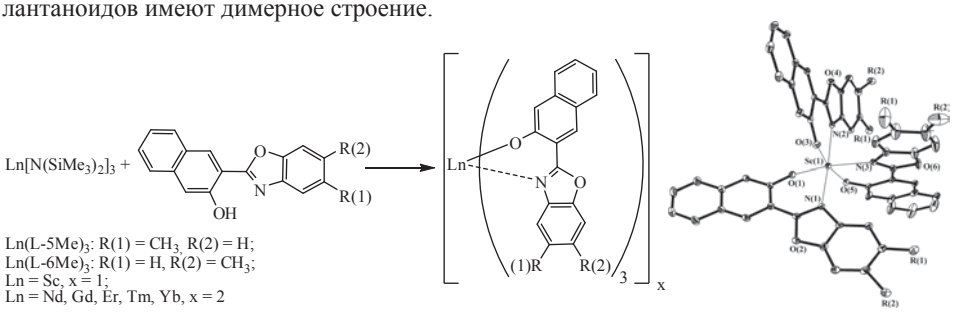
[1]*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[3]*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

mboch@iomc.ras.ru

Реакциями амидов $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ (Ln = Sc, Nd, Gd, Er, Tm, Yb) с 3-(5-метилбензоксазол-2-ил)нафтолом (L-5Me) и 3-(6-метилбензоксазол-2-ил)нафтолом (L-6Me) получены соответствующие нафтоляты состава $Ln(L\text{-}5Me)_3$ и $Ln(6\text{-}Me)_3$ с выходом 75-87 %. Согласно данным рентгеноструктурного анализа и масс-спектрометрии, комплексы скандия являются мономерами, в то время как нафтоляты лантаноидов имеют димерное строение.



$Ln(L\text{-}5Me)_3$: R(1) = CH_3, R(2) = H;
$Ln(L\text{-}6Me)_3$: R(1) = H, R(2) = CH_3;
Ln = Sc, x = 1;
Ln = Nd, Gd, Er, Tm, Yb, x = 2

Обнаружено, что люминесцентные свойства нафтолятов практически не отличаются от свойств аналогичных комплексов с лигандами без метильных заместителей [1].

В спектрах фотолюминесценции полученных соединений содержится полоса лиганд-центрированной эмиссии в области 510 нм. Наряду с этой полосой в спектрах комплексов $[Nd(L\text{-}5Me)_3]_2$, $[Yb(L\text{-}5Me)_3]_2$, $[Nd(L\text{-}6Me)_3]_2$, $[Yb(L\text{-}6Me)_3]_2$ наблюдаются пики, относящиеся к f-f переходам в соответствующих ионах Ln^{3+}.

Электролюминесцентные свойства полученных комплексов изучены на трёхслойных модельных светодиодах состава ITO/TPD (20 нм)/Ln complex(50 нм)/BATH (20 нм)/Yb, (ITO — окись индия-олова (анод), TPD — N,N´-бис(3-метилфенил)-N,N´-дифенилбензидин (дырочно-транспортный слой), BATH — 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (дырочно-блокирующий слой), Yb — катод). Наиболее интенсивную лиганд-центрированную люминесценцию показали устройства на основе комплексов скандия (900 кд/м^2). Для нафтолятов неодима и иттербия была зафиксирована f-f эмиссия, по интенсивности сопоставимая с металл-центрированной люминесценцией аналогичных комплексов с лигандами, не содержащими метильные группы [1].

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ мол_а № 14-03-31043.

1. А.П. Пушкарев и др. Изв. АН. Сер. хим., 2013, №2, 395-399.

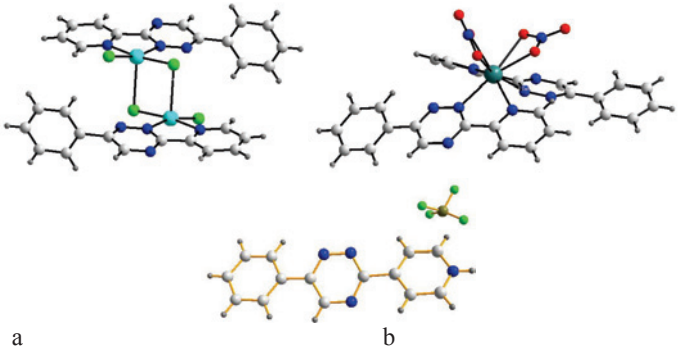
КОМПЛЕКСЫ 3D-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗИНА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Лидер Е.В.[1,2], Лавренова Л.Г.[1,2], Смоленцев А.И.[1], Шелудякова Л.А.[1], Вараксин М.В.[3], Утепова И.А.[3], Чупахин О.Н.[3]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[3]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
lisalider@ngs.ru

1,2,4-Триазины как лиганды вызывают неизменный интерес исследователей. Они весьма перспективны в отношении синтеза новых биологически активных веществ. Усилившееся внимание к вопросам охраны окружающей среды также стимулирует интерес к поиску новых пестицидов триазинового ряда. Это связано с тем, что существующие пестициды ряда 1,2,4-триазинов характеризуются низкой токсичностью и быстро разрушаются в природных условиях, вследствие чего не накапливаются в грунте.

В данной работе представлены комплексы ряда 3d-металлов с производными 1,2,4-триазина – 6-фенил-3-пиридин-2-ил- (L^1) и 6-фенил-3-пиридин-4-ил-1,2,4-триазинами (L^2). Состав полученных комплексов установлен с помощью элементного анализа, а выводы о строении сделаны на основе рентгеноструктурных данных, полученных для ряда соединений, и ИК-спектроскопии.

Были синтезированы комплексные соединения следующего состава: $[Cu_2(L^1)_2Hal_4]$ (Hal = Cl^- (**1**), Br^- (**2**)), $[M(L^1)_2(NO_3)_2]$ (M = Cu^{2+} (**3**), Cd^{2+} (**4**)), $[M(L^1)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (M = Cu^{2+} (**5**), Ni^{2+} (**6**), Co^{2+} (**7**)), $[Cu(L^2)_2Hal_2]$ (Hal = Cl^- (**8**), Br^- (**9**)). Получены монокристаллы комплексов **1** и **4**, с помощью рентгеноструктурного анализа изучены их молекулярные и кристаллические структуры. Показано, что L^1 координируется по бидентатно-циклическому типу атомами N(2) триазинового цикла и атомом пиридинового азота с образованием пятичленного металлоцикла. За счет мостиковой функции одного из двух хлорид-ионов атомы меди в **1** связываются в димеры (рис. a), второй хлорид-ион является концевым. В случае комплекса **4** к иону кадмия(II) координируется две молекулы L^1, остальные координационные места занимают атомы кислорода координированных нитрат-ионов (рис. b).



a b c

Попытки получить монокристаллы комплексов меди(II) с L^2 привели к получению монокристаллов солей протонированного лиганда – $(HL^2)ClO_4$ и $(HL^2)BF_4$ (рис. c).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-31539 мол_а, № 14-03-90006 Бел_а).

СТРУКТУРА ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ 1,3-ДИМЕТИЛ-2-ИМИДАЗОЛИДИНОНА ПО ДАННЫМ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Лазарев В.В., Хатмуллина М.Т., Михайлов Г.П.
Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия
lvlad@inbox.ru

1,3-диметил-2-имидазолидинон (ДМИ) – апротонный растворитель с большим дипольным моментом (μ = 4,09 D) и высокой диэлектрической проницаемостью (ε = 37,6). Физико-химические свойства жидкой системы ДМИ·$(H_2O)_n$ в основном определяются нековалентными межмолекулярными взаимодействиями типа водородной связи, ван-дер-ваальсовыми, включающими в себя диполь-дипольную, индукционную и дисперсионную компоненты.

В данной работе методом Фурье – спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света изучено взаимодействие между молекулами ДМИ и воды. Спектры КР получены на Фурье-спектрометре FT-Raman NXR- 9650 в области 100 – 3800 $см^{-1}$ с использованием в качестве источника возбуждения лазер $Nd:YVO_4$ с длиной волны 1064 нм и мощностью 1,5 Вт. Мольная доля ДМИ в водном растворе варьировалась в интервале 0,01÷1,00. Геометрии основных состояний молекулы ДМИ, ассоциатов ДМИ·$(H_2O)_n$ были оптимизированы методом DFT в приближении B3LYP/6-31++G(d,p). Рассчитаны частоты основных колебаний и энергии образования ассоциатов с учётом базисной суперпозиционной ошибки (BSSE). Учет влияния среды осуществлялся в рамках частного варианта модели поляризуемого континуума IEFPCM. Проведен QAIM-анализ образующихся водородных связей в супрамолекулярных системах ДМИ·$(H_2O)_n$ (n = 1÷10).

В водных растворах ДМИ ассоциация молекул ДМИ и H_2O наиболее отчётливо проявляется в спектре КР на полосе валентного колебания ν(CO) 1688 $см^{-1}$ ДМИ. Максимум полосы смещается в область низких частот на 32 $см^{-1}$ при мольной доле 0,01 ДМИ. Также наблюдается уменьшение интенсивности контура CH−колебаний и смещение максимума полосы ν(CH) 2859 $см^{-1}$ в область высоких частот на 21 $см^{-1}$. С уменьшением мольной доли ДМИ максимум полосы валентного колебания ν(CN) 765 $см^{-1}$ смещается в область высоких частот на 3,4 $см^{-1}$ и ширина полосы увеличивается с 32 $см^{-1}$ до 40 $см^{-1}$.

Анализ расчетной зависимости частоты ν(CO) от числа n, окружающих молекулу ДМИ молекул H_2O, показал, что чувствительность частоты ν(CO) к молекулярному окружению определяется числом до 6 молекул H_2O. При n = 6÷10 частота колебаний ν(CO) не изменяется и равна 1658 $см^{-1}$. Анализ пространственного распределения электронной плотности методом QAIM в комплексе ДМИ·$(H_2O)_6$ выявил 10 межмолекулярных водородных связей типа O-H…O и C-H…O. С помощью соотношения, полученного в [1], рассчитаны энергии водородной связи O-H…O-C (5,81 ккал/моль) и C-H…O-H (0,31 ккал/моль).

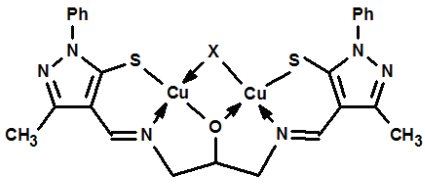
1. Л.А. Булавин, Т.Ю. Николаенко, Д.Н. Говорун. *Вестник СевНТУ. Серия: Физика биологических систем и молекул*, 2011, **113**, 41-45.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) С *БИС*-АЗОМЕТИНОМ НА ОСНОВЕ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-ТИОПИРАЗОЛОНА-5

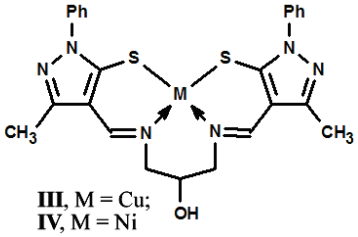
Левченков С.И.[1], Попов Л.Д.[2], Ураев А.И.[2], Щербаков И.Н.[2], Гарновский Д.А.[1], Белобородов С.С.[2], Луков В.В.[2], Коган В.А.[2]
[1] *Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
[2] *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
physchem@yandex.ru

Синтезированы и изучены комплексы меди(II) и никеля(II) с гетероциклическим азометиновым лигандом – продуктом конденсации 1,3-диаминопропанола с 1-фенил-3-метил-4-формилтиопиразолоном-5 (H_3L). Данные ПМР спектроскопии указывают на то, что H_3L, подобно другим азометинам 1-фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразола и своему кислородному аналогу, существует в тиопиразолоновой таутомерной форме.

Взаимодействием *бис*-азометина H_3L с ацетатом Cu(II) и перхлоратом Cu(II) в присутствии триэтиламина и пиразола выделены биядерные комплексы I и II состава $[Cu_2L(CH_3COO)]$ и $[Cu_2L(Pz)]$ соответственно (Pz – пиразолат-анион). При взаимодействии H_3L с перхлоратами Cu(II) и Ni(II) получены комплексы III и IV состава [Cu(HL)] и [Ni(HL)]. Данные ИК спектроскопии указывают на координацию *бис*-азометина в комплексах I и II в трижды депротонированной форме, а в комплексах III и IV – в дважды депротонированной. Данные ПМР спектроскопии диамагнитного комплекса IV подтверждают это предположение. Перекристаллизацией комплекса II из хлороформа был получен комплекс IIa состава $[Cu_2L(Pz)]\cdot CHCl_3$, строение которого было установлено методом РСА. Структурные параметры координационных сфер всех комплексов установлены методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Результаты EXAFS/XANES хорошо согласуются с данными РСА и других методов.



I, X = MeCOO; **II**, X = Pz



III, M = Cu;
IV, M = Ni

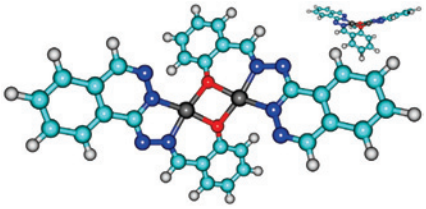
В комплексах I и II имеет место сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие; величины обменных параметров $2J$ составляют –154 и –424 $см^{-1}$ соответственно. Методом DFT в приближении «нарушенной симметрии» выполнен квантово-химический расчет величин параметров антиферромагнитного обмена в комплексах. Структура и магнитные свойства комплексов сопоставлена со структурой пиразолоновых аналогов. Показано, что замена немостикового донорного атома кислорода на атом серы приводит к существенному изменению структуры комплексов, но мало сказывается на строении обменного фрагмента и приводит к противонаправленному изменению как геометрических, так и орбитальных факторов, определяющих силу антиферромагнитного обменного взаимодействия.

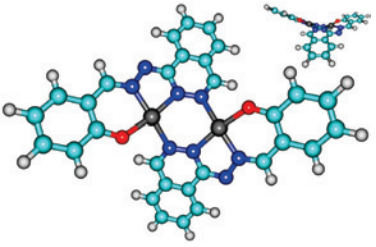
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-00383).

КООРДИНАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ В ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ Cu(II) С 1'-ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

Левченков С.И.[1], Щербаков И.Н.[2], Попов Л.Д.[2], Власенко В.Г.[2], Ионов А.М.[2], Белобородов С.С.[2], Луков В.В.[2], Коган В.А.[2]
[1] *Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
[2] *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
physchem@yandex.ru

Синтезированы и изучены биядерные комплексы Cu(II) с 1'-фталазинилгидразонами замещенных салициловых альдегидов (H_2L) типа I – V (R = H, 5-OCH_3, 3,5-(*t*-Bu)$_2$, 5-Br и 5-NO_2) состава CuL. В комплексах имеет место антиферромагнитное обменное взаимодействие, что свидетельствует об их биядерном строении. Величины 2*J* в комплексах I – V составляют –485, –445, –416, –416 и –402 $см^{-1}$ соответственно. Строение гидразонов H_2L предопределяет два возможных способа димеризации комплексов (см. рис.): через феноксидные атомы с образованием четырехчленного металлхелатного цикла Cu–O(O')–Cu (димер A, слева) либо через атомы фталазинового фрагмента с образованием шестичленного цикла Cu–N–N'(N''–N''')–Cu (димер B, справа).





В случае комплекса III (R = 3,5-(*t*-Bu)$_2$) наличие *трет*-бутильной группы в *орто*-положении к фенольной исключает возможность реализации димерной структуры A. То обстоятельство, что комплекс III является биядерным, однозначно указывает на образование в данном случае структуры типа B с димеризацией через диазинные мостики. В остальных случаях теоретически возможна реализация любой из изомерных структур.

С целью теоретической интерпретации влияния способа димеризации в биядерных комплексах I – V на обменное взаимодействие был выполнен квантово-химический расчет комплексов методом DFT. Сравнение полных энергий димеров A и B показало, что димеризация через атомы азота фталазиновых фрагментов оказывается существенно (на 9 – 12 ккал/моль) выгоднее. С экспериментом лучше согласуются величины 2*J,* рассчитанные для изомерных форм B. Структурные параметры координационных сфер в комплексах были определены методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Величина расстояния Cu – Cu в комплексах (~3.4 Å) позволяет сделать экспериментально обоснованный вывод о структуре димеров и исключить реализацию в данном случае структур A (расстояние Cu – Cu в которых по данным РСА для аналогичных систем не может превышать 3.05 Å). Т.о., на основании совокупности данных магнетохимии, квантово-химических расчетов и EXAFS/XANES можно утверждать, что в изученных комплексах димеризация реализуется через атомы азота фталазиновых фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-31814-мол_а).

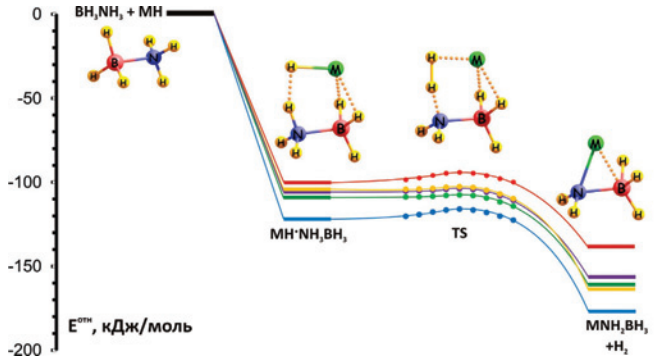
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДОБОРАНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.

Лисовенко А.С., Тимошкин А.Ю.
Санкт-Петербургский Государственный Универитет, Санкт-Петербург, Россия
lisovenkoanna@gmail.com

Одной из наиболее важных проблем водородной энергетики является создание компактной системы хранения и генерации водорода [1]. В этой связи перспективным соединением является амминборанBH_3NH_3[2], содержащий19,5 мас.% водорода.Однако его термическое разложение протекает в две стадии, требует повышенных (>110^oC) температур и сопровождается выделением нежелательных побочных продуктов (аммиак, боразин). В последние годы было показано, что производные амминборана, амидобораныMNH_2BH_3 (M=Li,K) претерпевают термическое разложение в одну стадию при пониженных (~85^oC) температурах [3]. Данная работа направлена на выявление роли атома M на термодинамические характеристики и энергию активации процесса образования амидобораовщелочных металлов:

$$BH_3NH_3 + MH = MNH_2BH_3 + H_2, (M=Li-Cs)$$

Квантово-химические расчеты выполнены методом функционала плотности B3LYP с базисным набором def2-TZVPPD. На рис. 1 представлены энергетические профили реакций образования амидобораовщелочных металлов.Образование комплексов$MH{\cdot}NH_3BH_3$ протекает безбарьерно, элиминирование молекулы водородапроисходит через низколежащее переходное состояниеTS. Полученные значения стандартных энтальпий (ΔH^o_{298}) иэнергий активации (E^{TS}) рассмотренных процессовпозволяют заключить, что независимо от природы металла M, процесс элиминирования водорода сильно экзотермичен, кинетически не затруднен и протекает спонтанно в газовой фазе.



M	ΔH^o_{298}	E^{TS}
	кДж/моль	
Li	-186.9	6.0
Na	-149.7	6.1
K	-172.3	1.7
Rb	-168.0	1.7
Cs	-175.1	1.8

Рисунок 1. Энергетические профили реакцийпроцессов образования амидоборанов щелочных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-00151).

1. J. Graetz. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 73-82.
2. F. Stephens, V. Pons, R. Tom Baker.*Dalton Trans.*, 2007, **25**, 2613-2626.
3. Z. T. Xiong et al. *Nat. Mat.*, 2008, **7**, 138.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ СУРЬМЫ(III) С КАТИОНОМ ЛИТИЯ

Макаренко Н.В., Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Полянцев М.М.
Институтхимии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
makarenko@ich.dvo.ru

Сведений о фторидных комплексных соединениях сурьмы(III) с катионом лития в литературе мало в отличие от фтороантимонатов(III) с катионами других щелочных металлов[1]. Так, при твердофазном взаимодействии LiF и SbF_3 получено соединение состава $Li_3Sb_2F_9$, а из водных растворов -$LiSbF_4$, структуры которых не определены. Фторид лития малорастворим в воде, поэтому из системы LiF–SbF_3–H_2O выделяется, как правило, кристаллический продукт гидролиза трехфтористой сурьмы $Sb_3O_2F_5$, структура которого описана [2].

В данной работе исследовано взаимодействие в системе $LiNO_3{\cdot}3H_2O$–Sb_2O_3–HF–H_2O при мольном отношении исходных компонентов $LiNO_3.3H_2O$ и Sb_2O_3, равном 0.25-0.5:1. Получены два кристаллических соединения сурьмы(III) составаЛиSb_2F_7 и $LiSbF_4$, строение и физико-химические свойствакоторых изучены методами рентгеноструктурного и термического анализа, ИК-и ЯМР (^{7}Li, ^{19}F)- спектроскопии.

Впервые синтезированный гептафтородиантимонат(III)$LiSb_2F_7$ принадлежит к ромбической сингонии, пр.гр. Pnma, элементарная ячейка соединения включает 4 формульные единицы, состоящие из групп Sb_2F_7.Структура образована катионами Li^+ и димерными комплексными анионами $[Sb_2F_7]^-$. Симметричный димерный комплексный анион $[Sb_2F_7]^-$ построен из двух тригональных бипирамидЅbF_4E (атомы сурьмы занимают эквивалентные позиции), связанных между собой общей аксиальной вершиной – мостиковым атомом F. Посредством слабых Sb···F и ионных связей Li–Fдимеры в структуре объединяются в трехмерный каркас. Сходное строение имеет комплекс $CsSb_2F_7$.

Кристаллическая структура тетрафтороантимоната(III) лития, $LiSbF_4$, представляет собой новый структурный тип в группететрафтороантимонатов(III) с катионами щелочных металлов. Основными структурными единицами $LiSbF_4$являются молекулы SbF_3E, объединенные тройными фторнымимостикамив трехмерный каркас, и катионыLi^+. Кристаллы соединенияотносятся к кубической сингонии, пр.гр. $P2_13$ и содержат 3 формульные единицы в элементарной ячейке. Все атомы сурьмы в ячейке – эквивалентны, как и в комплексах $MSbF_4$ (M = Na, Rb).

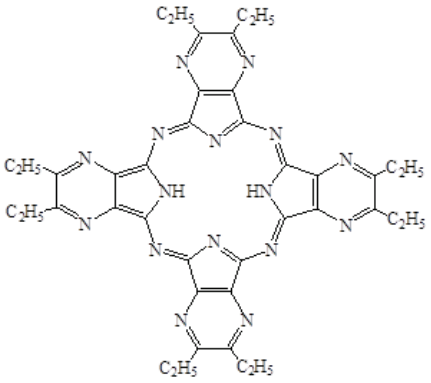
Установлено, что в интервале температур 150 – 420 K в литиевой подрешетке $LiSbF_4$ наблюдается переход ионов лития от жесткой решетки (в терминах ЯМР) к диффузии. Во фторидной подсистеме соединения тетрафтороантимоната(III) лития ионные движения с частотами выше 10^4 Гц отсутствуют во всем исследованном диапазоне температур (150 – 450 K). Проведен сравнительный анализ свойств синтезированных комплексов с аналогичными по составу фтороантимонатами(III) щелочных металлов.

1. Л.А. Земнухова. Синтез, спектроскопия и строение координационных соединений сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и теллура(IV): автореф. дис. д-ра хим. наук. Рос. акад. наук, Дальневост. отд-ние, Институт химии. – Владивосток, 1998.–42 с.

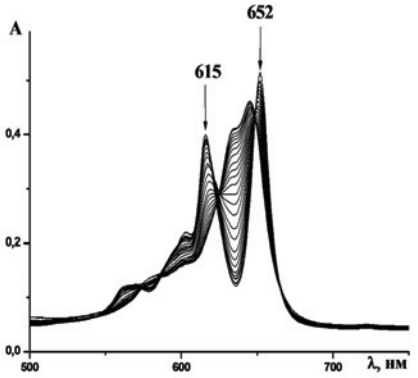
2. А.А. Удовенко, Л.М. Волкова, Р.Л. Давидович, Л.А. Земнухова, Е.С.Панин *Координационная химия.* 1985, **11**, С. 1132–1135.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЭТИЛТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА

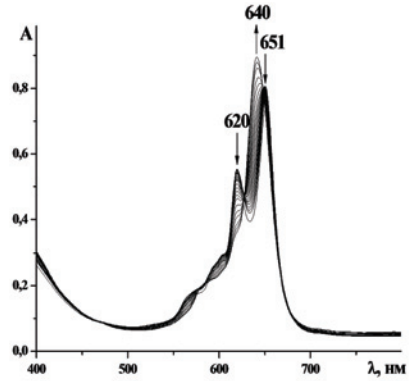
Малясова А.С.[1], Кокарева Е.А.[1], Тараканов П.А.[2], Хелевина О.Г.[1], Стужин П.А.[1]
[1]*Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт физиологически активных веществ, Черноголовка, Россия*
stuzhin@isuct.ru



В работе изучено состояние октаэтилтетрапиразинопорфиразина ($Et_8PyzPzH_2$) в протонодонорных и протоноакцепторных средах. В среде дихлорметан-трифторуксусная кислота происходит протонирование порфиразина. а протонирование мезо-атомов азота порфиразинового макроцикла наблюдается в более кислых средах (в присутствии добавок серной кислоты). Определена концентрационная константа кислотности протонированной формы. Кислотные свойства NH-групп в порфиразине $Et_8PyzPzH_2$ изучены в средах CH_2Cl_2-ДМСО, тетрагидрофуран-гидроксид тетрабутиламмония, пиридин-H_2O. Установлено, что незначительное добавление воды в пиридин приводит к образованию «пиридиниевой соли», где молекулы воды играют связующую роль между атомами водорода порфиразина и атомами азота пиридина.



Изменение ЭСП порфиразина **[$Et_8PyzPzH_2$]** в процессе КОВ в среде CH_2Cl_2 – CF_3COOH



Изменение ЭСП порфиразина **[$Et_8PyzPzH_2$]** в процессе КОВ в среде Пиридин – H_2O

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-2687.2014.

СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМИНАЛЬНЫЕ ОН-ГРУППЫ

Мартынов А.Г.[1], Малышев В.И.[1], Горбунова Ю.Г.[1,2], Цивадзе А.Ю.[1,2], Mkhize N.C[3], Nyokong T.[3]

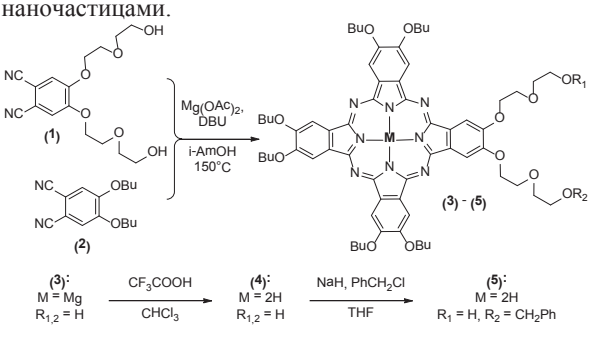
1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

2. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

3. Rhodes University, Department of Chemistry, Grahamstown, South Africa

Martynov.Alexandre@gmail.com

Фталоцианины, содержащие на периферии функциональные группы (OH, COOH, N_3, NH_2, SH и пр.) могут быть использованы для получения конъюгатов с наночастицами различной природы, находящими применение в фотодинамической терапии и нелинейной оптике. Целью данной работы являлась разработка подходов к получению фталоцианинов, с терминальными ОН-группами, которые в последствии могут быть замещены на другие функциональные группы для получения конъюгатов с наночастицами.



Статистической темплатной конденсацией фталонитрила **(1)** [1] с избытком **(2)** с выходом 43% был получен несимметричный комплекс магния **(3)**, содержащий два фрагмента диэтиленгликоля. Его деметаллированием был получен соответствующий лиганд **(4)**.

При взаимодействии лиганда **(4)** с $Tb(OAc)_3 \cdot 4H_2O$ в кипящем октаноле наблюдалось быстрое количественное образование монофталоцианината. Однако, в отличие от симметричного окта-бутокси-фталоцианина, не содержащего свободных ОН-групп, дальнейшее нагревание реакционной массы не приводило к образованию двух- и трехпалубных комплексов. По-видимому, имеющиеся в молекуле фрагменты диэтиленгликоля могут выступать в качестве хелатирующих лигандов для ионов тербия, препятствуя тем самым образованию сэндвичевых комплексов.

Косвенным подтверждением данного предположения явился тот факт, что введение даже одной защитной бензильной группы в молекулу фталоцианина было достаточно, чтобы полученный фталоцианин **(5)** смог с образовывать трехпалубный комплекс тербия с выходом 66%. Введенные в молекулу бензильные группы в дальнейшем могут быть удалены гидрогенолизом на палладиевом катализаторе (Pd/C), что позволит получить целевые сэндвичевые комплексы для дальнейшей пришивки к поверхности наночастиц.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-93972 ЮАР_а и РНФ 14-13-01373.

1. A.G. Martynov, Y.G. Gorbunova, S.E. Nefedov, A.Y. Tsivadze, J.-P. Sauvage. *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 6888-6894.

NANOSIZED ANTIMONY SULPHIDE/GRAPHENE COMPOSITE AS PERSPECTIVE ANODE FOR SODIUM-ION BATTERIES

Medvedev A.G.[1,2], Mikhaylov A.A.[1,2], Tripol'skaya T.A.[1],
Novotortsev V.M.[1], Lev O.[2], Prikhodchenko P.V.[1]
[1]*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[2]*Casali Institute of Applied chemistry, The Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel*
medvedev.chem@gmail.com

Sodium-ion batteries are an alternative to lithium-ion batteries for large-scale applications because due to the lower cost and larger abundance of Na. However, low capacity and poor rate capability of existing anodes are the main bottlenecks to future developments. We report [1] a uniform coating of antimony sulphide (stibnite) on graphene as the anode material for sodium-ion batteries. We developed a chemical synthesis routine via deposition of peroxoantimonate from hydrogen peroxide-rich solution [2] and its subsequent sulphurisation with hydrogen sulphide to form a conformal coating of nanocrystallite stibnite [3] (Sb2S3) onto reduced graphene oxide (rGO). It gives a high capacity of 730 mAh g^{-1} at 50 mA g^{-1}, an excellent rate capability up to 6C and a good cycle performance. The promising performance is attributed to fast sodium ion diffusion from the small nanoparticles, and good electrical transport from the intimate contact between the active material and graphene, which also provides a template for anchoring the nanoparticles. We also demonstrate a full cell with the stibnite–graphene composite that is free from sodium metal, having energy density up to 80W h kg^{-1}. The energy density could exceed that of some lithium-ion batteries with further optimization.

1. D.Y.W. Yu, P.V. Prikhodchenko, C.W. Mason, S.K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich, A.G. Medvedev, O. Lev. *Nat. Commun.* 2013, **4**, 2922-2928.
2. S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prikhodchenko, V. Gutkin, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *Carbon,* 2012, **50**, 5463-5471.
3. P.V. Prikhodchenko, J. Gun, S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, O. Lev, Y.Y. Tay, S.K. Batabyal, D.Y.W. Yu. *Chem. Mater.* 2012, **24,** 4750-4757.

This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 14-03-00279), the Council on Grants of the President of the Russian Federation (NSh-1670.2012.3, MK-5847.2014.3), the Presidium of the Russian Academy of Sciences (Grant Arctic N 5PA3).

ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТЫ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ КАК МОДИФИКАТОРЫ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ПЕЧАТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МОНОАМИНОКСИДАЗНЫХ БИОСЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИДЕПРЕССАНТОВ

Медянцева Э. П., Брусницын Д.В., Волоцкая Д.А., Варламова Р.М., Будников Г.К.
Казанский (Приволжский) федеральный университет (КФУ)
Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия
Elvina.Medyantseva@kpfu.ru

Использование гексацианометаллатов (ГЦМ) переходных металлов (3d- и 4d-переходного ряда) как модификаторов поверхности электродов - это современный прием целенаправленного изменения их свойств. Такие комплексные соединения обладают наряду с другими также и электрокаталитическими свойствами, поэтому весьма перспективно применение их при разработке новых биосенсоров с улучшенными аналитическими характеристиками. Среди медиаторов на основе ГЦМ наибольший интерес вызывают гексацианоферраты (ГЦФ) металлов из-за их высокой каталитической активности, доступности и простоте синтеза. Пленки ГЦФ включают в состав биосенсоров для снижения рабочего потенциала и повышения чувствительности определений. Эти модифицирующие покрытия выполняют функции медиаторов электронного переноса, облегчая процессы окисления или восстановления широкого круга биологически активных веществ. В комбинации с ферментами ГЦФ могут быть использованы в составе биосенсоров для определения пероксида водорода. Поскольку пероксид водорода высвобождается в реакциях с участием большого количества оксидоредуктаз, то представляло интерес использовать такие электрокатализаторы в составе новых амперометрических моноаминооксидазных биосенсоров для определения антидепрессантов.

В качестве модификаторов поверхности печатных платиновых электродов использовали ГЦФ железа (берлинская лазурь – БЛ) и никеля (ГЦФNi). Функционирование МАО-биосенсоров основано на сочетании ферментативного дезаминирования субстратов (биогенных аминов), электрохимического восстановления или окисления пероксида водорода выделившегося в ходе ферментативной реакции с участием в качестве медиатора БЛ или ГЦФNi и действии эффекторов на каталитическую активность фермента. Электрохимический процесс при этом преимущественно контролируется кинетикой предшествующих реакций. Применение наноразмерных пленок БЛ в составе биосенсора позволило получить аналитический сигнал восстановления пероксида водорода при низких потенциалах (около 0.0 В) с высокой чувствительностью определения как продуктов ферментативной реакции, так и эффекторов фермента (область рабочих концентраций 1×10^{-4} -1×10^{-9} моль/л, нижняя граница определяемых содержаний ($c_н$) для ди-,трициклических антидепрессантов - 0.6, 2-9 нМ для тианептина, петилила, флуоксетина и сертралина соответственно).

Применение ГЦФNi позволило расширить диапазон pH фоновых электролитов (с 5 до 7 pH), повысило стабильность аналитического сигнала, хотя и привело к сдвигу потенциала аналитического сигнала в сторону более положительных значений (0.4-0.6 В), некоторому снижению $c_н$ (область рабочих концентраций 1×10^{-5}-1×10^{-8} моль/л, $c_н$ 40-90 нМ для имипрамина и моклобемида соответственно).

Перспективны гибридные МАО-биосенсоры, основанные на использовании модифицирующей пленки наноструктурированной БЛ и «защитных» свойств ГЦФNi.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97031-р).

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА КООРДИНИРОВАННОГО ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТ-ИОНА В СРЕДЕ АПРОТОННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Михайлов Г.П.
Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия
gpmihailov@mail.ru

Применение неводных растворов электролитов, содержащих трифторметансульфонат-ион ($CF_3SO_3^-$), при разработке новых химических источников тока с анодом из активных металлов, предполагает знание характера ионной ассоциации, изучение которой эффективно методами колебательной спектроскопии. Современная методика установления строения ионных комплексов в растворах электролитов основана на сопоставлении экспериментальных и теоретических колебательных спектров, рассчитанных для возможных вариантов молекулярных структур. Использование данного подхода без учета растворителя даже в рамках лучших неэмпирических методов приводит к значительным погрешностям, затрудняющим практическое применение этих методов. Цель данной работы − исследование микроструктуры и колебательного спектра модельных комплексов трифторметансульфонат-иона с катионом лития в среде ацетонитрила (AN).

Расчеты оптимальной геометрии и решение колебательной задачи проведены методом Хартри−Фока без учета (RHF) и с частичным учетом электронной корреляции (MP2) в базисе 6-31+G(d) с использованием программного пакета GAUSSIAN 03. Учет неспецифической сольватации между растворенными соединениями и молекулами растворителя проводился в рамках модели непрерывного поляризуемого диэлектрика (IEFPCM). Полная оптимизация геометрии осуществлялась с учетом симметрии модельных комплексов. Для исследования возможных способов координации аниона проведен расчет поверхности потенциальной энергии (ППЭ) координированного катионом Li^+ трифторметансульфонат-иона в приближении MP2/6-31G(d).

Лучшее соответствие экспериментального и расчетного колебательного спектра удается достичь только при учете неспецифической сольватации как для свободного, так и координированного анионов. Монодентатно координированный трифторметансульфонат-ион катионом лития даже в газовой фазе представляет собой нестабильную конфигурацию, т.к. является седловой точкой 2-го порядка на ППЭ (наличие в спектре двух мнимых частот). Устойчивой стационарной конфигурацией координированного трифторметансульфонат-иона является его бидентатная координация с катионом лития (симметрия C_s). Включение в расчетную схему бидентатно координированного трифторметансульфонат-иона одной молекулы AN, взаимодействующей с катионом лития, позволяет получить полное совпадение экспериментального и расчетного смещения частоты колебания $\nu_s(SO_3)$. Установлена микроструктура ионного тройника $Li^+CF_3SO_3^-Li^+$ симметрии C_s. Экспериментальные и расчетные смещения частот колебаний $\delta_s(CF_3)$, $\nu_s(SO_3)$ трифторметансульфонат-иона в составе $Li^+CF_3SO_3^-Li^+$ в континуальной модели близки, как без учета, так и с включением в расчетную схему двух молекул AN. Этот результат свидетельствует о возможном существовании в растворах $LiCF_3SO_3$ в AN тройников $Li^+CF_3SO_3^-Li^+$ с участием катионов лития непосредственно невзаимодействующих с молекулами AN.

NANOCRYSTALLINE TIN DISULFIDE COATING OF REDUCED GRAPHENE OXIDE PRODUCED BY THE PEROXOSTANNATE DEPOSITION ROUTE FOR SODIUM ION BATTERY ANODES

Mikhaylov A.A.[1], Uvarov V.[2], Gun J.[2], Sladkevich S.[2], Medvedev A.G.[1], Lev O.[2], Tripol'skaya T.A.[1], Prikhodchenko P.V.[1]

[1] *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,*
[2] *The Casali Center of Applied Chemistry, The Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel.*
mikhaylov.alex.chem@gmail.com

There is a renewed interest in sodium ion batteries, NIB as an alternative for lithium ion batteries, LIB due to the higher abundance of sodium on earth crust and its lower cost.
A highly stable sodium ion battery anode was prepared by deposition of hydroperoxostannate on graphene oxide from hydrogen-peroxide-rich solution followed by sulfidization and 300°C heat treatment. The material was characterized by electron microscopy, powder X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy which showed that the active material is mostly rhombohedral SnS_2 whose hexagonal face was preferentially oriented in parallel to the graphene oxide sheets [1]. Reduced graphene oxide supported SnS_2 nanocrystals was synthesized by a set of sequential wet-chemistry steps which guarantee the high coating quality of the material and formation of thin SnS_2-supported nanocoating. The material exhibits excellent NIB anode characteristics (>610 mA h g^{-1} charge capacity at 50 mA g^{-1} (with >99.6% charging efficiency) between 0 and 2 V vs. Na/Na^+ electrode, high cycling stability for over 150 cycles and very good rate performance, >320 mA h g^{-1} at 2000 mA g^{-1}) which is attributed to a combination of its unique structure: a) the reduced graphene oxide provides a conductive structure for electron transport, endows elasticity and buffers the large dimensional changes due to sodium uptake; b) the SnS_2 forms a ternary phase with Na giving exceptionally high capacity for NIB anode (corresponding to a 6:1 Na:Sn stoichiometry); c) the ultra-thin tin sulfide coatings endowed improved sodium accessibility probably also due to the amorphous nature of the sodiated coating.
We believe that all these could be efficiently achieved due to the chemistry-based bottom – up synthesis approach starting with hydroperoxostannate sols, their selective deposition on the graphene oxide substrate, and their conversion under relatively mild conditions to the reduced graphene oxide supported SnS_2 nanocrystalls. Since all these steps involve environmentally friendly chemistry (except perhaps for the 300°C heat treatment) we believe that this approach has a potential to contribute to a change of paradigm regarding the feasibility of NIB sodium batteries.

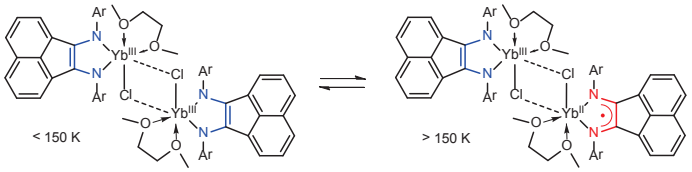
1. P.V. Prikhodchenko, D.Y.W Yu, S.K. Batabyal, V. Uvarov, J. Gun, S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, O. Lev. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 8431-8437.

This research is supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 14-03-00279), the Council on Grants of the President of the Russian Federation (NSh-1670.2012.3, MK-5847.2014.3), the Presidium of the Russian Academy of Sciences (Grant Arctic N 5PA3).

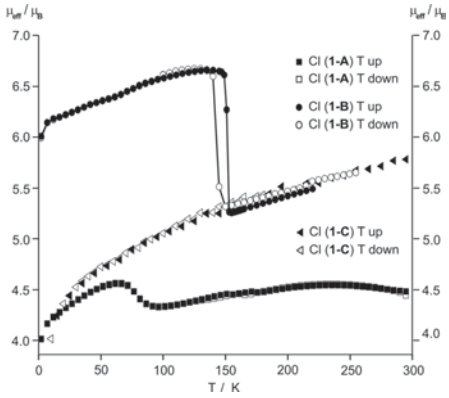
REDOX-ISOMERISM IN AN YTTERBIUM COMPLEX

Morozov A.G.[1], Fedushkin I.L.[1], Dechert S.[2], Demeshko S.[2], Meyer F.[2]
[1] *G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia*
[2] *Institut für Anorganische Chemie Georg-August-Universität, Göttingen, Germany*
morozov@iomc.ras.ru

Redox-isomerism – also called valence tautomerism – in solution and in the solid state is known for various d-elements [1]. In 2009 we have observed for the first time redox-isomerism phenomenon for lanthanide complex [(dpp-bian)Yb(μ-Br)(dme)]$_2$ (dpp-bian = 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) in solution of the dimethoxyethane [2]. Here we report the synthesis, a combined X-ray crystallography plus SQUID study and some thermochemical data of the similar complex [(dpp-bian)Yb(μ-Cl)(dme)]$_2$ (**1**), which turns out to be the first rare earth metal complex that exhibits genuine thermally induced redox-isomerism in the solid state.



Numerous X-ray diffraction studies of single crystals of **1** isolated from a series of experiments show the presence in every crop of three different modifications, i.e. **1-A** (monoclinic P2$_1$/n), **1-B** (triclinic P-1) and **1-C** (triclinic P-1) [3]. Unit cell parameters of one of three modifications, namely **1-B**, were found to vary significantly with temperature.



SQUID experiment with a single crystal of modification **1-B** showed abrupt increasing of the magnetic moment from 5.2 μB at 147 K to 6.6 μB at 140 K. In the high temperature regime (295-147 K) the μ_{eff} curves of **1-B** and **1-C** are essentially congruent, but **1-C** lacks the hysteretic step and continuous to decrease monotonically even below 147 K. Thus **1-C** remains in the Yb(III)/Yb(II) state throughout, with radical character of the dpp-bian ligand at Yb(II). Magnetic curve for **1-A** has another view than the same for **1-B** and **1-C**. On going from 295 to 165 K magnetic moment practically doesn't change and averages 4.5 μB. This value is more closely to the calculated one for Yb(III)/Yb(II) isomer (4.8 μB) than that for **1-B** and **1-C**.

1. C.G. Pierpont. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **221**, 415.
2. I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 2355.
3. I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, A.G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 10584.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЕ Zn-Eu ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АРОМАТИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ

Николаевский С.А., Кискин М.А., Кираев С.Р., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л.
Институт общей и неорганический химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
sanikoil@inbox.ru

Известно, что эффективность люминесценции ионов лантанидов определяется наличием в составе соединения лигандов-антенн, которые характеризуются высокими коэффициентами экстинкции и могут передавать поглощенную энергию возбуждения ионам лантаноидов вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов. Так же возможно увеличение эффективности передачи энергии от ароматических фрагментов за счет использования металлсодержащих фрагментов, так называемых *d*-блоков. Исследования влияния *d*-металлов и ароматических лигандов на люминесцентные характеристики гетерометаллических комплексов лантанидов являются актуальными при поиске новых функциональных материалов.

Ранее нами было показано, что действие нитратов цинка и европия на калиевые соли ароматических карбоновых кислот с последующим введением в реакцию дополнительных N-донорных гетероциклических лигандов приводит к образованию полиядерных гетерометаллических комплексов Zn^{II}–Eu^{III}, проявляющих люминесцентные свойства. Такой метод синтеза сопровождается осаждением из органических растворителей нитрата калия, что в ряде случаев негативно сказывается на чистоте целевых продуктов. В связи с этим был разработан альтернативный метод синтеза таких гетерометаллических комплексов, основанный на замещении анионов пивалиновой кислоты в пивалатных комплексах с трёхъядерным $\{Zn_2Eu\}$-металлоостовом при действии избытка ароматических карбоновых кислот (исходные пивалатные Zn-Eu-соединения получаются в реакциях $[Zn(Piv)_2]_n$ (Piv^- – анион пивалиновой кислоты,) и $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в присутствии или отсутствии N-донорных лигандов и обладают «хорошей» растворимостью в MeCN и CH_2Cl_2).

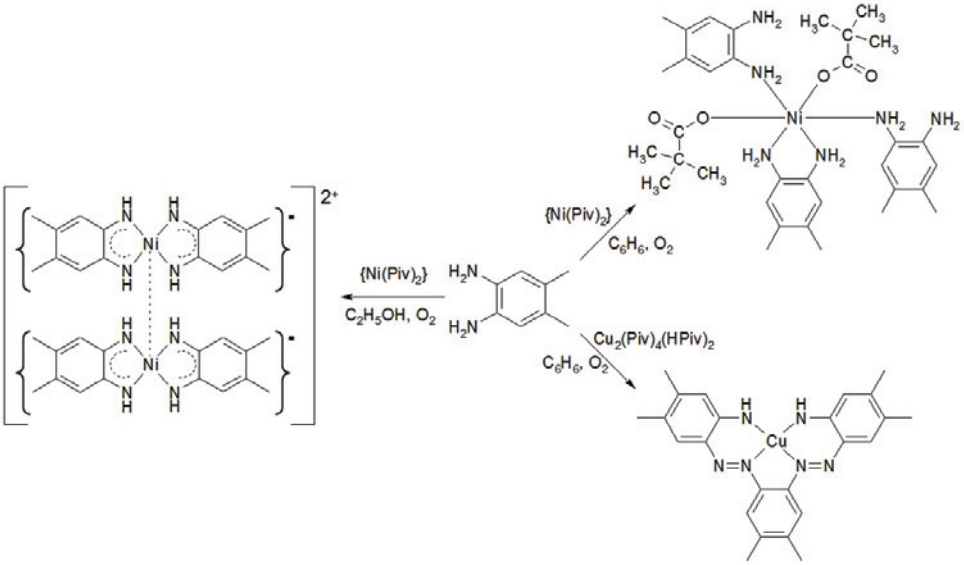
Показано, что действие α-нафтойной кислоты (α-naphH) на $[Zn_2Eu(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ (phen – 1.10-фенантролин) приводит к образованию тетраядерного комплекса $[Zn_2Eu_2(NO_3)_2(\alpha\text{-naph})_8(phen)_2]$. Таким образом, замещение анионов Piv^- на $\alpha\text{-naph}^-$ протекает с перестройкой металлоостова исходного комплекса. При действии 1-нафтилуксусной кислоты (1-naphacH) на соединение $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(diMe\text{-}bpy)_2]$ (diMe-bpy – 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин) происходит аналогичная модификация металлостова с образованием комплекса $[Zn_2Eu_2(NO_3)_4(1\text{-}naphac)_6(diMe\text{-}bpy)_2]$. В реакциях 4-бифенилкарбоновой кислоты с $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6L_2]$ (L = Py, 2,3-Lut) образуются комплексы $[Zn_2Eu(NO_3)(4\text{-}PhC_6H_4CO_2)_6L_2]$. В данных реакциях наблюдается только замещение органических анионов с сохранением металлоостова исходного комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-01116), Совета по грантам Президента РФ (гранты МК-5522.2014.3, НШ-4773.2014.3), ОХНМ РАН и Президиума РАН.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ 4,5-ДИМЕТИЛ-1,2-ФЕНИЛЕНДИАМИНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КАРБОКСИЛАТАМИ НИКЕЛЯ И МЕДИ

Николаевский С.А., Кискин М.А., Александров Г.Г., Сидоров А.А, Еременко И.Л.
Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия
sanikoil@inbox.ru

Комплексы Pt, Pd, Ni, Co и Cu с семидииминовыми π-радикальными лигандами характеризуются нетривиальными параметрами электронного строения, обладают необычным сочетанием химических и физических свойств, однако круг этих соединений крайне ограничен. Поэтому синтез, исследование строения и физико-химических свойств новых комплексов с *орто*-дииминобензосемихиноновыми π-радикальными лигандами является актуальной задачей современной координационной и металлорганический химии.



Нами показано, что взаимодействие 4,5-диметил-1,2-фенилендиамина (L) с пивалатом никеля в этаноле в присутствии кислорода воздуха приводит к переходу лиганда в *орто*-бензосемихинондииминовую форму и образованию диамагнитного комплекса Ni(II) со слабой связью металл–металл (Ni…Ni 2.81 Å). Проведение реакции в бензоле не сопровождается окислением ароматического диамина и приводит к выделению аминокомплекса состава $[NiL_3(Piv)_2]$ (Piv = $(CH_3)_3CCOO^-$). Взаимодействие $[Cu_2(Piv)_4(HPiv)_2]$ с L в бензоле приводит к получению моноядерного комплекса Cu(II), в котором с атомом меди тетрадентатно связан дианион 4,5-диметил-1,2-фениленбис(диазо-1,2-диил)бис(3,4-диметиланилина), образовавшийся при окислительном дегидрировании трех молекул 4,5-диметил-1,2-фенилендиамина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 14-23-00176).

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ AG(I) С ЦЕФТРИАКСОНОМ И ЦЕФАЗОЛИНОМ

Новикова Г.В., Лесников М.К., Салычева А.А.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
galina-n@mail.ru

Цефалоспорины - полусинтетические антибиотики. На сегодняшний день они являются наиболее используемыми антимикробными препаратами. Цефтриаксон ($H_2CefTria$) является полусинтетическим цефалоспорином III поколения широкого спектра действия для парентерального введения. Цефазолин (HCef) – β-лактамный антибиотик цефалоспориновой группы первого поколения, является наименее токсичным цефалоспориновым антибиотиком I поколения. Бактерицидная активность данных антибиотиков обусловлена подавлением синтеза клеточной стенки бактерий.

Из литературных данных известно, что антибиотики в ионной или молекулярной форме способны образовывать с катионами металлов устойчивые комплексные соединения. Образованные металлокомплексы могут оказывать существенное влияние на биологическую активность, токсичность, фармодинамику и фармакокинеику, устойчивость к гидролизу и другие биологические и химические свойства. Вследствие чего, цель работы – синтез соединений Ag(I) с цефтриаксоном и цефазолином.

Синтез соединений проводили по следующим методикам: $[AgNaCefTria]\cdot 2H_2O$ – получен при смешивании $AgNO_3$ с $Na_2CefTria\cdot 3{,}5H_2O$ в водном растворе в соотношении M:L=1:1, pH=6,1. Образуется осадок желто-оранжевого цвета; [AgCef] – синтезирован при взаимодействии $AgNO_3$ с NaCef в водно-этанольном растворе (48%) в соотношении M:L=1:1, pH=6,5. Выпадает осадок желтого цвета. Выход продуктов составил 75-80%. Комплексные соли не растворимы в воде и этиловом спирте.

Соединения охарактеризованы с помощью химического и термического анализа, атомно-эмиссионной спектроскопии, капиллярного электрофореза, спектрофотометрии, РФА, ИК-спектроскопии. Изучено термическое поведение комплексов в интервале температур 303К - 573К.

При установлении способов координации антибиотика к металлу были сопоставлены ИК-спектры свободного лиганда и синтезированных соединений и отмечены наиболее характеристические частоты. В комплексных соединениях отмечается смещение полосы поглощения характерной для ν(C=O)-лактама ($Na_2CefTria\cdot 3{,}5H_2O$=1738см$^{-1}$, $[AgNaCefTria]\cdot 2H_2O$=1767см$^{-1}$; NaCef=1761см$^{-1}$, [AgCef]=1773см$^{-1}$), что указывает на образование связи через атом кислорода β-лактамной группы. В ИК-спектрах комплексов наблюдается смещение полос характерных для симметричных и ассиметричных валентных колебаний COO^--группы. Таким образом, в синтезированных соединениях связь лиганда с металлом осуществляется по средством кислородов β-лактамного цикла и карбоксильной группы.

Работа выполнена при поддержке Г/Б ГХ-3.

SEARCH INHIBITORS OF COKE FORMATION IN THE PROCESS OF PYROLYSIS OF HYDROCARBONIC RAW MATERIALS

Pavlova I.V., Polovnjak V.K.
Kazan state technological university, Kazan, K. Marx str., 68
ivpot@rambler.ru

Nowadays in Russia and abroad pyrolysis of hydrocarbonic raw materials is carried out by a thermal way in tube furnaces. However the necessity of burning-off the formed coke leads to periodicity of process and to replacement of the reducing medium by the oxidizing medium. Recently the inhibition problem is very urgent because of necessity of transition to heavy hydrocarbonic raw materials.

The aim of research is the establishment of mechanisms of coke formation on a surfaces of the various alloyed steels and the put coverings at pyrolysis of heavy hydrocarbonic raw materials.

The interest is in deactivation of catalytic action of pyrolysis reactors internal metal surface, caused by sulfur - phosphorus - and boron-containing additives that form catalystically inactive films with metals, that leads to decrease of coke formation on 15-20 %.

Sulfur and its compounds cooperate with catalystically active components of steel thus forming inert in relation to coke formation protective film of sulfides on a surface of a reaction zone.

Phosphorus containing compounds are also effective in coke formation control. At temperatures above 600 ˚C phosphorus and its compounds react with metals, forming phosphates and phosphides.

It is known that at high temperatures the boron compounds form borides. In the conditions of pyrolysis the boron-containing compounds can form a protective film on a reactor surface and thereby to inhibit the coke formation by the suppression reactors wall catalytic activity (Tab. 1).

Table 1

Pyrolysis of gasoline fraction with the addition of the corresponding catalytic inhibitor

Catalytic inhibitor	The value of supplements, mass. % on missing raw materials	The yield of ethylene + propylene, mass. % on missing raw materials	The yield of coke, mass. % on missing raw materials
Without additives	–	56.0	10.0
Elementary sulfur	0.10	51.0	0.10
Phosphoric acid	0.035	52.0	0.27
Boric acid	1.14	52.0	0.30

As a result of the work we can make a conclusion that additive elements form a sequence according to efficiency: sulfur > boron > phosphorus. The given inhibitors of coke formation that contain sulfur, boron and phosphorus, operate as the catalytic poisons that reduce catalytic reactivity of reactors metals.

КАТИОНЫ ОКСОВАНАДИЯ(IV) В РЕАКЦИЯХ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Попова Т.В.[1], Щеглова Н.В.[2]
[1]*Московский государственный областной гуманитарный институт, Орехово-Зуево, Россия*
[2]*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*
tvpopova45@yandex.ru

Сульфат оксованадия(IV) и биокомплексы на его основе являются активными участниками биохимических процессов. Установлено, что катионы оксованадия(IV) в составе комплексных соединений проявляют гипогликемическую активность и дублируют анаболические функции инсулина. Считается, что сульфат ванадила(IV) и комплексные соединения на его основе с биолигандами являются абсолютно безопасными [1,2]. Соединения ванадила(IV) оказывают прямое воздействие на внутриклеточные ферменты, связанное с переносом фосфатных групп. При этом катионы оксованадия(IV) координируют нуклеотиды как через атомы кислорода остатков ортофосфорной кислоты, так и через атомы азота азотистых оснований.

Состав модельных растворов для изучения реакций разнолигандного хелатирования катионов оксованадия(IV) составляли комбинированием кислотного (оксиэтилидендифосфоновая кислота - *oedph, H_5X*) и основного (этилендиамин – *En)* полидентатных лигандов, имеющих в составе молекул структурные фрагменты биолигандов. Установлено многообразие молекулярных составов комплексных оксиэтилидендифосфонатных частиц оксованадия(IV), образующихся в интервалах pH 2,2–3,0; 4,5-5,5; 6,3-6,4. Показана предпочтительность образования полиядерных частиц – биядерных с мольным соотношением <катион оксованадия(IV)-лиганд> 2:1 и 2:5, а при pH 6,3-6,4 наиболее вероятным является образование трехъядерной частицы, состава $[(VO)_3(HX)X]^{3-}$, lgβ которой 24,72 [3].

Введение в раствор оксиэтилидендифосфоната оксованадия(IV) дозированных количеств этилендиамина приводит к координации молекул этилендиамина металлическим центром и образованию смешаннолигандных комплексов, что иллюстрируется появлением в электронном спектре поглощения разнороднолигандного раствора новой четкой полосы светопоглощения с максимумом на длине волны 430 нм, отсутствующей в спектре *oedph*-хелатов ванадила(IV). Формирование смешаннолигандных комплексов оксованадия(IV) начинается в кислой среде при pH 2,0. Значение pH окончания процесса гетеролигандного хелатирования зависит от мольного соотношения компонентов и смещается в кислую область при увеличении содержания N-донорного лиганда от pH 5,6 (1:1:1) до pH 4,8 (1:1:2) и 3,2 (1:1:3). Рассчитанные значения констант устойчивости комплексных частиц состава $[(VO)(H_3X)(HEn)]^{+}$, $[(VO)(H_3X)(HEn)_2]^{2+}$, $[(VO)(H_3X)(HEn)_3]^{3+}$, lgβ которых равны 13,85, 20,46 и 31,43 соответственно, свидетельствует о высокой термодинамической прочности образующихся смешаннолигандных хелатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант №13-03-97059)

1. А.Н. Макарова, Е.Н.Вергейник. *Вопр. биол. мед. фарм. химии*, 2012, **9**, 36-38.
2. О.Ю.Абакумова, О.В.Подобед, Н.Ф.Беляева, А.И.Точилкин. *Биомедицинская химия,* 2013, **3,** 305-320.
3. Е.В.Мотовилова, Т.В.Попова, Н.В.Щеглова, Т.В. Смотрина. Сб. тез. докл. XXI Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2014, С.161.

СОСТОЯНИЕ КАТИОНОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИАМИНОВ

Попова Т.В.[1], Щеглова Н.В.[2]
[1]*Московский государственный областной гуманитарный институт, Орехово-Зуево, Россия*
[2]*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*
tvpopova45@yandex.ru

Особенность полиаминов, как полидентатных лигандов, заключается в их основной природе и способности координироваться атомами азота, причем в кислых и слабокислых средах атомы азота полиаминов легко протонируются и на возможность координации катионами металлов накладывается жесткая водородная конкуренция. Биогенные амины оказывают сильное фармакологическое действие на множество физиологических функций человека и животных. Координация биологически активных катионов и оксокатионов ванадия в различных степенях окисления обеспечивается донорными атомами структурных фрагментов биолигандов (аминные и полиаминные группы, глицинатные фрагменты, карбоксилатные и фосфонатные группы полимерных молекул биолигандов) [1-4]. Считается, что во всех структурно исследованных комплексонатах катионы оксованадия(IV) максимально гексакоординированы. В случае избытка донорных атомов у лиганда по сравнению с координационными возможностями катиона, «свободными» от координации оказываются карбоксильные группы, а не атомы азота [5].

Исследования, представленные в данной работе, показали, что в однороднолигандных полиаминных системах, содержащих этилендиамин (*en*) или диэтилентриамин (*dien)*, катионы оксованадия(IV) вообще не координируются. В смешаннолигандных системах, составленных комбинированием этилендиамина с этилендиаминтетрауксусной кислотой (*edta*) и диэтилентриамина с диэтилентриаминпентауксусной кислотой (*dtpa*) оксованадиевые катионы предпочтительно координируются атомами кислорода и атомами азота глицинатных фрагментов полиаминополиацетатных лигандов, молекулы которых своими потенциальными дентатными возможностями вполне обеспечивают максимальное насыщение координационной сферы электрофильного металлоцентра оксованадиевого катиона. Добавление дозированных количеств *en* в раствор *edta*-комплекса оксованадия(IV) в условиях широкого варьирования pH не влияет на оптические характеристики растворов. В кислой и слабокислой среде дублетность электронного спектра поглощения *edta*-комплекса в видимой области сохраняется, а, начиная с pH≥6,0, нарушается гомогенность системы и из растворов выпадают осадки гидроксосоединений ванадила(IV). Термодинамическая прочность *dtpa*-комплекса оксованадия(IV) выше *edta*-комплекса и гомогенность гетеролигандной *dien-dtpa*-системы сохраняется в более широком диапазоне pH, вплоть до pH 10.

Замена полиаминополиацетатного лиганда фосфонатным, дентатность которого обеспечивается только атомами кислорода фосфоновых групп, приводит к образованию смешаннолигандных комплексов оксованадия(IV). В системе, содержащей *en* и оксиэтилидендифосфоновую кислоту (*oedph),* молекула которой максимально бидентатна по отношению к одному металлическому центру за счет атомов кислорода разных фосфоновых групп, в избытке *en* происходит формирование *oedph-en*-комплекса оксованадия(IV) состава $[(VO)(H_3\,oedph)(Hen)_3]^{3+}$, lgβ которого равен 31,43.

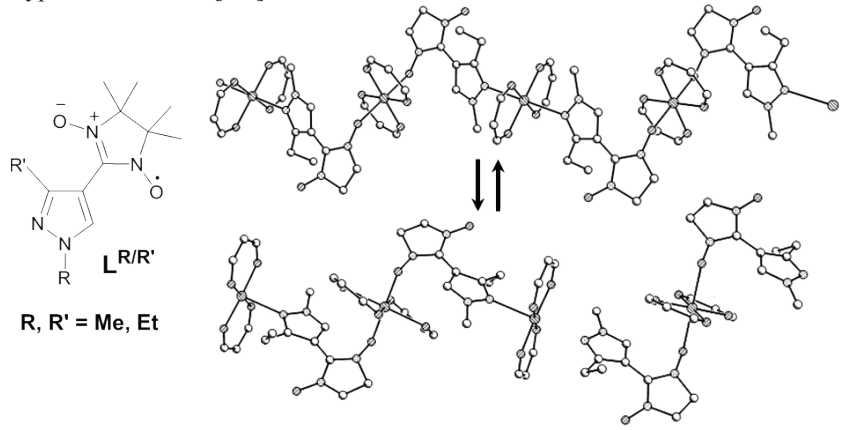
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант №13-03-97059)

1. Н.Ф.Беляева, В.К.Городецкий, А.И.Точилкин. *Вопр. мед. химии,* 2000, **4**,.344-360.
2. О.В.Лапочкин, Е.Н.Вергейник. *Вопр. биол. мед. фарм. химии,* 2008, **3,** 22-24.
3. В.К.Городецкий, А.И.Точилкин, Н.Ф. Беляева. Биомедицинская химия, 2011, **1,** 133-137.
4. А.Н Макарова, Е.Н. Вергейник. *Вопр. биол. мед. фарм. химии*, 2012, **9**, 36-38.
5. Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина. Комплексоны и комплексонаты металлов. М: Химия,1988.

СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ "МОНОКРИСТАЛЛ-МОНОКРИСТАЛЛ" В ДЫШАЩИХ КРИСТАЛЛАХ

Романенко Г.В., Полушкин А.В., Чубакова Е.Т., Фокин С.В.,
Богомяков А.С., Овчаренко В.И.
Институт "Международный томографический центр", Новосибирск, Россия
romanenko@tomo.nsc.ru

Проанализированы результаты исследований по синтезу и изучению структурно-магнитных корреляций, присущих природе гетероспиновых цепочечно-полимерных комплексов на основе гексафторацетилацетоната меди(II) $Cu(hfac)_2$ с диалкилпиразолилзамещенными нитроксильными радикалами $L^{R/R'}$ - "дышащих" кристаллов, обладающими высокой механической устойчивостью в широком температурном диапазоне [1-3].



Установлено, что в кристаллах комплекса с $L^{Et/Me}$ при изменении температуры происходит обратимая топохимическая реакция полимеризации. В обычных условиях это молекулярная структура образована чередующимися фрагментами комплекса $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Et/Me})_2]$ и $[Cu(hfac)_2(L^{Et/Me})_2]$. Охлаждение кристаллов комплекса ниже 225 K вызывает смещение молекул относительно друг друга, приводящее превращению молекулярной структуры в цепочечно-полимерную. В кристаллах комплекса с $L^{Me/Et}$ наблюдается обратный процесс: при изменении температуры происходит разрушение полимерной цепочки на трех- и моноядерные фрагменты $[[Cu(hfac)_2]_3(L^{Me/Et})_2]$ и $[Cu(hfac)_2(L^{Me/Et})_2]$.

1. V.I. Ovcharenko. *Metal–Nitroxide Complexes: Synthesis and Magnetostructural Correlations* / In: "*Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*", R.G. Hicks, ed., John Wiley & Sons, Ltd.: Wiltshire, 2010, p. 461-506.
2. V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya. *Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes* / In: *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, Ed M. A. Halcrow, Wiley-VCH, New York, 2013, p. 239-280.
3. V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, E.T. Kostina, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, and E.V. Tretyakov. *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12188–12194.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МЕТИЛФЕОФОРБИДА «А»

Романенко Ю.В.[1], Ионычева Н.А.[1],. Николаева О.И.[1]. Агеева Т.А.[1], Койфман О.И.[1,2]

[1]*НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново*

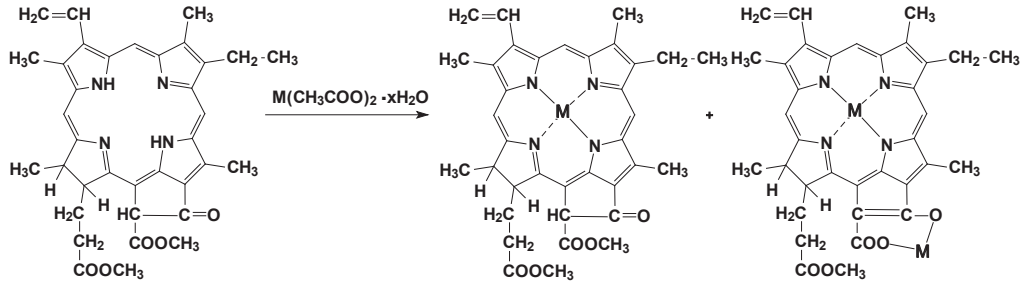
romanenko_yu@inbox.ru

[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново*

Известно, что металлопорфирины обладают способностью проявлять склонность к экстрокоординации, каталитическую активность, высокую термостабильность, специфические электрофизические свойства и т.д.

В настоящей работе впервые исследована способность метилфеофорбида «*а*» (МФФ) в ходе реакции координации образовывать моно- и биядерные комплексы.

В различных растворителях при комнатной температуре были получены комплексы МФФ с цинком, медью и никелем. Строение полученых металлокомплексов было подтверждено данными электронной, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.



Установлено, что, несмотря на мягкие условия проведения синтеза кроме моноядерных комплексов в ходе реакции образуется также биядерные комплексы, где один атом металла расположен внутри координационной полости, а другой находится на периферии молекулы. Соотношение получаемых комплексов в реакционной массе зависит от природы металла, участвующего в комплексоообразовании.

Показано, что в уксусной кислоте реакция комплексообразования протекает в 5-7 раз быстрее, чем в смешанном растворителе (метанол-хлороформ) и 36-40 раз быстрее, чем в ДМФА.

В литературе [1] описана способность феофетинов и феофорбидов образовывать хелатные «периферические магниевые комплексы» с енольной формой этих соединений. Можно предположить, что в бинарном растворителе и ДМФА соли металлов способствуют кето-енольной таутомеризации. Отмечено, что присутствие небольших количеств воды в реакционной массе при комплексообразовании ведет к гидролизу эфирной группы в экзоцикле молекулы метилфеофорбида и образованию внешнесферных комплексов.

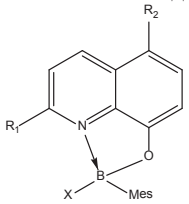
Работа выполнена в рамках гос. задания. Проект № 795

1. Hynnenen P.H. Chemistry of chlorophylls: modifications. in "Chlorophylls" / Ed. H. Scheer / CRC Press, Boca Raton Ann Arbor, Boston, London, 1991. p. 145-209.

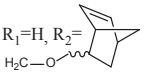
НОВЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БОРА. СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА.

Рожков А.В., Басова Г.В., Ильичев В.А., Бочкарев Л.Н.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Н. Новгород, Россия
iomcrozhkov@gmail.com

Синтезированы и подробно охарактеризованы новые мезитилсодержащие комплексы бора с оксихинолиновыми лигандами:

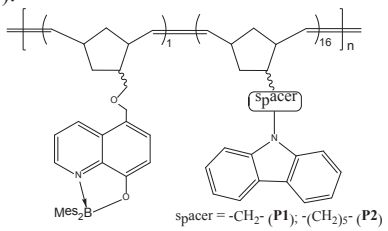


(1) Mes_2BQ: $R_1=R_2=H$, X=Mes
(2) $MesBF_Q$: $R_1=R_2=H$, X= F
(3) Mes_2BQ^{Me}: $R_1=Me$, $R_2=H$, X=Mes
(4) $MesBF_Q^{Me}$: $R_1=Me$, $R_2=H$, X=F

(5) Mes_2BQ^{NBE}: $R_1=H$, $R_2=$  X=Mes

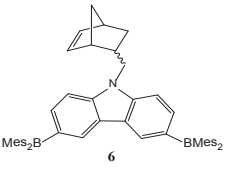
Строение комплексов **1**, **2** и **4** определено методом РСА. Изучение электролюминесцентных свойств комплексов **1-4** в составе OLED (органический светоизлучающий диод) с конфигурацией ITO/PVK:Комплекс бора/BATH/Alq_3/Yb показало, что наибольшей яркостью обладает OLED на основе комплекса **1** (356 кд/м^2). Излучение имеет зеленый цвет.

На основе соединения Mes_2BQ^{NBE} методом метатезисной полимеризации с раскрытием цикла получены борсодержащие сополимеры, проявляющие электролюминесцентные свойства. Наилучшие показатели были зарегистрированы для полимера **P1** в составе OLED с конфигурацией ITO/**P1**/BATH/Alq_3/Yb (L_{max} = 145 кд/м^2, η_c = 2,51 кд/А, η_p = 0,46 лм/Вт, CIE (0,31; 0,50)):

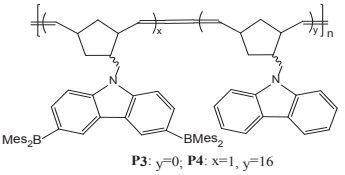


spacer = -CH_2- (**P1**); -$(CH_2)_5$- (**P2**)

Синтезировано новое карбазолсодержащее производное бора **6** и на его основе получены борсодержащие полимеры, проявляющие интенсивную фотолюминесценцию синего цвета:



6



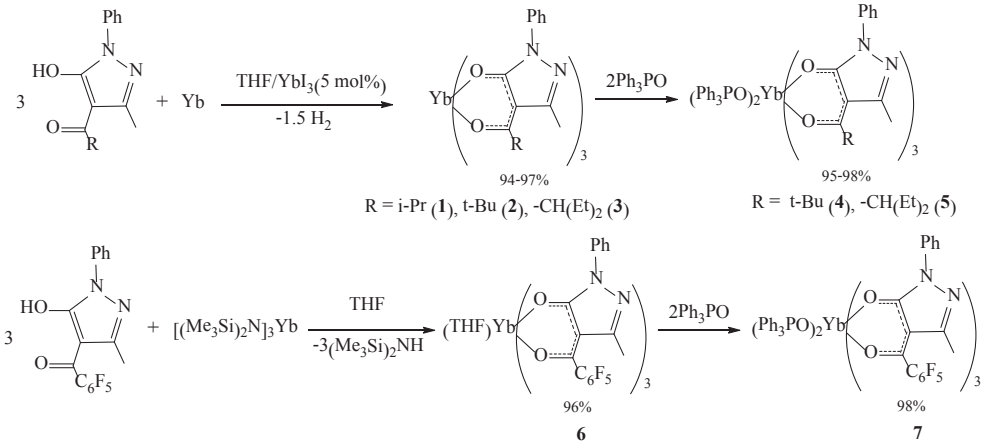
P3: y=0; **P4**: x=1, y=16

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97051).

СИНТЕЗ, ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРАЗОЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТТЕРБИЯ

Сафронова А.В., Ильичев В.А., Баранов Е.В., Бочкарев Л.Н.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
san@iomc.ras.ru

Новые пиразолонатные комплексы иттербия синтезированы в соответствии с приведенной схемой:



Строение соединений **1**, **2**, **7** установлено методом РСА. Синтезированные комплексы генерируют металл-центрированную фото- (ФЛ) и электролюминесценцию (ЭЛ) обусловленную преходом $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} (Рис.1). Обсуждается различие между ФЛ и ЭЛ спектрами.

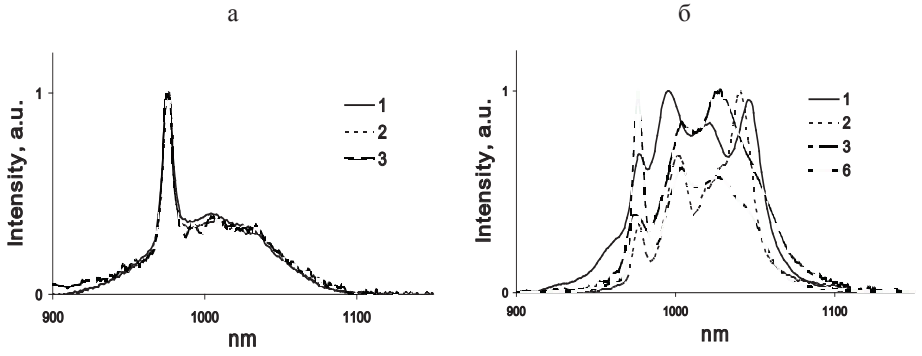


Рис. 1 Спектры ЭЛ (а) и спектры ФЛ при 77 К (б) синтезированных комплексов иттербия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97051).

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(III) С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Щеглова Н.В., Попова Т.В., Печникова А.С.
Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия
ecoanalit@marsu.ru

В последнее время все больший интерес проявляется к комплексным соединениям кобальта(III), что связано с биохимической активностью кобальта в высоких состояниях окисления. Установлено, что в живых организмах ионы кобальта(III) являются коферментом ряда некоторых жизненно важных ферментов [1-3], при этом особое влияние кобальт оказывает на процессы метаболизма гема [5]. Выяснены также антибактериальные [5] и противоопухолевые свойства разнолигандных комплексных соединений кобальта(III), активирующих процессы перекисного окисления липидов и вызывающих однонитевые разрывы ДНК новообразований [6].

Синтез разнолигандных комплексов кобальта(III) с этилендиамином (*en*) и этилендиаминтетрауксусной кислотой (*edta*) в водных растворах осуществляли окислением солей кобальта(II) в присутствии комплексообразующих реагентов с использованием в качестве окислителя пероксида водорода. Установлено, что образование разнолигандных комплексных частиц в водных растворах происходит при последовательной координации *edta* катионами кобальта(II) с последующим окислением комплексообразователя при pH=1,5-2,5. Наличие *edta* в составе интенсивно-фиолетовых координационных частиц кобальта(III), для которых характерна высокая термодинамическая стабильность (lgβ=40,3), не препятствует внедрению дополнительных полиаминных лигандов, способных конкурировать с донорными атомами комплексона. Увеличение щелочности среды (ΔpH=2,5-3,6) в растворах, содержащих избыток полиаминного лиганда, приводит к формированию красно-фиолетовых разнолигандных комплексных частиц состава $[Co\mathit{edta}(\mathit{en})_2]^-$ (λ_{max}=390 и 575 нм). Для образующегося разнолигандного комплекса кобальта(III) характерны высокие гидролитическая (до pH=11,0) и термодинамическая устойчивость (lgβ=57,7), что обусловлено стабильностью высокоокисленного состояния кобальта в комплексных соединениях с N-координацией лигандов. В растворах, содержащих менее чем двухкратный избыток *en* по отношению к комплексообразователю, образование разнолигандных комплексных частиц кобальта(III) не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант №13-03-97059)

1. А.В. Кудрин. *Вопр. биол. мед. фарм. химии*, 1999, **3**, 19-24.
2. M. Ueno, J. Seferynska, B. Beckman. *Am. J. Physiol*, 1989, **257**, 743-750.
3. П.Н. Боурош, Э.Б. Коропанчану, А.А. Чилочи, С.Ф. Клапко, О.А. Болога, Ч.М. Бивол, Ж.П. Тюрина, И. Булхак. *Коорд. химия*, 2013, **39**, 669-678.
4. П.А. Калиман, И.В. Беловецкая. *Биохимия*, 1986, **51**, 1307-1308.
5. M. Salehi, M. Kubicki, G. Dutkiewicz, A. Rezaei, M. Behzad, S. Etminani. *Коорд. химия*, 2013, **39**, 606-612.
6. С.П. Осинский, И.Я. Левитин, Л.Н. Бубновская. *Эксперимент. онкология*, 2004, **26**, 18-24.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Щеглова Н.В., Попова Т.В.
Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия
ecoanalit@marsu.ru

Поиск эффективных комплексообразующих реагентов, стабилизирующих никель в высших степенях окисления является актуальной проблемой неорганической и координационной химии [1-4], что связано с установленной биохимической активностью высокоокисленных форм никеля, являющихся активным центром ряда ферментов и протеинов [5]. Синтез комплексных соединений никеля(III) с этилендиамином (*en*) и диэтилентриамином (*deta*) осуществляли с использованием в качестве окисляющего агента персульфата аммония. Образование как этилендиамин- так и диэтилентриаминникеля(III) сопровождалось появлением интенсивной коричнево-красной окраски раствора и формированием в электронном спектре поглощения полосы светопоглощения с максимумом на длине волны 340-350 нм, аналогично диметилглиоксимату никеля(III), поглощающему в области коротких длин волн (λ_{max}=310 нм), что подтверждает образование в системе с трехзарядных ионов никеля N-координационном окружении. Высокая интенсивность светопоглощения окрашенных растворов никеля(III) в присутствии полиаминов, позволяет оперировать содержанием никеля в растворах на уровне 0,1 ммоль/л. Варьированием кислотности среды установлены оптимальные условия образования координационных частиц никеля(III) с полиаминами: так этилендиамины никеля(III) устойчивы в нейтральных и слабощелочных средах (pH=7,1-10,3), а диэтилентриамины стабильны в слабокислых и нейтральных растворах и характеризуется весьма узким интервалом pH, равным 5,0-7,4. Установлено также, что формирование комплексных ионов никеля(III) с *en* и *deta* в растворе возможно только при высоком по сравнению с ионами металла содержании комплексообразующего реагента (не менее 0,05-0,1 моль/л). Методом Россотти рассчитаны количественные характеристики полиаминных никеля(III) составов $[Ni{en}]^{3+}$, $[Ni(en)_2]^{3+}$, $[Ni(en)_3]^{3+}$, $[Ni{deta}]^{3+}$ и $[Ni(deta)_2]^{3+}$, логарифмы констант устойчивости для которых составили 11,09; 17,58; 23,31; 16,24 и 27,27 соответственно. Оптимальный состав среды обеспечивает стабильность высокоокисленного состояния никеля в составе полиаминных комплексов при хранении растворов на воздухе более чем трех месяцев.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант №13-03-97059)

7. N. D. J. Branscombe, A. J. Atkins, A. Marin-Becerra, E. J. L. Mcinnes, F. E. Mabbs, J. McMaster, M. Schroder. *Chem. Commun*., 2003, **9**, 1098-1099
8. P. Comba, Ya.D. Lampeka, A.Y. Nazarenko, A.I. Prikhod´ko, H. Pritzkow, J. Taraszewska. *Eur. J. Inorg. Chem*., 2002, **7**, 1871-1882 .
9. P.A. Stenson, A. Board, A. Marin-Becerra, A.J. Blake, E.S. Davies, C. Wilson, J. McMaster, M. Schröder. *Chem. Europ. J.*, 2008, **14**, 2564-2576.
10. S.P. Gavrish, Ya.D. Lampeka, P. Lightfoot. *Inorg. Chim. Acta,* 2004, **4**, 1023-1030.
11. J.M. Tunney, A.J. Blake, E.S. Davies, C.D. Garner, J. McMaster, C. Wilson. *J. of Inorg. Biochem.,* 2001, **86**, 463-470.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ АНИОН $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ (M = Fe, Cr)

Семушина Ю.П., Печенюк С.И., Иванов Ю.В.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия
semushinajp@mail.ru

Изучено термическое разложение двойных комплексных соединений (ДКС) $[Co(A)_6][M(C_2O_4)_3]$ (A – NH_3, $½C_2H_8N_2$ (en), M – Fe, Cr) в токе воздуха, аргона и водорода. На примере этих ДКС можно проследить влияние природы лиганда в катионе и природы центрального атома в анионе на процесс термолиза и свойства его продуктов, а также идентифицировать и количественно проанализировать практически все газообразные продукты термолиза. Охарактеризованы исходные комплексы (состав, ИК-спектры, дифрактограммы. При высушивании до постоянной массы при 110°C соединения сохраняют часть кристаллизационной воды и исходную кристаллическую структуру, что указывает на существование в соединение сильных водородных связей. Идентифицированы и количественно проанализированы все твердые и газообразные продукты термолиза. Все 4 изученных ДКС проявляют большое сходство в ходе термического разложения, наиболее термически устойчивым является $[Co(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$.

Установлено, что на начальных стадиях термолиза (≤300°C) в атмосфере аргона и водорода происходит одновременное разрушение катионной части ДКС с отщеплением 4 молекул NH_3 или 1 молекулы en, и анионной части с отщеплением 1 группы $C_2O_4^{2-}$. В атмосфере воздуха все ДКС полностью разлагаются до 400°C с образованием сложных оксидов Co и M, не содержащих углерода. В атмосфере водорода ДКС $[Co(NH_3)_6][Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ при 500°C образует чистый интерметаллид CoFe, а в атмосфере аргона – CoFe в смеси с магнетитом и шпинелью $CoFe_2O_4$.

ДКС $[Co(en)_3][Fe(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$ в атмосфере аргона и водорода также образует интерметаллид CoFe, но содержащий большое количество остаточного углерода. Так при 480°C содержание остаточного C составляет 13.8 и 8.1 %, соответственно. Продуктом термолиза $[Co(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$ в атмосфере аргона при 600 и 800°C является смесь Co_3O_4 и Cr_2O_4, а в атмосфере водорода смесь CoO и Cr_2O_3. В присутствие хрома кобальт также не восстанавливается. В случае $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ содержание остаточного углерода в этих условиях также велико.

Газообразными продуктами термолиза являются NH_3, CO, CO_2, en и продукты его деструкции. Удалось количественно определить выделяющийся из катиона аммиак (до 99 %). В случае ДКС с катионом $[Co(en)_3]^{3+}$ в атмосфере аргона и водорода до 40% азота выделяется в виде NH_3. В атмосфере воздуха углерод выделяется преимущественно в виде CO_2 (не более 10 % CO). В атмосфере аргона CO и CO_2 выделяются в сравнимых количествах (до 41 % CO). До 20 % углерода в случае комплекса с катионом $[Co(en)_3]^{3+}$ выделяется в виде en.

Несмотря на способность оксалатных комплексов легко разлагаться при нагревании [1], в атмосфере аргона и водорода не удается полностью избавиться от остаточного углерода при достаточно низких для получения высокодисперсных металлических порошков температурах, кроме ДКС $[Co(NH_3)_6][Fe(C_2O_4)_3]$.

1. *Матюха В.А., Жиганов А.Н.* Оксалаты переходных металлов. М.: ИздАТ, 2012. 592 с.

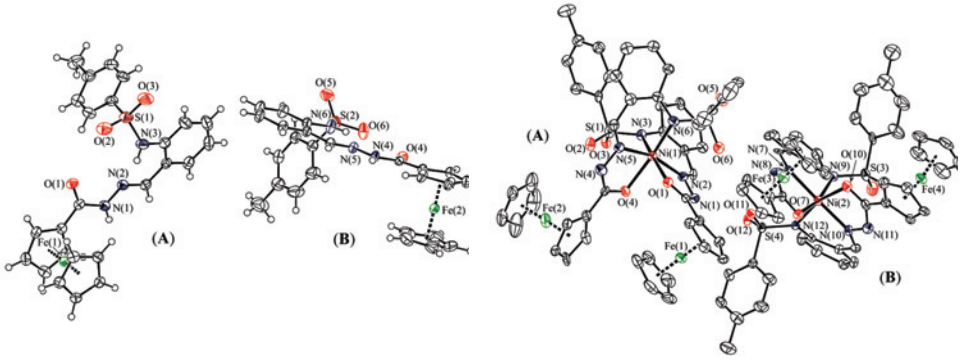
ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОН 2-N-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Распопова Е.А.[1], Попов Л.Д.[1], Морозов А.Н.[1], Левченков С.И.[2], Александров Г.Г.[3], Бурлов А.С.[1], Щербаков И.Н.[1], Коган В.А.[1]
[1] *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
[2] *Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
[3] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
physchem@yandex.ru

Синтезирован и исследован ферроценоилгидразон 2-N-тозиламинобензальдегида H_2L. Данные спектроскопического исследования H_2L позволяют предположить, что соединение существует в основном в гидразонной форме.

Выполнены квантово-химические расчеты электронного и пространственного строения гидразонного и α-оксиазинного таутомеров H_2L методом DFT в газовой фазе и в этанольном растворе. Показано, что гидразонная таутомерная форма в вакууме на 3.6 ккал/моль, а в растворе – на 12.6 ккал/моль устойчивее. Для обоих таутомеров отмечены локальные минимумы энергии для конформаций, соответствующих расположению тозильной группы и ферроценового фрагмента по одну («*цис*») либо по разные («*транс*») стороны группировки C–N–N–C, причем энергия «*транс*»-конформеров всегда несколько ниже (на 0.5 – 0.8 ккал/моль).

Строение H_2L установлено методом РСА. В кристаллическом состоянии H_2L существует в гидразонной таутомерной форме, причем в монокристалле содержатся две независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами, соответствующие «*транс*»- (молекула А) и «*цис*»-ориентации (В) Ts- и Fc-групп (см. рис., слева).



Взаимодействием гидразона H_2L с ацетатами Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) получены комплексы I состава CuL(MeOH) и II – IV состава $M(HL)_2$ соответственно. Данные спектроскопического исследования комплексов указывают на тридентатную координацию лиганда в дважды (комплекс I) либо монодепротонированной форме.

Структура комплекса Ni(II) установлена методом РСА (см. рис., справа). Как и в случае гидразона H_2L, в монокристалле комплекса содержатся две независимые молекулы IIA и IIB, в которых оба лиганда находятся в различной конформации; в одном из них тозильная группа и ферроценовый фрагмент находятся по одну сторону от гидразонной группировки («*цис*»-ориентация), а в другом – по разные стороны («*транс*» - ориентация).

КОМПЛЕКСЫ БИС-АЗОМЕТИНОВ 4-ГИДРОКСИ-3-ФОРМИЛ-6-МЕТИЛПИРОНА И 4-ГИДРОКСИ-3-ФОРМИЛКУМАРИНА С 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛОМ-2. СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Щербаков И.Н.[1], Попов Л.Д.[1], Левченков С.И.[2], Александров Г.Г.[3], Белобородов С. С.[1], Маевский О. В.[1], Коган В.А.[1]

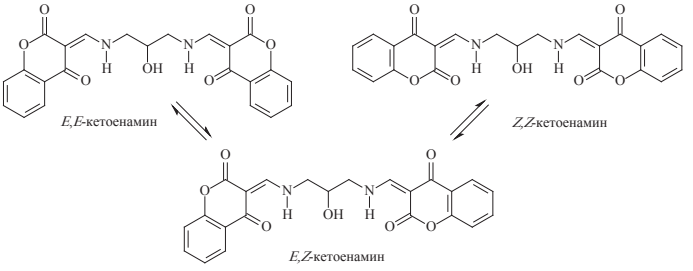
[1] *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

[2] *Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*

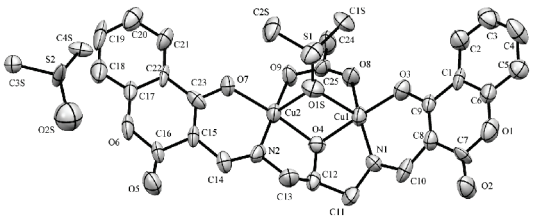
[3] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

physchem@yandex.ru

Синтезированы новые N_2O_3-донорные лигандные системы, полученные конденсацией 4-гидрокси-3-формил-6-метилпирона и 4-гидрокси-3-формилкумарина с 1,3-диаминопропанолом-2 (H_3L^1 и H_3L^2, соответственно).



Структура соединений установлена методами масс-, ИК-, ^{1}H ЯМР спектроскопии, По данным ^{1}H ЯМР H_3L^1 и H_3L^2 существуют в растворе ДМСО в кето-енаминной таутомерной форме в виде равновесной смеси *E,E, E,Z-* и *Z,Z*-изомеров в соотношении 62:26:12 и 53:30:17, соответственно. Синтезирован ряд биядерных комплексов Cu(II), Ni(II) состава [$M_2L(\mu_2$-br)], μ_2-br - экзогенный бидентатный мостиковый лиганд (6-метоксипуринат-, 7-азаиндолат, CH_3COO^-, CF_3COO^-, N_3^-, пиразолат ионы). Проведено комплексное физико-химическое исследование полученных соединений методами ИК, электронной, EXAFS, ЭПР спектроскопии, магнетохимии и термогравиметрии.



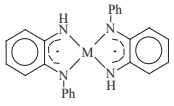
По данным магнетохимических измерений установлено, что комплекс [$Cu_2L^2(CH_3COO)$], синтезированный в среде метанола, характеризуется обменом антиферромагнитного типа ($2J$ = -112 см$^{-1}$), перекристаллизация его из раствора ДМСО приводит к «переключению» характера обмена на ферромагнитный ($2J$ = + 106 см$^{-1}$). Структура [$Cu_2L^2(CH_3COO)DMSO$] была установлена методом РСА (см. рис. выше). Молекула ДМСО координируется через атом кислорода к обоим металлоцентрам, что приводит к стабилизации конформации обменного фрагмента типа «крыша» со значительным перегибом по линии связи С-О. Проведенное в рамках метода нарушенной симметрии (DFT-BS, B3LYP/6-311G*) квантово-химическое моделирование обменных взаимодействий показало, что возможной структурой несольватированного продукта, характеризующегося обменом антиферромагнитного типа, является «симметричный» конформер комплекса.

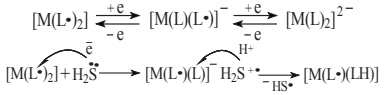
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00788)

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С H_2S В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА Pt(II) С *N*-ФЕНИЛ-*О*-ДИМИНОБЕНЗОСЕМИХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

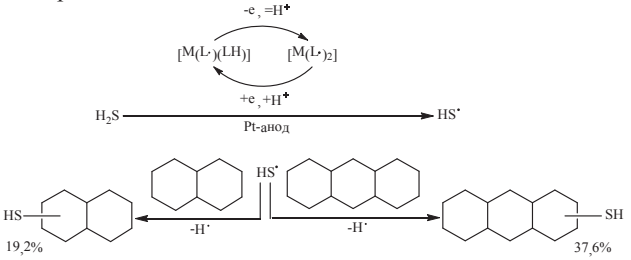
Шинкарь Е.В., Костенко В.П., Берберова Н.Т.
ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

Все возрастающее значение координационных соединений в различных областях теоретического и практического применения диктует настоятельную необходимость их глубокого и всестороннего изучения. Явление комплексообразования лежит в основе большого ряда биологических и химико-технологических процессов. Особенно велико значение комплексов металлов с органическими редокс-активными лигандами $[ML_2]$ для проведения каталитических реакций в растворах. Ввиду этого представлялось интересным исследование каталитических свойств комплекса $[Pt^{II}L_2]$ с *N*-фенил-*о*-диминобензосемихиноновыми лигандами в реакциях конденсированных ароматических соединений с H_2S в CH_2Cl_2. Ранее нами был успешно применен комплекс $[Pt^{II}L_2]$, способный к обратимым двухстадийным редокс-переходам, в роли одноэлектронного окислителя H_2S до нестабильного катион-радикала:





Использование комплекса $[Pt^{II}L_2]$ для генерирования тиильного радикала при t=25 °C позволило провести SH-функционализацию бензола и его производных с донорными и акцепторными заместителями [1,2]. Однако в условиях гомогенного катализа регенерация комплекса $[Pt^{II}L_2]$ является достаточно трудоемкой, что негативно влияет на выход продуктов тиолирования. Для химического и электрохимического инициирования реакций нафталина и антрацена с H_2S комплекс $[Pt^{II}L_2]$ до настоящего момента не рассматривался. В данной работе предложено проводить SH-функционализацию указанных субстратов в условиях электрокатализа с целью эффективной регенерации комплекса на Pt-аноде:



Разработанный подход к образованию C-S связи в конденсированных ароматических углеводородах в присутствии H_2S и комплекса $[Pt^{II}L_2]$ отличается мягкими условиями и соответствует современным экологическим требованиям.

1. Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь. *Известия РАН, Сер. хим.*, 2000, **7**. 1182-1188.
2. Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь и др. *Вестник АГТУ*, 2004, **4**. 24-28.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00513)

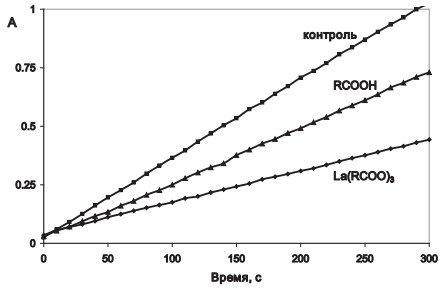
КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИЕ АНТИОКСИДАНТНЫЕ ФРАГМЕНТЫ, КАК ИНГИБИТОРЫ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Шпаковский Д.Б.[1], Антоненко Т.А.[1], Грачева Ю.А.[1], Балашова Т.В.[2], Бочкарев М.Н.[2], Милаева Е.Р.[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Н. Новгород, Россия*
dmshpak@mail.ru

Производные 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов широко применяются в качестве противовоспалительных средств и антиоксидантов - ингибиторов образования свободных радикалов в процессах окисления субстратов синтетического и природного происхождения. Было показано ранее, что введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в молекулы фенольных антиоксидантов способствует увеличению антиоксидантной активности и термической стабильности. В настоящее время в клинической практике и диагностике используется весьма ограниченное число препаратов на основе РЗЭ. Например, отечественный препарат *Эплан* на основе нитрата лантана обладает ранозаживляющим и бактерицидным действием.

В настоящей работе синтезированы комплексы редкоземельных элементов общей формулы $M(RCOO)_3$ (M= La, Gd, Tb, Eu) на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензойной кислоты RCOOH и изучена их антиоксидантная активность. Антирадикальная активность соединений определена с помощью ДФПГ-теста. *In vitro* ингибирующая активность комплексов исследована в реакции окисления линолевой кислоты при действии липоксигеназы-1 - модельного фермента семейства липоксигеназ, участвующих в патогенезе воспалительных и опухолевых заболеваний. Показано, что наибольшей ингибирующей активностью обладает соединения лантана (Рис.).



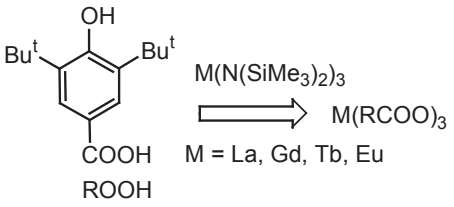


Рис. Накопление гидропероксидов линолевой кислоты с участием фермента липоксигеназа (контроль LOX-1B; 100 μM RCOOH; 33 μM $La(RCOO)_3$), λ_{max} 234 нм, боратный буфер, pH 9.0).

Таким образом, можно предположить, что карбоксилаты РЗЭ с фенольными группами могут выступать в качестве протекторов окислительного стресса и противовоспалительных агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-00611, 14-03-01101, 13-03-12460-офи_м2).

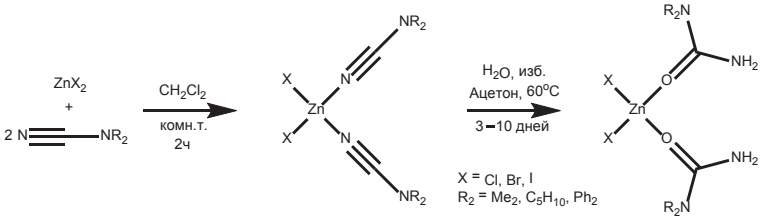
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С ДИАЛКИЛЦИАНАМИДАМИ И ЦИНК-ПРОМОТИРУЕМАЯ ГИДРАТАЦИЯ ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫХ ЛИГАНДОВ

Бутуханова Е.С., Смирнов А.С., Бокач Н.А.*
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
a.s.smirnov@spbu.ru

Ранее, на примере комплексов платины(II и IV), было установлено, что координация к металлоцентру существенно облегчает взаимодействие лигандов содержащих нитрильную группу, в частности, цианамидов, с нуклеофильными реагентами и 1,3-диполярными соединениями[1]. В рамках проекта, направленного на исследование активирующего действия металлоцентра на CN тройную связь, нами были синтезированы комплексы цинка с диалкилцианамидами, а также осуществлена гидратация диалкилцианамидов при участии галогенидов цинка с образованием комплексов с производными мочевины.

Соединения $ZnX_2(NCNR_2)_2$(X = Cl, Br, I; R_2 = Me_2, C_5H_{10}, Ph_2 – во всех комбинациях) образуются с выходами 75–94% при действии двукратного избытка цианамида $NCNR_2$ на ZnX_2. Первый и единственный представитель подобных комплексов получен ранее в работе [2]. Полученные нами соединения охарактеризованы взаимодополняющими данными элементного анализа, ЯМР, ИК,ESI-MS, а также РСА.

Гидратация лигандов $NCNR_2$ в комплексах $ZnX_2(NCNR_2)_2$ осуществлялась в растворе ацетона, действием 30-кратного избытка воды при нагревании до 60°C в течение 3–10 суток. В результате были получены комплексы цинка с *N,N*-дизамещёнными мочевинами. Строение полученных комплексов установлено с помощью данных спектроскопии ЯМР ^1H, ^{13}C, ИК, и данных ESI-MS и РСА. Состав комплексов подтверждён с помощью комплексонометрического анализа на содержание Zn.



Показано, что на лёгкость протекания реакции оказывает влияние строение исходного комплекса. Время гидратации увеличивается в ряду лигандов X = Cl≈Br<I, и заместителей R = Me_2≈C_5H_{10}<Ph_2.

Физико-химические исследования выполнены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества»при финансировании РФФИ (грант 14-03-00080) и СПбГУ (гранты 12.38.781.2013 и 12.50.1557.2013).

1. N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin *Coord. Chem. Rev.*2013, **257**, 2293–2316.
2. J. C. Jochims, R. Abu-el-halawa, L. Zsolnai, G.Huttner *Chem. Ber.*1984, **117**, 1161–1177.

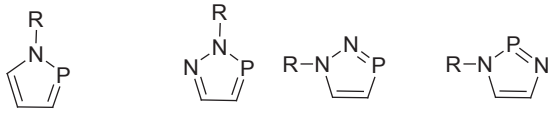
КООРДИНАЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ 3a,6a-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНА

Сущев В.В., Корнев А.Н.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

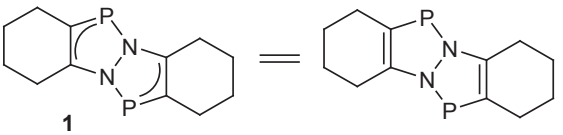
г. Нижний Новгород, Россия
vvsushev@yandex.ru

Хорошо известно, что азафосфолы и диазафосфолы, представляющие собой ароматические 6π-электронные системы, не склонны предоставлять для координации с



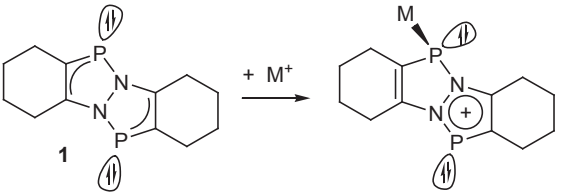
1,2-azaphospholes 1,2,3-diazaphospholes 1,3,2-diazaphospholes

металлами неподеленную электронную пару атома фосфора. Синтезированный нами 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален (**1**), являясь аннелированным диазафосфолом с 10π-электронной ароматической системой, показывает принципиально новый тип



1

координации с металлами и тяжелыми аналогами карбенов. По данным РСА и квантово-химических расчетов **1** является мощным π-донором [1]. Уникальность свойств 3a,6a-диаза-1,4-дифосфапентален как лиганда в координационной химии состоит в том, что он может проявлять свойства как мягкого основания (орбитальное взаимодействие), так и жесткого основания (зарядовый контроль) в зависимости от субстрата- координационного центра. При комплексообразовании с металлом свободная электронная пара на фосфоре остается незадействованной.



1

Углы, образуемые координационной связью фосфор-металл с плоскостью гетероцикла составляют 105.7° для Hg(II), 94.3° для Sn(II) и 97.1° для Ge(II).

1. A.N. Kornev, V.V. Sushev, Y.S. Panova, et al. *Inorg. Chem*. **2014**, *53*, 3243−3252.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-01015).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Ni(II), Pd(II), Rh(III), Pt(IV), Ir(IV) С АДЕНИНОМ И АЛАНИНОМ

Есина Н.Я.[1], Курасова М.Н.[1], Тачаев М.В.[2]
[1]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
[2]*Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, Россия*
tatchaev@mail.ru

Изучение комплексных соединений переходных металлов с аминокислотами и гетероциклическими основаниями ДНК может быть полезно при изучении биологических катализаторов и изыскании биологически активных препаратов для медицины и сельского хозяйства [1, 2]. Поэтому представляет интерес сравнение данных по комплексообразованию некоторых металлов VIII B группы с лигандами, проявляющими биологическую активность (аланин и аденин).

Методом потенциометрического титрования исследовано комплексообразование Ni(II), Pd(II), Rh(III), Pt(IV), Ir(IV) с аденином ($C_5H_5N_5$) и аланином ($C_3H_7NO_2$) [3]. Определены условия, составы и константы образования однороднолигандных комплексных соединений. В результате проведенных измерений и расчетов были получены следующие данные (для сравнения были взяты первые константы устойчивости):

Лиганды	**Константы образования**				
	Ni(II)	Pd(II)	Rh(III)	Ir(IV)	Pt(IV)
аденин $\lg K_1$	8,08	–	8,54	9,34	9,57
аланин $\lg K_1$	5,03	7,10	7,03	6,29	6,24

Соединения Pd(II) с аденином малорастворимы, поэтому не было возможности определить константы устойчивости соединений с данным металлом.

В результате систематизации полученных нами данных по комплексообразованию вышеуказанных металлов с лигандами были выявлены следующие закономенрости:

1) константы устойчивости платиновых металлов имеют более высокое значение, чем константа устойчивости иона никеля. Это можно объяснить тем, что палладий, родий, иридий и платина относятся к 4d и 5d-элементам.

2) отмечается также более высокая устойчивость комплексов металлов с аденином, чем с аланином. По-видимому, это связано с тем, что пуриновое основание выступает в качестве полидентатного лиганда.

1. K. S. Lovejoy, S. J. Lippard. *Dalton Trans*., 2009, 10651-10659.
2. *A. R. Kapdi*, *I. J. S. Fairlamb*. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 4751-4777
3. М. Бек, И. Надьяпал. *Исследование комплексообразования новейшими методами*, 1989, 413с.

PALLADIUM COMPLEXES WITH ACYCLIC DIAMINOARBENE LIGANDS AS EFFICIENT CATALYSTS FOR COPPER-FREE AND ROOM TEMPERATURE SONOGASHIRA COUPLING

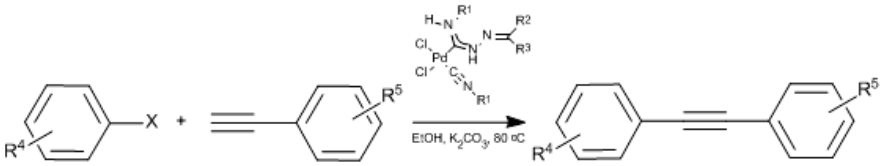
Timofeeva S.A.[1], Kinzhalov M.A.[1],Valishina E.A.[2], BoyarskiyV.P.[1], KukushkinV.Yu.[1], LuzyaninK.V.[1]

[1]*Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation.*

[2]*Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russian Federation*

timofeeva_s_a@mail.ru

Complexes with acyclic diaminoarbene ligands (ACDs) have gained prominence as efficient and available alternative to the widely used catalysts based on *N*-heterocyclic carbenes(NHCs). In the current study, we prepared a series of new palladium-ACDs via the metal-mediated coupling between *cis*-[$PdCl_2(CNR^1)_2$] [R^1 = cyclohexyl (Cy), *t*-Bu , 2,6-$Me_2C_6H_3$ (Xyl), 2-Cl-6-MeC_6H_3] and hydrazones $H_2NN{=}CR^2R^3$[R^2, R^3 = Ph; R^2, R^3 = C_6H_4(OMe-4); R^2/R^3 = 9-fluorenyl; R^2 = H, R^3 = C_6H_4(OH-2)] provided carbene complexes *cis*-[$PdCl_2${$C(N(H)N{=}CR^2R^3){=}N(H)R^1$}$(CNR^1)$] were isolated in good (80–85 %) yields (16 examles).Complexes showed high activity [yields up to 99 %, and turnover numbers (TONs) up to 3.7×10^4] in the Sonogashira coupling of various aryl iodides with a range of substituted aromatic alkynes without the need of copper co-catalyst.



The catalytic procedure runs at 80 °C for 1 h in EtOH using K_2CO_3 as a base. No formation of homocoupling or acetylene decomposition products was observed. Designed copper-free Sonogashira system can also run at room temperature giving target products with yields up to 87 % and TONs up to 87.

This work has been partially supported by the Saint Petersburg State University (research grant from Laboratory of Cluster Catalysis), RAS Presidium Subprogram coordinated by acad. N. T. Kuznetsov, and Russian Fund for Basic Research (grants 13-03-12411-ofim, 14-03-01005, and 14-03-00297). SAT is grateful to Saint Petersburg State University for the postdoctoral fellowship (grant 12.50.2525.2013). Authors thank the Center for Magnetic Resonance, Center for X-ray Diffraction Studies, and Center for Chemical Analysis and Materials Research of Saint Petersburg State University, and Portuguese NMR (IST-UTL Center) and mass-spectrometry (IST Node) networks.

1. K.V. Luzyanin, A.G. Tskhovrebov, M.C. Carias, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, V.Y. Kukushkin.*Organometallics*, 2009,**28**, 6559–6566.

2. E.A. Valishina, M.F.C. Guedes da Silva, M.A. Kinzhalov, S.A. Timofeeva, T.M. Buslaeva, M. Haukka, A.J.L. Pombeiro, V.P. Boyarskiy, V.Yu. Kukushkin, K.V. Luzyanin. *J. Mol. Catal. A.*, 2014, *in press*.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ 3D ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦИИ 2-АМИНО-2-МЕТИЛПРОПАН-1,2-ДИОЛА С 2-ФОРМИЛПИРИДИНОМ

Гуля А.П.[1], Чумаков Ю.М.[2], Заричук Е.А.[3], Петренко П.А.[2], Цапков В.И.[1], Рудик В.Ф.[3], Гудумак В.С.[3]
[1]*Молдавский государственный университет, Кишинев, Молдова*
[2]*Институт прикладной физики АН РМ, Кишинев, Молдова*
[3]*Государственный университет медицины и фармации им. Н. Тестимицану, Кишинев, Молдова*
vtsapkov@gmail.com

Целью данной работы является синтез координационных соединений меди, никеля и кобальта с продуктами конденсации 2-амино-2-метилпропан-1,3-диола с пиридин-2-карбальдегидом, установление их состава, строения, физико-химических и противомикробных свойств. Эксперимент показал, что при взаимодействии горячих этанольных растворов солей вышеуказанных металлов с растворами аминоспирта и альдегидом, взятыми в молярном отношении 1:1:1 или 1:2:2, образуются мелкокристаллические вещества, для которых на основе данных элементного анализа установлен состав $CuLX_2$ и ML_2X_2, где M – Cu, Co, Ni; L –продукт конденсации аминоспирта с альдегидом; X – NO_3^-, Cl^-, Br^-, CH_3COO^-. При упаривании их маточных растворов, образуется смесь двух кристаллических веществ – синего и зеленого цвета. Элементный анализ показал, что они имеют тот же состав, что и выделенный осадок.. Для $CuL_2(NO_3)_2$ были получены монокристаллы зеленого и синего цвета и методом рентгеноструктурного анализа установлено, что, оба соединения представляют собой комплекс октаэдрического строения с двумя тридентатными лигандами. Отличительной особенностью этих форм является тот факт, что зеленое соединение имеет меридиональное строение, а синее – фасиальное. Кроме того, лиганд в составе комплексов находится не в форме азометина, а в форме производного оксазолидина, которое образуется в ходе циклоконденсации на матрице ионов металла. Рентгеноструктурным анализом установлено. что ацетатный комплекс меди синего цвета имеет аналогичное строение. Лиганд в составе комплекса находится в форме замещенного оксазолидина. В ходе исследования выделены и исследованы методом рентгеноструктурного анализа три комплекса никеля и одно соединение кобальта. В случае всех комплексов никеля и кобальта также образуется смесь веществ. Для нитратных соединений никеля на основе исследуемых аминоспиртов были получены монокристаллы оранжево-коричневого цвета. Эти соединения имеют меридиональное строение, а в качестве лиганда они содержат азометин, а строение аналогично вышеописанным комплексам меди. Для хлоридного комплекса никеля выделены монокристаллы розового цвета, а для нитратного соединения кобальта – темно-оранжевого цвета. Оба координационных соединения имеют октаэдрическое фасиальное строение, в составе которых лиганды находятся в форме замещенного оксазолидина. Во внешней сфере комплкса имеется два хлорид-иона и одна молекула воды. Аналогичное строение имеет комплекс кобальта. Синтезированные координационные соединения проявляют селективную бактериостатическую и бактерицидную активность в отношении серии стандартных штаммов стафилококка, кишечных палочек и грибов в интервале концентраций 0,97-500 мг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных проектов 11.817.08.48A и 14.518.04.07A.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ХРОМАТ ТЕТРААММИН ПЛАТИНЫ (II) И ПАЛЛАДИЯ (II)

Тупикова Е.Н., Платонов И.А., Лыкова Т.Н.
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П. Королева (национальный исследовательский университет)», Самара, Россия
nil-6ssau@mail.ru

Синтезированы тетрааммминные комплексы платины (II) и палладия (II), содержащие хромат-ион во внешней сфере, и изучены реакции их термического разложения, как в твердой фазе, так и в водном растворе в автоклавных условиях.

Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что термолиз комплексов на воздухе протекает в одну стадию, сопровождаемую экзотермическим эффектом, при 250 (для Pd) и 270 °C (для Pt) с образованием смеси металлических и частично окисленных палладия или платины и оксидных фаз хрома.

Аналогично протекает разложение комплексов и в водной среде при температуре 190-210 °C. Исследование продуктов термолиза методами растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным микрорентгеновским анализом показало наличие платины и хрома в атомном отношении 1:1, а также кислорода.

Необходимо отметить, что необратимое восстановление аммиачных комплексов платиновых металлов в автоклавных условиях возможно только в щелочной среде, например, по уравнению:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2KOH = Pt + 10/3NH_3 + 1/3N_2 + 2KCl + 2H_2O.$$

При замене хлорид-иона во внешней сфере на хромат-ион становится возможным протекание реакции без добавления в раствор сильной щелочи по следующей схеме:

$$[Pt(NH_3)_4]CrO_4 \rightarrow Pt + Cr_xO_y + N_2 + NH_3 + H_2O.$$

Одновременное образование оксидных фаз и металлов способствует стабилизации металлических частиц в высокодисперсном состоянии.

Синтезированные комплексы и изученные реакции с их участием можно использовать для получения наноразмерных многокомпонентных фаз, например, в катализаторах.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2-АМИНОФЕНИЛ-, 2-АМИНОБЕНЗИЛ- И 2-НИТРОБЕНЗИЛДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДОВ

Верещагина Я.А.[1], Алимова А.З.[1], Чачков Д.В.[2], Артюшин О.И.[3], Ханафиева Р.Р.[1], Ишмаева Э.А.[1]

[1] *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

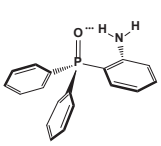
[2] *Межведомственный суперкомпьютерный центр Российской академии наук (Казанский филиал), Казань, Россия*

[3] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия*

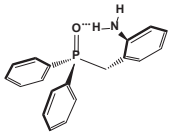
yavereshchagina@yahoo.com

Функционализированные арилфосфиноксиды, особенно их *мета*-аминопроизводные, представляют интерес как прекурсоры эффективных комплексообразователей и фоточувствительных материалов [1].

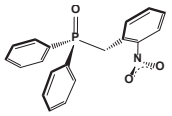
Нами определена неизвестная ранее полярность арилфосфиноксидов **1-3**, и осуществлен конформационный анализ арилфосфиноксидов **1-3** методами дипольных моментов (ДМ), ИК спектроскопии и квантовой химии [DFT B3PW91/6-311++G(df,p)]. Относительные энергии (ΔE, кДж·моль$^{-1}$), теоретические ($\mu_{теор}$), вычисленные по векторно-аддитивной схеме ($\mu_{выч}$) и экспериментальные (бензол, $\mu_{эксп}$) ДМ энергетически предпочтительных конформеров **1-3** представлены ниже.



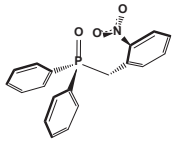
1A
$\Delta E = 0.0$
$\mu_{теор} = 2.57$ Д
$\mu_{выч} = 3.00$ Д
$\mu_{эксп} = 3.99$ Д



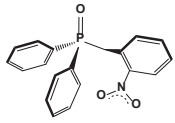
2A
$\Delta E = 0.0$
$\mu_{теор} = 3.28$ Д
$\mu_{выч} = 3.50$ Д
$\mu_{эксп} = 3.98$ Д



3A
$\Delta E = 0.0$
$\mu_{теор} = 0.38$ Д
$\mu_{выч} = 1.37$ Д



3Б
$\Delta E = 7.4$
$\mu_{теор} = 6.94$ Д
$\mu_{выч} = 6.89$ Д
$\mu_{эксп} = 5.24$ Д



3В
$\Delta E = 0.5$
$\mu_{теор} = 1.45$ Д
$\mu_{выч} = 1.27$ Д

Для фосфиноксидов **1**, **2** теоретические величины ДМ предпочтительных конформеров хорошо согласуются с моментами, вычисленными по векторно-аддитивной схеме, и адекватно описывают экспериментальные данные. По данным расчетов в соединениях **1-3** P=O группа и связь C=C фенильного кольца ориентированы *цис* относительно друг друга, в конформерах **3А-3В** связи P=O и C_{sp3}–C_{sp2} имеют *гош*-ориентацию.

В ИК спектрах соединений **1-3** (кристалл, раствор в CCl_4) каких-либо изменений не обнаружено. Установлено, что аминопроизводные фосфиноксидов **1**, **2** в растворе существуют в виде одного конформера с внутримолекулярной водородной связью P=O···H–NH, тогда как для 2-нитробензилдифенилфосфиноксида **3** возможно конформационное равновесие форм **3А** и **3Б**, **3Б** и **3В** в соотношении 40:60 %. Синтез соединений **1-3** осуществлен согласно методике [1].

1. V.Yu. Aleksenko, E.V. Sharova, O.I. Artyushin, D.V. Aleksanyan, Z.S. Klemenkova, Yu.V. Nelyubina, P.V. Petrovskii, V.A. Kozlov, I.L. Odinets. *Polyhedron*, 2013, **51**, 168-179.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00067-а).

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ТЕТРАХЛОРПАЛЛАДАТОВ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ И ПИРИДИНИЯ

Ворончихина Л.И., Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Сергеева И.А., Кротова Н.И.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
katerina2410@mail.ru

Ионные жидкости (ИЖ) привлекают к себе внимание благодаря их многостороннему применению в электрохимии, органическом синтезе а также в катализе в качестве иммобилизированных фаз либо прекурсоров. Металлатные комплексы могут рассматриваться как новые ионные жидкости – ключевые прекурсорные материалы для катализа. Как и все ИЖ они нелетучи при комнатной температуре. Наиболее известные ИЖ с комплексным металл-содержащим анионом содержат наиболее популярный имидазолиевый катион и при комнатной температуре являются твердыми; исключение составляют соли с $FeCl_4^-$ - анионом, которые при комнатной температуре являются жидкостями. Металлатные комплексы (ИЖ) могут быть иммобилизированы на неорганической оксидной поверхности, что минимизирует потребление ИЖ в каталитических реакциях.

С целью получения каталитической активности тетрахлорпалладатов четвертичного аммония и пиридиния (ИЖ) в реакциях химической металлизации были синтезированы комплексы в водно-спиртовой среде обменной реакцией между тетрахлорпалладатом натрия и четвертичными солями аммония и пиридиния, содержащими длинноцепочечные радикалы. В случае использования базовых солей с хлорид-анионом, комплексы были получены в спиртовом растворе прямым взаимодействием с $PdCl_2$. Выходы количественные; все соединения твердые кристаллические вещества темно-красного цвета с температурами плавления до 120 ^{0}C; обладают свойствами катионных поверхностно-активных веществ. Состав и строение подтверждены данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопией. Исследована термическая стабильность комплексов на воздухе в интервале температур 25 – 500 ^{0}C. Знание термической стабильности позволит определить тот температурный интервал, в котором можно использовать ИЖ.

В зависимости от природы аниона и катиона ИЖ могут обладать различной термической стабильностью. Однако при одноименном анионе термостойкость будет определятся природой катиона. Исследованы тетрахлорпалладаты аммония общей формулы: $[RR'N(CH_3)_2]_2[PdCl_4]$ где $R=C_{10}H_{21}$, $R'=CH_2CH_2OH$ (I) $R=C_{16}H_{33}$, $R'=CH_2CH_2OH$ (II), $R=C_{16}H_{33}$, $R'=CH_3$(III), $R=C_{11}H_{23}COO(CH_2)_2$, $R'=CH_3$(IV), и тетрахлорпалладаты децил (V) и цетил(VI) пиридиния.

В сравнительной серии опытов исходные соли аммония и пиридиния были устойчивы до 150 – 180 ^{0}C и при 250 ^{0}C теряли 100% массы. Тетрахлорпалладаты независимо от природы и длины радикала были устойчивы до 230 ^{0}C и быстро разлагались в одну стадию (исключение соединение VI) с различной потерей массы. До стадии разложения для всех соединений наблюдается эндотермический пик (без потерь массы на кривой ТГ), связанный с плавлением; для соединений III и VI - 2 пика связанные с плавлением и фазовым переходом. Все соединения в расплавленном состоянии устойчивы до разложения. Быстрое разложение комплекса предполагает диссоциативную природу разложения, происходящую без участия кислорода; далее окисление остаточного углерода становится преобладающим как следует из экзотермических пиков на всех термограммах в области 450 – 500 ^{0}C. Из всех исследованных соединений наиболее термически стабилен тетрахлорпалладат цетилпиридиния.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II)

Короченцев В.В., Комиссаров А.А., Львов И.Б., Мышакина Н.С., Вовна В.И.
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
vovna.vi@dvfu.ru

Электронная структура комплексных соединений никеля (II) с β-дикетонатными лигандами представляет интерес как с точки зрения теории химической связи переходных металлов, так и изучения взаимосвязи физико-химических свойств комплексов с их электронным строением. Наиболее информативный метод исследования структуры валентных уровней комплексных соединений — ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия паров (УФЭС) — активно применяется в изучении электронного строения бис-ацетилацетоната никеля $Ni(acac)_2$ и его замещенных, в том числе гетероаналогов. d^8-Комплексы Ni(II), в отличие от аналогичных комплексов металлов с открытыми 3d-оболочками (марганца, кобальта и меди), являются наиболее перспективными объектами в исследованиях электронной структуры методами УФЭС и квантовой химии.

В отличие от «тяжелых» аналогов никеля — d^8-комплексов $Pd(acac)_2$ и $Pt(acac)_2$, интерпретация спектров $Ni(acac)_2$ крайне противоречива. Авторы расходятся не только в установлении последовательности и значений ЭИ, но и в определении их числа в анализируемых участках спектра. Проблемы в установлении последовательности электронных уровней обусловлены сложной структурой спектров, поскольку в перекрывающиеся полосы в низкоэнергетической области дают вклад электроны не только восьми лигандных π- и n-уровней, но и четырех d-орбиталей металла.

С целью решения проблемы определения последовательности электронных уровней β-дикетонатных комплексов Ni(II) были исследованы эффекты замещения атомов O на S и NH, а также замещения H в γ-положениях на атомы хлора или CH_3 методом УФЭС с привлечением квантово-химических расчетов. Из закономерностей в спектрах показано, что верхняя занятая молекулярная орбиталь в $Ni(acac)_2$ — четная π_3-орбиталь со значительным вкладом d-АО никеля, а две следующие полосы в спектре обусловлены d-электронами. Однозначное определение природы последующих лигандных уровней не представлялось возможным без корректных квантово-химических расчетов. Расчеты электронной структуры $Ni(acac)_2$ с применением гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP5 в показали хорошую корреляцию орбитальных энергий Кона-Шема с последовательностью энергий ионизации, что позволило обосновать интерпретацию УФЭ спектра.

В представленной работе методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала электронной плотности исследованы электронная структура d^8-комплексов — ацетилацетоната $Ni(acac)_2$ и его NH- и S-замещенных: $Ni(acim)_2$, $Ni(Sacac)_2$ и $Ni(S_2acac)_2$. Обсуждены закономерности влияния замещения атомов O на NH и S на электронную и пространственную структуру комплексов, эффективные заряды атомов, природу внутрикомплексной координационной связи. На основании закономерностей в спектрах четырех соединений и расчетных результатов предложена интерпретация фотоэлектронных спектров, существенно отличающаяся от опубликованных ранее. Определены значения вертикальных энергий ионизации четырех пар лигандных n- и π- уровней и четырех орбиталей d-типа металла.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА (ГО) И ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА): МОДЕЛИРОВАНИЕ *IN VITRO*

Захаров Н.А.[1], Калинников В.Т.[1], Ткачев А.Т.[2], Захарова Т.В.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия*
zakharov@igic.ras.ru

Перспективы использования оксида графена (ГО) для получения композиционных материалов (КМ) медицинского назначения ставят задачу определения особенностей его взаимодействия с костной тканью. В настоящем сообщении приведены данные о взаимодействии ГО с аналогом неорганической компоненты костной ткани млекопитающих – гидроксиапатитом кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА).

Реакцию взаимодействия солей кальция и ГО проводили в системе $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–ГО–H_2O под воздействием ультразвука (УЗ) (42 кГц) и в нативных условиях (37^0C) без воздействия УЗ. Процессу синтеза предшествовало приготовление дисперсии ГО в воде при использовании УЗ (30 мин, 42 кГц). По данным ЭСХА содержание углерода в исходном ГО составляло ~90 масс. %, кислорода ~10 масс. %.

Продуктом синтеза являлись наноразмерные КМ ГА/ГО, включающие в свой состав наноразмерный ГО и нанокристаллы ГА (НК ГА) с содержанием ГО 0.1; 1.0; 2.0 и 5.0 масс. %. Определение растворимости НК ГА индивидуального ГА и ГА в КМ ГА/ГО проводили в дистиллированной воде методом измерения концентрации ионов Ca^{2+} в растворе комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА.

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что ростом содержания ГО в КМ происходит изменение морфологии НК ГА. НК ГА удлинялись вдоль оси *c*, размер же в направлении, перпендикулярном гексагональной оси *c*, оставался практически неизменным.

С ростом содержания ГО в КМ, наряду с изменением морфологии НК ГА, происходит и увеличение растворимости НК ГА в составе КМ ГА/ГО. Для образцов КМ, полученных при различных условиях синтеза (с использованием УЗ и без такового) имеет место значительное изменение растворимости НК ГА в КМ ГА/ГО по сравнению с индивидуальным ГА даже при незначительном содержании ГО (0.1 масс. %) в КМ. Максимальная растворимость по ионам Ca^{2+} в дистиллированной воде в обоих случаях достигает насыщения при содержании ГО в КМ выше 1.0 масс. %. При более высоких содержаниях ГО в КМ ГА/ГО растворимость по ионам Ca^{2+} остается практически неизменной.

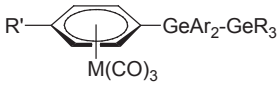
В то же время, воздействие УЗ при синтезе вызывает более значительное возрастание растворимости НК ГА в составе КМ ГА/ГО, чем в случае синтеза без использования УЗ воздействия. Это, возможно, связано с кавитационным эффектом раздвигания слоев ГО в ходе процесса синтеза КМ с использованием УЗ, отсутствующим при синтезе без использования УЗ.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ГО при взаимодействии с ГА увеличивает растворимость НК ГА, сходных по размерам и габитусу с кристаллами НК ГА нативной костной ткани млекопитающих. Величина растворимости НК ГА в КМ ГА/ГО зависит от концентрации ГО в таких КМ и условий их синтеза. Это необходимо принимать во внимание при возникновении условий контакта ГО с нативными тканями человека и животных.

COMPLEXES OF ARYL SUBSTITUTED OLIGOGERMANES WITH TRANSITION METAL CARBONYLS

Zaitsev K.V.[1], Churakov A.V.[2], Lermontova E.Kh.[2], Tafeenko V.A.[1], Poleshchuk O.Kh.[3], Tarasevich B.N.[1], Oprunenko Y.F.[1], Zaitseva G.S.[1], Karlov S.S.[1]
[1]*Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2]*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*
[3]*Tomsk State Pedagogical University, Tomsk, Russia*
zaitsev@org.chem.ru

Molecules containing non-carbon chain atoms, such as Ge, Si, Sn (E) may be regarded as a molecular conductors. Electrons of the single E-E bond are delocalized over the entire chain of atoms of elements (σ-conjugation). Thus, the existence of σ-delocalization in oligogermanes and related compounds leads to the appearance of properties which are characteristic for unsaturated hydrocarbons (conductivity, thermochromism, non-linear optical properties *etc.*).
In this work we performed synthesis and investigation (NMR, IR- and UV/vis-spectroscopy, X-ray analysis, DFT calculations) of a series of the complexes of the aryl substituted oligogermanes with transition metal carbonyls (Figure.1).



M = Cr, Mo, W
R = Me, Ph, *p*-Tol; R' = H, Me
Ar = C_6F_5, *p*-$F_3CC_6H_4$, *p*-FC_6H_4

Figure 1.

It is established that oligogermanes may be regarded as a good donors in relation to $M(CO)_3$ fragment.

This work is supported by the President Grant for Young Russian Scientists (MK-1790.2014.3).

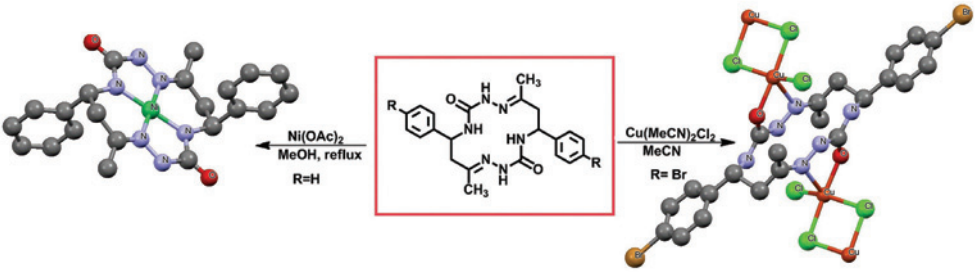
COBALT(II), NICKEL(II) AND COPPER(II) COMPLEXES OF 14-MEMBERED HEXAAZAMACROCYCLES CONTAINING SEMICARBAZIDE FRAGMENTS

Zamilatskov I.A.[1], Volov A.N.[1], Chernyshev V.V.[1,2], Savinkina E.V.[3], Tsivadze A.Yu.[1]

[1]*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia*
[2]*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[3]*Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow,Russia*
joz@mail.ru

Coordination chemistry of macrocyclic ligands is a booming and attractive area of modern inorganic chemistry. Macrocyclic compounds and their complexes with transition metals and lanthanides show wide range of biological activities (antimicrobial, anticancer, antiviral, etc.); they can be used as potential MRI contrast agents and fluorescent sensors. Semicarbazide is able to coordinate metal ions and the biological activities of these complexes are associated with the formation of chelates with various metal ions, bonding through N or O donor atoms. Semicarbazides and their metal complexes attract considerable attention because they have applications in medicine as lathyrogenic and teratogenic agents.

In this work we report the synthesis of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with semicarbazide-based macrocyclic ligands 7,14-dimethyl-5,12–bis(*p*-bromophenyl)-1,2,4,8,9,11-hexaazacyclotetradeca-7,14-diene-3,10-dione (H_2L^1) and 7,14-dimethyl-5,12-diphenyl- 1,2,4,8,9,11-hexaazacyclotetradeca-7,14-diene-3,10-dione (H_2L^2), and their spectral and structural characterization.



All complexes were characterized by elemental analysis, MALDI TOF-MS spectrometry and electronic absorption spectroscopy. The crystal structures of two compounds - $[Cu(H_2L^1)Br_2Cl_4]_n$ and $[NiL^2]$ - were determined by X-ray powder diffraction. In the polymeric $[Cu(H_2L^1)Br_2Cl_4]_n$, the Cu_2Cl_4 units and H_2L^1 molecules are situated on inversion centers. Each Cu(II) ion has a distorted trigonal–bipyramidal coordination environment formed by N and O atoms from H_2L^1 [Cu–N 2.340(14) Å, Cu–O 1.952(11) Å] , two bridging Cl ligands [Cu–Cl 2.332(5), 2.279(5) Å] and one terminal Cl ligand [Cu–Cl 2.320(6) Å]. In the $[NiL^2]$ complex, the Ni(II) ion situated on inversion center has a distorted square-planar coordination environment formed by four N atoms from L^2 ligand [Ni–N 1.860(11), 1.900(11) Å].

COORDINATION POLYMERS WITH TUNABLE METAL CATION AND CHIRAL MOIETIES

Zavakhina M.S., Fedin V.P.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
E-mail: zavakhina@niic.nsc.ru

Coordination polymers are made of both inorganic and organic moieties and allow flexible control of both chemical composition and structural features of the compound. The incorporation of chiral molecules into coordination polymer network guarantees the presence of the asymmetric centers thus non-centrosymmetric structure of the material.

In this work a series of homochiral chain coordination polymers based on structurally robust 4,4'-bipyridyl (bpy) linker with tunable 3d metal cations (Co^{2+}, Ni^{2+}, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+}) and chiral auxiliary ligands (*R*-3-chloromandelate, *S*-3-phenyllactate, and *S*-3,3-dimethyllactate) were synthesized and characterized with X-ray crystallography. All the compounds are based on chain motifs $\{M(bpy)\}_\infty$, decorated with chiral acid residues and other ligands. One structure represents rare example of triple-chained ribbon, while five others are nearly isostructural, featuring robust metal-organic chains, decorated by chiral pendant ligands. Two structures contain Cu^+ cations connected with organic linkers forming double chains.

Isotypical transition metal aspartates with similar structure of chiral centers and tunable pore size [$M_2(asp)_2L$] (M = Ni^{2+}, Co^{2+}; H_2asp = *L*-aspartic acid; L = 4,4'-bipyridil (bpy) or 4,4'-bispyridilethylene (bpe) or 4,4'-bispyridilethane (bpa)] were synthesized and characterized. These compounds are based on the same chiral layers, connected *via* linear linkers L into porous frameworks (channel size from 5x4 Å to 7x4 Å), which demonstrate exceptionally high thermal stability. This family of chiral frameworks was further extended by substitution of *L*-aspartic acid into *L*-malic (H_2mal) acid under the same conditions. The structures of [$Ni_2(mal)_2bpy$] and [$Co_2(mal)_2L$] are similar to [$M_2(asp)_2L$], however [$Ni_2(mal)_2bpe$] turned out to have a completely different structure and topology, presumably due to kinetic reasons.

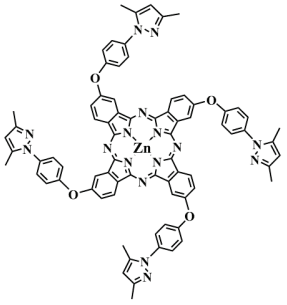
Unusual polymorph of [Ni(mal)bpy], obtained at slightly different conditions, consists of chiral $[Ni(mal)]_\infty$ chains which are connected through rigid bridging linker, forming the open framework structure with the maximum diameter ca. 7 Å. New isoreticular family of homochiral copper (II) malates [Cu(mal)L] have a porous framework consisting of $[Cu(mal)]_\infty$ layers connected with bpy or bpe linkers. Such compounds could be promising candidates for stereoselective sorption and separation experiments.

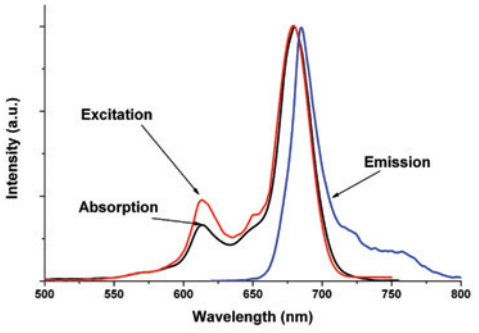
The work was supported by the Grant of the Government of the Russian Federation (No. 14.Z50.31.0006).

SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF ZINC PHTHALOCYANINE BEARING 3,5-DIMETHYLPYRAZOLE-1-PHENOXY GROUPS

Ziminov A.V., Pudova D.I., Stretovich M.A., Furman M.A., Ramsh S.M.
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia
ziminov@inbox.ru

Complexes of metals with phthalocyanines are used as semiconductor materials, photosensitizer for photodynamic therapy of cancer, in optoelectronics [1]. Introduction of substituents in phthalocyanine enhances solubility in many organic solvents and gives them new functional properties. In the last decade intensive increase of number of the papers devoted to phthalocyanines, containing pyrazole heterocycles is observed [2, 3]. It is known that effective method for synthesis of substituted phthalocyanines is based on using of corresponding substituted phthalonitriles. In our previous work 4-(4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)phenoxy)phthalonitrile was obtained [4]. In this work we report a synthesis and spectroscopic properties of zinc phthalocyanine bearing 3,5-dimethylpyrazole-1-phenoxy groups.





The novel tetra(4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)phenoxy)phthalocyanine zinc ($ZnPcR_4$) was obtained by cyclotetramerization of corresponding phthalonitrile in the presence of zinc acetate at 180 ^oC for 3 h. The dark green solid was purified with column chromatography on silica gel (yield 50 %). The structures of $ZnPcR_4$ have been characterized by IR, ^1H NMR spectroscopy and elemental analysis. The absorption spectrum of $ZnPc_4$ in $CHCl_3$ have the typical Soret (349 nm) and Q-bands (680 nm). The fluorescence emission peak was observed at 685 nm in DMF. The fluorescence quantum yield of $ZnPc_4$ (0,16) and Stokes shift (6 nm) are typical of Pc compounds.

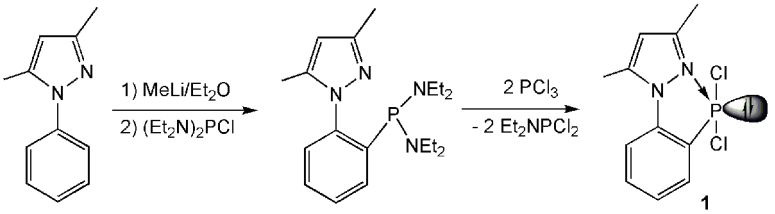
Acknowledgements. This work was supported by the Board of Education and Science of the Russian Federation (agreement 14.BBB.21.0008) and project part of the state task in the sphere of scientific activity (task No. 10.735.2014/K).

1. McKeown N.B. *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, 1998, 211 p.
2. R. Bayrak, H.T. Akcay, M. Durmus, at al. *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 3807-3815.
3. V.P. Kulinich, R.A. Badaukaite, T.V. Tikhomirov, G.P. Shaposhnikov. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013, **83**, 744-751.
4. A.V. Ziminov, D.I. Pudova, M.A. Stretovich, M.A. Furman, S.M. Ramsh. *Macroheterocycles*, 2014, in press.

ГИПЕРВАЛЕНТНЫЙ ФОСФОР В ПРОИЗВОДНЫХ 1-ФЕНИЛ-3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛА

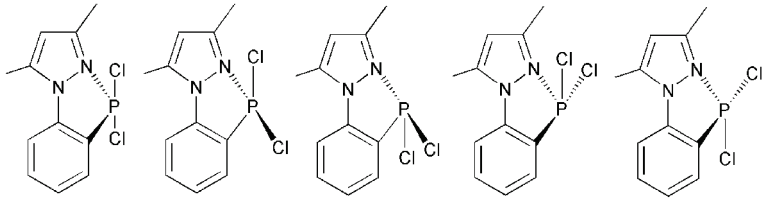
Золотарева Н.В., Корнев А.Н., Сущев В.В.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия, natkamel@yandex.ru

Впервые получено и изучено производное фенилпиразола **1**, содержащее трехвалентный четырехкоординационный фосфор. Согласно РСА, атом фосфора в соединении **1** имеет бипирамидальную sp^3d конфигурацию, а атомы хлора находятся в аксиальном положении.

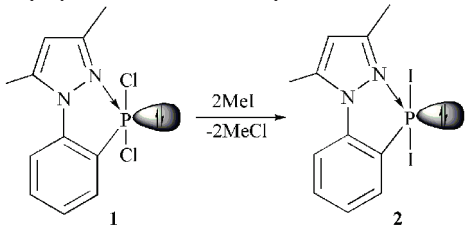


1

С помощью ЯМР ^{1}H удалось выяснить, что соединение **1** в растворе может существовать в виде изомеров:



Спектр содержит пять пар сигналов протонов метильных групп.
Несмотря на то, что атом фосфора в соединении **1** имеет неподеленную электронную пару, он проявляет электрофильные свойства в реакциях с галогеналкилами:



1 **2**

Соединение **2** также содержит гиперкоординированный фосфор.

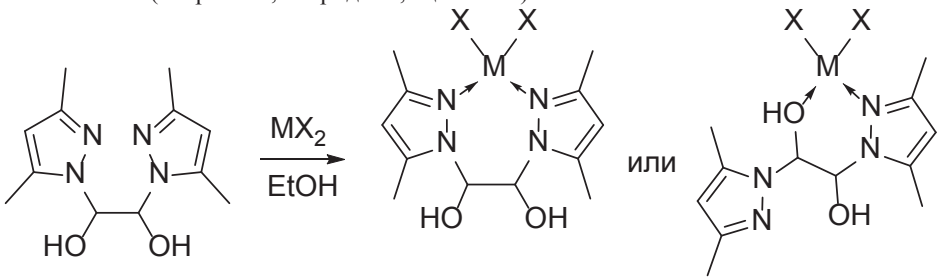
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-97096 а-рег) и программы президента РФ «Ведущие научные школы», грант 7065.2010.3.

СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1,2-ЭТАНДИОЛОМ

Потапов А.С.[1,2], Дегтярева В.В.[2]
[1]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[2]*Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова, Барнаул, Россия*
asp99@yandex.ru

Координационная химия бис(пиразол-1-ил)алканов изучена достаточно подробно, в литературе описаны сотни различных комплексных соединений этих азотсодержащих лигандов [1]. Гораздо меньше имеется примеров координационных соединений производных бис(пиразол-1-ил)алканов, содержащих дополнительные функциональные группы. Нами был синтезирован ряд лигандов – производных этан-1,2-диола, содержащих два пиразольных цикла. Новые бифункциональные лиганды были получены по реакции пиразолов с водным раствором глиоксаля [2].

В данной работе нами были получены первые примеры координационных соединений бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола с ионами меди(II), кобальта(II) и никеля(II). Комплексные соединения были получены по реакции лиганда с солями металлов (нитратами, хлоридами, ацетатами) в этаноле.



$M = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}; X = Cl^-, NO_3^-, OAc^-$

Полученные соединения были охарактеризованы методами колебательной и электронной спектроскопии, данными элементного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-98033 р_сибирь_а.

1. C. Pettinari, R. Pettinari. *Coord. Chem. Rev,* 2005, **249**, 663-691.
2. М.Ю. Каросева, А.С. Потапов, А.И. Хлебников. *Ползуновский вестник*, 2011, № 4, 6-9.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ 3d-4f КОМПЛЕКСОВ $[LnNi_6AA_{12}][Ln'(NO_3)_6]$

Жаринова И.С., Лаврова М.С., Белоусов Ю.А., Долженко В.Д.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

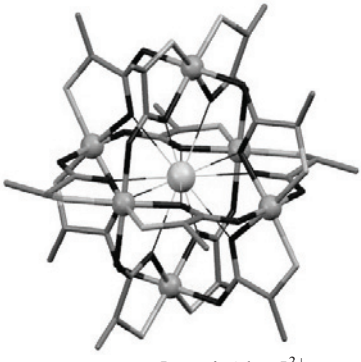
Полиядерные комплексы 3d и 4f переходных металлов, представляют интерес в качестве потенциальных ионных сенсоров, прекурсоров для создания 3d – 4f смешанных оксидов, и молекулярных магнетиков.

В настоящей работе изучали возможность образования гетерометаллических комплексов никеля и РЗЭ состава $[LnNi_6AA_{12}][Ln(NO_3)_6]$, (где АА- аланинат, пролинат) в ряду редкоземельных элементов.

Синтез проводили в этиловом спирте, для этого при нагревании нитрата РЗЭ и $Ni(AA)_2*2H_2O$, взятых в мольном отношении 1:6, получали в растворе катион $[LnNi_6AA_{12}]^{3+}$, образование которого фиксировали с помощью электронной спектроскопии (максимумы полос поглощения в спектре: λ=305, 370, 550, 735, 840 нм), после чего к полученному раствору добавляли раствор нитрата РЗЭ. Показано, что в случае аланината катион $[LnNi_6AA_{12}]^{3+}$ образуется с РЗЭ начала ряда до Nd, включительно, а в случае пролината до Tb, включительно.

Выделены комплексы состава $[LnNi_6Ala_{12}][Ln(NO_3)_6]$ и $[LnNi_6Ala_{12}][Ln,Ln'(NO_3)_6]$, где Ln=La,Ce,Pr,Nd; Ln'=Gd. По данным РФА все полученные соединения изоструктурны. Состав комплексов установлен на основании элементного анализа (ICPMS), ДТА, РФА, ИК. Соотношение ионов Ln:Gd возрастает в ряду La - Nd от 1 до ~4, что свидетельствует о снижении устойчивости комплексного катиона в указанном ряду.

Структура комплекса состава $[LaNi_6Ala_{12}][La(NO_3)_6]$ исследована методом РСтА Вещество кристаллизуется в тригональной сингонии (пространственная группа: R–3, No148), с параметрами элементарной ячейки: a = 14.2707(5) Å, c = 32.0000(15) Å, V = 5643.79 $Å^3$, R-фактор=6.72%. В центре катиона $[LaNi_6Ala_{12}]^{3+}$ располагается атом РЗЭ, ближнее координационное окружение которого представляет собой икосаэдр, образованный атомами кислорода 12 карбоксильных групп аланинат-иона. В центре аниона $[Ln(NO_3)_6]^{3-}$ расположен атом лантана, окруженный шестью нитратными группами (кч=12, икосаэдр). Все полученные соединения $[LnNi_6Ala_{12}][Ln(NO_3)_6]$, где Ln = La, Ce, Pr, Nd изоструктурны, что подтверждается данными РФА.



строение $[LaNi_6Ala_{12}]^{3+}$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №13-03-00972).

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ОПАЛОВОГО ТИПА МОДИФИЦИРОВАННЫХ $[Ir(phpy)_2(bipy)]Cl$

Климонский С.О., Долженко В.Д., Беззубов С.И., Киселев Ю.М.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Интерес к люминесцентным фотонным кристаллам обусловлен их необычными оптическими свойствами и перспективами применения для светодиодов и низкопороговых лазеров. Ведется поиск новых перспективных люминесцентных наполнителей фотонных кристаллов для варьирования их оптических свойств. В настоящей работе получены пленки фотонных кристаллов опалового типа, модифицированы $[Ir(phpy)_2(bipy)]Cl$ и изучены их оптические свойства.

Опалоподобные пленки выращивали методом вертикального осаждения из коллоидных растворов сферических микрочастиц SiO_2 диаметром 250-300 нм. Узкодисперсные сферические микрочастицы изготавливали методом доращивания зародышей [1]. Полученные фотоннокристаллические пленки пропитывали концентрированным раствором $[Ir(phpy)_2(bipy)]Cl$ в этиловом спирте. Избыток красителя удаляли с поверхности промыванием пленок в спирте.

Глубина связанного со стоп-зоной минимума в спектрах пропускания пленок до введения красителей превышала 50%, однако уменьшалась до 20-30% после их введения. Иной результат получен для пленок, в которых оставшиеся после введения красителя пустоты между микрочастицам SiO_2 были заполнены фоторезистом ETPTA. Глубина связанного со стоп-зоной минимума в спектрах пропускания структур стекло-пленка-стекло для композиционных пленок опал-ETPTA при отсутствии красителя составляла всего 2%. Однако, любопытным обстоятельством является тот факт, что она легко поддается управлению путем введения различных примесей. В описанных экспериментах введение красителей в структуру композитов опал-ETPTA приводило к увеличению глубины минимума в спектрах пропускания в 1.5-2 раза. Люминесценция иридиевых комплексов после их введения в пленки опалового типа и композиты опал-ETPTA сохранялась.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ № 13-03-91151-ГФЕН_а, РФФИ № 13-03-00972.

Список литературы

1. Климонский С.О., Бахия Т., Кнотько А.В., Лукашин А.В. // Доклады Академии наук. 2014. Т. 457, № 1. С. 50-52.

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ ПОЛИАМФОЛИТАМИ

Аббасов А.Д., Мамедова Ф.С., Гейдарова Ф.Ф.
Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, Нахчыван, Азербайджан
ada.nat.res@ mail.ru

Отличительной особенностью комплексообразующих ионообменников является образование прочных комплексов при взаимодействии ионов металлов с химически активными группами, закрепленными на полимерной матрице. Характер взаимодействия определяется природой функциональных групп, иона металла и зависит от условий сорбции. В качестве сорбентов были применены амфолиты с иминодиацетатными функциональными группами (АНКБ-35, Амберлит IRC-748, Diaion CR-11). Комплексообразующие свойства ионитов изучали методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования. Методом ИК-спектроскопии изучено изменение кислотно-основного равновесия (в интервале значений pH 2-10), степени заполнения функциональных групп сорбентов изученными ионами. В ИК-спектрах амфолитов происходит изменение интенсивности полос поглощения в области 1800-1600 и 400-250 $см^{-1}$ (исчезновение полосы поглощения при 1730-1720 $см^{-1}$, уширение полосы при 1400-1370 $см^{-1}$), ответственных за асимметричные и симметричные колебания ионизированных карбоксильных групп. В длинноволновой области появляются полосы 320-340 и 370-380 $см^{-1}$, что связано с образованием комплексных связей исследуемых ионов с азотом и кислородом функциональных групп. На процесс комплексообразования оказывает влияние природа и концентрация метал-иона, микролиганда, а также pH среды. Нами были определены статические сорбционные емкости исследуемых сорбентов по ионам Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} и изучены зависимости статической сорбционной емкости от различных факторов (pH среды, концентрации солей металлов, температуры и времени сорбции). ССЕ ионитов по ионам металлов находится в пределах 1,25- 1,45 для Zn^{2+}, 2,35-2,75 для Cu^{2+}, 1,80-2,20 для Pb^{2+} и 2,2-2,5 мг-экв/г для Cd^{2+}. Наиболее высокая емкость достигается при соотношении ионит:металл равном 1:2.

Установлены области спектрального проявления ионно-координационного взаимодействия изученных ионов с функциональными группами ионитов. Методом дифференциальной ИК-спектроскопии определен состав внутренней координационной сферы ионитных аминокарбоксильных комплексов в зависимости от природы иона-комплексообразователя, pH среды, анионного состава раствора и химического строения лигандных групп полиамфолитов. Показано, что в сильнокислых средах поглощение ионов металлов катионитами происходит за счет ионного взаимодействия комплексных анионов с протонированными аминогруппами с образованием внешнесферных структур. Устойчивость комплексов исследуемых ионов в фазе ионитов зависит от кислотности функциональных групп, чем слабее их кислотные свойства, тем прочнее образующиеся комплексы. Прочность комплексов меди с функциональными группами в фазе амфолитов мало зависит от pH равновесного раствора. Выбраны условия регенерации ионообменников. В процессе десорбции комплексы разрушаются, образующиеся компоненты и промежуточные комплексы удаляются в процессе диффузии.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КОБАЛЬТА(II) И КОБАЛЬТА(III) С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ В ПРИСУТСТВИИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА

Авдеева В.В.[1], Вологжанина А.В.[2], Малинина Е.А.[1], Гоева Л.В.[1], Кузнецов Н.Т.[1]

[1] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия*
avdeeva.varvara@mail.ru

Исследовано взаимодействие триэтиламмониевых солей кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ с хлоридом кобальта(II) в присутствии 1,10-фенантролина в ацетонитриле и ДМФ. Установлено, что в случае трехкратного избытка фенантролина из реакционных растворов образуются комплексы кобальта(II) общей формулы $[Co(phen)_3][B_nX_n]$ (n = 10, 12; X = H, Cl) с количественным выходом. Полностью хлорированный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ при двукратном избытке фенантролина позволяет получать биядерный комплекс кобальта(II) с мостиковыми атомами хлора $[Co_2(phen)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$. Получение аналогичного катионного комплекса с другими кластерами бора не было обнаружено в рамках работы: аналогичные реакции с двукратном избытком *phen* в присутствии $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ привели к получению замещенного производного $[1,2\text{-}B_{10}H_8(phen)]$ [1] и вышеописанного $[Co(phen)_3][B_{12}H_{12}]$, соответственно. Проведение реакции комплексообразования с исследуемыми кластерными анионами при эквимолярном соотношении реагентов не может проводиться в ацетонитриле: при сливании реагентов мгновенно образуется биядерный комплекс $[Co(phen)_2(\mu\text{-}Cl)_2CoCl_2]$. Проведение реакции в ДМФ привело в случае *клозо*-декаборатного аниона – к селективному выделению $[1,2\text{-}B_{10}H_8(phen)]$, а в случае двух других кластерных анионов – к синтезу хлорида $[Co_2phen_4Cl_2]Cl_2$, тогда как оба кластерных аниона бора остаются в реакционном растворе.

Использование окислителя позволяет синтезировать комплексы кобальта(III). В частности, обнаружено, что в случае добавления церия(IV) в виде $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ к реакционному раствору, содержащему $CoCl_2$ и *phen*, образуется комплекс кобальта(III) $[Co(phen)_2Cl_2](NO_3)$. Введение *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или его производного $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ привело к синтезу вышеописанных $[Co(phen)_3][B_{10}X_{10}]$ (n = 10, 12; X = H, Cl), что объясняется высокой реакционной способностью десятивершинного борного кластера. Использование *клозо*-додекаборатного аниона, наименее реакционноспособного из всех кластеров бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12), позволило синтезировать первый комплекс кобальта(III) с кластерами бора состава $[Co(phen)_3][B_{12}H_{12}](NO_3)$.

Полученные соединения идентифицированы по данным элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии, ^{11}B ЯМР-спектроскопии, РСА.

Исследование проведено при поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке молодых ученых (грант МК-1728.2013.3).

[1] Е. Ф. Сафронова, В. В. Авдеева, И. Н. Полякова, А. В. Вологжанина, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов, *Докл. акад. наук*, 2013, **453**, 50-54.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА $NI(C_{12}H_{11}O_4N_2)_2 \cdot 5H_2O$

Алиева Р.А.*, Цинцадзе М.Г.**, Магеррамов А.М.*, Алиева Ф.С.*,
Назарова Г.Г.*, Аскеров Р.К.*, Махмудов К.Т.*, Чырагов Ф.М.*

Бакинский Государственный Университет, Азербайджан*
*Грузинский Технический Университет**, *Грузия*
Az1148 Азербайджан,Баку,ул.3 Халилова,23

На основе ацетилацетона и аминобензойной кислоты был синтезирован 3-(4-карбоксифенилазо) пентадион-2,4. Методами ЯМР и ИК спектроскопии изучено их строение. По известной методике на основе этого лиганда было синтезировано комплексное соединение никеля. Элементным и термогравиметрическим методами анализа установлен их состав: $Ni(C_{12}H_{11}O_4N_2)_2 \cdot 5H_2O$.

Термогравиметрическим методом анализа установлено что разложение комплексов происходит по ниже приведенной схеме:

$$Ni\left(C_{12}H_{11}O_4N_2\right)_2 \cdot 5H_2O \xrightarrow{50-65} Ni\left(C_{12}H_{11}O_4N_2\right)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{95-120} \xrightarrow{95-120} Ni\left(C_{12}H_{11}O_4N_2\right)_2 \xrightarrow{200-310} Ni_2O_3$$

Методом рентгено структурного анализа установлена структура комплекса. Эксперимент получен на дифрактометре BRUKER SMART APEX II CCD (MoK_a). Комплекс кристаллизируется в триклинной сингонии, параметры элементарной яцейки:

a =7, 2574 (5) Å; b=7,7743(5) Å, c=13,9712()Å
V=714,45 (8) $Å^3$ α=79,6723(10)º, β=77,0374(10)º, γ =69,3220º, P-1, Z=1, R=0,327

Карбоксилные группы вступают в роли монодентатных. Координационный полиэдр комплекса никеля октаэдр. Координацию никеля заполняют два атома кислорода двух карбоксильных групп, а также четыре молекулы воды. Другие две молекулы воды с образованием водородной связи играют мостиковый характер между двумя молекулами комплексов. Длина связей Ni-0(4) 2,0326(II); Ni-0(5) 2,1406(12); Ni-0(6) 2,1134(12).

На основание структурных данных можно предположит, что при термических разложениях на первом этапе испаряется две молекулы воды которых находиться во внутренней сфере комплекса.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) В СРЕДЕ 7 МОЛЬ/Л HCL

Аминджанов А.А., Манонов К.А., Кабиров Н.Г.,
Гамал Абделазиз Хуссейн Абделрахман
Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан
azimjon51@mail.ru

Потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 7 моль/л HCl в интервале температур 273-338К. Показано, что в указанном интервале температур кривые образования не изменяя своей формы смещаются в сторону больших значений равновесной концентрации 1-метил-2-меркаптоимидазола. Методом Бьеррума оценены величины констант устойчивости комплексов образующихся в системе $[Cu(H_2O)_6]Cl_2$ ─1-метил-2-меркаптоимидазол ─ 7 моль/л HCl при различных температурах. Эти величины были уточнены различными методами (табл. 1).

Табл. 1

Значение уточнённых констант образований комплексов меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 7 моль/л HCl

Т,К	K_1^*	K_2^*	K_3^*	K_4^*
273	$2{,}57\cdot10^6$	$3{,}98\cdot10^5$	$1{,}81\cdot10^4$	$2{,}63\cdot10^3$
288	$1{,}73\cdot10^6$	$1{,}0\cdot10^5$	$1{,}04\cdot10^4$	$2{,}75\cdot10^3$
298	$3{,}01\cdot10^6$	$3{,}019\cdot10^5$	$2{,}23\cdot10^4$	$1{,}81\cdot10^3$
308	$8{,}91\cdot10^5$	$6{,}16\cdot10^4$	$7{,}58\cdot10^3$	$1{,}31\cdot10^3$
318	$6{,}02\cdot10^5$	$2{,}63\cdot10^4$	$4{,}57\cdot10^3$	$9{,}12\cdot10^2$
328	$3{,}89\cdot10^5$	$1{,}44\cdot10^4$	$3{,}01\cdot10^3$	$6{,}60\cdot10^2$
338	$1{,}47\cdot10^5$	$8{,}91\cdot10^3$	$2{,}08\cdot10^3$	$4{,}67\cdot10^2$

Методом температурного коэффициента с использованием уточненных величин констант устойчивости оценены термодинамические характеристики процесса образования хлоридных комплексов меди(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 7 моль/л HCl.

Табл. 2

Значения термодинамических функций процесса образования хлоро–1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов меди(II) в среде 7 моль/л HCl при 298К.

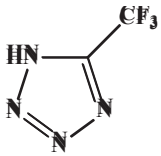
Состав соединения	ΔH,кДж/мол	ΔG,кДж/мол	ΔS,Дж/мол·К
$[CuL(H_2O)_5]Cl_2$	-40,36	-35,28	-17,04
$[CuL_2(H_2O)_4]Cl_2$	-48,43	-28,45	-67,05
$[CuL_3(H_2O)_3]Cl_2$	-31,62	-22,96	-29,04
$[CuL_4(H_2O)]_2Cl_2$	-24,73	-18,46	-21,04

Из данных таблицы 5 видно, что величина ΔG с увеличением количество координированных молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола становиться менее отрицательной. Это вероятно связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих молекул лиганда во внутреннюю координационную сферу.

ПРЯМОЙ МЕТОД СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С 5-ТРИФТОРМЕТИЛТЕТРАЗОЛОМ.

Андреева Т.Н.[1], Богатиков А.Н.[2]
[1]*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь*
[1]*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*
bogatikov@tut.by

5-Трифторметилтетразол (ТФМТ) представляет интерес, как полиазотсодержащий гетероциклический лиганд, способный в различных органических средах к окислительному растворению нульвалентных металлов или их оксидов с образованием комплексных соединений (КС).



Известно [1], что ТФМТ является жидкой органической сильной кислотой (pK_a=1,14, т. кип. 81-82 ^{0}C / 5 МПа).

Взаимодействие 5-замещенных тетразолов, например 5-метилтетразола, с солями переходных металлов в водных растворах или в органических растворителях (низшие спирты, ацетонитрил и др.), а также их смесях сопровождается, как правило, депротонированием тетразольного цикла с последующим образованием соответствующих тетразолатов. В тоже время, при проведении реакций комплексообразования в кислых или неводных средах 5-замещенные тетразолы, как правило, не депротонируются, либо депротонируются частично с образованием комплексных соединений, в состав которых входит лиганд в виде NH-кислоты.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования процесса комплексообразования ТФМТ в различных системах с металлическими порошками Co^0, Ni^0 и Cu^0. Установлено, что для образования комплексов в системе: *Me^0 – ТФМТ – NH_4ClO_4 – Solv* (*Me^0* = Co^0, Ni^0, Cu^0; *Solv* = растворитель) лучшим растворителем из изученных (алкилгалогениды, спирты, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил), является диметилсульфоксид. В отличие от вышеуказанных растворителей, при использовании которых процесс растворения металлов, особенно в случае Co^0 или Co_3O_4, может длиться нескольких месяцев, использование диметилсульфоксида позволяет уменьшить время протекания реакции до нескольких дней, а при повышении температуры до 75–80^{0}C и интенсивном перемешивании – до 5-7 часов.

Выделение комплексных соединений в твердую фазу осуществлялось путём медленного концентрирования реакционной смеси при комнатной температуре на воздухе. При использовании диметилсульфоксида из реакционной смеси выпадают в осадок поликристаллические комплексы состава: $CuL_2(ClO_4)_2{\cdot}2H_2O$ и $NiL_4(ClO_4)_2$, а из смеси ДМСО : ацетонитрил в объемном отношении 1:1 выделяется КС состава $CuL_2(ClO_4)_2$. В случае Co^0 или Co_3O_4 образуются КС переменного состава. Следует отметить, что в полученных КС, согласно данным ИК-спектроскопии, изучаемый лиганд не депротонирован.

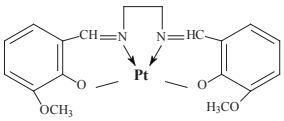
Синтезированные КС изучены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии в средней (4000 - 400) и длинноволновой (350 - 50 см$^{-1}$) области спектров, комплексного термического анализа и порошковой рентгенофазовой дифрактометрии.

1. W.P. Norris. *J. Org. Chem*., 1962, **27**, 3248-3251.

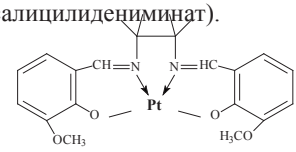
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ГРУППЫ Salen

Ардашева Л.П.
Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия
L_ardasheva@mail.ru

Несмотря на значительный прогресс в создании функциональных супрамолекулярных систем различного назначения поиск и изучение фоточувствительных и фотоактивных соединений не теряет своей актуальности. Наиболее привлекательными для создания фотоактивных полиядерных систем остаются плоскоквадратные комплексы Pt(II), в том числе с лигандами группы Salen. Ранее было показано, что растворы комплексы Pt(II) с тетрадентатными лигандами Salen, Salpn-1,2 и Salpn-1,3 являются фотохимически активными при T=298 K [1,2]
В докладе представлены и обсуждены результаты исследования фотохимических свойств комплексов Pt(II) с лигандами N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)этилендиамин и N,N'–2,3 диметилбутан–2,3 диил-бис(3-метоксисалицилидениминат).



[Pt(3-MeOSalen)]



[Pt(3-MeOSaltMe)]

Установлено, что как воздушно-насыщенные, так и деаэрированные аргоном растворы комплексов [Pt(3-MeOSalen)] и в меньшей степени [Pt(3-MeOSaltMe)], являются фотохимически активными при T = 298 K. Значение квантового выхода фотохимической реакции (Φ) для комплекса [Pt(3-MeOSalen)] зависит от энергии возбуждающего света. Так, при фотовозбуждении светом с энергией, соответствующей $\lambda_{обл}$ = 405 и 436 нм, значение Φ через 20 мин составило 4.5×10^{-2} и 2.1×10^{-2} моль·Эйнштейн$^{-1}$ соответственно. Изменение интенсивности светового потока (I) при $\lambda_{обл}$ = 436 нм также выявило влияние на Φ, величины которого после 20 мин облучения составили 1.1×10^{-1} , 4.6×10^{-2} и 2.1×10^{-2} моль·Эйнштейн$^{-1}$ при $I = 6.1\times10^{-10}$, 2.2×10^{-9} и 5.9×10^{-9} Эйнштейн·с$^{-1}$ соответственно. На основании полученных результатов предположено, что фотохимическая реакция протекает из разных электронно-возбужденных состояний. Однотипность изменений в спектрах поглощения, зарегистрированных для разных растворителей, в том числе положение максимумов новых полос поглощения, а также положение и число изобестических точек позволяет утверждать, что природа образующегося продукта не зависит от природы растворителя. Тем не менее, величина Φ фотохимической реакции зависит от природы растворителя, что предполагает бимолекулярный механизм её протекания.
На основании экспериментальных наблюдений и рассчитанных значений Φ установлено, что эффективность фотохимической реакции уменьшается в ряду [Pt(Salen)]›[Pt(3-MeOSalen)]› [Pt(3-MeOSaltMe)], что можно связать с уменьшением π-акцепторных свойств соответствующих лигандов.

1. Г.А. Шагисултанова, Л.П. Ардашева. *Коорд. химия*, 1999, **25**, 843-849.
2. Л.П. Ардашева, Г.А. Шагисултанова. *Коорд. химия*, 2005, **31**, 612-617.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ (ЭДТА, ОЭДФ) НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТОВ

Артамонова И.В., Горичев И.Г., Годунов Е.Б., Громов С.А.
Университет машиностроения, Москва, Россия
artamonova@mami.ru

Экспериментально изучена кинетика растворения кальцита в растворах соляной кислоты, содержащих добавки этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

Концентрацию ионов кальция определяли стандартным комплексонометрическим методом. После определения текущей концентрации ионов кальция (C_x) и предельной C_∞ рассчитывали долю растворенного кальцита: $\alpha=C_x/C_\infty$[1].

Для анализа кинетических данных использовали основные принципы электрохимической кинетики и строения двойного электрического слоя (ДЭС). Теоретическое описание экспериментальных данных проводили с использованием уравнения [2]:

$1/W=1/W_k+1/W_d=1/z\cdot F\cdot k\cdot c+1.61\cdot \nu^{1/6}/z\cdot F\cdot c\cdot D^{2/3}\cdot 1/\omega^{1/2}=a+b\cdot 1/\omega^{1/2}$

где ν – кинематическая вязкость раствора, $м^2/с$, z – заряд иона; k – константа скорости процесса растворения кальцита, моль·см$^{-2}$·с$^{-1}$; F – число Фарадея; a и b – константы.

Скорость процесса растворения карбонатов имеет диффузионно-кинетические закономерности.

Используя это уравнение, удалось найти закономерности кинетического растворения, которые описываются зависимостью $W=k[H^+]^{0.8}[Cl^-]^{1.2}$. Исследование влияния добавок комплексонов (ЭДТА и ОЭДФ) показало, что скорость кинетического процесса растворения возрастает в 2-3 раза за счет образования кислых протонированных комплексов, которые адсорбируются на положительно заряженных активных центрах поверхности.

Предложена кислотно-основная модель многостадийного процесса растворения карбонатов, которая учитывает строение ДЭС[3].

Механизм растворения кальцита в комплексонах до pH=6 представлен последовательностью стадий:

$CaCO_{3(lattice)}+H_2Y^{2-}_{(aq)}\leftrightarrow H_2Y^{2-}_{(ads)}\bullet CaCO_{3(lattice)}$,

$H_2Y^{2-}_{(ads)}\bullet CaCO_{3(lattice)}\leftrightarrow CaHY^{-}_{(ads)}+HCO_3^{-}{}_{(ads)}$,

$CaHY^{-}_{(ads)}\leftrightarrow CaHY^{-}_{(aq)}$.

1. И.В. Артамонова, И.Г. Горичев, Е.Н. Чернышова, Е.Б. Годунов, С.М. Русакова. *Научно-технический вестник Поволжья,* 2013, **6**, 61-65.

2. Б. Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. М.:Мир. 1972 555с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-03-00265_а и 14-03-31347_мол_а).

3. И.В. Долгалева(Артамонова), И.Г. Горичев, А.Д. Изотов, В.М. Степанов. *Теоретические основы химической технологии*, 2005, **39**, **6**, 614-621.

ДЕГИДРАТАЦИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАГИДРАТОФТОРИДОВ КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ (II)

Насриддинов С.К., Бадалов А.Б., Шарипов Д.Ш., Исломова М.С.
Таджикский технический университета им. акад. М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан
badalovab@mail.ru

Согласно литературным сведениям в тройной системе $HF\text{-}H_2O\text{-}Me^{2+}{}_{(aq)}$, (где -$Me^{2+}$ - Co, Ni), образуются кристаллогидраты фторидов состава MeF_2*4H_2O в разбавленных растворах фтороводородной (плавиковой) кислоты. В концентрированных растворах образуются смешанные соединения разных составов.

В данной работе приведены результаты исследования процесса дегидратации MeF_2*4H_2O, где -Me^{2+} - Co, Ni и их термодинамические характеристики. Путём взаимодействия гидроксокарбонатов соответствующих металлов с растворами плавиковой кислоты различной концентрации получены MeF_2*4H_2O. Методом калориметрии растворения с изотермической оболочкой измерена энтальпия данного процесса. Установлено, что энтальпия процесса при невысоких концентрациях (< 35% масс.) растворов плавиковой кислоты (-145 кДж/моль) заметно меньше, чем с концентрированными растворами (-186 кДж/моль). Этот факт, также результаты химического анализа подтверждают образованию MeF_2*4H_2O в системе. Путём измерения энтальпии побочных процессов и оценённой нами величины энтальпии образования гидроксокарбонатов Co и Ni определены значений энтальпии образования MeF_2*4H_2O, равные - 1881±53 и -1803,9±29 кДж/моль для Co и Ni, соответственно. Справочное значение энтальпии образования CoF_2*4H_2O, равное -1903,7 кДж/моль хорошо согласуется с экспериментальным.

Проведено изучение процесса дегидратации полученного кристаллогидрата NiF_2*4H_2O методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром в равновесных условиях. Для достижения равновесия в системе каждая фигуративная точка на кривой зависимости давления пара от температуры (барограммы) выдерживалась в течение более двух часов до приобретения давления постоянного значения. Достижения равновесия в системе проверялось также по прямому и обратному ходу барограммы.

Экспериментальные данные кривой барограммы, приведённые в виде зависимости lgP от обратной температуры, обработаны по методу наименьших квадратов с использованием t - значения коэффициента Стьюдента при доверительном уровне свыше 95%.

Исследование показало, что в интервале температур T= (290-380) К процесс дегидратации тетрагидратофторида никеля (II) протекает в одну стадию с дегидратацией четырех молей кристаллизационной воды. По уравнению барограммы рассчитаны термодинамические характеристики процесса дегидратации NiF_2*4H_2O, которые равны ΔH^0= 174,8±5 кДж/моль, ΔS^0= 352,2±8 Дж/моль К и ΔG^0= 57,4±5 кДж/моль. На их основе, с учётом справочных данных термодинамических характеристик других компонентов исследуемой системы, рассчитано значение энтальпии образования тетрагидратофторида никеля (II), равное $\Delta_f H^0$= - 1560,6 ±59 кДж/моль. При расчетах не учтено изменение теплоемкости компонентов исследуемой системы в пределах интегрирования.

Расхождение между значениями энтальпии образования тетрагидратофторида никеля (II), полученными независимыми методами тензиметрии и калориметрии растворения, можно объяснить агрессивностью исследуемых объектов, особенно при нагревании, изменением теплоемкости компонентов системы и других факторов.

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЛИЦИНА

Саидов С.С.[1], Лоиков Б.А.[1], Бадалов А.Б.[2]
1- Таджикский национальный университет
21-Таджикский технический университет им. М.С.Осими, Душанбе, Таджикистан
badalovab@mail.ru

Современная биохимия, охватывающая почти все отрасли химии и биологии, требует более углублённого изучения свойств биологически активных веществ во всех аспектах. Устойчивое развитие биохимических систем на молекулярно - клеточном уровне во многом зависит от активного участия аминокарбоновых кислот и пептидов.

Согласно малочисленным литературным сведениям [1-4], посвящённым термической устойчивостью алифатических аминокислот процесс термического разложения их сопровождается газообразованием с последующим разложением при более высоких температурах (свыше 520 К). Основными газообразными продуктами термического разложения аминокислот являются оксиды углерода (II) и (III), аммиак и пары воды. Значения температуры начала процессов газообразования и разложения для одних и тех же соединений заметно отличаются и зависят от условия эксперимента.

В данной работе приведены результаты исследования термической устойчивости, характера брутто-процесса термического разложения глицина и температурный интервал отдельных стадий. Исследование проведено методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром [5], изготовленного из стекла марки «пирекс». Преимущество метода заключается в возможности проведения эксперимента в неравновесных и равновесных условиях. Для достижения равновесия в системе каждая фигуративная точка на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма) в течение 7-10 часов до постоянного значения давления. Температура в системе выдерживалась в пределах ±3 градуса, а давление измерялось с точностью ±100 Па.

Исследование, проведённое в интервале температур 300 – 470 К из серии трёх опытов показало, что процесс термического разложения глицина состоит из трёх ступеней. Первая ступень протекает в интервале 300 -365 К и соответствует процессу газообразования в результате дегидратации и десорбции. Вторая стадия, протекающая в интервале 420–448 К, соответствует процессу разложения твердого глицина. Третья ступень, протекающая в интервале 448 -470 К соответствует разложению, сопроваждающейся плавлению глицина. При третьей стадии процесса вспучивание исследуемого объекта в конденсированной фазе. Первая стадия процесса имеет обратимый характер.

Экспериментальные данные барограммы, приведённые в lgP от обратной температуры, обработаны по методу наименьших квадратов с использованием t-значения коэффициента Стьюдента. Получены следующие уравнения барограмм для каждой стадии процесса $lgP=8{,}03-2{,}04*10^3/T$; $lgP=22{,}65-9{,}14*10^3/T$; $lgP=44{,}33-18{,}83*10^3/T$, соответственно.

1. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. Л: Химия, 1977, 141.
2. Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. Биоорганическая химия. М: Медицина, 1985, 299.
3. В.А. Яблоков, И.Л. Смельцова, И.А. Зеляев, С.В. Митрофанова. Ж. общ. химии, 2009, **79**, **8**, 1344-1346.
4. И.Л. Смельцова, И.А. Зеляев, С.В. Митрофанова. Материалы заочной научно-практической конференции, Россия, 24 декабря 2012 г.
5. И.М. Жарский, Г.И. Новиков. Физические методы исследования в неорганической химии. М: Высш. шк., 1988,271.

3D QSPR MODELING OF ACTINIDE/LANTHANIDE SEPARATION BY TRIAZINE LIGANDS

Sitnikov G.V.[1,2], Baskin I.I.[3], Zhokhova N.I.[3], Varnek A.[2]
[1]*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Vavilova St. 28, 119991, Moscow, Russia*
[2]*Laboratoire de Chémoinformatique, UMR 7140 CNRS, Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France*
[3]*Faculty of Physics, M.V.Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia*
igbaskin@gmail.com

Chemical separation of lanthanides (Ln^{3+}) and minor actinides (An^{3+}) (An^{3+} = Am^{3+}, Np^{3+} and Cm^{3+}) is one of the most important and difficult tasks in the processing of liquid radioactive waste in the nuclear fuel cycle. The difficulty of this problem is caused by the fact that these trivalent metal ions have chemically overlapping ionic radii, similar structure of the outer electron shell [($5f^7 7s^2$) for An(III) and ($4f^7 6s^2$) for Ln(III)], and the same chemical behavior.

The selectivity of ligands in solvent extraction experiments on the separation of lanthanides and minor actinides is usually estimated for the model pair cations Am^{3+}/Eu^{3+}. Promising experimental results were obtained for 2,6-bis(1,2,4-triazine-3-yl)pyridines and several other structural classes of multidentate N-heterocyclic ligands. Experimental data on triazine derivatives were used earlier to build 2D QSPR models based on topological fragment descriptors. In this study, for the first time we 3D QSPR models accounting for spatial 3D structures of ligands and their complexes with metal cations.

The experimental data – Am/Eu separation factors (logS) – were taken from reference [1]. The spatial structures of their complexes with the metal cations were built using the ChemAxon software. The structures were aligned using a common template substructure with metal and coordination bonds. A 3D QSPR model was built in the framework of the continuous molecular field approach [2] using a new type molecular fields – continuous indicator fields (CIF). In any point in 3D space, the CIF values determine a contribution of atom of a certain type. The models can be interpreted in terms of preferable and undesirable positions of different types of atoms in the space. Looking at the graphical representation of the model, one can easily see which changes in chemical structure should be made in order to design a compound with desirable properties. The root-mean-square error of prediction for this model estimated on the external dataset is 0.20 logS units. The methodology of 3D QSPR models developed in this study can be applied to predict properties of any supramolecular systems, e.g., ligand-protein complexes.

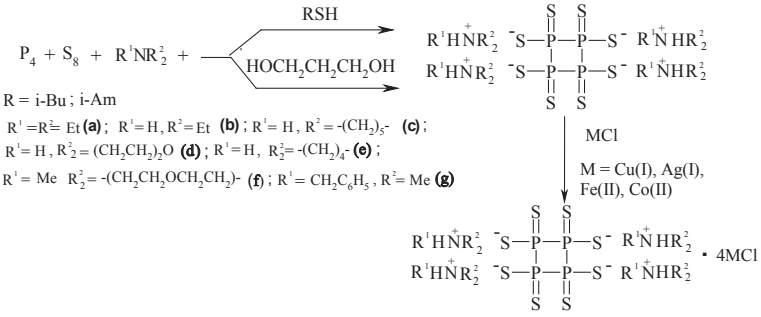
This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (Grant 13-07-00511).

1. A. Varnek, D. Fourches, N. Sieffert, V.P. Solov'ev, C. Hill, M. Lecomte. *Solvent Extr. Ion Exc.*, 2007, **25**, 1-26.
2. I.I. Baskin, N.I. Zhokhova. *J. Comp.-Aided Mol. Des.*, 2013, **27**, 427-442.

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ ОКТАТИОТЕТРАФОСФЕТАНА В КОМПЛЕКСАХ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Батыева Э.С., Бадеева Е.К., Куршева Л.И., Синяшин О.Г.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
batyeva@iopc.ru

Синтезы на основе разрыва связей фосфор-фосфор в молекуле элементного (белого) фосфора открывают кратчайшие и экологически безопасные пути к практически полезным фосфорорганическим соединениям, позволяя избежать хлорангидридной технологии их получения. Так, ранее нами показано, что взаимодействие белого фосфора и серы с алифатическими тиолами в присутствии аминов приводит к образованию новых четырехчленных циклических соединений – аммониевых солей 1,2,3,4-тетрамеркапто-1,2,3,4-тетратиоксотетрафосфетана. Недавно нами предложен новый способ их получения реакцией P_4, серы и аминов в присутствии 1,3-пропиленгликоля в качестве протонодонора, что позволило избежать выделения токсичного сероводорода.



R = i-Bu ; i-Am

$R^1 = R^2 =$ Et **(a)** ; $R^1 =$ H, $R^2 =$ Et **(b)** ; $R^1 =$ H, $R^2 =$ -$(CH_2)_5$- **(c)** ;
$R^1 =$ H, $R^2 = (CH_2CH_2)_2O$ **(d)** ; $R^1 =$ H, $R^2_2 =$ -$(CH_2)_4$- **(e)** ;
$R^1 =$ Me $R^2_2 =$ -$(CH_2CH_2OCH_2CH_2)$- **(f)** ; $R^1 = CH_2C_6H_5$, $R^2 =$ Me **(g)**

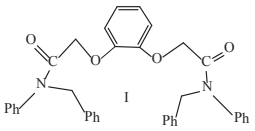
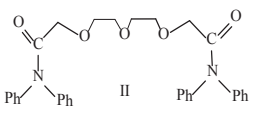
Циклические октатиотетрафосфетаны, именно их аммониевые соли, представляют собой новые полифункциональные гетероциклические лиганды для металлоорганической и координационной химии. Благодаря своей циклической структуре, содержащей анион $[P_4S_8]^{4-}$, и присутствию донорных атомов серы они способны координировать ионы металла посредством атомов серы. Нами изучены реакции пиперидиниевой и триэтиламмониевой солей октатиотетрафосфетана с переходными металлами I и VIII групп [Cu(I), Ag(I), Fe(II), Co(II)]. Комплексы охарактеризованы с помощью экспериментального и теоретического ИК/КР спектрального анализа с привлечением квантово-химических расчетов на уровне DFT. Выявлены общие спектральные характеристики как для металлокомплексов, так и для аниона $[P_4S_8]^{4-}$ в «свободном» лиганде. Как сами соли, так и их металлокомплексы, представляют интерес в прикладном и медико-биологическом аспектах. Совместно с исследовательской группой New-Mexico-Tech University (США) в рамках договора о научном сотрудничестве производные октатиотетрафосфетанов исследованы на биологическую активность. Найдено, что аммониевые соли октатиотетрафосфетана и их металлические производные проявляют фунгицидную (Candida albicans), противораковую (HeLa) и противовоспалительную активность в зависимости от природы металла или амина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-00479 а).

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ ИОНОФОРОВ

Баулин В.Е.[1,2], Иванова И.С.[1], Пятова Е.Н.[1,2], Цивадзе А.Ю.[1]
[1]*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
[2]*ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*

Известно [1], что природные и синтетические полиэфирные ионофоры обладают уникальным свойством селективно связывать и переносить ионы биологически важных металлов через различные мембраны. Впервые проведено тестирование противоопухолевой активности известных ионофоров I-II. Опыты проводили "in vitro", результаты оценивали по численным значениям трех параметров GI50, TGI, LC50 (GI50 - молярная концентрация, необходимая для замедления роста опухолевых клеток наполовину, TGI - приводящая к полному прекращению роста опухоли и LC50 - приводящая к гибели 50% опухолевых клеток). В таблице приведены значения GI50, TGI, LC50, отвечающие максимальному цитотоксическому эффекту для некоторых видов опухолевых клеток.

Структура	Тип рака	Линия клеток	lg GI50	lg TGI	lg LC50
 I	Лейкемия	CCRF-CEM	-5.68	-5.16	> -4.00
	Меланома	SK-MEL-5	-5.70	-5.41	-5.12
	Рак толст. кишечника	COLO 205	-5.73	-5.44	> -4.00
		HCT-116	-5,56	-4,63	> -4.00
	Рак легких	HOP-92	-5.74	-5.30	> -4.00
		NCI-H522	-5.81	-5.33	> -4.00
	Рак почек	UO-31	-5.68	-5.29	-4.21
 II	Лейкемия	MOLT-4	-4.84	-4.44	-4.04
		RPMI-8226	-4.79	-4.43	-4.07
	Меланома	SK-MEL-5	-4.82	-4.54	-4.26
		UACC-62	-4.84	-4.54	-4.24
	Рак толст. кишечника	HCT-116	-4.80	-4.53	-4.26
		KM12	-4.75	-4.44	-4.13
	Рак молоч. железы	NCI/ADR RES	-4.81	-4.37	> -4.00
		MDA-MB-435	-4.78	-4.48	-4.19

Установлено, что соединения I-II обладают противоопухолевой активностью для некоторых видов раковых клеток, хотя и не вполне соответствуют правилу Липински [2], поскольку в их составе отсутствуют "традиционные" фрагменты, ответственные за противоопухолевую активность (алкилирующие группировки, азотсодержащие гетероциклы, фрагменты мочевины и др.). Высказано предположение, что механизм физиологического действия связан с переносом биологически активных металлов через клеточные мембраны. Проведен анализ между ионофорными и комплексообразующими свойствами I, II по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов.

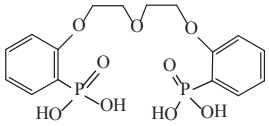
1. Ю.А. Овчинников, В.Т. Иванов, А.М. Шкроб. Мембраноактивные комплексоны. М.: Наука, 1974.
2. C.A. Lipinski, F. Lombardo, B.W. Domini, P.J. Feeney. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 1997, **23**, 3-25.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00991_а) и программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине».

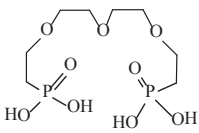
КОМПЛЕКСЫ ^{68}Ga С НОВЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ

Хаустова Т.А.[1], Лесик Е.И.[1], Ларенков А.А.[1], Марук А.Я.[1], Калашникова И.П.[2], Рагулин В.В.[2], Баулин В.Е.[2], Брускин А.Б.[1], Кодина Г.Е.[1]
[1]*ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия*
[2]*ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*
mager1988@gmail.com

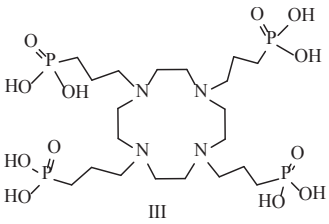
Известно, что большинство современных радиофармпрепаратов (РФП) представляют собой водорастворимые комплексные соединения радионуклидов с органическими лигандами. При этом последний одновременно стабилизирует радиоизотоп в определенной степени окисления и обеспечивает "адресную" доставку РФП к проблемным тканям. Препараты на основе ^{68}Ga играют все большую роль в ядерной медицине [1], следовательно, поиск новых органических лигандов для эффективного и селективного связывания изотопа ^{68}Ga является актуальной задачей. В настоящей работе впервые изучено взаимодействие водорастворимых фосфорилподандов кислотного типа (I-II) и производных циклена (III-IV) с генераторным изотопом ^{68}Ga.



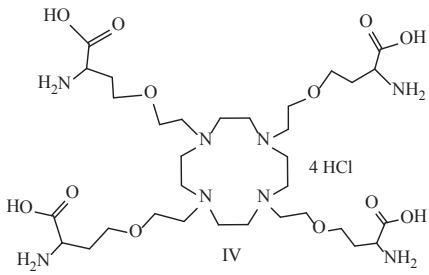
I



II



III



IV

Для определения выхода реакции взаимодействия лигандов I-IV с ^{68}Ga использовался метод тонкослойной хроматографии. Найдены две хроматографические системы, позволяющие селективно выделить комплексы ^{68}Ga с органическими лигандами I-IV. В качестве неподвижной фазы используется целлюлоза на алюминиевой или пластиковой подложке. В качестве подвижной фазы использовались две смеси (вода:этанол:пиридин=4:2:1 и 2,4% HCl:ацетон:ацетилацетон=1,6:15:8,3). Установлено, что максимальное связывание катиона ^{68}Ga достигается при использовании производных циклена III и IV.
Исследовано влияние кислотности среды, концентрации лиганда и температуры реакции на выход комплексов ^{68}Ga.

1. А.А. Ларенков, Г.Е. Кодина, А.Б. Брускин. *Медицинская радиология и радиационная безопасность,* 2011, **56**, 5, 56-73.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00100_а).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА МЕДИ С 3-(4-КАРБОКИФЕНИЛАЗО)-ПЕНТАДИОН-2,4 И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

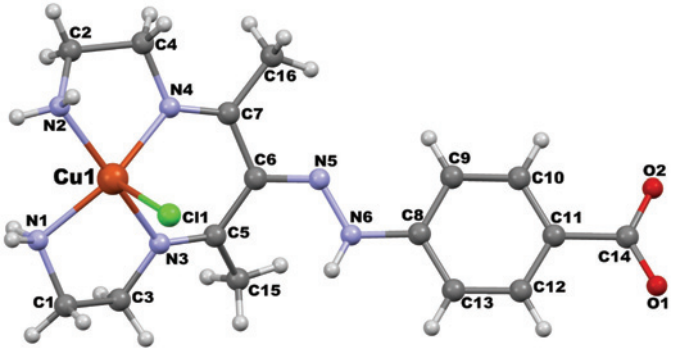
[1]Магеррамов А.М., [2] Цинцадзе Г.В., [1] Алиева Р.А., [1] Алиева Ф.С., [1] Бахманова Ф.Н., [3] Мамедова Ф.О., [1] Курбанов А.В., [1] Чырагов Ф.М.

[1]Бакинский Государственный Университет,
[2]Грузинский Технический Университет
[3]Гянджинский Государственный Университет

В настоящей работе проведен рентгена структурный анализ комплекса меди(II) $C_{16}H_{27}ClCuN_6O_4$. Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (MoK_α-излучение, λ=0,71073 Å, графитовый монохроматор, φ- и ω-сканирование). В расчетах по комплексу программ SHELXTL использовано 5312 независимых отражений. Детали эксперимента и некоторые кристаллографические характеристики приведены в таблице.

Эмпирическая формула	$C_{16}H_{27}ClCuN_6O_4$
Молекулярный вес	466,43
Температура, K	296(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	орторомбическая
Пространственная группа	P 21
Параметры ячейки, Å	a = 7.329(3) Å b = 15.393(5) Å c = 18.474(7) Å
Углы, град.	α=β=γ=90°
V, Å^3	2084.1(12)
Z	4

Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в модели «наездника». В результате РСА установлено, что комплекс имеет ниже указанную структурную формулу.



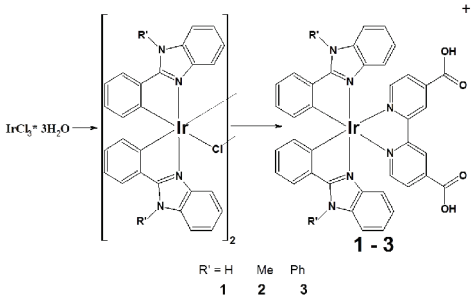
СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 2-ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

С.И. Беззубов, В.Д. Долженко, Ю.М. Киселев
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
тел: (495) 939-4549, эл. почта: stas.bezzubov@gmail.com

Циклометаллированные комплексы иридия(III) находят применение в органических светоизлучающих диодах, в качестве биологических меток, сенсоров на кислород и фотокатализаторов генерации водорода. Ранее сообщалось об использования подобных комплексов в качестве фотосенсибилизаторов для солнечных элементов. Однако, испытанные комплексы иридия(III) с простыми *N*-донорными лигандами имели низкие молярные коэффициенты поглощения (МКП), а также были неустойчивы в условиях электрохимических экспериментов

Для усиления светопоглотительных свойств иридиевых комплексов нами было синтезировано несколько серий комплексов, где в качестве циклометаллированных лигандов использовали 2-арилбензимидазолы. Подобные лиганды содержат систему сопряженных гетероароматических колец, что приводит к эффективной делокализации электронной плотности и существенному повышению МКП комплексов по сравнению с аналогами. Было показано, что длинноволновая полоса поглощения (ДПП) комплексов претерпевает заметный батохромный сдвиг при увеличении электрон-донорных свойств заместителей в бензимидазолах. Увеличение сопряженной системы акцепторного лиганда не влияет на коэффициенты экстинкции комплексов в видимой области спектра [1, 2].

Для изучения влияния размера заместителя у атома азота бензимидазола (схема), а также его электронной природы на фотофизические и электрохимические свойства комплексов иридия(III), нами была синтезирована и исследована комплексом физико-химических методов серия из трех новых комплексов иридия(III) с 2-фенил-1-R′-бензимидазолами (R = H, CH_3, C_6H_5) и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином.



В электронных спектрах поглощения комплексов наблюдаются полосы с переносом заряда в низкоэнергетической области (до 600 нм, ε ≈ 1000-2000 (л/моль)/см). Положение ДПП не изменяется при замене в бензимидазольном лиганде атома водорода на метильную группу, тогда как введение бензольного кольца приводит увеличению МКП приблизительно в 1.5 раза по сравнению с двумя другими комплексами. Полученные соединения фотолюминесцируют в области 550-700 нм. По данным переменнотоковой вольтамперометрии, в растворах изученных комплексов наблюдаются обратимые и квазиобратимые редокс−переходы (E_{ox} ≈ 1.2 – 1.7 В отн. СВЭ, ДМСО).

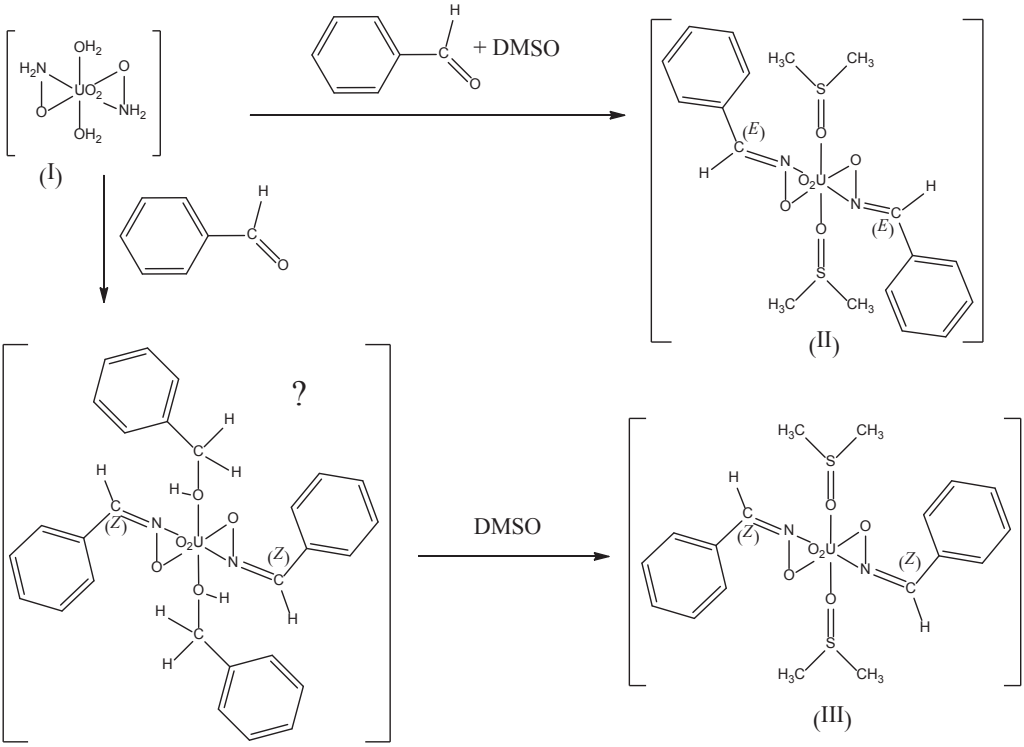
1. С. И. Беззубов, В. Д. Долженко, Ю. М. Киселев // Журн. Неорг. Хим., 2014, Т. 59, №6, С. 749-755.
2. S. I. Bezzubov, V. D. Doljenko, S. I. Troyanov, Yu. M. Kiselev // Inorg. Chim. Acta, 2014, V. 415, P. 22-30.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИЛАМИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Гоева Л.В., Чураков А.В., Александров Г.Г., Суражская М.Д., Михайлов Ю.Н.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российской академии наук, Москва, Россия
abey@igic.ras.ru

На примере дигидроксиламината уранила (I) исследованы реакции координированных лигандов с бензальдегидом. Существенное влияние на такие взаимодействия оказывает строение атакующего карбонильного соединения и, как следствие, возникающие стерические препятствия в экваториальной плоскости группы уранила, в которой сосредоточены все взаимодействия металл–лиганд. С учетом этих факторов разработаны методы синтеза соединений уранила содержащих *E*- и *Z*-изомеры бензальдегидоксима.

Методом РСА определено строение $[UO_2((E)\text{-}C_7H_6NO)_2\{(CH_3)_2SO\}_2]$ (II) и $[UO_2((Z)\text{-}C_7H_6NO)_2\{(CH_3)_2SO\}_2]$ (III).



КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА (+4), СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОСКОРПИОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ, В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

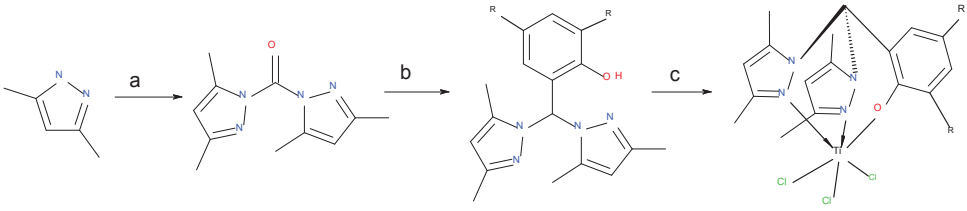
Сабанов В.Х.,[1] Беляева Т.Н., [1] Тускаев В.А., [2] Гагиева С.Ч.[2]

[1]государственное бюджетное учреждение "Инновационно-технологический центр материаловедения", Владикавказ, Россия, belyaeva-itcm@mail.ru
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

Изначально интерес к пиразолил-содержащим каталитическим системам олиго- и полимеризации этилена был обусловлен некоторым структурным сходством с циклопентадиенильными системами. В настоящее время известны пиразолилбораты, пиразолилалканы и лиганды более сложного строения, содержащие дополнительные донорные атомы [1,2]. В подавляющем большинстве работ, посвященных использованию координационных соединений с пиразолил-содержащими лигандами в полимеризации этилена в качестве со-активатора используются метилалюмоксан (МАО) или трис-(перфторфенил)бораты.

Принимая во внимание высокую стоимость вышеперечисленных активаторов, а также нестабильность и неопределенность химического состава МАО, целью настоящей работы является поиск более дешевого и «предсказуемого» активатора.

Лиганды синтезированы по известным методикам, посредством конденсации 1,1'-карбонилдипиразолов с салициловыми альдегидами. Взаимодействием депротонированных лигандов с тетрахлоридом титана получен ряд координационных соединений, состав и структура которых подтверждены методами элементного анализа, ИК- и ^{1}H-ЯМР спектроскопии.



a) $COCl_2$, Et_3N, Et_2O b) R-2-OH-C_6H_3-CHO; $CoCl_2$*$_6H_2O$; c) Et_3N, $TiCl_4$

Предварительные исследования каталитической активности комплексов в реакции полимеризации этилена показали возможность использования для их активации смеси диэтилалюминийхлорида и дибутилмагния в соотношении Ti:Al:Mg – 1:500:200.

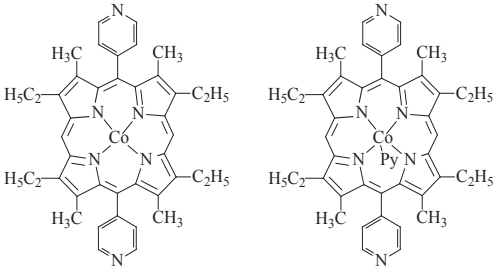
1. S.O. Ojwach, J.Darkwa, *Inorganica Chimica Acta*, 2010, **363**, 1947–1964.
2. A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Lara-Sánchez, L.F. Sánchez-Barba, *Coordination Chemistry Reviews,* 2013, **257**, 1806– 1868.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – грант №14-43-01014

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

До Нгок Минь, Березина Н.М., Базанов М.И.
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия
sky_berezina@rambler.ru

Реакция восстановления кислорода является одной из самых важных электрохимических реакций, потому она является ключевой во многих промышленных электролитических процессах. Последние несколько лет проводится интенсивное исследование в этой области науки, сосредоточенное на разработке различных классов эффективных катализаторов. Известно, что такими катализаторами могут служить благородные металлы, углеродные материалы, макроциклические комплексы с переходными металлами, включая порфирины и фталоцианины, оксиды металлов и др.
Ранее было обнаружено положительное влияние пиридильного заместителя и электронодонорных алкильных групп в Co^{II}-комплексах *моно*пиридилпорфирина на электрокаталитическую активность этого ряда соединений [1]. Влияние на электрохимические свойства таких факторов, как дополнительная координация лигандов по атому металла, для пиридилпорфириновых соединений ранее не изучалось. В результате настоящего исследования изучено электровосстановление кислорода на углеграфитовом электроде, модифицированном комплексами *ди*пиридилзамещенных порфиринов с Co(II) (структура **I** и **II**), а также экстракоординация молекулярных лигандов (L = Py) на ионах Co^{II} в составе металло*ди*пиридилорфирина $[(L)Co^{II}(DPy[4]TEtTMe)]$ в 0.1M растворе KOH.



I **II**

Результаты показали, что присутствие кобальтовых комплексов в активной массе значительно ускоряет скорость процесса электровосстановления кислорода, который протекает по параллельному направлению с образованием гидроксид-иона и иона пероксида водорода. Зависимость E_p от lgυ свидетельствует о том, что реакция электровосстановления кислорода на электроде, модифицированном исследуемыми порфиринами является квазиобратимым и контролируемой диффузией кислорода к поверхности электрода. Тафелевские наклоны подтверждают, что стадия, определяющая скорость передачи заряда между кислородом и электродом, является одноэлектронной. Следует особо отметить, что экстралиганд оказывает значительное влияние на процесс восстановления кислорода, что приводит к смещению максимального потенциала E_p в область положительных значений и повышению плотности тока, т.е. скорость процесса увеличивается.

[1]. Do Ngoc Minh, N.M. Berezina, M.I. Bazanov, A.S. Semeikin, A.V. Glazunov. *Macroheterocycles*, 2014, **7**(1), 73-79.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31232 мол_а.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ ХЕЛАТОВ Cu(II) С АМИНОКИСЛОТАМИ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И РФА

Берестова Т.В., Амантаева Г.Ю., Кузина Л.Г., Аминева Н.А., Массалимов И.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
berestovatv@gmail.com

Хелатные аминокислотные комплексы биометаллов, в том числе соединений Cu(II), играют первостепенную роль в процессах жизнедеятельности организма [1,2] и активно применяются [3,4] в качестве источника микроэлементов, хорошо усваиваемых организмом. В последнее время особую популярность приобретает также синтез более устойчивых и функциональных разнолигандных комплексов Cu(II), в том числе с использованием оснований Шиффа [5].

Идентификацию аминокислотных хелатов, как правило, проводят методом ИК-спектроскопии. Однако, распознавание *цис*- и *транс*-изомеров, которые могут получаться в ходе синтеза, часто затруднено из-за возможного наложения полос поглощения. Тем не менее, различие в структуре *цис*- и *транс*-хелатов влечет за собой разную функциональность, а их биологическая активность может существенно отличаться. В связи с этим, поиск путей качественной идентификации геометрических изомеров хелатных соединений является важной и актуальной задачей.

Мы изучили ряд аминокислотных комплексов Cu(II), полученных в стандартных условиях на основе методики [6], в частности, однородно- [Cu(gly)$_2$] (**1**), [Cu(val)$_2$] (**2**) и разнолигандных хелатов [Cu(val)(gly)] (**3**), [Cu(thr)(gly)] (**4**), [Cu(val)(thr)] (**5**) (gly-глицин, val-*DL*-валин, thr-*DL*-треонин) методами ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом (РФА).

Установлено, что комплексы **1-5** представляют собой соединения с глицин-подобным типом координации [7], а соотношение образующихся изомеров определяется природой вовлекаемых в реакцию *а*-аминокислот. Так, *бис*-глицинат Cu(II) **1** представлял собой исключительно *цис*-изомер. Использование разнородных лигандов приводило к образованию преимущественно *транс*-изомеров хелатов [Cu(val)(gly)] (**3**), [Cu(thr)(gly)] (**4**), [Cu(val)(thr)] (**5**) в соотношении изомеров *цис*-:*транс*- для комплекса **3** - 100:0, для **4** - 97:3, для **5** - 66:34. Количественный анализ выполнен методом РФА. Наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектрах для идентификации *цис*- и *транс*-изомеров **1-5** находятся в области 3150-3300 см$^{-1}$ и соответствуют валентным колебаниям $\nu_{as}(NH_2)$- и $\nu_s(NH_2)$-, а также в области 1630-1580 см$^{-1}$ для $\nu_{as}(COO^-)$ и 1370-1425 для $\nu_s(COO^-)$, однако, в этом случае количественная оценка геометрических изомеров вызывает затруднения.

1. Г.К. Барашков, Л.И. Зайцев. *Ж. биомед. химия*, 2008, **3**, 266-277.
2. K.S. Chaturvedi, C.S. Hung, J.R. Crowley, A.E. Stapleton, J.P. Henderson. *J. Nature Chem. Biol.*, 2012, **8**, 731–736.
3. *http://www.vitaminpharmacy.com/minerals-single/copper.html*
4. Л.Н. Стрельникова. *Ж. химия и жизнь,* 2013, **5**, 16–20.
5. *R. Alizadeh, M. Afzal, F. Arjmand. J. Mol. Biomol. Spectrosc*., 2014, ***131***, 625–635.
6. В.В. Малинин, А.Н. Пушкарев, А.Н. Хромов. *Патент РФ* 2430733.
7. С.Н. Болотин, Н.Н. Буков, В.А. Волынкин, В.Т. Панюшкин. *Координационная химия природных аминокислот*. М., 2008, 240.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ И 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ К НИТРИЛЬНЫМ И ЦИАНАМИДНЫМ ЛИГАНДАМ

Бокач Н.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
n.bokach@spbu.ru

Субстраты с нитрильной группой N≡CR (R = Alk, Ar, NR'_2, $N=C(NH_2)_2$ и др.) находят широкое применение как в промышленности, так и лабораторной практике, являясь предшественниками для синтеза множества азотсодержащих ациклических и гетероциклических соединений. Однако в большинстве случаев для протекания реакций требуется их дополнительная активация. Известно несколько способов электрофильной активации RCN, из которых одним из наиболее эффективных является координация нитрильной группы к металлоцентру.

На сегодняшний день обнаружено большое количество металлопромотируемых и металлокатализируемых реакций нуклеофильного присоединения к нитрильным субстратам, приводящих к образованию новых связей C–O, C–N, C–C и C–P. Данные реакции охватывают широкий круг нуклеофилов, таких как *O*-нуклеофилы (вода, спирты, оксимы, гидроксиламины и гидроксамовые кислоты), *N*-нуклеофилы (аммиак, амины, гидразины, гидразоны, гидроксиламины, имины и сульфимиды), *C*-нуклеофилы (1,3-дикетоны, алифатические нитрилы и иные CH-кислоты) и *P*-нуклеофилы (фосфины). Также изучены реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к координированным нитрилам, приводящие к образованию пятичленных гетероциклов [1]. Данные реакции известны для диполей пропаргил-алленил анионного типа (азидов, нитрилоксидов) и аллил анионного типа (циклических и ациклических нитронов, оксазолин-*N*-оксидов, имидазолин-*N*-оксидов и нитронатов).

Большинство таких реакций было изучено на примере традиционных нитрилов NCR (R = Alk, Ar), тогда как реакции цианамидов $NCNR_2$ (R = H, Alk, Ar, Ac) изучены в значительно меньшей степени. Тем не менее, известные примеры превращений нитрильных и цианамидных лигандов свидетельствуют о различной реакционной способности координированных нитрилов и цианамидов как на количественном (разные скорости реакции), так и качественном уровне (разные продукты) [2].

Среди недавних примеров, обнаруженных в научной группе докладчика и иллюстрирующих различие в реакционном поведении нитрилов и цианамидов, можно отметить следующие:

- 1,3-диполярное циклоприсоединение ациклических альдо- и кетонитронов к нитрильным и диалкилцианамидным лигандам в комплексах платины(II) и палладия(II);
- взаимодействие амидоксимов с нитрильными и диалкилцианамидными лигандами в комплексах платины(II и IV);
- образование амидразоновых комплексов платины(II) в результате каскадной реакции координированных диалкилцианамидов и амидоксимов;
- промотируемая цинком(II) гидратация цианамидов, не требующая использования сокатализатора.

Исследования были проведены при финансовой поддержке РНФ (14-13-0060).

1. N.A. Bokach, M.L. Kuznetsov, V.Yu. Kukushkin, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2946–2967; 2. N.A. Bokach, V.Yu. Kukushkin, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 2293–2316.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ДИАЛКИЛЦИАНАМИДАМИ

Андрусенко Е.В.[1], Бокач Н.А.[1]
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
n.bokach@spbu.ru

Комплексы металлов с нитрильными лигандами NCR (R = Alkyl, Aryl) привлекают внимание исследователей как удобные предшественники для синтеза широкого спектра координационных и металлоорганических соединений в результате реакций лигандного обмена или взаимодействия нитрильных лигандов с нуклеофилами, электрофилами и 1,3-диполярными реагентами. Названные типы реакционной способности нитрильных лигандов изучались в течение более чем столетия. В то же время химия диалкилцианамидных комплексов, по сравнению с комплексами традиционных нитрилов, существенно меньше исследована. Немногочисленные примеры реакционной способности координированных диалкилцианамидов $NCNAlk_2$ и нитрилов NCR свидетельствуют об их различной реакционной способности.

Среди металлов подгруппы платины реакционная способность диалкилцианамидных лигандов ранее изучалась на примере комплексов платины(II и IV) и палладия(II). Химия диалкилцианамидных комплексов никеля остаётся при этом практически не исследованной. В нашей работе мы синтезировали новые комплексы никеля(II) с диалкилцианамидами и исследовали их строение в твёрдой фазе.

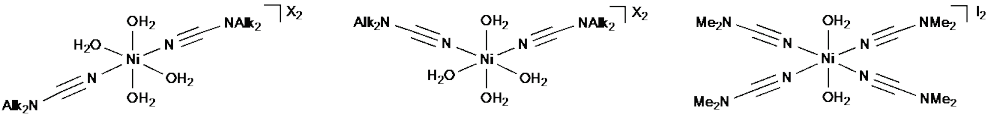


Схема 1. Структурные типы комплексов никеля с диалкилцианамидами.

Комплексы $[Ni(NCNAlk_2)_2(H_2O)_4]X_2{\bullet}nH_2O$ (n = 2, 4; $Alk_2 = Me_2$, C_4H_8O; X = Cl, Br) и $[Ni(NCNMe_2)_2(H_2O)_4]I_2$ (Схема 1) были синтезированы в растворе неосушенного метанола из солей никеля $NiX_2{\bullet}nH_2O$ (X = Cl, Br, I; n = 0, 3, 6) и двух- или четырёхкратного избытка цианамида $NCNAlk_2$ соответственно. Соединения были охарактеризованы с помощью элементного анализа (Ni), ИК спектроскопии, ЭС масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что комплексы $[Ni(NCNAlk_2)_2(H_2O)_4]X_2{\bullet}nH_2O$ (n = 2, 4) кристаллизуются в виде двух изомерных форм – *цис*- (n = 2, $Alk_2 = C_4H_8O$, X = Cl, Br) или *транс*- (n = 2, $Alk_2 = Me_2$, X = Cl, Br; n = 4, $Alk_2 = C_4H_8O$, X = Cl), что может быть связано с эффектом упаковки и/или низким барьером энергии изомеризации. Изучение структурных особенностей никелевых комплексов должно привести к лучшему пониманию общности и специфики строения и реакционной способности диалкилцианамидных комплексов металлов подгруппы платины.

Исследования были проведены при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00080) и СПбГУ (12.38.781.2013).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО ДИ-*ИЗО*-БУТИЛДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(III)-ТАЛЛИЯ(III), $([Au\{S_2CN(изо\text{-}C_4H_9)_2\}_2][TlCl_4])_n$

Бредюк О.А., Иванов А.В.
Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия
oxabreduk@rambler.ru

Ранее нами сообщалось о способности диалкилдитиокарбаматов таллия(I) к связыванию меди(II) из растворов с образованием индивидуальных трехъядерных медно(II)-таллиевых(I) комплексов состава $[CuTl_2(S_2CNR_2)_4]$ [1].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия полимерного ди-*изо*-бутилдитиокарбамата таллия(I) с растворами $AuCl_3$ в 2М HCl. Результатом хемосорбционного связывания золота(III) явилось образование гетерополиядерного комплекса золота(III)-таллия(III), $([Au\{S_2CN(изо\text{-}C_4H_9)_2\}_2][TlCl_4])_n$ (**I**), который был препаративно выделен и изучен по данным MAS ЯМР ^{13}C, РСА и СТА. (Окисление таллия(I) обусловлено восстановлением соответствующей части золота(III) до металла).

Элементарная ячейка I включает восемь формульных единиц. Катионная часть соединения I представлена комплексными ионами состава $[Au\{S_2CN(изо\text{-}C_4H_9)_2\}_2]^+$, в которых Dtc лиганды координированы металлом *S,S′*-бидентатно. Комплекс включает три структурно-неэквивалентных катиона $[Au\{S_2CN(изо\text{-}C_4H_9)_2\}_2]^+$: далее катион ‘A’ с атомом Au(1), ‘B’ – Au(2) и ‘C’ – Au(3) и два неэквивалентных аниона $[TlCl_4]^-$ с атомами Tl(1) и Tl(2).

Несмотря на структурное подобие молекулярных катионов ‘A’, ‘B’ и ‘C’, между ними обнаруживается ряд отличий: а) катионы ‘A’ и ‘C’ центросимметричны, тогда как нецентросимметричный ‘B’ включает два неэквивалентных Dtc лиганда (присутствие в структуре I четырех неэквивалентных ди-*изо*-бутилдитиокарбаматных лигандов полностью согласуется с данными MAS ЯМР ^{13}C); б) длина связей Au–S (2.327–2.348 Å) и частично двойных связей N–C(S)S (1.289–1.308 Å) достоверно различается. Характер выявленных структурных различий между катионами ‘A’, ‘B’ и ‘C’ позволяет классифицировать их как конформеры.

Супрамолекулярная структура I формируется за счет взаимодействий невалентного типа между изомерными катионами. В результате формируются зигзагообразные полимерные цепи типа $(\cdots\text{‘A’}\cdots\text{‘B’}\cdots\text{‘C’}\cdots\text{‘B’}\cdots)_n$, по длине которых отмечается чередование катионов ‘A’, ‘B’ и ‘C’ в соотношении 1 : 2 : 1. Справа и слева от полимерных цепей локализованы структурно-неэквивалентные анионы $[TlCl_4]^-$.

Изучение термических свойств I методом синхронного термического анализа позволило выявить условия регенерации связанного золота. Термолиз протекает в две стадии: на первой отмечается термическая деструкция дитиокарбаматной части комплекса и $[TlCl_4]^-$ с высвобождением металлического золота и хлорида таллия(I), на второй – испарение TlCl. Конечным продуктом термических превращений I является восстановленное металлическое золото.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов» (проект № 12–I–П8–01).

1. Т.А. Родина, А.В. Иванов, О.В. Лосева, О.А. Бредюк. *Журн. неорган. химии.* 2009, **54**, 2046-2050.

ДИССОЦИАЦИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И СОЛЬВАТАЦИЯ L-ФЕНИЛАЛАНИНА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Леденков С.Ф., Буров Д.М.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
7_up@isuct.ru

Фенилаланин является незаменимой для человека аминокислотой, которая не синтезируется в организме. Благодаря налаженному промышленному производству фенилаланин нашел применение в животноводстве, как компонент спортивного питания, он широко используется в пищевой промышленности.

В растворах фенилаланин способен диссоциировать с образованием аниона Phe^-, который, в свою очередь, может образовывать комплексы с ионами металлов. Комплексообразование и диссоциация L-фенилаланина в водных растворах, по данным базы IUPAC SCQUERY, изучены достаточно хорошо, однако в неводных системах исследования практически не проводились. Известно, что роль растворителя в термодинамике химических реакций исключительно велика. В связи с этим нам представлялось интересным рассмотреть, как влияет фактор сольватации на реакционную способность аминокислоты фенилаланина и лиганда фенилаланината.

С помощью метода pH-потенциометрии были определены константы диссоциации L-фенилаланина [1] в смесях воды с этанолом (EtOH) в интервале концентраций 0÷0.7 мол. долей EtOH, а также константы устойчивости образующегося монокомплекса $[CuPhe]^+$. Увеличение концентрации этанола в растворе мало влияет на диссоциацию HPhe, в то время как константа устойчивости lg$K$ комплекса $[CuPhe]^+$ возрастает от 7,63 до 10.02 (298,15 K). Интересно отметить, что устойчивость комплексов Cu(II) с глицином и тирозином в растворителях вода-EtOH изменяется примерно такими же темпами, что и в случае $[CuPhe]^+$, хотя величины K_{stab} этих трех комплексов в воде различаются примерно на четыре порядка. Это обстоятельство связано, по-видимому, с десольватацией одних и тех же донорных групп (амино- и карбоксилатной) в ходе комплексообразования. Поэтому, независимо от структуры лиганда, энергетические затраты на десольватацию донорных групп остаются неизменными, а прирост $K_{уст}$ одинаковым. Используя собственные и литературные данные, мы рассчитали энергии Гиббса переноса $\Delta_t G$ лиганда Phe^- в системе вода-EtOH и показали, что рост концентрации EtOH сопровождается десольватацией Phe^-, что способствует росту устойчивости $[CuPhe]^+$.

Калориметрическим методом мы определили энтальпии переноса фенилаланината натрия из воды в водно-этанольные смеси и рассчитали энтальпии переноса $\Delta_t H$ лиганда Phe^- [2], которые оказались положительными, что подтверждает десольватацию Phe^- в этанольных растворах. На основе термодинамического цикла были рассчитаны энтальпии диссоциации аминокислоты в бинарных растворителях, расчетные данные показали хорошее совпадение с экспериментом. Зависимость энтальпии диссоциации от состава растворителя нелинейна: эндотермический максимум $\Delta_r H_{diss}$ приходится на концентрацию EtOH ≈ 0,1 мол. доли, т.е. на область, где наблюдается упрочнение структуры растворителя.

В результате исследования получено подробное термодинамическое описание процессов диссоциации, комплексообразования и сольватации L-фенилаланина.

1. D.M. Burov, S.F. Ledenkov, V.N. Vandyshev. *Rus. J. Phys. Chem*., **A**. 2013, **87**, 752-755.
2. В.Н. Вандышев, С.Ф.Леденков. *Ж. неорган. химии*. 2013, **58**. 1685-1689.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРИГЛИЦИНА С Ni (II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Бычкова С.А., Метлин А.А. , Горболетова Г.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bychkova_sv@mail.ru

Важнейшим представителем низкомолекулярных трипептидов является глицил-глицил-глицин. Актуальность исследования комплексообразующих свойств трипептидов определяется большим значением этих соединений в биологических процессах, т.к. пептиды являются упрощенным фрагментом белков и широко применяются в различных отраслях фармацевтической промышленности.

Анализ литературных данных показывает, что большинство исследований триглицинатов никеля (II) выполнено при ионных силах 0,1 и 0,16 на фоне нитрата калия. Однако результаты работ расходятся между собой. Поэтому состав комплексов и численные значения констант устойчивости комплексообразования требуют дальнейшего уточнения и корректировки.

Методом потенциометрического титрования исследовано комплексообразование триглицина с ионами Ni^{2+} в широком интервале концентрационных соотношений при 298,15 К и I = 0,1 (KNO_3). Установлено существование частиц NiL^+, NiL_2, $NiH_{-1}L$, $Ni(H_{-1}L)_2^{2-}$.

Изучение комплексообразующих свойств триглицина с Ni^{2+} проводили методом потенциометрического титрования при соотношениях M:L = 1:1, 1:2, 1:5. Концентрация никеля в рабочем растворе составляла 0,005моль/л. В качестве титранта использовался бескарбонатный 0,1М раствор КОН. Исследуемый интервал pH был от 4,5 до 7,9. Измерения проводились с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-311 с точностью 0,7 мВ. Раствор титранта, потенциометрическая ячейка с рабочим раствором и электроды термостатировались.

Экспериментальные данные обрабатывались на персональном компьютере по универсальной программе “PHMETR”, предназначенной для расчета констант равновесия реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц согласно статистическому принципу максимального правдоподобия [1].

Полученные в настоящей работе данные по константам устойчивости триглицинатов никеля (II) позволяют осуществить математическое моделирование равновесий в многокомпонентных растворах, прогнозировать поведение систем в широком интервале концентраций и pH. Полученные результаты могут составить основу для обобщений, касающихся строения и поведения низкомолекулярных пептидов в растворе.

Литература.

1. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. *Ж. неорг. химии*, 1986, т31, №1, с. 10

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С ДИАЗАДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Валитов М.И.[1], Исмаев Т.И.[2], Кадиров М.К.[1], Карасик А.А.[1], Синяшин О.Г.[1]
[1]*Институт органической и физической химии Российской академии наук, Казань, Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
vmurad_5@mail.ru

В последние несколько лет наблюдается заметный рост интереса к водородной энергетике. Сегодня наиболее эффективные устройства, работающие на водороде, это - топливные элементы. Однако обширная коммерциализация топливных элементов пока задерживается и главным сдерживающим фактором является стоимость вырабатываемого электричества. В топливных элементах одним из самых дорогих компонентов является катализатор, поскольку в коммерчески доступных топливных элементах в качестве катализатора используется платина, которая является дорогой и к тому же мало распространенной на Земле.

Конкурентная альтернатива катализаторам на основе благородных металлов, может быть найдена в микроорганизмах, которые способны метаболизировать водород с помощью энзима гидрогеназы. Но гидрогеназа портится в присутствии даже небольшого количества кислорода, поэтому её эффективное использование в топливных элементах представляется весьма затруднительным.

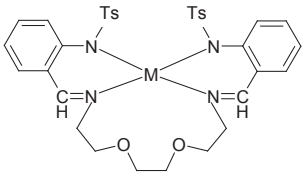
Развитие топливных элементов может принять новое направление с внедрением молекулярных катализаторов, являющихся синтетическими аналогами гидрогеназы, способных работать в топливном элементе. Молекулярные катализаторы имеют то преимущество, что их дизайн можно легко варьировать, и они могут осуществлять жидкофазный катализ, который является важным с точки зрения прямого наблюдения за механизмом катализа. В миниатюрном H_2/O_2 топливном элементе на платиновых катализаторах впервые испытаны каталитические свойства моноядерных комплексов никеля (II), содержащих циклические бисдифосфиновые лиганды с азотными основаниями, внедренными в лигандную структуру. Каталитические свойства по окислению водорода растут в последовательности: $[Ni(P^{Ph}{}_2N^{Ph}{}_2)_2]^{2+}$, $[Ni(P^{Ph}{}_2N^{Bn}{}_2)_2]^{2+}$ (30%), $[Ni(P^{Py}{}_2N^{CH3(CH)Ph}{}_2)_2]^{2+}$ (25-30%), $[Ni(P^{Py}{}_2N^{p\text{-}Tol}{}_2)_2]^{2+}$ (45-52%). На основе первых двух комплексов в качестве катализаторов окисления водорода и восстановления кислорода впервые были созданы мембранно-электродные блоки топливного элемента с рекордными на сегодня мощностными характеристиками, на порядок превышающими характеристики известных из литературы аналогов.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ 3d МЕТАЛЛОВ С N,N′-БИС(2-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬ)-3,6-ДИОКСА-1,8-ОКТАНДИАМИНОМ

Власенко В.Г.[1], Бурлов А.С.[2], Гарновский Д.А.[2,3], Анцышкина А.С.[4], Садиков Г.Г.[4], Сергиенко В.С.[4], Чураков А.В.[4], Левченков С.И.[3], Зубавичус Я.В.[5], Тригуб А.Л.[5], Лифинцева Т.В.[6], Полосарева Н.В.[2]

[1]*НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*
[3]*Южный научный центр Российской Академии наук, Ростов-на-Дону, Россия*
[4]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[5]*РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*
[6]*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
v_vlasenko@rambler.ru

Методами химического (из солей металлов) и электрохимического (из нульвалентных металлов) синтезов получены комплексы меди, никеля, кобальта Iа-в.



I: M=Cu(а), Ni(б), Co(в)

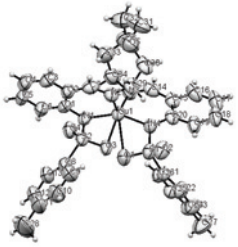


Рис.1.Конфигурация молекулы Iа.

Строение комплексов Iа-в установлено методами элементного анализа, ИК-, УФ-спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения, РСА и магнитохимических измерений. Комплексы Iа-в имеют состав ML.

Значения $\mu_{эфф}$ составили 1.84 (Iа), 3.19 (Iб) и 4.70 М.Б. (Iв) (298 К) и не изменяются с понижением температуры, что свидетельствует о их моноядерном строении.

Из анализа EXAFS рентгеновских Cu, Ni, Co *K*-краев поглощения установлено, что ион металла в комплексах Iа-в имеет тетраэдрическое окружение с расстояниями Cu…N R= 1.97 Å, Ni…N R= 2.00 Å, Co…N R= 2.01 Å.

Методом РСА изучено атомное строение комплексов Iа-в. Установлено, что все комплексы Iа-в изоструктурны и образуют триклинные кристаллы пр.гр. P-1, Z=2. На рис.1 показана конфигурация молекулы Iа. Атом металла находится в тетраэдрическом окружении из четырех атомов N лиганда на расстояниях 1.873-2.013 Å. Тетраэдрический угол N(1)MN(2)/N(3)MN(4) 70.7° M=Cu, 79.9° M= Ni, 76.8° M=Co (полиэдр Cu(II) несколько более плоский). Металлоциклы сопряжены с соответствующими фенильными циклами и образуют с ними единую практически плоскую систему. Плоские группировки SO_2 в каждом из соединений формируют с соответствующими им металлоциклами углы близкие 40°, а со “своими” фенильными циклами ~60°. Аналогичное строение комплексов найдено в исследованных ранее структурах $ZnL•H_3COH$ и $CdL•HCCl_3$, содержащих помимо комплекса сольватные молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Минобрнауки РФ гос.зад. №4.742.2014/К (проект.ч.) и №2014.174 (баз.ч.), президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (12-03-00462а, 13-03-00171а).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Власова Е.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
vea@isuct.ru

В настоящее время очистка сточных вод в производствах органических красителей является актуальной экологической проблемой. Из всех специальных методов очистки вод адсорбционные методы являются наиболее простыми, доступными и эффективными. В качестве сорбентов часто используются глины, глинистые минералы и торф [1]. Однако удельная площадь поверхности таких сорбентов невелика и составляет 100-550 $м^2/г$. В последние годы интенсивно исследуется новый класс сорбентов, представляющих собой металлоорганические каркасные соединения (МОКС), обладающие высокой удельной площадью поверхности (1500-7000 $м^2/г$), а также однородным распределением по размеру пор, регулируемым объемом пор, низкой плотностью, богатыми возможностями модификации как органических, так и неорганических частей каркаса [2,3].

В настоящей работе изучена возможность применения титан-, алюмо- и цинксодержащих металлоорганических каркасных соединений (Ti-, Al-, и Zn-МОКС соответственно) в качестве сорбентов для очистки сточных вод от красителей. В качестве модельных использовались анионный - Кислотный оранжевый и катионный - Родамин Ж красители.

Установлено, что исследуемые в работе МОКС обладают высокой сорбирующей способностью по отношению к красителям. Показано, что красители анионного типа лучше сорбируются в кислых средах, в то время как катионные красители более эффективно сорбируются в щелочных средах. Сделан вывод о перспективности использования МОКС в качестве сорбентов красителей.

1. О.Н. Захаров, В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, Ж.В. Разина. *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.*, 2009, **52**, 2, 87-90.
2. M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Ferey. J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, 31, 10857-10859.
3. J. Lui, F. Zang, X. Zou, G. Yu, N. Zhao, S. Fan, G. Zhu. *Chem. Commun.,* 2013, **49**, 7430-7432.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОГО СОЕДИНЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Власова Е.А.[1], Найденко Е.В.[1], Макарова А.С.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
vea@isuct.ru

Производство растительных масел относится к одной из ведущих отраслей мирового агропромышленного комплекса. В связи с этим одной из актуальных задач отечественной масложировой промышленности является повышение качества и конкурентоспособности растительных масел.

Для очистки масла от примесей (красящих, воскообразных, свободных жирных кислот, стиролов, перекисных соединений и др.), в основном используются природные сорбенты - различные глинистые материалы и цеолиты [1-3]. Однако удельная площадь поверхности таких сорбентов невелика (100-550 $м^2/г$) и зачастую они обладают недостаточной сорбционной способностью в отношении примесей. В связи с этим поиск новых высокоактивных сорбентов для очистки растительных масел представляется весьма актуальным.

В настоящей работе описан новый эффективный метод синтеза титансодержащей металлоорганической каркасной структуры (Ti-МОКС), обладающей высокой удельной площадью поверхности (1550-2000 $м^2/г$). Полученное соединение охарактеризовано с использованием широкого круга физико-химических методов: электронной микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, ИК-спектра.

Впервые изучена возможность применения данного соединения в качестве сорбента для очистки нерафинированных растительных масел. Показано, что титансодержащее металлоорганическое каркасное соединение улучшает физико-химические свойства нерафинированных растительных масел за счет связывания образующихся при окислении масла свободных жирных кислот и перекисных соединений. Установлено, что титансодержащая металлоорганическая каркасная структура обладает значительно более высокой эффективностью по сравнению с традиционно используемыми сорбентами.

1. О.Н. Захаров, В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, Ж.В. Разина. *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.*, 2009, **52**, 2, 87-90.
2. В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, О.Н. Захаров, А.П. Ильин. *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.*, 2008, **51**, 7, 65-69.
3. S.M. Shaheen, A.S. Derbalah, F.S. Moghanm. *Int. J. of Environ. Sci. Develop.*, 2012, **3**, 4, 362-367.

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ХЛОРОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pd(IV) И Pd(II)

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
salyulev@ihte.uran.ru

Координационные галогенокомплексы платиновых металлов различных степеней окисления, в частности, хлорокомплексы палладия, играют важную роль в технологической и научно-исследовательской практике. Нами исследованы новые возможности получения хлорокомплексов палладия высшего валентного состояния IV, имеющих невысокую термическую устойчивость – в присутствии сильного окислителя: жидкого хлора в безводных условиях или газообразного Cl_2 при повышенных давлениях при различных температурах.

Кусочки палладиевой проволоки марки Пд 99,9 хлорировали в среде расплавленных хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов в течение 5–6 часов газообразным хлором под давлением 8–10 атм. Полученные солевые плавы 10–12 часов обрабатывали газообразным Cl_2 (P = 8–10 атм) при 100–300 ^oC. Затем плавы в сухом боксе измельчали до порошкообразного состояния и выдерживали в среде безводного жидкого хлора на протяжении нескольких суток при комнатной температуре и 10–12 часов при 100 ^oC.

Образцы солевых плавов, полученные при различных условиях, находящиеся в запаянных кварцевых ячейках с жидким хлором, исследовали под микроскопом марки “Leica DMLM” Раман-спектрометра “Renishaw U1000”, Великобритания (Ar+-лазер, объектив ×20).

Установлено, что хлорирование металлического Pd в среде расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов при высоких (630–980 ^oC) температурах при повышенных (8–10 атм) давлениях хлора позволяет получать палладий в быстро охлажденных плавах на основе CsCl преимущественно в четырехвалентном состоянии в виде комплекса Cs_2PdCl_6. В плавах с RbCl и KCl преобладает, а в плавах с NaCl, LiCl, $BaCl_2$ и $SrCl_2$ присутствует только двухвалентный палладий в составе соединений Na_2PdCl_4, Li_2PdCl_4, $BaPdCl_4$ и $SrPdCl_4$.

С помощью низкотемпературного хлорирования соединений Pd(II) в плавах с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов получены известные гексахлоропалладаты M_2PdCl_6 с M = Cs, Rb, K, Na и новые малоустойчивые соединения Li_2PdCl_6 и $BaPdCl_6$. Колебательные частоты группировок $PdCl_6^{2-}$ в спектрах КР лежат в пределах 309–323 – $\nu_1(A_{1g})$, 283-295 – $\nu_2(B_{1g})$ и 169–176 $см^{-1}$ – $\nu_5(F_{2g})$, имея тенденцию к повышению в ряду от Cs_2PdCl_6 к Li_2PdCl_6 и к $BaPdCl_6$. Использование невысоких температур открывает более широкие возможности для синтеза комплексных соединений палладия, которые обладают малой термической устойчивостью. Тем не менее даже в этих условиях гипотетическое (и, очевидно, нестабильное) комплексное соединение $SrPdCl_6$ не образуется.

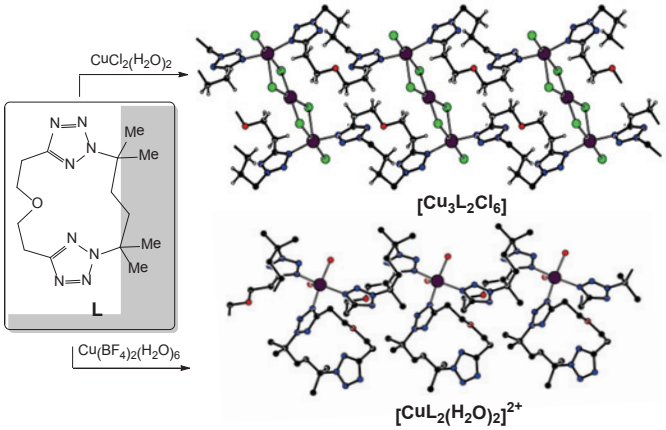
В синтезированных хлорокомплексах атомы Pd, в зависимости от степени окисления (II или IV), связывают от 4 до 6 атомов хлора. Атомы Pd(IV) во всех случаях имеют координационное число (КЧ) 6, образуя октаэдры $PdCl_6$. Для атомов Pd(II) наиболее характерно КЧ 4, при котором они образуют квадраты $PdCl_4$.

Колебательные частоты, соотношения частот и интенсивностей колебательных полос у группировок $PdCl_6^{2-}$ и $PdCl_4^{2-}$ существенно различаются. Это позволяет достаточно надежно идентифицировать (различать) их по спектрам КРС. Спектроскопические характеристики всех хлорокомплексных соединений палладия систематизированы.

КОМПЛЕКСЫ СОЛЕЙ МЕДИ(II) С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫМ ТЕТРАЗОЛОМ

Войтехович С.В.[1], Ляхов А.С.[1], Ивашкевич Л.С.[1], Григорьев Ю.В.[1], Ивашкевич О.А.[2]
[1]*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
[2]*Химический факультет Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
azole@tut.by

Макроциклические соединения тетразольного ряда как лиганды исследованы в незначительной степени, что обусловлено трудностями их синтеза. Недавно нами предложен эффективный подход к получению таких соединений, основанный на селективном циклоалкилировании биядерных тетразолов третичным диолом в кислотной среде [1]. Таким способом нами было получено соединение **L**, содержащее 15-членный макроцикл с двумя 2,5-дизамещенными тетразольными гетероциклами. В настоящей работе исследовано комплексообразование лиганда **L** по отношению к солям меди(II). Нами найдены условия образования и определена кристаллическая структура комплексов составов $[Cu_3L_2Cl_6]$ и $[CuL_2(H_2O)_2](H_2O)(BF_4)_2$, которые являются первыми структурно охарактеризованными координационными соединениями с макроциклическим тетразолом.



$[Cu_3L_2Cl_6]$ является 1*D*-координационным полимером, образованным за счет мостикового характера лиганда (в координации участвуют атомы N^4 двух тетразольных циклов). В комплексе два типа атомов меди – с квадратно-пирамидальным и квадратным окружением. Наличие структурного фрагмента Cu_3Cl_6 обусловливает интерес к комплексу для магнетохимических исследований. $[CuL_2(H_2O)_2](H_2O)(BF_4)_2$ содержит 1*D* полимерные комплексные катионы $[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$. Координационный узел CuO_2N_3 – искаженная тетрагональная пирамиды. В структуре два типа макроциклов – с монодентантной и бидентатно-мостиковой координацией.

1. S.V. Voitekhovich, A.S. Lyakhov, L.S. Ivashkevich, P.N. Gaponik. *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 6111-6114.

КИНЕТИЧЕСКАЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ(IV) С НЕКОТОРЫМИ ДИКАРБОНОВЫМИ И ОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Воскресенская О.О.[1], Скорик Н.А.[2]
[1]*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*
[2]*Томский государственный университет им. В.В. Куйбышева, Томск, Россия*
voskr@jinr.ru

Разработаны кинетические аналоги предложенных авторами [1] обобщенных термодинамических методов исследования комплексообразования для установления наряду с составом и константами устойчивости комплексов металлов в неустойчивом состоянии окисления также величин констант скорости их внутримолекулярного редокс-распада и уравнений скорости наблюдаемых в системах катион металла − органический лиганд окислительно-восстановительных реакций, для которых распад промежуточных комплексов является скорость-определяющей стадией реакции.

Обобщенные кинетические и термодинамические методы применены к исследованию систем $Ce^{4+} - SO^{2-} - L^{x-}$, где L^{x-} − анионы щавелевой (Oxal), малоновой (Maln), янтарной (Succ) и глутаровой (Glut) дикарбоновых кислот, а также яблочной (Malt) и лимонной (Citr) оксикарбоновых кислот.

Спектрофотометрически и потенциометрически в интервале pH 0−2.3 сульфатной среды показано, что во всех исследованных в работе системах доминирует комплекс состава $[CeOHL]^{3-x}$. Установлено, что при образовании указанного комплекса высокозарядная частица $CeOH^{3+}$ вытесняет из всех органических лигандов два протона (x = 2). Исключение составляет L=Malt, для которого x = 3. Определены величины логарифмов констант устойчивости комплексов: $lg\beta_{11} = 7.54 \pm 0.15$ (L = Oxal), $lg\beta_{11} = 9.36 \pm 0.15$ (L = Glut), $lg\beta_{11} = 9.66 \pm 0.22$ (L = Succ), $lg\beta_{11} = 10.20 \pm 0.21$ (L = Maln), $lg\beta_{11} = 15.87 \pm 0.12$ (L = Citr) и $lg\beta_{11} = 18.48 \pm 0.22$ (L = Malt). Рассчитаны значения логарифмов констант скорости их внутрикомплексного редокс-распада при t=20 ºC: $lgk_{11} = -1.78 \pm 0.08$ ($[CeOHOxal]^+$), $lgk_{11} = -2.10 \pm 0.16$ ($[CeOHGlut]^+$), $lgk_{11} = -1.99 \pm 0.16$ ($[CeOHSucc]^+$), $lgk_{11} = -2.01 \pm 0.15$ ($[CeOHMaln]^+$), $lgk_{11} = -2.40 \pm 0.06$ ($[CeOHCitr]^+$), $lgk_{11} = -2.42 \pm 0.05$ ($[CeOHMalt]$).

Результаты применения кинетических методов (КМ) хорошо согласуются с результатами применения соответствующих термодинамических методов (ТМ). Так, $lg\beta_{11} = 18.41 \pm 0.20$, $lgk_{11} = -2.32 \pm 0.10$ (ТМ) и $lg\beta_{11} = 18.48 \pm 0.22$, $lgk_{11} = -2.42 \pm 0.05$ (КМ) для $[CeOHMalt]$; $lg\beta_{11} = 15.68 \pm 0.05$, $k_{11} = (1.05 \pm 0.05)\ 10^{-2}$, c^{-1} (ТМ, 25 ºC), и $lg\beta_{11} = 15.87 \pm 0.12$, $k_{11} = (1.07 \pm 0.04)\ 10^{-2}$, c^{-1} (КМ, 25 ºC), для $[CeOHCitr]^+$.

Полученные результаты удовлетворяют установленной в [1] обратной линейной корреляции между значениями $lg\beta_{11}$ и lgk_{11} для комплексов типа $[CeOHL]^+$ с многоатомными спиртами и оксикарбоновыми кислотами, проявляющими на сульфатном фоне дентатность, равную двум, и позволяют уточнить найденное в [1] корреляционное уравнение, которое приобретает вид $-lgk_{11} = 0.70 + 0.14\ lg\beta_{11}$.

На основе найденных термодинамических и кинетических параметров комплексов, а также совокупности всех химических, алгебраических и дифференциальных уравнений, описывающих установление и нарушение основных равновесий в системах, установлены уравнения скорости наблюдаемых в системах редокс-процессов, детальный механизм их начальных стадий, созданы их количественные модели.

1. О.О. Воскресенская, Н.А. Скорик. *Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии*, Иваново: Издательство ``Иваново'', 2011, с. 410.

АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ ЛАНТАНОИДОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М.
Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова РАН, Россия, Москва, penguin1990@yandex.ru

β-Дикетонаты лантаноидов являются одним из перспективных классов координационных соединений, используемых в качестве прекурсоров для получения оксидных материалов по различным методикам (MO CVD, MO CSD, золь-гель технологии). Комплексы лантаноидов с простейшим β-дикетоном – ацетилацетоном (Hacac) – в большинстве случае не обладают достаточной летучестью для успешного применения в методиках MO-CVD [1], но находят применение в качестве прекурсоров в "растворных" методиках [2]. Однако при этом практически не рассматривается возможность использования ацетилацетонатов РЗЭ в синтезе других координационных соединений, зачастую обладающих более интересными и полезными физико-химическими свойствами, нежели исходные ацетилацетонаты. Настоящая работа посвящена обсуждению такой возможности (на примере исследования взаимодействия ацетилацетонатов РЗЭ с карбоновыми кислотами в различных сольвосистемах).

В результате реакций гидратов ацетилацетонатов РЗЭ с карбоновыми кислотами – пиразин-2-карбоновой (HPyC), 3,5-динитробензойной (Hdnb) и монохлоруксусной (HMCla) – в различных сольвосистемах синтезированы новые смешаннолигандные карбоксилаты РЗЭ. Показана возможность получения смешаннолигандных комплексов РЗЭ различной ядерности: моноядерного пиразин-2-карбоксилата $[Gd(PyC)(acac)_2(H_2O)_2]$, биядерного 3,5-динитробензоата $[Er_2(dnb)_2(acac)_4(H_2O)_2(EtOH)_2]$ и полимерного монохлорацетата $[Dy(MCla)_3(^iBuOH)]_\infty$. Обсуждается влияние на строение образующихся комплексов природы заместителя в карбоксилат-анионе и состава сольвосистемы.

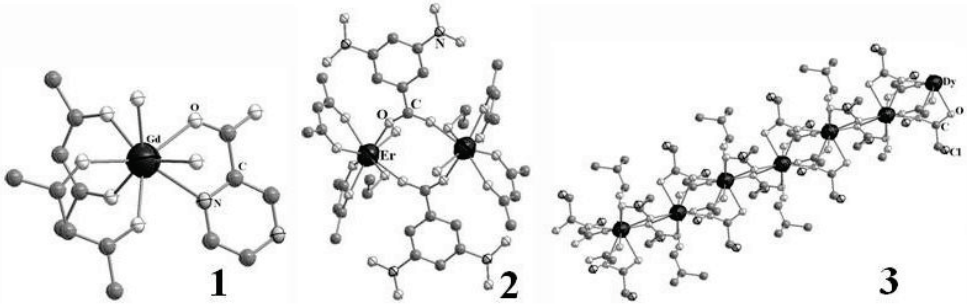


Рис 1. Структуры комплексов: $[Gd(PyC)(acac)_2(H_2O)_2]$ (**1**), $[Er_2(dnb)_2(acac)_4(H_2O)_2(EtOH)_2]$ (**2**), $[Dy(MCla)_3(^iBuOH)]_\infty$ (**3**).

1. Г.В. Базуев, Л.Д. Курбатова. Успехи химии., 1993, 62, 1037-1046.
2. Leon L. Shaw, Chunhui Shen, Edwin L. Thomas. J Sol-Gel Sci Technol., 2010, 53, 1–11.

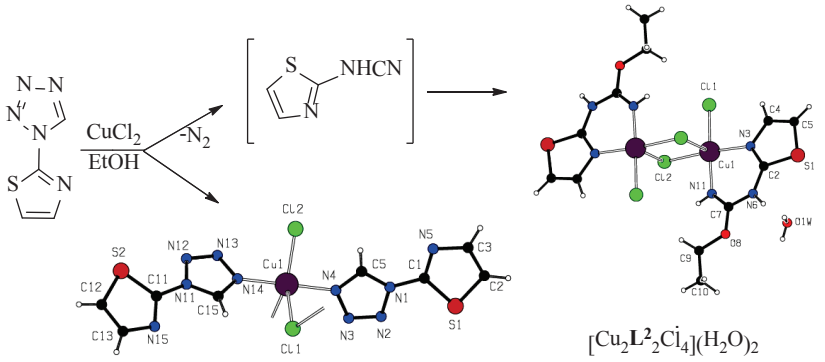
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-03-00470), *Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-1712.2014.3) и Президиума РАН*.

1-(ТИАЗОЛ-2-ИЛ)ТЕТРАЗОЛ: КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ХЛОРИДОМ МЕДИ(II), СОПРОВОЖДАЮЩЕЕСЯ РАЗЛОЖЕНИЕМ ТЕТРАЗОЛЬНОГО ЦИКЛА

Григорьев Ю.В., Войтехович С.В., Ляхов А.С., Ивашкевич Л.С., Григорьева И.М., Ивашкевич О.А.
НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь
azole@bsu.by

Несмотря на то, что координационная химия 1-замещенных тетразолов относительно хорошо изучена [1] и среди металлосодержащих тетразолов найдены соединения, обладающие практически важными свойствами, сведения о комплексообразующей способности 1-R-тетразолов, содержащих в качестве заместителя другой гетероцикл, весьма ограничены.

В настоящей работе при изучении взаимодействия 1-(тиазол-2-ил)тетразола ($\mathbf{L^1}$) с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в этиловом спирте при комнатной температуре обнаружено, что в результате реакции образуются два различных комплексных соединения, одновременно кристаллизующиеся при медленном упаривании реакционной смеси. По данным рентгеноструктурного анализа полученные кристаллы представляют собой 1*D* координационный полимер $[Cu\mathbf{L^1}_2Cl_2]_n$ и кристаллогидрат биядерного комплекса $[Cu_2\mathbf{L^2}_2Cl_4](H_2O)_2$, где $\mathbf{L^2}$ = этил(тиазол-2-ил)карбамимидат.



$[Cu_2\mathbf{L^2}_2Cl_4](H_2O)_2$

$[Cu\mathbf{L^1}_2Cl_2]_n$

Образование двух различных комплексов при взаимодействии $\mathbf{L^1}$ с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ неожиданно. Такое протекание процесса может быть связано с катализируемым хлоридом меди раскрытием тетразольного цикла лиганда $\mathbf{L^1}$ с элиминированием молекулы азота, образованием соответствующего цианамида и последующим присоединением к нему молекулы этилового спирта.

В ряду 1-замещенных тетразолов разложение тетразольного цикла в процессе комплексообразования с солями меди обнаружено впервые. Комплекс $[Cu\mathbf{L^1}_2Cl_2]_n$ является достаточно редким представителем полимерных металлокомплексов 1-замещенных тетразолов, в которых атомы хлора (или их часть) не принимают участия в формировании полимерной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Фундаментальных Исследований Республики Беларусь (грант № X14P–038).

1. П.Н. Гапоник, С.В. Войтехович, О.А. Ивашкевич. *Успехи химии*, 2006, **75**, № 6, 569–603.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Гришина Е.С., Кудрик Е.В., Макарова А.С.
НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета,153000, г. Иваново, пр. Шереметьевский, 7
kat_grisha007@mail.ru

Каталитическое окисление хлорорганических соединений, используемых в промышленности и жизнедеятельности человека, представляет собой определенную проблему. Данное соединение обладает высокой устойчивостью, в том числе и биодегратация. В настоящем докладе представлены данные по каталитическому разложению галогенсодержащих соединений с использованием пероксида водорода в качестве окислителя. Изучена кинетика разложения хлорированных углеводородов: CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, в присутствии нитридодимерного комплекса. Показано, что в этих условиях протекает эффективное дегалогенирование. Изучена зависимость скорости реакции от природы субстрата, и на основании полученных данных сделаны выводы об их механизмах.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ (№ 12-03-00563-а)

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛИДОВ АКВАКОМПЛЕКСОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ $[Me(H_2O)_6]Г_2$

Рябухин А.Г., Груба О.Н., Германюк Н.В.
ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), Челябинск, Россия
grox73@mail.ru

В этих комплексных соединениях молекулы воды, обладающие собственными дипольными моментами, выступают в роли лигандов подобно молекулам аммиака в амминокомплексах. Расчеты структурных характеристик аквакомплексов имеют принципиальное значение для химии комплексных соединений и современной кристаллохимии, так как они являются одним из связующих звеньев между моделью ионных радиусов и моделью гидратации ионов [2, 3].

Галиды аквакомплексов щелочноземельных металлов $[Me(H_2O)_6]Г_2$ кристаллизуются в гексагональной (гг) сингонии (пространственная группа P31m-1, $SrCl_2{\cdot}6H_2O$) [1].

Порядок вычислений структурных характеристик [2] рассмотрим на примере соединения $[Ca(H_2O)_6]I_2$, для которого известны следующие параметры a = 8,290 Å и c = 4,254 Å [1]. Радиусы ионов приведены в [2, 3].

1. Объем элементарной ячейки: $V = \sqrt{3}/2{\cdot}a^2c = \sqrt{3}/2{\cdot}8{,}290^2\ 4{,}254 = 253{,}1845$.
2. Ребро квазикуба: $a_{кк} = (V)^{1/3} = (253{,}1845)^{1/3} = 6{,}32624$.
3. Структурная постоянная: $\alpha = \alpha_{гг}{\cdot}\alpha_{кк} = (1 + ¾){\cdot}½ = 0{,}7165064$.
4. Межструктурное расстояние $[Ca(H_2O)_6]{-}I$: $r_р = \alpha{\cdot}a_{кк} = 0{,}7165064{\cdot}6{,}32624 = 4{,}53279$.
5. Дебаевский радиус экранирования наружной (внешней) сферы:
$r_{Dн} = r^\circ_D(CaF_2){\cdot}f(z){\cdot}f(c) = 15{,}418081{\cdot}2{,}7320508{\cdot}0{,}828427 = 34{,}8958144$.
$f(z) = 1 + (z_K^2 - 1)^{1/2} = 1 + \sqrt{3} = 2{,}7320508$; $f(c) = f_{гг}{\cdot}f_{кк} = (\sqrt{2} - 1){\cdot}2 = 0{,}828427$.
6. Радиус комплексного катиона: $r([Ca(H_2O)_6]^{2+}) = 0{,}5[r_р - r^\circ(I^-) + (r^\circ(I^-))^2/r_{Dн}] +$
$+ (0{,}5[r_р - r^\circ(I^-) + (r^\circ(I^-))^2/r_{Dн}] - r_р{\cdot}(r^\circ(I^-))^2/r_{Dн})^{1/2} = 1{,}32816 + 1{,}11787 = 2{,}44603$.
7. Радиус аниона I^- в составе соединения: $r(I^-) = r_р - r([Ca(H_2O)_6]^{2+}) = 2{,}08676$.
8. Дебаевский радиус экранирования внутренней сферы:
$r_{Dвн} = r^\circ_D(NaCl){\cdot}f(z){\cdot}f(c) = 18{,}159935{\cdot}2{,}7320508{\cdot}1{,}774519 = 88{,}040749$.
$f(z) = 1 + (z_K^2 - 1)^{1/2} = 1 + \sqrt{3} = 2{,}7320508$; $f(c) = f_{кк}{\cdot}f_{ГЦК} = (1 + \sqrt{3}){\cdot}3\sqrt{3}/8 = 1{,}774519$.
9. Электромагнитное поле, очерченное $r_{Dвн}$, частично компенсируется $r_{Dн}$:
$r_D = r_{Dвн} - r_{Dн} = 88{,}040749 - 34{,}8958144 = 53{,}144935$.
10. Радиус молекулы H_2O в составе $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$:
$r(H_2O) = r([Ca(H_2O)_6]^{2+}) - r(Ca^{2+}) = 2{,}44603 - 1{,}01202 = 1{,}43401$.
11. Минимальный радиус H_2O: $r^\circ(H_2O) = -r(Ca^{2+}){\cdot}r_D/2{\cdot}r(H_2O) +$
$(r(Ca^{2+}){\cdot}r_D/2{\cdot}r(H_2O) + r(Ca^{2+}){\cdot}r_D)^{1/2} = -18{,}75292 + 20{,}13593 = 1{,}38301$.

По той же схеме проведены расчеты структурных характеристик галидов (Cl, Br, I) аквакомплексов кальция и стронция. Согласие минимальных радиусов $r^\circ(H_2O) = 1{,}38300_{(1)}$ подтверждают адекватность модели [3]. Эта величина использована ранее при создании модели гидратации ионов [3].

1. Б.П. Никольский. 1971, **1**, 1071.
2. A.G. Ryabukhin. *Высокотемпературные расплавы*, 1996, **1**, 33−38.
3. А.Г. Рябухин. 2000, 115.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ Cu^{2+} С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ АМИДОМ В СМЕСЯХ ВОДА-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Гущина А.С., Душина И.К., Аралкина Н.В., Граждан К.В., Шарнин В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
oxt705@isuct.ru

В настоящей работе изучено влияние растворителя на смещение равновесия реакций комплексообразования с позиций сольватационного подхода, основанного на анализе термодинамических характеристик сольватации реагентов [1]:

$$\Delta_t G = - RT(\ln K_S - \ln K_{H2O})$$

$$\Delta_t G_r^\circ = \Delta_r G_S^\circ - \Delta_r G_{H_2O}^\circ = \Delta_t G^\circ_{ML} - \Delta_t G^\circ_M - \Delta_t G^\circ_L$$

где $\Delta_t G^\circ_{ML}$, $\Delta_t G^\circ_M$, $\Delta_t G^\circ_L$ - изменение энергии Гиббса при переносе комплексного иона, иона металла и лиганда из воды в растворитель S соответственно.

В качестве объектов исследования выбраны вещества, проявляющие биологическую активность. Никотиновая кислота (3-пиридин карбоновая кислота) и ее амид относятся к витаминам группы В и в форме коферментов участвуют в различных метаболических процессах [2]. Диметилсульфоксид, благодаря своей способности проникать через мембраны, находит применение в биологии и медицине. Медь является биологически активным микроэлементом, участвующим в жизнедеятельности организма.

Константы устойчивости комплексов никотиновой кислоты (HA) и ее амида (L) с ионами Cu^{2+} в водных растворах диметилсульфоксида (ДМСО) определены потенциометрическим методом (298,15 К, ионная сила 0,25 ($NaClO_4$). Расчет констант по данным эксперимента проводили с помощью программы PHMETR [3].

Анализ полученных данных показал, что увеличение концентрации органического компонента растворителя оказывает различное влияние на устойчивость комплексов. Если значение $K_{уст}([CuA]^+)$ в целом увеличивается с ростом ДМСО в смеси (от 3.25±0,50 лог. единиц в воде до 4.32±0,50 при $X_{ДМСО}$=0.9 мол. доли), то в случае никотинамидного комплекса изменяется незначительно (в воде - 1.55±0,50, при $X_{ДМСО}$=0.9 мол. доли - 1.48±0,50). Никотиновая кислота обладает амфотерными свойствами. Поэтому наряду с комплексами состава $[CuA]^+$ образуется протонированный комплекс $[CuHA]^{2+}$. Устойчивость протонированного комплекса монотонно увеличивается до $X_{дмсо}$ = 0,5 мольн. доли, в более концентрированных по ДМСО растворах происходит резкое увеличение значений $\lg K([CuHA]^{2+})$.

В случае никотинамидного комплекса энергетика процесса зависит от сольватного состояния лиганда, в то время как вклады энергии сольватации комплексного и центрального иона нивелируются. Подобные закономерности наблюдались и для некоторых других систем [1]. Основной вклад в изменение величины $\Delta_t G_r^0([CuA]^+)$ вносит десольватация никотинат-иона (при $X_{ДМСО}$<0.3 мол. д.), а различие в сольватном состоянии центрального и комплексного ионов незначительно. При дальнейшем росте содержания ДМСО в растворе дестабилизация комплексного иона увеличивается.

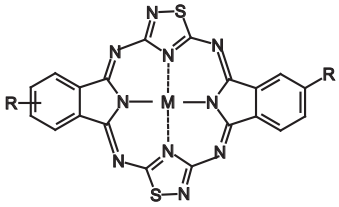
Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 2293) при поддержке гранта Президента РФ (договор № 14.Z56.14.5963-МК).

1. В.А. Шарнин. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 2005, **48**, 44-53.
2. В.П. Комов, В.Н. Шведова. Биохимия, М.: Дрофа, 2004, 638 с.
3. В.А. Бородин и др. *Ж. неорганической химии*, 1986, **31**, 10-16.

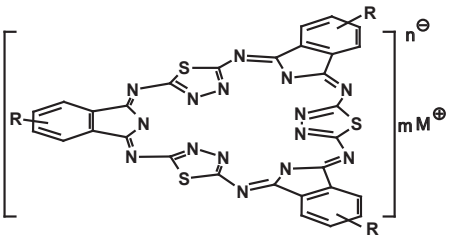
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИЕ 1,2,4- И 1,3,4-ТИАДИАЗОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ. СИНТЕЗ. СТРУКТУРА. СВОЙСТВА.

Данилова Е.А., Тютина М.А., Кудаярова Т.В., Исляйкин М.К.
Ивановский государственный химико-технологический университет Иваново, Россия
danilova@isuct.ru

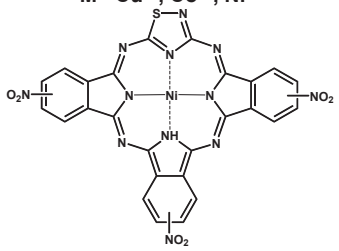
Взаимодействием 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола, 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола или 3N-алкилтиадиазолинов с фталонитрилами или 1,3-дииминоизоиндолином, были получены макрогетероциклические лиганды ABAB-, ABBB- и ABABAB-типов, где A – тиадиазольный, B - замещенный изоиндольный фрагменты. При взаимодействии лигандов с соответствующей солью металла в органическом растворителе или методом темплатной конденсации образуют комплексы различного строения:



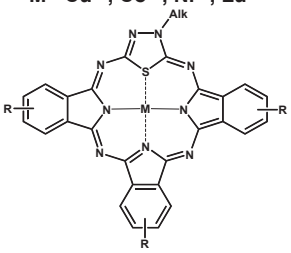
ABAB R = -C(CH$_3$)$_3$; -OPh;
M= Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}



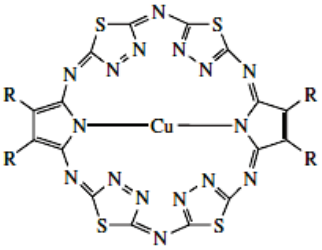
ABABAB m = 1-3, n = 2-3
M= Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Lu^{3+}



ABBB



ABBB R = H; -OPh;
Alk = C$_5$H$_{11}$, C$_{10}$H$_{21}$, C$_{12}$H$_{25}$;
M= Cu^{2+}, Ni^{2+}



AABAAB
R+R = *p*-Bu^{t}C$_6$H$_4$

Обсуждаются данные по синтезу комплексов Mc одним и тремя атомами металла, их спектральные свойства и особенности электронного и геометрического строения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00364а и частичной поддержке гранта президента для господдержки ведущих научных школ НШ 6245.2014.3.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ $Li_4[Ru_2OCl_{10}]\cdot[(LiCl)_4]\cdot H_2O$

Джабиева З.М.[1], Шилов Г.В.[1], Ткаченко В.Ю.[2], Джабиев Т.С.[1]
[1]Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, РФ [2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, РФ
timur@cat.icp.ac.ru

Двойные комплексные соединения Ru(IV) с литиевым катионом – перспективные катализаторы реакции окисления воды в «искусственном фотосинтезезе». В данном сообщении приводится синтез литиевой соли биядерного оксокомплекса Ru(IV) с последующим взаимодействием его с LiCl в 2 М HCl. Установлено, что реакция протекает по механизму хемосорбции, которая сопровождается образованием гидратированного ионного комплекса $Li_4[Ru_2OCl_{10}]\cdot[(LiCl)_4]\cdot H_2O$ (**1**). Молекулярная и кристаллическая структуры **1** определены методом РСА. Катионная часть комплекса представлена ионами $Li_4[Ru_2OCl_{10}]^{6+}$, в которых два атома рутения соединены кислородным мостиком. Атом кислорода занимает общую октаэдрическую вершину. Атомы рутения координируют по пять атомов хлора. Комплекс **1** имеет следующие параметры тетрагональной ячейки: a = 7.1 Å, c = 16.95 Å, расстояние между атомами (в Å): Ru-Ru = 3.6, Ru-O = 1.8, (сумма радиусов Ru + O = 1.98), Ru-Cl = 2.34, Ru-Li = 3.3, Cl-Cl=3.76,Li-Cl=2.54.

Дальнейшая структурная самоорганизация комплекса на супрамолекулярном уровне идёт за счёт вторичных взаимодействий катионов с LiCl, которые образуют искаженные полиэдры. Полиэдры соединяются друг с другом через вершины и рёбра, образуя сложный объёмный каркас, содержащий протяженные каналы вдоль направления [010] структуры. Атомы лития в этой каркасной структуре расположены так, что их электронные пары, по-видимому, направлены в каналы образующегося каркаса. Полученный кластер **1** обладает высокой термической стабильность. Как показывает ТГА, такая объёмная каркасная структура не изменяется при нагреве до 400 ^oC (потеря массы составляет ~ 7%). Кривая ДТА показывает эндотермический пик при 80 ^oC, свидетельствующий о десорбции молекул кристаллизационной воды. ЭСП кислого раствора **1** (pH = 2) характеризуется полосой поглощения при λ = 473 нм, причём интенсивность пика не изменяется в течение двух месяцев. В КР-спектре полоса при 475 $см^{-1}$ соответствует симметричным колебаниям Ru-O-Ru. Комплекс **1** – активный и стабильный катализатор реакции окисления воды по сравнению с аналогичной калиевой солью биядерного комплекса $K_4[Ru_2OCl_{10}]$. Число оборотов катализатора в реакции окисления воды одноэлектронными окислителями Ce^{4+} (TON) равно 300 за три часа реакции, а при фотокаталитическом окислении воды квантами света с λ = 450-465 нм квантовый выход фотогенерированного кислорода составляет 25%.

Работа поддержана грантом ОХНМ РАН (Программа №1)

СИНТЕЗ ЧЕТЫРЁХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) И ХАРАКТЕРИСТИКА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Джабиева З.М.[1], Антонова Ю.И.[2], Авдиенко О.П.[2], Джабиев Т.С.[1]
[1]*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, РФ*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, РФ*
jabieva.zinaida@yandex.ru

Наиболее актуальной задачей XXI является поиск путей утилизации солнечной энергии (СЭ). Большая часть современных источников энергии в мире образовалась из солнечного света, преобразованного фотосинтезирующими организмами в химическую энергию. Поэтому многие современные исследования сосредоточены на так называемом «искусственном фотосинтезе» - фотоиндуцированном разложении воды на кислород и водород, который является наиболее перспективным энергоносителем в будущем. Для создания эффективных фотокаталитических преобразователей СЭ в химическую энергию необходимо иметь помимо стабильных сенсибилизаторов, поглощающих свет и превращающих энергию фотонов в электрохимическую энергию разделённых зарядов, также стабильные высокоэффективные катализаторы, которые способны быстро окислить воду при потенциалах, немного превышающих стандартные термодинамические потенциалы реакции $2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$ $E_o = 1.229 - 0.059 \cdot$ pH при 298 K. Исследования реакции окисления воды в координационных сферах кластеров переходных металлов показали, что стабильность работы их резко снижается из-за присутствия органических лигандов в катализаторах, а также лабильности связи M-O-M в них. Пять лет назад были синтезированы достаточно активные катализаторы на основе рутения, которые содержат адамантано-подобную группировку Ru_4O_6, стабилизированную двумя полиоксовольфраматными анионами. Эти катализаторы имеют один недостаток – они содержат редкий, дорогостоящий благородный металл рутений. В данной работе приведен синтез аналогичного тетраядерного комплекса, в котором использован более доступный и недорогой переходный металл Co, в качестве противокатиона был выбран Li^+ вместо обычно используемых в синтезах K^+, Rb^+, Cs^+, а также в полиоксометаллатном лиганде вместо гетероатома Si использовали P. Такие подходы позволили получить новый тетраядерный кластер кобальта(II) $Li_{10}[Co_4(H_2O)_2\cdot(\alpha\text{-}PW_9O_{34})_2]\cdot 10H_2O$ (**1**), который оказался не только доступнее рутениевого аналога, но и активнее. Синтез **1** осуществлён in situ по схеме:

$$Li_2WO_4{\cdot}2H_2O \xrightarrow{Li_2HPO_4\cdot 12H_2O} \xrightarrow{Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O} \xrightarrow{0.1M\ HCl} \xrightarrow{100^\circ C,2\ ч.} \xrightarrow{LiCl(тв)}$$
$$\longrightarrow Li_{10}[Co_4(H_2O)_2\text{-}(\alpha\text{-}PW_9O_{34})_2]\cdot 10H_2O.$$

Перекристаллизовывали **1** из раствора LiCl в 2M HCl. Комплекс охарактеризован с помощью ИК- и ЭСП, а также ТГА. В ИК-спектре наблюдаются следующие колебания: 1031 $см^{-1}$ (P-O), 935 $см^{-1}$ (W=O), 880 $см^{-1}$ $(W\text{-}O\text{-}W)_{угл}$, 708 $см^{-1}$ $(W\text{-}O\text{-}W)_{конц}$. В ЭСП максимум полосы поглощения наблюдается при λ = 580 нм. Термостабильность и распад **1** изучен методом ТГА. Комплекс **1** не разрушается при нагревании до 300 ^oC. ДТА показывает десорбцию кристаллизационной воды при 80 ^oC.

Работа поддержана грантом ОХНМ РАН (Программа №1)

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ С ДМСО

Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
orudnitskaya@rambler.ru

Координационные соединения платиновых металлов с ДМСО обладают биологической и каталитической активностью, используются в качестве прекурсоров сложных соединений заданного состава и свойств. Среди комплексов этого класса малоизученными остаются комплексы осмия.

В работе определены условия образования и разработаны методики синтеза новых комплексных соединений осмия с ДМСО (ДМСО-d_6), содержащих центральный атом в степенях окисления +4: $[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$ (**1**), $[H(dmso\text{-}d_6)_2]_2[OsX_6]$ (**1a**,**1b**), $[H(dmso)_2][OsBr_5(dmso\text{-}O)]$ (**2**), $[H(dmso\text{-}d_6)_2][OsBr_5(dmso\text{-}d_6\text{-}O)]$ (**2a**); +3: $[H(dmso)_2][trans\text{-}OsBr_4(dmso\text{-}S)_2]$ (**3**); +2: *cis*,*fac*-$[OsBr_2(dmso\text{-}S)_3(dmso\text{-}O)]$ (**4**), *trans*-$[OsX_2(dmso\text{-}d_6\text{-}S)_4]$ (**5a**,**5b**); X = Cl, Br. Осмий - единственный элемент, для которого получены галогенодиметилсульфоксидные комплексы с таким набором степеней окисления ц.а.

Координация ДМСО через кислород (dmso-O) и/или серу (dmso-S) установлена на основании спектров ИК (ν(S-O) = 890-945 $см^{-1}$ (dmso-O) и 1080-1115 $см^{-1}$ (dmso-S)) и ЯМР ^1H (для диамагнитных комплексов δ = 2.74-2.76 м.д (dmso-O) и 3.29-3.75 м.д. (dmso-S), для парамагнитного комплекса осмия(III) δ = -14.7 м.д.). Степень окисления осмия +3 подтверждена методом ЭПР (g_z = 1.873, g_x= 2.612, g_y = 2.585 в ДМСО, 100K).

Определены молекулярные и кристаллические структуры комплексов: $[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$ (**1**), $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$, $[H(dmso)_2][OsBr_5(dmso\text{-}O)]$ (**2**), $[H(dmso)_2][OsBr_4(dmso\text{-}S)_2]$ (**3**), *cis*,*fac*-$[OsBr_2(dmso\text{-}S)_3(dmso\text{-}O)]$ (**4**), *trans*-$[OsBr_2(dmso\text{-}S)_4]$ (**5**). Комплекс **2** - первый структурно охарактеризованный комплекс платинового металла в с.о.+4, содержащий О-координированный ДМСО.

Длина связи S-O зависит от способа координации ДМСО к атому осмия: увеличивается при О-координации ($d(S\text{-}O)_{ср.}$ = 1.54±0.01 Å) и уменьшается при S-координации ($d(S\text{-}O)_{ср.}$ = 1.48±0.02 Å) относительно некоординированного ДМСО (d(SO) = 1.495 Å).

Во внешней сфере анионных комплексов находятся катионы $[H(dmso)_2]^+$, в которых молекулы ДМСО связаны прочной водородной связью O…H…O ($d(O\text{-}O)_{ср.}$ = 2.41±0.05 Å). Растворение комплексов **1-3** в воде или ДМСО приводит к диссоциации катионов.

В диметилсульфоксидных растворах во внутренней сфере комплексов **1**, **2** и **3** происходит медленное замещение Br^- на ДМСО и восстановление осмия до с.о. +2 согласно схеме: $[OsBr_6]^{2-} \rightarrow [OsBr_5(dmso\text{-}O)]^- \rightarrow trans\text{-}[OsBr_4(dmso\text{-}S)_2]^- \rightarrow trans\text{-}[OsBr_2(dmso\text{-}S)_4]\downarrow$. При комнатной температуре полное восстановление занимает несколько месяцев. В 4 моль/л HBr комплексы **2-5** постепенно переходят в $[OsBr_6]^{2-}$, процесс ступенчатый, сопровождается окислением осмия(II) и осмия(III) до осмия(IV).

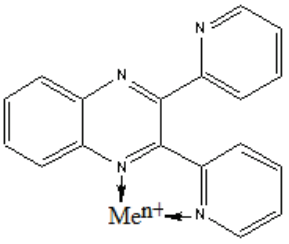
Исследованы процессы изомеризации галогенодиметилсульфоксидных комплексов осмия(II). Установлено, что в растворах ДМСО при нагревании *trans*-$[OsX_2(dmso)_4]$ переходят в *cis*,*fac*-$[OsX_2(dmso\text{-}S)_3(dmso\text{-}O)]$. В растворах ДМСО (ДМСО-d_6) и $CDCl_3$ при комнатной температуре на свету *cis*,*fac*-$[OsX_2(dmso\text{-}S)_3(dmso\text{-}O)]$ переходят в *cis*-$[OsX_2(dmso\text{-}S)_4]$ и *trans*-$[OsX_2(dmso\text{-}S)_4]$, последние выделяются в твердую фазу. Изучена кинетика изомеризации *cis*,*fac*-$[OsX_2(dmso\text{-}S)_3(dmso\text{-}O)]$ в $CDCl_3$ в темноте и на свету.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №14-03-31766 мол_а

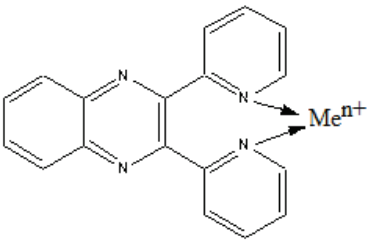
ИССЛЕДОВАНИЕ (2,3-ДИ-(ПИРИДИЛ-2-ИЛ)-ХИНОКСАЛИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ХЛОРИДОМ Pd(II)

Егорова О.А.[1], Полякова И.Н.[2], Шкляев Ю.В.[3], Давыдов В.В.[1], Сергиенко В.С.[2]
[1]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[3]*Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия*
e-mail: oaedorova@mail.ru

Молекула 2,3-ди-(пиридил-2-ил)-хиноксалин (**I**)является полидентатнымлигандом, обладающим четырьмя потенциальными донорными центрами. Атомы металла могут координироваться через атомы азотас образованием хелатных комплексов типа (a) или (b).



(a)



(b)

Методом медленной кристаллизации нами был выделен монокристалл дихлоро-(2,3-(пиридил-2-ил)-хиноксалин)палладия(II) (**II**).Синтез проводили смешиванием сильнокислоговодногораствора (**I**) и безводного хлорида палладия, взятых в молярном отношении 2 : 1.Кристаллизацию реакционной смеси проводили после частичногоупаривания. Кристаллы (**II**)отделяли от маточника фильтрованием, промывали минимальным количеством этанола и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 45 %.

Методом РСА уточнена, описанная ранее в работе [1], кристаллическая и молекулярная структура (**II**), в которой лиганд координирован к Pd(II) по типу (b).

В ИК спектре (**I**) в KBr в области 1600-1500 см$^{-1}$ регистрируются три полосы сложных колебаний пиридинового цикла ν(C=C + C=N) с интенсивной полосой при 1588 см$^{-1}$. В ИК спектре (**II**) в KBr в области колебаний ν(C=C + C=N) наблюдается сдвиг интенсивной полосы лиганда до ~1597 см$^{-1}$ и перераспределение относительной интенсивности по сравнению с исходным (**I**), что характерно для координации производных пиридина через атом азота.

Комплексообразованиехлорида палладия(II)с (**I**) изучено спектрофотометрически методом насыщения.Состав комплекса в растворе, определенный по методу молярныхотношений такой же, как и в кристалле (Pd : (**I**)= 1 : 1);$K_\beta = 5{,}343 \cdot 10^9$ ($\lg\beta$ = 9,73).Установлено, что при добавлении $PdCl_2$к (**I**) в электронном спектре лиганданаблюдается небольшой ($\Delta\lambda \approx$ 3-5 нм)батохромный сдвиг длинноволновой полосы 337 нм. Указанный эффект свидетельствует в пользу уплощения молекулы лиганда в составе (**II**) по сравнению со свободным состоянием(**I**).

1. Ok-SangJung, SungHoPark, YunJuKim, Young-ALee, HoG.Jang, UkLee. *Inorg.Chim.Acta*, 2001, **312**, 93-99.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ (II) С D,L-АЛАНИЛ-L-НОРЛЕЙЦИНОМ И D,L-АЛАНИЛ-D,L-АСПАРАГИНОМ МОНОЯДЕРНОГО ТИПА.

Екимов А.А[1]., Алексеева Г.М.[1]
[1]*Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, Российская Федерация*
aleksey@ekimov.pro

Препараты на основе комплексных соединений платины широко используются при терапии опухолевых заболеваний. Это связано с наличием не только алкилирующего действия платины на опухолевые клетки, но и с радиомиметическим эффектом, что повышает эффективность радиолучевой терапии. Используемые препараты, наряду с их высокой противоопухолевой активностью, обладают широким рядом побочных эффектов, таких как: ототоксичность, нейротоксичность, нефротоксичность, гепатотоксичность и миелосупрессия.

Введение в координационную сферу платины дипептидов может привести к целенаправленной доставке действующего вещества к опухолевой клетке, снижению токсичности на организм и изменению спектра противоопухолевого действия [1].

В качестве исходных соединений были использованы цис-дихлородиамминплатина (II) (цис-ДДП) синтезированный по известной методике [2], D,L-аланил-L-норлейцин, D,L-аланил-D,L-аспарагин. Синтез моноядерных комплексных соединений проводили в водной среде, соотношение цис-ДДП:лиганд составляло 1:1, при температуре 80 ^{o}C и постоянном контроле pH≈8. Полученные соединения были исследованы методами элементного анализа, кондуктометрическим методом, ИК- ,^{1}H-, и ^{13}C ЯМР спектроскопией.

По данным элементного анализа и измерению величин молекулярной электропроводности полученным соединениям приписана следующая общая координационная формула: цис-$[(NH_3)_2PtL]Cl$, где L - D,L-аланил-L-норлейцин или D,L-аланил-D,L-аспарагин.

По данным ИК-спектроскопии было сделано заключение об участии в координации первичной алифатической аминогруппы и карбоксильной группы дипептида. Заключение об участии в координации карбоксильной группы на основании смещения полос поглощения ν_s (COO^-) и ν_{as} (COO^-) на ~20 и 40 см$^{-1}$ соответственно. Амидная группа не участвует в координации с платиной в связи с отсутствием изменений в положениях и интенсивностях полос поглощения амидной группы (амид I, амид II, амид III).

Выводы о хелатной координации лиганда в сфере платины через атомы кислорода и азота были так же подтверждены методами ^{1}H-, и ^{13}C ЯМР спектроскопии на основании изменения положения сигналов протонов (^{1}H ЯМР) и сигналов углеродов (^{13}C ЯМР).

Участие в координации карбоксильной группы так же подтверждено с помощью метода кислотно-основного потенциометрического титрования.

Острую токсичность полученных соединения определяли на белых мышах самцах по методике Прозоровского. Полученные соединения менее токсичны чем, используемый в настоящее время препарат «Цисплатин» в 100-200 раз.

Полученные соединения были исследованы в тест системе *M.smegmatis* APHVIII для выявления потенциальных противоопухолевых средств. Было выявлено, что комплексное соединение с D,L-аланил-D,L-аспарагином проявляет высокую ингибирующую активность сер/тре протеинкиназ и может проявить значительную противоопухолевую активность.

1. Iakovidis A., Hadjiliadis N. Coordination Chemistry Reviews, 1994, vol 135/136,17-63
2. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. М., Наука, 1964, с.339.

ДВАДЦАТЬ ЛЕТ С ПОЛИПИРИДИНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ РУТЕНИЯ(II)

Ершов А.Ю.
Институт Химии СПбГУ, С.Петербург, Россия
ershov-alex@mail.ru

Комплексы рутения(II) с полипиридиновыми лигандами – одни из самых изучаемых координационных соединений. Эти комплексы характеризуются высокой структурной и фотохимической устойчивостью, обладают интенсивными полосами поглощения в видимой области спектра и имеют значительные времена жизни электронно-возбуждённых состояний (ЭВС). Поэтому полипиридиновые комплексы рутения(II) интенсивно исследуются и находят применение в качестве люминофоров и антенн супрамолекулярных систем. Основные трудности, препятствующие эффективному использованию комплексов рутения(II) состоят в том, что комплексы имеют низколежащие ЭВС поля лигандов (ПЛ), термическое заселение которых может приводить к фоторазложению соединений или безызлучательной дезактивации энергии возбуждения, снижая тем самым эффективность фотопереноса электрона или энергии от антенны [1,2]. С целью выявления факторов, определяющих механизм заселения ЭВС ПЛ, проведено систематическое исследование фотохимии и фотофизических характеристик (времён затухания и квантовых выходов люминесценции) четырех рядов бисбипиридильных комплексов рутения(II) *цис*-$[Ru(bpy)_2(L)(X)]^+$ {bpy= 2,2´-бипиридил; L= NH_3, 4-замещенные пиридины (py-Y, Y= H, Me, Ph, NH_2,CN, COOH), пиразин (pyz), PR_3 (R= Et, Ph, OPh); X= Cl^- и NO_2^-}; *цис*-$[Ru(bpy)_2(L)(X)]^{n+}$ {L= 4,4'-бипиридил (4,4'-bpy) и PPh_3; X= Cl^-, Br^-, NCS^-, NO_2^-, CN^-, NH_3, MeCN}. Квантовые выходы фотолиза комплексов получены в ацетонитрильных растворах при комнатной температуре. Фотофизические характеристики измерены в спиртовых смесях (EtOH-MeOH, 4:1) при 77 K, когда термическое заселение ЭВС ПЛ практически невозможно. Основные результаты исследований сводятся к следующему. Во всех указанных комплексах длинноволновая полоса поглощения определяется переносом заряда (ПЗ) $d_\pi Ru(II) \rightarrow \pi^*(bpy)$. Комплексы с π-акцепторными лигандами L (пиридины) фотохимически неустойчивы, при облучении в области длинноволновой полосы происходит фотозамещение L на молекулу растворителя. В комплексах с σ-донорными лигандами L (NH_3, PR_3) фотозамещению подвергаются лиганды X. Фосфиновые лиганды во внутренней сфере комплексов увеличивают энергию синглетных и триплетных ЭВС ПЗ $Ru(II) \rightarrow \pi^*(bpy)$, что снижает скорость их безызлучательной дезактивации. Предложен новый механизм заселения ЭВС ПЛ в изученных комплексах. Наряду с моноядерными комплексами синтезированы биядерные комплексы рутения(II) $[Cl(bpy)_2Ru(BL)Ru(bpy)_2(X)]^{2+}$ (X= Cl^- и NO_2^-) и осмия(II) $[Cl(bpy)_2Os(BL)M(bpy)_2Cl]^{2+}$ (M= Ru, Os) с мостиковыми лигандами BL= pyz, 4,4'-bpy, транс-1,2-бис(4-пиридил)этилен, транс-1,2-бис(4-пиридил)этан, транс-1,2-бис(дифенил фосфино)этилен и 1,2-бис(дифенилфосфино)этан. Исследованы фотохимическое поведение комплексов и процессы фотопереноса энергии Показано, что наиболее эффективны в качестве антенн супрамолекулярных систем комплексы рутения(II), содержащие полипиридиновые лиганды с донорными заместителями, цианолиганд и бис-дифенилдифосфиновые мостиковые лиганды.

1. S.V. Litke, A.Yu. Ershov, T.J. Meyer. *J. Phys. Chem. A,* 2014, doi 10.1021/jp505619h, and references therein.
2. *Светлая память самому близкому коллеге и единомышленнику Сергею Владимировичу Литке, скоропостижно скончавшемуся 08.08.2014.*

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО N,N-ДИПРОПИЛДИТИОКАРБАМАТА ВИСМУТА(III), $[Bi\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_3]$ И ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА СОСТАВА $[Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]_3[Bi_3Cl_{12}]$ ПО ДАННЫМ РСА И СТА

Заева А.С.[1], Иванов А.В.[1], Герасименко А.В.[2]
[1]*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия*
anzaeva@rambler.ru
[2]*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

Устойчивый интерес к дитиокарбаматным комплексам висмута обусловлен возможностью их использования в качестве прекурсоров при получении нанопорошков и пленок Bi_2S_3 (методом газофазного химического осаждения), препаратов с противоопухолевой активностью и для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта. Поэтому синтез и исследование физико-химических свойств новых комплексных соединений висмута с Dtc-лигандами является актуальной задачей.

Целью настоящей работы явилось получение нового N,N-дипропилдитиокарбамата висмута состава $[Bi\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_3]$ (**I**), исследование его структурной организации, физико-химических и хемосорбционных свойств в отношении растворов $AuCl_3$ в 2М HCl. Для исследования полученных соединений были использованы РСА и СТА.

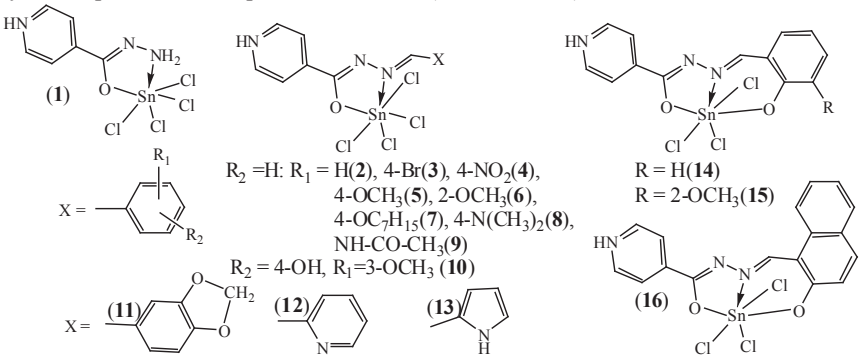
Комплекс I представляет собой сложную супрамолекулярную структуру, включающую шесть неэквивалентных молекул $[Bi\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_3]$ (конформеры **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**), в составе каждой из которых имеется по три структурно неравноценных PDtc-лиганда. За счет вторичных связей Bi···S обсуждаемые молекулы образуют биядерные образования состава $[Bi_2\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_6]$: молекулы **A** и **E** объединяются парами симметричных вторичных связей Bi···S, образуя центросимметричные димеры **A**–**A** и **E**–**E**. Остальные молекулы формируют нецентросимметричные димеры **B**–**C** и **D**–**F**. Формально термолиз соединения I протекает в одну стадию; в остатке присутствует Bi_2S_3, загрязненный продуктами пиролиза, и металлический Bi.

Хемосорбционное взаимодействие комплекса I с раствором $AuCl_3$ в 2М HCl приводит к формированию осадка, растворимого в смеси ацетон-хлороформ (1:1). При кристаллизации из полученного раствора препаративно выделен гетерополиядерный комплекс золота(III)-висмута состава $[Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]_3[Bi_3Cl_{12}]$ (**II**). Структура II включает структурно-неэквивалентные комплексные катионы $[Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]^+$ (**A**, **B**, **C** и **D** в соотношении 1:1:2:2), характер различий между которыми позволяет классифицировать их как конформационные изомеры. На супрамолекулярном уровне изомерные катионы за счет вторичных связей Au···S формируют линейные трехъядерные структурные фрагменты $[Au_3\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_6]^{3+}$ двух типов [**C**···**A**···**C**] и [**D**···**B**···**D**], которые, в свою очередь, за счет аурофильных связей Au···Au объединяются в зигзагообразные полимерные цепи (···[**C**···**A**···**C**]···[**D**···**B**···**D**])$_n$, ориентированные вдоль кристаллографической оси *b*. Пространственное обособление соседних полимерных цепей создают дискретные трехядерные анионы $[Bi_3Cl_{12}]^{3-}$, в структуре которых атомы Bi находятся в искаженно октаэдрическом окружении шести атомов Cl. Для аниона $[Bi_3Cl_{12}]^{3-}$ впервые показана возможность стабилизации металлоостова в нелинейной конфигурации. Многостадийный процесс термической деструкции II к ~400°C приводит к высвобождению металлического Au, $BiCl_3$ (с его последующим испарением) и частичному образованию Bi_2S_3. В диапазоне 680–760°C Bi_2S_3 окисляется до $(BiO)_2SO_4$, который после 760°C разлагается с образованием Bi_2O_3. Остаток после термического разложения II включает восстановленное золото и оксид висмута.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА (IV) С ИЗОНИАЗИДОМ И ЕГО ГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ НА РОСТ *Mycobacterium tuberculosis*

Зинченко О.Ю.[1], Шматкова Н.В.[1], Сейфуллина И.И.[1], Попов Л.Д.[2]
[1]*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина*
[2]*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
farmikr@mail.ru

Получение новых эффективных противотуберкулёзных препаратов на основе применяющихся в медицинской практике – одно из актуальных направлений в современной биокоординационной химии. В ацетонитриле, взаимодействием $SnCl_4$ с изониазидом (препарат «Тубазид») и гидразонами – продуктами его конденсации с альдегидами, отличающихся наличием, природой и положением заместителей в их молекулах (X: R, R_1, R_2 на схеме), синтезирован ряд новых комплексов олова (IV) – (1-16). Их состав и строение доказаны методами масс-спектрометрии, термогравиметрии, кондуктометрии, ИК спектроскопии и РСА (1, 2, 8, 14, 16):



В результате исследования активности (1-16) в диапазоне концентраций 0,4-100 мкМ/мл. в отношении *Mycobacterium tuberculosis* $H_{37}Ra$ по стандартной методике [1], с использованием изониазида в качестве препарата сравнения, были определены их минимальные ингибирующие концентрации (МИКи).

Установлено, что комплекс (1) с изониазидом, по сравнению с остальными, характеризуется минимальной активностью. Исходя из того, что в (1-13) реализуется одинаковая енольная, протонированная по NPy, форма бидентатно связанного с оловом лиганда и координационный узел $\{SnCl_4ON\}$, увеличение активности (2-13) по сравнению с (1) расценено как результат влияния альдегидного фрагмента, а именно природы и положения заместителей в нём.

Наиболее активными оказались комплексы 5, 7, 9, 11, 12 (МИК ≈ 0,8 мкМ/мл). При этом, изменение положения OCH_3 -группы с *орто*- (5) на *пара*- (6) привело к увеличению его активности в 2 раза (практически на уровне МИК изониазида), а введение ОН-группы – к её уменьшению до МИК 1,53 мкМ/мл. Более низкой активностью обладали комплексы 4, 8 и 13 (МИК 3,1 мкМ).

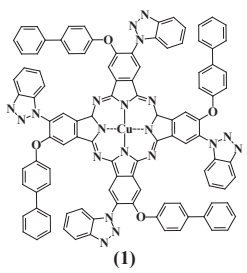
Комплексы (14-16) с координационным узлом $\{SnCl_3O_2N\}$ проявили меньшую ингибирующую активность: разную (МИКи 12,5; 25 и 3,1 мкМ соотвественно) и более высокую при наличии мета-OCH_3-группы (16).

1. L.A. Collins, S.G. Franzblau. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1997, **41**, 1004–1009.

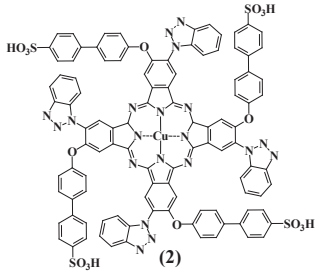
СИНТЕЗ И ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА СУЛЬФО- И АЛКИЛСУЛЬФАМОИЛПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРА-4-(1-БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ)-ТЕТРА-5-(4-ФЕНИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

Знойко С.А.[1], Бумбина Н.В.[2], Акопова О.Б.[2], Усольцева Н.В.[2], Майзлиш В.Е.[1], Шапошников Г.П.[1]
[1]НИИ МГЦ Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия, *znoykosa@yandex.ru*
[2]НИИН, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия, *n_bumbina@mail.ru*

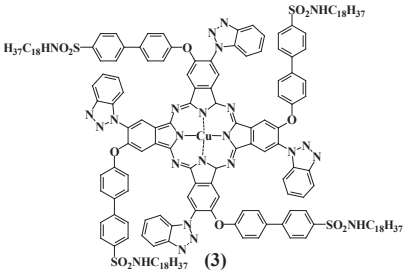
Создание новых жидкокристаллических (*ЖК*) материалов является актуальным направлением в области органической химии [1]. Настоящая работа продолжает серию публикаций, которые посвящены прогнозированию мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, с помощью расчета и анализа молекулярных параметров у различных смешанно-замещенных производных фталоцианина [2]. Ранее было обнаружено, что тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-фенилфенокси)фталоцианина меди (**1**) формирует как термотропную, так и лиотропную мезофазы [3]. Представляло интерес провести его модификацию для выявления влияния введения сульфо- и алкилсульфамоильных групп на *ЖК*-свойства и другие физико-химические характеристики. Объекты исследования (**1-3**) представлены ниже:



(**1**)



(**2**)



(**3**)

Синтез подобных соединений является достаточно сложным и трудоемким. Поэтому целесообразно предварительно оценить, насколько перспективны производные фталоцианина (**2**) и (**3**) с точки зрения проявления мезоморфных свойств и, предваряя синтез, провести конструирование и выполнить прогноз мезоморфизма этих соединений. Прогноз оказался положительным для сульфопроизводного (**2**) и равновероятным для алкилсульфамоилпроизводного (**3**). Далее взаимодействием соединения (**1**) со смесью тионилхлорида и хлорсульфоновой кислоты был получен соответствующий сульфохлорид, гидролизом которого синтезирована сульфокислота (**2**). Кипячением сульфохлорида с избытком октадециламина в ацетоне получено октадецилсульфамоилпроизводное (**3**). Проведена идентификация новых производных фталоцианина (**2**) и (**3**), изучены их спектральные свойства.

Работа выполнена при поддержке базовой части госзадания №795 (ИГХТУ), госзадания Минобрнауки РФ НИР № 4.106.2014К (ИвГУ) и гранта РФФИ № 13-03-00481а.

1. Усольцева Н. В. Жидкокристаллические свойства порфиринов и родственных соединений / в кн. «Успехи химии порфиринов». СПб: НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. с. 142—166.
2. Знойко С.А., Акопова О.Б., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // *Ж. общ. химии*. 2014. **84**. 4. 629 – 637.
3. Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2011. 4. С. 69 - 79.

ПРЕВРАЩЕНИЯ НИКОТИНАЛЬДЕГИДА (*in situ*) ПРИ КООРДИНАЦИИ В α-БЕНЗИЛДИОКСИМАТАХ Co(III). СИНТЕЗ И СТРУКТУРА.

Зубарева В.Е.[1], Боурош П.Н.[2], Мырзак А.В.[1], Кравцов В.Х.[2], Булхак И.И.[1]
[1]*Институт Химии Академии Наук Молдовы, Кишинев, Молдова*
[2]*Институт Прикладной Физики Академии Наук Молдовы, Кишинев, Молдова*
verzub@mail.ru

При взаимодействии гидратов хлорида и нитрата кобальта(II) с α-бензилдиоксимом и никотинальдегидом в среде метанол:диметилформамид (1:1) в присутствии ацетата натрия с последующим длительным окислением полученного раствора на воздухе и после отделения осажденных водой основных продуктов из маточных растворов были получены монокристаллы двух комплексов кобальта(III) общей формулы $[Co(DfgH)_2L_2]X$ ($DfgH^-$ – моноанион α-бензилдиоксима, X = Cl^- или NO_3^-, в **I** и **II** соответственно) с различными апикальными лигандами L. Наличие в составе комплексов новых апикальных лигандов, отличных от исходного никотинальдегида, было доказано методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1 и 2): в **I** L = L^1= 3-пиридинметанол; в **II** L = L^2 = 3-пиридинполуацеталь. Таким образом, доказано, что во время реакции никотинальдегид (3-пиридинкарбоксиальдегид) превращается соответственно в лиганды L^1 и L^2 по следующим схемам:

L^1: 2 Py-CH(O)→Py-COOH (никотиновая кислота)+Py-CH_2OH (3-пиридинметанол);

L^2: Py-CH(O) +CH_3OH→Py-CH(OH)-OCH_3;

В первом случае происходит окислительно-восстановительное диспропорционирования двух молекул альдегида в соответствующие спирт и кислоту (реакция Канниццаро).

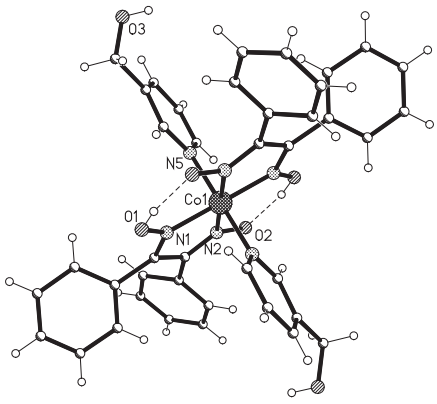


Рис. 1. Строение комплексного катиона в **I.**

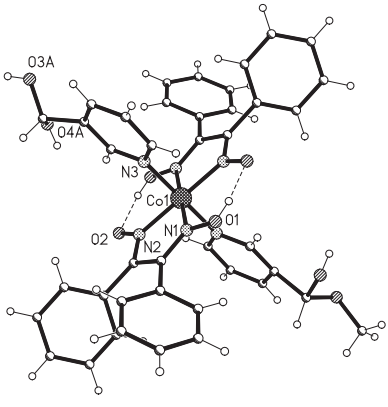


Рис. 2. Строение комплексного катиона в **II.**

Оба соединения ионные, образованные из комплексных катионов $[Co(DfgH)_2L_2]^+$ и анионов Cl^- и NO_3^- соответственно, и кристаллизуются в пространственной группе *R*-3 гексагональной сингонии в **I** и в *P*-1 триклинной сингонии в **II**. При этом оба катиона Co(III) центросимметричные, образованные координированием к металлу двух монодепротонированных бидентатно-хелатных $DfgH^-$ и двух нейтральных монодентатных органических лигандов, производных никотинальдегида. В результате координационный полиэдр Co(III) в I и II октаэдрический и образован тем же набором донорных атомов N_6. В кристаллах катионы, содержащие объемные лиганды, упаковываются, образуя каналы, в которых расположены разупорядоченные анионы, связанные с первыми водородными связями O–H··Cl и O–H··O в **I** и **II** соответственно.

НОВЫЕ *N,N*-ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТЫ ПЛАТИНЫ(II), $[Pt\{S_2P(OR)_2\}_2]$ (R = *iso*-C_3H_7, *iso*-C_4H_9): ПОЛУЧЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ, MAS ЯМР ^{13}C СПЕКТРОСКОПИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Иванов М.А.[1], Герасименко А.В.[2], Иванов А.В.[1]
[1]*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия*
[2]*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
alexander.v.ivanov@mail.com

Получение, исследование строения и свойств комплексов платины(II) с диалкилзамещенными дитиокарбаматными лигандами представляет интерес в связи с возможностью их практического использования в медицине. К настоящему времени синтезировано значительное число разнолигандных комплексов платины(II), включающих дитиокарбаматные группы. Тем не менее, структурные данные, собственно, о дитиокарбаматах платины(II) весьма немногочисленны. Недавно нами был получен и методами РСА, СТА, MAS ЯМР ^{13}C детально охарактеризован кристаллический *цикло*-гексаметилендитиокарбамат платины(II), $[Pt\{S_2CN(CH_2)_6\}]$ и его сольватированная форма, $[Pt\{S_2CN(CH_2)_6\}]\bullet CHCl_3$ [1].

В настоящем исследовании препаративно выделены и методом РСА структурно охарактеризованы два новых кристаллических диалкилдитиокарбаматных комплекса платины(II) общего состава $[Pt(S_2CNR_2)_2]$, R = *iso*-C_3H_7 (**I**), *iso*-C_4H_9 (**II**). Использование MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии позволило установить индивидуальность соединений I и II, а также выявить и количественно охарактеризовать спин-спиновые взаимодействия (ССВ) между парами ядер ^{13}C–^{195}Pt и ^{13}C–^{15}N в центральном структурном фрагменте $[Pt(S_2CN)_2]$. Исследованиями термического поведения полученных комплексов методом синхронного термического анализа (СТА: параллельная регистрация кривых термогравиметрии – ТГ и дифференциальной сканирующей калориметрии – ДСК) установлен характер протекания термолиза с идентификацией металлической Pt в качестве основного конечного продукта.

MAS ЯМР ^{13}C спектры I и II включают резонансные сигналы алкильных заместителей при атоме азота и Dtc групп, =NC(S)S–. Сложный характер последних, наиболее информативных в структурном отношении, позволил выявить в составе каждого из комплексов пары структурно-неэквивалентных =NC(S)S– групп. Кроме того, в обсуждаемой области спектров присутствуют расщепления, обусловленные ССВ ядер ^{13}C с ядром ^{195}Pt и квадрупольным ядром ^{14}N (I = 1), что позволило рассчитать константы ССВ $^2J(^{13}C–^{195}Pt)$ и $J(^{13}C–^{14}N)$. Поскольку выявленная неэквивалентность Dtc лигандов может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной, для разрешения этой альтернативы структуры комплексов I и II были установлены прямым методом РСА. По данным РСА оба соединения представлены молекулами общего состава $[Pt(S_2CNR_2)_2]$, в которых металл связывает по два *S,S'*-бидентатных Dtc лиганда, образуя четырехчленные металлоциклы $[PtS_2C]$ с общим атомом платины. Поэтому металл находится в тетрагональном окружении четырех атомов серы. Плоская конфигурация хромофора $[PtS_4]$ отражает внутриорбитальное dsp^2–гибридное состояние платины. Структура I включает две изомерные центросимметричные молекулы $[Pt\{S_2CN(iso\text{-}C_3H_7\}_2]$; тогда как II представлена единственной, но нецентросимметричной молекулой $[Pt\{S_2CN(iso\text{-}C_4H_9\}_2]$.

Термическое поведение комплексов было изучено методом СТА: формально термолиз протекает в одну стадию, финальный продукт – восстановленная металлическая платина.

Работа поддержана грантом Президиума ДВО РАН: проект 14–III–B–04–052, фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых (Иванов М.А.) в 2014 г.

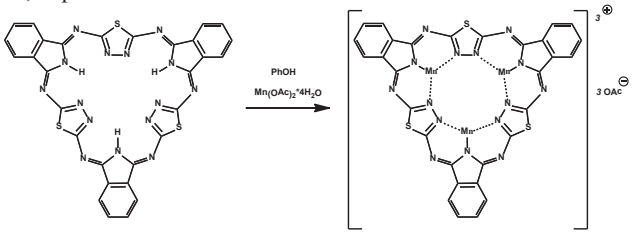
1. М.А. Иванов, А.С. Заева, А.В. Герасименко, А.В. Иванов. *Коорд. химия*, 2013, **39**, 656–662.

ТРЕХГОМОЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНА С МАРГАЦЕМ (II) И ЕГО ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Иванов Е.Н., Исляйкин М.К.
НИИ макрогетероциклов Ивановского Государственного Химико-Технологического Университета, Иваново, Россия
ivanov.isuct@gmail.com

Макрогетероциклическое соединение (**I**), содержащее три тиадиазольных и три изоиндольных фрагмента ([30]-тритиа-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30-додекаазагексафирин или гемигексафиразин) имеет увеличенную координационную полость [1,2,3], способную вмещать до трех атомов переходных металлов. С целью изучения координационных свойств **I**, нами впервые получен его марганцевый комплекс **II**.

Синтез гемигексафиразина **I** осуществлялся по известной методике [4]. Металлокомплекс (**II**) получен нагреванием **I** и $Mn(AcO)_2*4H_2O$, взятых в мольном соотношении 1:4, в феноле.



I **II**

После экстракции фенола водой, осадок был тщательно промыт органическими растворителями и высушен под вакуумом при 60 ^oC. Полученный комплекс охарактеризован данными ИК-, УФ-спектроскопии, MALDI TOF-спектрометрии и элементного анализа. Термические свойства **II** изучены методами термогравиметрии и ДСК. Установлено, что комплекс обладает более высокой термической стабильностью по сравнению с аналогичными порфириновыми и фталоцианиновыми комплексами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00364а.

1. A.V. Zakharov, S.A. Shlykov, N.V. Bumbina, E.A. Danilova, A.V. Krasnov, M.K. Islyaikin, G.V. Girichev. *Chem. Comm*., 2008, **30**, 3573-3575.
2. A.V. Zakharov, S.A. Shlykov, E.A. Danilova, A.V. Krasnov, M.K. Islyaikin, G.V. Girichev. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 8570–8579.
3. O.N. Trukhina, M.S. Rodríguez-Morgade, S. Wolfrum, E. Caballero, N. Snejko, E. Danilova, E. Gutiérrez-Puebla, M.K. Islyaikin, D.M. Guldi, T. Torres. *J. Am. Chem. Soc.,* 2010, **132**, 12991–12999.
1. O.N. Trukhina, Y.A. Zhabanov, A.V. Krasnov, E.A. Danilova, M.K. Islyaikin. *J. Porphyrins Phthalocyanines,* 2011, **15**, 1287–1291.

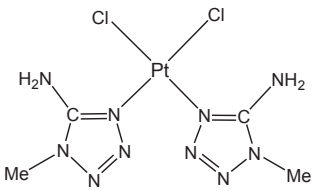
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ *ЦИС*-ИЗОМЕРА КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА ПЛАТИНЫ(II) С 1-МЕТИЛ-5-АМИНОТЕТРАЗОЛОМ

Ивашкевич Л.С.[1], Серебрянская Т.В.[1,2], Ляхов А.С.[1], Ивашкевич О.А.[3]
[1]*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
[2]*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Химический факультет Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
iva@bsu.by

Комплексы платины(II) с плоскими гетероциклическими аминами перспективны для создания противоопухолевых средств, обладающих более широким спектром действия и меньшей токсичностью по сравнению с существующими препаратами [1]. Хотя комплексы платины(II) с рядом гетероциклических аминов изучены достаточно хорошо, исследования тетразолсодержащих аналогов представлены в литературе лишь фрагментарно. В частности, из тетразолсодержащих комплексов PtX_2L_2 (X – галоген, L – нейтральная молекула замещенного тетразола) кристаллическая структура установлена только для двух хлоридных комплексов – с 2-метил-5-аминотетразолом [2] и 2-*трет*-бутил-5-аминотетразолом [3].

В настоящей работе представлены результаты изучения структуры комплекса хлорида платины(II) с 1-метил-5-аминотетразолом. Ввиду сложности получения монокристаллов, для рентгеноструктурного анализа комплекса использован поликристаллический образец. Структура решена прямыми методами .

В результате исследования установлено, что соединение является молекулярным комплексом состава $PtCl_2L_2{\cdot}xH_2O$ ($x\approx1$, L=1-метил-5-аминотетразол), который кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки a = 8.4258(1), b = 11.8321(3), c = 14.0133(3) Å; β=107.301(2)° (пр. гр. $P2_1/n$). Атом платины имеет квадратное окружение из двух атомов хлора и двух атомов азота N^4 тетразольных циклов *цис*-ориентированных тетразольных лигандов. Плоскости циклов в молекуле составляют с координационной плоскостью $PtCl_2N_2$ диэдральные углы, близкие к 90º, что связано со стерическими затруднениями.



Молекула комплекса в кристаллической структуре $PtCl_2L_2{\cdot}xH_2O$.

Молекулы воды занимают пустоты кристаллической структуры, составляющие ≈15% ее объема.

1. S.M. Aris, N.P. Farrell. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 1293–1302.
2. L.S. Ivashkevich, T.V. Serebryanskaya, A.S. Lyakhov, P.N. Gaponik. *Acta Cryst*., 2011, **C67**, 195–198.
3. S.V. Voitekhovich, T.V. Serebryanskaya, A.S. Lyakhov, P.N. Gaponik, O.A. Ivashkevich. *Polyhedron*, 2009, **28**, 3614–3620.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Исаева Т.Н., Балыкин В.П.
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», Челябинск, Россия
Betelheise@mail.ru

В настоящее время активно исследуются процессы термической деструкции комплексов переходных металлов. Продукты деструкции, представляющие собой высокодисперсный порошок оксида соответствующего металла или чистого металла, имеют высокоразвитую поверхность, что позволяет использовать их в различных областях современной техники. В работах [1,2] изучалась деструкция комплексов меди с моноэтаноламином, гранулометрический состав продуктов деструкции. Кинетика разложения данных комплексов не исследовалась. В данной работе изучена кинетика термической деструкции комплексов меди с моноэтаноламином (МЭА) в составе: $[Cu(МЭА)_2]Cl_2$ (I), $[Cu(МЭА)_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$ (II), $[Cu(МЭА)_2](OH)_2$ (III).

Комплексы были синтезированы по известным методикам [3,4]. Термическую деструкцию исследовали методом ТГА на автоматических термовесах АТВ-14М в статичной атмосфере собственных паров в неизотермическом режиме со скоростью подъема температуры 4 °/мин и навеской 25 мг. Инфракрасные спектры продуктов деструкции регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolett 380 Thermo Electron Corporation в интервале 4000-400 $см^{-1}$ с прессованием образца в таблетку с KBr.

Процесс потери массы начинается при 65 °С для III комплекса, при 95°С - для II, при 160 °С - для I, и завершается при 750 °С. Деструкция комплексов протекает через четыре последовательные стадии. Наибольшая скорость разложения достигается на 1 стадии для I и III комплекса ($\Delta m/\Delta T$=0.009 и $\Delta m/\Delta T$=0,003 на ед. массы) и на 2 стадии для II комплекса ($\Delta m/\Delta T$=0.006 на ед. массы). Для каждой стадии определены эффективные кинетические параметры (E_a, A, n) по методу Редферна-Коутса. Для всех комплексов на первой стадии характерен высокий порядок реакции (n=2,00), значения энергии активации находятся в пределах от 20 до 40 кДж/моль. На последующих стадиях деструкции порядок реакции близок к нулю. Энергия активации не превышает 10 кДж/моль, но очень низкие значения предэкспоненты обуславливают малую скорость процесса. ИК-спектры промежуточных продуктов деструкции и значения степени потери массы свидетельствуют о том, что при температуре 95°С -140 °С для II комплекса происходит удаление кристаллизационной воды, при нагревании до 440 °С для всех исследуемых комплексов идет ступенчатое удаление молекул лиганда. На завершающих стадиях происходят значительные изменения структуры комплексов с образованием оксида металла в качестве конечного продукта деструкции (ПП при 500 $см^{-1}$). В ИК-спектрах конечных продуктов деструкции наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 3500-3300 $см^{-1}$ и 1650 $см^{-1}$ характерные для ν(OH) и δ(OH), обусловленные значительной сорбцией воды из воздуха. На твердых продуктах деструкции нитрата и ацетата меди сорбция воды значительно менее интенсивна, что свидетельствует о высокой адсорбционной способности продуктов деструкции изученных комплексных соединений.

1. М.М. Хворов, А.С. Чирков, Ю.И. Химченко. *Укр. хим. журн*., 1984, **50**, 924-928.
2. М.М. Хворов, А.С. Чирков, Ю.И. Химченко. *Порошк. металлургия,* 1984, **№4**, 1-5.
3. S.C. Rustagi, G.N. Rao. *J. Inorg. and Nucl. Chem*., 1974, **36**, 1161-1163.
4. D.G. Brannon, R.H. Morrison, I.L. Hall. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1971, **33**, 981-990.

ВЛИЯНИЕ ПЛАТИНОВОЙ НАГРУЗКИ НА РАБОЧИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Исмаев Т.И.[1], Валитов М.И.[1,2], Исмаев И.Э.[3], Кадиров М.К.[1,2]
[1]*ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Казань, Россия*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*
[3]*КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, Казань, Россия*
tismaev@yandex.ru

Проблема поиска альтернативных источников энергии с каждым годом становится все более актуальной. Из всех энергоносителей особенно можно выделить водород: его распространенность и легкость в получении привлекает ученых к поиску эффективных вариантов использования водородной энергетики. На сегодняшний день с наибольшей результативностью на водороде работают топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной и платиновыми катализаторами. Для реакций, протекающих в мембранно-электродном блоке (МЭБ), ведется активный поиск новых каталитических материалов и оптимизация применения уже известных. Катализаторы на основе платины получили широкое распространение в ТЭ. Однако, ввиду ограниченности запасов металлов платиновой группы, перед исследователями встает задача оптимизации расхода каталитического материала.

Была проведена серия исследований мембранно-электродных блоков с электродно-каталитической системой Pt20 / Vulcan XC-72. Синтез катализатора Pt20/Vuclan XC-72 осуществлялся согласно модифицированной методике «полиол», химическим восстановлением Pt из раствора H_2PtCl_6 на поверхности углеродной сажи в среде этиленгликоля. Согласно результатам исследований методом просвечивающей электронной микроскопии, электрокатализатор Pt20/Vulcan XC-72 имеет распределение частиц платины в диапазоне 2-5 нм. На основе синтезированного катализаторы были изготовлены мембранно-электродные блоки с различными плотностями нанесения платины: 1.0, 0.4, 0.2 и 0.1 мг(Pt)/см^2

Тестирование МЭБ с данными катализаторами выявило тенденцию снижения мощностных характеристик при уменьшении количества используемой платины. Данное снижение было предсказуемым, однако его характер не был пропорциональным: десятикратное уменьшение количества платины вызвало менее чем трехкратное уменьшение энергетических характеристик ТЭ. Наиболее оптимальным с точки зрения отношения используемой платины к полученным плотностям тока и мощности показал топливный элемент, работающий на мембранно-электродном блоке с плотностью нанесения платины 0.05 мг (Pt)/см^2 на каждую из сторон. При суммарном расходе платины 0.1 мг/см плотность тока при 400 мВ составила 1.32 А/см^2, а плотность мощности, соответствующая этому значению, равнялась 517 мВт/см^2.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б. Пардаев О.Т.
Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
hhturaev@rambler.ru

Соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) являются высокоэффективными экстрагентами для извлечения анионогалогенидных комплексов металлов, в том числе металлов платиновой группы. Показано, что системы с бинарными экстрагентами (солями органических оснований с органическими кислотами) характеризуются особенностями межфазного распределения веществ, что проявляется в упрощении процессов реэкстракции, а также некоторых случаях в повышении эффективности разделения по сравнению с исходными ионообменными экстрагентами.

В связи с этим представляло интерес исследовать распределение анионный комплексы некоторых металлов в системах с бинарными экстрагентами на основе ЧАО с целью изучения состава экстрагируемых комплексов, а также сопоставления экстракционных свойств бинарных экстрагентов на основе жирных кислот. Для экстракции использовали бинарный экстрагент стеарат тетраэтиламмония. Для экстракционных экспериментов использовали хлоридных солей металлов.

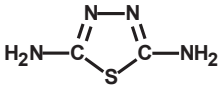
Известно, что при экстракции некоторых металлов (Zn(II), Pb(II)), существующих в хлоридных растворах в виде прочных комплексных анионов, зависимости коэффициентов распределения от величина pH водной фазы при экстракции бинарными экстрагентами на основе кислородсодержащих органических кислот характеризуются двумя участками – при большой кислотности значения D_M практически не зависят от C_{HCl} (при постоянном $C_{Cl(в)}$), а при увеличение значений pH коэффициенты распределение металлов падают. Было установлено, что распределение в этом случае описывается переходом от анионообменной экстракции к бинарной экстракции комплексных кислот. Поскольку металлы присутствуют в слабокислым хлоридном растворе в виде различных катионных и анионных комплексов, состав и соотношение которых для различных металлов определяется константами комплексообразования, то их распределения в органическую фазу может происходить в виде солей стеаратом, а также в виде ионных ассоциатов с ЧАО. В связи с этим уместно было разделить исследуемые нами элементы на три условные группы: экстрагирующиеся преимущественно в виде катионной формы, анионной, а также одновременно в виде обеих форм. В соответствие экспериментальными данными комплексообразуемость металлов увеличивается в ряду Pb(II) < Zn(II) < Ni(II) < Cu(II). Этот ряд в основном совпадает с экстракционный ряд для стеаратная кислота при экстракции металлов из хлоридных растворов. Полученные экспериментальные данные по экстракции металлов из хлоридных растворов стеарат тетраэтиламмония показывают возможность их эффективного разделения, а при необходимости и коллективного извлечения металлов, обладающих различными свойствами. Это обусловлено тем, что металлы могут извлекаться в органическую фазу как при образовании стеаратов, так и солей ЧАО с металлсодержащими хлорокомплексами.

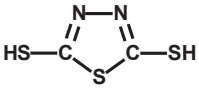
Таким образом, полученные результаты содержат информацию полезную для создания новых экстракционных методов разделения металлов с целью решения конкретных практических задач, причем разделение возможно как на стадии экстракции, так и реэкстракции.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРЕКУРСОРОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Коваль И.С., Волков А.В., Кудаярова Т.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7,
e-mail: diai1@mail.ru

В настоящее время особый интерес представляют соединения, имеющие в структуре пятичленный гетероцикл с атомом серы. Это обусловлено биологической активностью и широким разнообразием других аспектов практического применения прекурсоров синтеза макрогетероциклических соединений, которые могут выступать в роли лигандов. В настоящей работе приведены результаты термохимического исследования 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола и 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.





Теплоту сгорания определяли в жидкостном калориметре сгорания в среде кислорода. Значение энергии сгорания исследуемых соединений отнесено к реакциям сгорания при 298,15 К, в кристаллическом состоянии:

$$C_aH_bN_cSd_{(тв)} + (a+d+b/4)O_{2(г)} \rightarrow aCO_{2(г)} + (b/2)H_2O_{(ж)} + (c/2)N_{2(г)} + dSO_{2(г)}$$

$$SO_{2(г)} + H_2O_{(ж)} \rightarrow H_2SO_{3(р\text{-}р)}$$

$$1/2N_{2(г)} + 5/4O_{2(г)} + 1/2H_2O_{(ж)} \rightarrow HNO_{3(р\text{-}р)}$$

Таким образом, на основании экспериментальных данных, получены величины энтальпий сгорания и образования исследуемых веществ:

Соединение	$-\Delta_cU^0$, кДж/моль	$-\Delta_cH^0$, кДж/моль	Δ_fH^0, кДж/моль
2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол	1959,0 ± 3,6	–1956,5 ± 3,6	301,2 ± 3,6
2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола	1931,3 ± 3,3	–1930,1 ± 3,3	32,6 ± 3,3

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ и НИИ ТиК ИГХТУ при финансовой поддержке Минобрнауки России, а также при поддержке базовой части государственного задания НИР № 795 (ИГХТУ).

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ (II): СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Козицына Н.Ю.[1], *Якушев И.А.*[1], *Нефедов С.Е.*[1], *Долгушин Ф.М.*[2], *Гехман А.Е.*[1]

[1]Институт общей и неорганической химии Российской академии наук им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
[2]Институт элементорганических соединений Российской академии наук им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия
nkoz@igic.ras.ru

Палладийсодержащие гетеробиметаллические комплексы представляют собой удобные предшественники наносплавов и нанокатализаторов. Ранее в ИОНХ РАН было получено и охарактеризовано большое число гетероядерных комплексов с различными дополнительными металлами, включая щелочноземельные, переходные и редкоземельные, при этом в большинстве таких комплексов соотношение палладия и дополнительного металла составляет 1:1 [1]. Так же изучены некоторые особенности химических реакций биядерных комплексов с азотсодержащими лигандами различной донорной способности и дентатности, в частности, с пиридином [2], 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридилом, некоторыми органическими кислотами.

С целью синтеза гетерометаллических комплексов с соотношением Pd:M, отличным от 1:1 продуктивными оказались следующие методы: а) синтез пятиядерных комплексов на основе нейтрального комплекса-линкера $Pd(CH_3CO_2)_2(C_5H_5N)_2$ и б) использование в качестве исходного реагента полимерного ацетата палладия $[Pd(OAc)_2]_x$; многообразие получаемых форм гетерометаллических соединений показано на примере медьсодержащего комплекса.

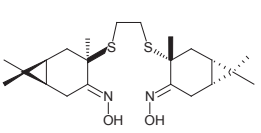
При термолизе пятиядерных комплексов в вакууме наблюдается образование дипиридила, при этом количество образующегося дипиридила из внутримолекулярного пиридина зависит как от природы дополнительного металла, так и от особенностей строения мостикового карбоксилата. Количественный выход дипиридила, образующегося из пятиядерных комплексов $[PdNi(OOCMe)_5]_2Pd(C_5H_5N)_2(OOCMe)_2$ возрастает в ряду Co-Ni-Zn-Mn, и не проявляется в случае замены ацетатных лигандов на пивалатные. Кроме того, при термолизе $Pd(CH_3CO_2)_2(C_5H_5N)_2$ образуется ион $Pd_2(CH_3CO_2)_4^+$, отсутствующий в масс-спектрах продуктов термолиза трехъядерного ацетата палладия.

1. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M., Cherkashina N.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2072.
2. Sergei E. Nefedov, Ilya A. Yakushev, Natalia Yu. Kozitsyna, Zhanna V. Dobrokhotova, Vladimir N. Ikorsky, Michael N. Vargaftik, Ilya I. Moiseev. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, **10**, issue 8, 948-951.

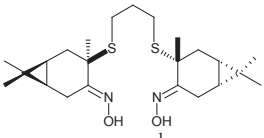
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $[Pd_2(H_2L^1)Cl_4]$ И $[Pd_2(H_2L^1)Cl_4] \cdot 0{,}5CH_2Cl_2$ С ХИРАЛЬНЫМ *БИС*-α-СУЛЬФАНИЛОКСИМОМ – ПРОИЗВОДНЫМ ПРИРОДНОГО МОНОТЕРПЕНОИДА (+)-3-КАРЕНА (H_2L^1)

Кокина Т.Е.[1,2], Глинская Л.А.[1], Горшков Н.Б.[2,3], Куратьева Н.В.[1,2], Корольков И.В.[1,2], Ткачев А.В.[2,3], Ларионов С.В.[1,2]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Россия*
[3]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Россия*
kokina@niic.nsc.ru

В последнее время большое внимание обращают на синтез, исследование строения и свойств координационных соединений металлов с хиральными лигандами на основе природных соединений, в том числе терпенов. Ранее получен и исследован методом РСА сольват $[Pd_2(H_2L)Cl_4] \cdot 3CDCl_3$ (**I**), [1]. В двухъядерном комплексе **I** H_2L – тетрадентатный хелатно-мостиковый лиганд, узлы $PdCl_2NS$ имеют форму искаженного квадрата. Представлялось интересным изучить влияние увеличения длины углеводородного мостика, соединяющего 2 атома S в дисульфанилдиоксимах (+)-3-карена, на состав и строение комплексов Pd(II). Цель данной работы – синтез и исследование строения комплекса $PdCl_2$ с пропилендисульфанилдиоксимом (+)-3-карена (H_2L^1).



H_2L



H_2L^1

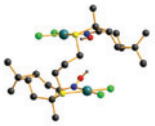


Рис. 1.

При взаимодействии $PdCl_2$ с H_2L^1 в *i*-PrOH образуется комплекс $[Pd_2(H_2L^1)Cl_4]$ (**II**). При проведении синтеза **II** в смеси EtOH–CH_2Cl_2 выделен продукт, содержащий комплекс **II** и сольват $[Pd_2(H_2L^1)Cl_4] \cdot 0{,}5CH_2Cl_2$ (**III**) в соотношении 0,6 : 0,4 соответственно (РФА). По данным РСА кристаллическая структура **II** состоит из изолированных ацентричных молекул двухъядерного комплекса. Структура **III** построена из молекул двухъядерного комплекса **II** и некоординированных молекул CH_2Cl_2. В молекуле $[Pd_2(H_2L^1)Cl_4]$ каждый атом Pd координирует по одному атому S и N тетрадентатного хелатно-мостикового лиганда H_2L^1, а также 2 атома Cl (рис. 1). Координационные узлы $PdCl_2NS$ – искаженные квадраты (трапеции). В структурах **II** и **III** фрагменты $PdCl_2$ находятся в *трансоидном*-положении. В **I** угол между плоскостями Cl_2NS, равный 107° [1], значительно больше, чем в **II** (8º) и **III** (22º). Это свидетельствует о вращении двух металлосодержащих фрагментов вокруг связи C–C в мостике $(CH_2)_2$, что можно связать со стерическим отталкиванием этих фрагментов. В связи с этим, в **I** расстояние Pd…Pd также значительно больше (6,259 Å) [1], чем в **II** (5,068 Å) и **III** (5,236 Å), имеющих мостик $(CH_2)_3$. Следовательно, увеличение в H_2L^1 длины углеводородного мостика, соединяющего 2 атома S в дисульфанилдиоксимах, по сравнению с H_2L, а также наличие молекул растворителя в **I** и **III,** существенно сказалось на строении двухъядерных молекул комплексов. Следует отметить, что **II** и **III** имеют моноклинную симметрию, тогда как **I** – ромбическую [1].

1. Т.Е. Кокина, Л.И. Мячина, Л.А. Глинская и др. *Коорд. химия,* 2008, **34**, № 2, 120–132.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С АЛКИЛОКСИБЕЗОНЫМИ КИСЛОТАМИ

Колоколов Ф.А.[1], Шамсутдинова М.Х.[2], Магомадова М.А.[2], Палашина А.Н.[1], Панюшкин В.Т.[1]
[1]*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*
[2]*Чеченский государственный университет, Грозный, Россия*
kolokolov@chem.kubsu.ru

Комплексные соединения Eu^{3+} и Tb^{3+} с ароматическими карбоновыми кислотами обладают эффективной люминесценцией в видимой области. Ранее [1-3] были получены и описаны в литературе комплексы с различными ароматическими карбоновыми кислотами, где в качестве заместителей в ароматическом кольце использовались аминогруппа ($-NH_2$), гидроксильная группа (-OH), нитрогруппа ($-NO_2$), метоксигруппа ($-O-CH_3$) и другие. Однако существенным недостатком данных соединений является их малая растворимость. Введение алкильного заместителя с количеством атомов углерода больше восьми должно привести к увеличению их растворимости в органических растворителях, а также появлению возможности получения мономолекулярных слоев по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

Нами получена серия новых комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с 2-этоксибензойной, 4-этоксибензойной, 2-додецилоксибензойной и 4-октилоксибензойной кислотами состава $LnL_3 \cdot nH_2O$, где n = 0-6.

По данным ИК спектров установлено, что все используемые лиганды координируются с ионами лантаноидов бидентатно через карбоксильную группу, атом кислорода эфирной группы в координации не участвует.

По данным спектров фосфоресценции комплексов гадолиния(III) установлены значения возбужденных триплетных уровней лигандов: 22110, 22790, 22580, 22660 $см^{-1}$ для 2-этоксибензойной, 4-этоксибензойной, 2-додецилоксибензойной и 4-октилоксибензойной кислот соответственно. Исходя из механизма люминесценции и значений разницы между триплетным уровнем лигандов и резонансным уровнем иона лантаноида установлено, что наиболее эффективным будет внутримолекулярный перенос энергии с аниона лиганда на ион Tb^{3+} в случае 4-этоксибензойной и 4-октилоксибензойной кислот, что было подтверждено анализом экспериментальных спектров люминесценции.

1. V. Tsaryuk, V. Zolin, K. Zhuravlev, V. Kudryashova, J. Legendziewicz, R. Szostak. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **451**, 153-157.
2. V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Zolin, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, V. Kudryashova, I. Pekareva. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **177**, 314-323.
3. M. Hilder, P.C. Junk, U.H. Kynast, M.M. Lezhnina. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, **202**, 10-20.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I) ОБЩЕГО СОСТАВА $[Au_2\{S_2P(OR)_2\}_2]_n$ (R = C_3H_7, *iso*-C_4H_9)

Корнеева Е.В.[1], Родина Т.А.[2], Иванов А.В.[1]
[1]*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия*
[2] *Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия*
e-mail: evgkorneeva@rambler.ru

Диалкилдитиофосфаты Au(I) представляют интерес в связи с необычным способом построения полимерных структур, в формировании которых преобладающую роль играет межмолекулярное аурофильное взаимодействие Au···Au. Последнее обуславливает люминесцентные свойства обсуждаемых соединений, которые потенциально могут быть использованы в качестве сенсоров летучих химических агентов. Ранее методами РСА и MAS ЯМР (^{13}C, ^{31}P) спектроскопии нами были изучены полимерные диалкилдитиофосфатные комплексы золота(I) общего состава $[Au_2\{S_2P(OR)_2\}_2]_n$ (R = *iso*-C_3H_7 [1], *cyclo*-C_6H_{11} [2]). Для последнего соединения было установлено нетипичное для дитиофосфатов золота(I) построение полимерных цепей – за счет пар межмолекулярных вторичных связей Au···S (а не аурофильного взаимодействия Au···Au, как обычно) [2].

В настоящей работе препаративно выделены и детально охарактеризованы (РСА, MAS ЯМР ^{13}C, ^{31}P) новые диалкилдитиофосфатные комплексы золота(I) общего состава $[Au_2\{S_2P(OR)_2\}_2]_n$ (R = C_3H_7 – **I**, *iso*-C_4H_9 – **II**), характеризующиеся полимерным строением. Основными структурными единицами комплексов являются нецентросимметричные биядерные молекулы. Структура I включает две изомерных молекулы ‘A’ и ‘B’, тогда как в соединении II молекулы $[Au_2\{S_2P(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)_2\}_2]$ структурно-эквивалентны. Dtph-лиганды, выполняющие мостиковую функцию, участвуют в одновременной координации к двум атомам Au с образованием протяженных восьмичленных металлоциклов $[Au_2S_4P_2]$. Последние дополнительно стабилизируются за счет внутримолекулярных аурофильных связей Au···Au (3.027 и 3.052 Å для I и 2.987 Å для II). Геометрия металлоциклов не согласуется ни с одной из десяти канонических конформаций, рассчитанных для восьмичленных циклов. Поэтому их можно рассматривать как сдвоенные пятичленные циклы $[Au_2S_2P]$ (с общей стороной по связи Au–Au), стабилизированные в противоположно направленных ‘твист’-конформациях.

Супрамолекулярная самоорганизация комплексов I и II осуществляется за счет межмолекулярных аурофильных связей Au···Au между соседними биядерными молекулами. В результате формируются зигзагообразные полимерные цепи, по длине которых чередуются биядерные циклические молекулы с различной пространственной ориентацией, что обусловлено их разворотом друг относительно друга на ~90°. Более сложный характер построения полимерных цепей демонстрирует комплекс I, что определяется участием изомерных молекул ‘A’ и ‘B’. Термическое поведение комплексов изучено методом СТА. Установлен характер протекания термической деструкции комплексов с восстановленным металлическим золотом в качестве конечного продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума Дальневосточного отделения РАН (проект № 12–III–A–04–040).

1. А.В. Иванов, И.А. Луценко, Е.В. Корнеева и др. *Коорд. химия*, 2012, **38**, 450–459.
2. A.V. Ivanov, E.V. Korneeva, I.A. Lutsenko et al. *J. Mol. Struct.*, 2013, **1034**, 152–161.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТРИС-ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ SC, Y, LA ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Короченцев В.В.[1], Вовна В.И.[1], Осьмушко И.С.[1], Мирочник А.Е.[2]
[1] *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
[2] *Институт химии ДВО АН РФ, Владивосток, Россия*
korochentsev.vv@dvfu.ru

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии исследованы трис-дибензоилметанаты редкоземельных элементов Sc, Y, La. Наличие интенсивной люминесценции, уникальных фотохимических свойств в комплексах данных элементов позволяет использовать их в качестве активных добавок оптически прозрачных полимерных материалов (светотрансформирующие материалы, концентраторы солнечной энергии, оптические сенсоры, фильтры специального назначения и т.д.). Получена новая информация об электронном строении комплексов – рассчитаны геометрическая структура и электронное строение соединений, установлена природа химической связи данных соединений, проведена идентификация полос в рентгеноэлектронных спектрах валентной и подвалентной областей. Фундаментальной проблемой химии и фотохимии комплексов лантаноидов островного и полимерного строения является выявление неизвестного на сегодня механизма влияния природы химической связи на их флуоресцентные и фотохимические свойства.

Рассчитаны энергии, определена последовательность верхних МО и локализация электронной плотности на атомах дибензоилметанатов Sc, Y и La. Во всех комплексах две верхние МО π_3 (a_2), π_3 (e) преимущественно локализованы на хелатных циклах и имеют вклады фенильных групп по расчетным результатам в малликеновском приближении 20 - 21%. Энергии верхней занятой орбитали $\pi_3(a_2)$ в трех комплексах совпадают с точностью 0.01 эВ, расщепление между a_2 и e π_3 орбиталями наибольшее у $Y(Dbm)_3$ (0.16 эВ). Увеличение расщепления $Sc(Dbm)_3 \rightarrow Y(Dbm)_3$ связано с уменьшением вклада металла в π_3 орбитали и ростом межлигандного взаимодействия вследствие изменение геометрии с D_3 на D_{3h}. Увеличение расстояния M – O с 2.26 до 2.43 Å в $La(Dbm)_3$ снижает величину a_2 – e –расщепления до 0.9 эВ. Третьей орбиталью является $n_-(a_2)$-МО, ниже лежат 9 орбиталей, локализованные преимущественно на Ph кольцах.

Совпадение симметрии и близость энергий приводит к смешиванию n_-(e) орбиталей с фенильными π-орбиталями в дибензоилметанатах Y и La. Для двух n_+ МО, имеющих наибольшие среди лигандных уровней вклады АО металла, наблюдается немонотонность в величине a – e –расщепления, аналогичная уровням π_3. На отмеченный выше фактор изменений в ряду межлигандного взаимодействия накладывается изменение величины стабилизации n_+(e) и $n_+(a_1)$ при замещении комплексообразователей. Вклады вакантных nd- и (n+1)-АО в $n_+(a_1)$ максимальные для комплексов Y и La, а стабилизация n_+(e) орбиталями металла nd- и (n+1)p наибольшая для Sc.

Рассмотренные выше закономерности в электронной структуре модельных комплексов $M(dbm)_3$ хорошо согласуются с распределением интенсивности в спектрах валентных электронов. Наблюдаемые в спектрах максимумы и перегибы вызваны распределением плотности состояний и сечениями ионизации электронных уровней. Полученная последовательность МО соотнесена с соответствующими полосами спектра валентной области трис-дибензоилметанатов Sc, Y, La, предложена интерпретация полос валентной области.

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

ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО БОРА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ МИКОРЕЗИСТЕНТНОСТИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Котлярова И.А.[1], Степина И.В.[2]
[1]*Брянский государственный технический университет, Брянск, Россия*
[2]*Московский государственный строительный университет, Москва, Россия*
ikotlyarova@list.ru

Несмотря на многочисленные исследования, вопрос о поиске эффективных средств защиты древесных материалов от действия грибов остается открытым. Наиболее целесообразным представляется применение таких модификаторов поверхности, которые, позволяют сохранить уникальные природные свойства древесины. Высокие результаты в этом направлении были получены при модифицировании четырехкоординационными боразотными соединениями, получаемыми этерификацией борной кислоты аминоспиртами [1].

Проведенные с помощью комплекса физико-химических методов исследования показали, что соединения четырехкоординированного бора - амин-бораты взаимодействуют с карбоксильными группами лигнина и спиртовыми группами паракристаллических участков целлюлозы с образованием гидролитически стабильных связей [2]. Увеличение упорядоченности модифицированной целлюлозы – одна из причин повышения биостойкости древесины, так как механизм биодеградации начинается с прогрес-сирующей деструкции аморфных областей целлюлозы, что приводит к потери массы и снижению прочностных характеристик. Со снижением аморфизации целлюлозы, она становится менее доступной для ферментативных атак со стороны биодеструкторов [3].

Испытания образцов древесины на стойкость к воздействию плесневых и дереворазрушающих грибов проводились в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по стандартной методике и внутри микологических стендов МНИИС Дам Бай Приморского отделения Тропцентра (г. Нячанг, СРВ) на планках (в течение 3 лет).

Результаты оценки биостойкости древесины в условиях морского тропического климата (натурные испытания)		Результаты оценки биостойкости древесины в условиях умеренного климата (лабораторные испытания)	
Состояние после 35 мес. экспозиции	Балл по ГОСТ 9.048 – 89 / биостойкость (%)	Внешний вид после испытаний	Балл по ГОСТ 9.048 – 89 / биостойкость (%)
Модифицированная древесина			
Биообрастания грибами нет	0 / 100	Визуально и под микроскоп чистые	0 / 100
Контроль (немодифицированная древесина)			
Обрастание плесневыми грибами	5 / 0	80-85% поверхности заросло грибами	5 / 0

Согласно полученным заключениям, модифицированная древесина микоустойчива как в условиях умеренного, так и тропического климатов.

[1]. Котенева И.В., Сидоров В.И., Мясоедов Е.М., Котлярова И.А.*Хим.пром.сегодня*, 2013, **8**, 35-40.

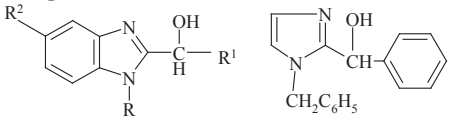
[2]. Котлярова И.А., Котенева И.В. *Хим. пром. сегодня*, 2011, **12**, 26-30.

[3]. Горленко М.В. Некоторые биологические аспекты биодеструкции материалов и изделий //Биоповреждения в строительстве. М., 1984.-с.9-17.

КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА И МЕДИ СО СПИРТАМИ ИМИДАЗОЛЬНОГО И БЕНЗИМИДАЗОЛЬНОГО РЯДА

Бурлов А.С.[1], Кощиенко Ю.В.[1], Диваева Л.Н.[1], Власенко В.Г.[2], Александров Г.Г.[3], Левченков С.И.[4], Гарновский Д.А.[4]
[1]*НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
[3]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону. Россия*
anatoly.burlov@yandex.ru

Гетероциклические соединения, содержащие спиртовые группы, являются потенциальными бидентатными лигандами, которые в зависимости от условий синтеза, природы металла могут образовывать комплексы различного состава и строения.
Нами получены новые гетероциклические лиганды **L[1]** и **L[2]**



L[1] a, b

L[2]

a: R = 2-метилфеноксиэтил, $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$;
b: R = CH_3, R^1 = 4-метоксифенил, $R^2 = OC_2H_5$

При взаимодействии соединений **L[1]** с нитратом кобальта получены комплексы, состава $[Co(\mathbf{L^1})_3]^{2+}\cdot 2(NO_3^-)$ (**I**), моноядерное строение которых подтверждено результатами магнетохимических измерений $\mu_{эфф}$ = 4,15 – 4.20 М.Б. (294 К).

Лиганд **L[2]** с ацетатом меди образует комплекс **II**, для которого $\mu_{эфф}$ = 0.72 М.Б. при 294 К и при понижении температуры до 200 К становится диамагнитным, что свидетельствует об очень сильном антиферромагнитном взаимодействии в биядерной структуре **II**.

Строение комплексов **I** и **II** доказано методом РСА (Рис.).

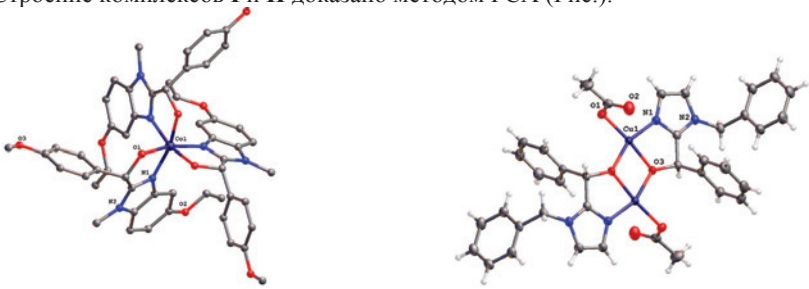


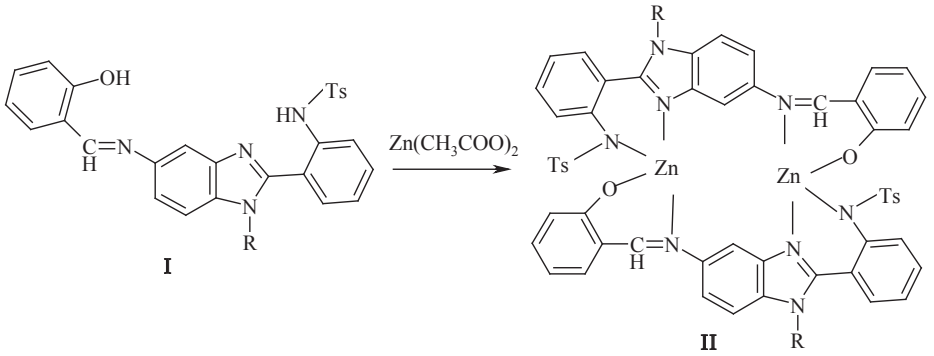
Рис. Структура молекул **I** и **II.**

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Минобрнауки РФ гос.зад. №4.742.2014/К (проект.ч.) и №2014.174 (баз.ч.), президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (12-03-00462а, 13-03-00171а) и Программы президиума РАН № 8.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С 5-(2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕНАМИНО)-2-(2-ТОЗИЛАМИНОФЕНИЛ)-1-АЛКИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

Кощиенко Ю.В.[1], Бурлов А.С.[1], Власенко В.Г.[2], Николаевский С.А.[3], Чепрасов А.С.[1], Метелица А.В.[1]
[1]*НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*
[3]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
yukoshch@ipoc.rsu.ru

С целью получения комплексов, флуоресцирующих в синей области, осуществлен синтез комплексов цинка **II** действием ацетата цинка в этаноле на 5-(2-гидроксибензилиденамино)-1-алкил-2-(2-тозиламинофенил)бензимидазолы (**I**). Лиганды **I** были получены конденсацией 5-амино-2-(2-тозиламинофенил)-1-алкилбензимидазолов с салициловым альдегидом.



R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7

Структура полученных соединений изучена методами ИК, УФ, ^{1}H ЯМР и рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS). Установлено, что в комплексах **II** ион цинка находится в тетраэдрическом лигандном окружении с координационным узлом ZnN_4. Средняя длина связи Zn…N во всех комплексах **II** оказались равны 2.02-2.05 Å.

Исследованы электронные спектры поглощения и фотолюминесцентные свойства полученных комплексов **II** в растворе диметилсульфоксида при T = 293 K. Максимумы длинноволновых полос поглощения находятся в области 330-389 нм.

Флуоресценция комплексов наблюдается в синей области спектра с максимумами полос флуоресценции при 491-493 нм. Квантовые выходы флуоресценции достигают значений 0.07-0.35.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Минобрнауки РФ гос.зад. №4.742.2014/К (проект.ч.) и №2014.174 (баз.ч.), президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (12-03-00462а, 13-03-00171а).

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ КРАТНОЙ СВЯЗИ В НИТРИДО- И НИТРОЗО-ГАЛОГЕНОКОМПЛЕКСАХ ОСМИЯ И РУТЕНИЯ

Кравченко Э.А.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академиинаук, Москва, Россия
ekravchenko@igic.ras.ru

Исследование электронных механизмов влияния заместителей, образующих кратную связь с центральным атомом – одна из важных задач химии координационных соединений. Несмотря на накопленный обширный экспериментальный материал, вопросы количественного описания таких механизмов во многом оставались невыясненными из-за косвенного отношения измеряемых параметров к характеристикам исследуемого явления. Прямая связь спектральных параметров ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР ^{35}Cl, ^{79,81}Br, ^{129}I) с характеристиками распределения электронной плотности позволила получить систематические количественные данные о характере электронной перестройки исходного гекса-галогеноосмата (рутената) в процессе замещения в нем ацидолиганда (атома галогена) на кратносвязанный лиганд L. Выполнен анализ электронной перестройки октаэдрического аниона $[Os(Ru)Hal_6]^{2-}$ (Hal = Cl, Br, I) при введении в его состав заместителя L [нитридо- (N≡) или нитрозо- (NO≡) группы], образующего кратную связь с центральным атомом металла. Связи N≡M и NO≡M в комплексах $[OsNHal_5]^{2-}$, $[OsNHal_4]^{-}$, $[Os(Ru)NOHal_5]^{2-}$ имеют существенно различное электронное строение, что определяет различный характер изменения связей M–Hal в *транс*-положении к заместителю L.

Как показали данные ЯКР для анионов **нитридогалогенокомплексов** типа $[OsNHal_5]^{2-}$, существенное удлинение связи Os–Hal в *транс*-положении к нитридолиганду сопровождается приростом отрицательного эффективного заряда на этом атоме Hal, примерно, на 0.22 e для нитридопентахлоро- и 0.33 e для нитридопентабромоосмата по сравнению с зарядом на атоме Hal в исходном анионе. При этом связи Os–Hal имеют чистый σ-характер, нитридолиганд несет небольшой отрицательный заряд ($\rho \approx -0.2\ e$), а внутри каждой группы галогеноанионов (хлоридов, бромидов, иодидов) величина эффективного заряда группировки Os≡N имеет постоянную величину ($\rho \approx +1.36$ e для хлоро-, $\rho \approx +1.08$ e для бромо- и $\rho \approx +0.64$ e для иодоосматов). Последняя сохраняется практически неизменной, даже если анион меняет свою геометрическую конфигурацию с изменением к.ч. центрального атома (например, при переходе от $[OsNHal_5]^{2-}$ к $[OsNHal_4]^{-}$), что объясняет высокую прочность и устойчивость группы Os≡N.

В анионах **нитрозогалогенокомплексов** $[(Os/Ru)NOHal_5]$ связи металл–галоген уже не являются чистыми σ-связями. Согласно рассчитанным на основе данных ЯКР моделям электронного распределения нитрозогруппа несет небольшой отрицательный заряд с интервалом значений от – 0.12 до –0.5 e. При этом для нитрозохлоро- и бромо-комплексов осмия (рутения) связь металл–аксиальный галоген обладает большей величиной π-характера (0.07–0.1), чем связь металл–экваториальный галоген (0.01–0.04), что свидетельствует о несомненном участии π-орбиталей в укорочении связи Ru–Hal, обнаруженном методом РСА для анионов нитрозопентахлororутената. В иодокомплексе осмия $K_2[OsNOI_5]$ величина π–характера для экваториальных связей Os–I почти такая же, как для аксиальных, а отрицательный заряд на аксиальном атоме I выше (–0.54 e $< \rho <$ –0.62 e), чем на экваториальных (–0.44 e $< \rho <$ –0.52 e).

ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ДИАДАХ С МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Краснов П.О.
Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия
kpo1980@gmail.com

В данном сообщении представлены результаты квантово-химических расчётов взаимодействия фуллерена C_{60} в донорно-акцепторных диадах с металлокомплексами тетрафенилпорфирина (MeTPP, где Me = Mg, Ca, Zn) (Рисунок 1). Вычисления проводились в приближении DFT-B3LYP/6-31G(d,p) [1-3] с использованием полуэмпирического дисперсионного потенциала *Grimme* [4] в программном пакете GAMESS [5]. Все объекты рассматривались в синглетных и триплетных спиновых состояниях, при этом в процессе оптимизации их геометрии использовалась симметрия C_{2v}. Энергия взаимодействия C_{60} и MeTPP оценивались как разность их полных энергий по отдельности и полной энергии соответствующей диады, эффективный заряд C_{60} определялся суммированием эффективных зарядов атомов, из которых он состоит.

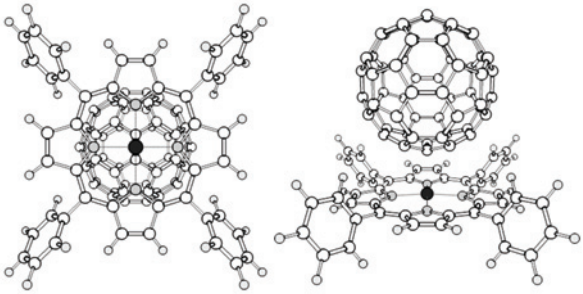


Рисунок 1. Геометрическое строение донорно-акцепторной диады MeTPP-C_{60}: вид со стороны MeTPP – слева, вид сбоку – справа.

В результате проведённых вычислений показано, что синглетное спиновое состояние всех рассматриваемых объектов является основным, поэтому все последующие результаты представлены для него. Энергия взаимодействия C_{60} с MeTPP в ряду соединений с Mg, Ca и Zn равна, соответственно, 63,1, 53,9 и 65,0 кДж/моль. При этом эффективный заряд фуллерена в данном ряду – $2{,}4\cdot10^{-2}e$, $1{,}2\cdot10^{-1}e$ и $5{,}2\cdot10^{-4}e$, а расстояния от атома металла до центра ближайшей связи углерод-углерод фуллерена – 0,292, 0,288 и 0,277 нм. Последнее значение хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований (0,27-0,30 нм) аналогичных соединений с цинком в кристаллической форме методом рентгеновской дифракции [6]. Полученные результаты указывают на то, что взаимодействие C_{60} с MeTPP происходит без образования ковалентных связей, а только лишь посредством межмолекулярных сил, при этом его зависимость от природы металла является незначительной.

1. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-5652.
2. W.J. Hehre, et al. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257-2261.
3. P.C. Hariharan, J.A. Pople. *Theoret. Chimica Acta*, 1973, **28**, 213-222.
4. S. Grimme, et al. *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
5. M.W. Schmidt, et al. *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347-1363.
6. P.D.W. Boyd, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10487-10495.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕКСАДЕНТАТНЫХ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ НА ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Криворотько Е.С.[1], Пятова Е.Н.[1], Иванова И.С.[1], Полякова И.Н [2], Баулин В.Е.[1], Цивадзе А.Ю.[1]
[1]*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
[2]*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
mager1988@gmail.com

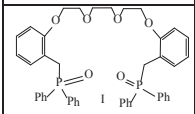
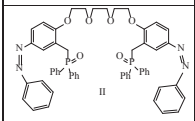
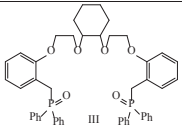
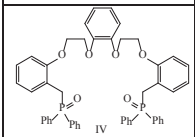
С целью поиска перспективных синтетических ионофоров для биологически активных металлов синтезированы гексадентатные фосфорилподанды нейтрального типа, в полиэфирную цепь которых встроены фрагменты цис-1,2-циклогександиола (L^1) и пирокатехина (L^2, L^3). Выделены и охарактеризованы комплексы L^3 с катионами Li^+, Er^{3+}, Nd^{3+} и Cd^{2+}. Методом рентгеноструктурного анализа установлены кристаллические и молекулярные структуры комплексов $[CdL^2I_2]\cdot Cd_2I_6$ и $[CdL^3Br_2]\cdot C_2H_5OH$. Измерены константы устойчивости (lgK) L^1-L^3 с 2,4-динитрофенолятами щелочных металлов. Установлено, что значения lgK=6,9 этих соединений в смешанном растворителе ТГФ:$CHCl_3$ (4:1 по объему) при 25 °С для Li^+ превышают аналогичные величины для известных краун-эфиров: бензо-12-краун-4 (lgK=2,8), 15-краун-5 (lgK=4,6), бензо-15краун-5 (lgK=3,9), 18-краун-6 (lgK=5,5) и дибензо-18-К6 (lgK=5,6). На основе L^1-L^3 разработаны полимерные пластифицированные мембраны для ионоселективных электродов (ИСЭ), исследованы их электроаналитические параметры. Установлено, что L^1-L^3 обладают потенциометрической селективностью к ионам лития, натрия и свинца в водных растворах. Мембраны содержащие L^1-L^3 в качестве активных компонентов, обладают прямолинейной электродной функцией в пределах концентраций ионов свинца $10^{-5} \div 10^{-2}$ моль/л для L^1 , $5\cdot10^{-6} – 5\cdot10^{-2}$ моль/л для L^2 и $10^{-6} – 10^{-2}$ моль/л для L^3 и имеют угловой наклон электродных характеристик 38.0 мВ/pPb^{+2}, 25.0 мВ/pPb^{+2} и 34.0 мВ/pPb^{+2} соответственно. Для ионов лития функция прямолинейна для L^1-L^3 в пределах концентраций $5\cdot10^{-5} – 10^{-1}$ моль/л, угловой наклон электродных характеристик для L^1 и L^2 составляет 54.0 мВ/pLi^+, для L^3 - 50 мВ/pLi^+. Впервые обнаружена натриевая селективность для гексадентатных фосфорилподандов нейтрального типа. В случае натриевого ИСЭ мембраны, содержащие L^1 и L^2 в качестве активных компонентов, обладают прямолинейной электродной функцией в пределах концентраций ионов натрия $5\cdot10^{-5}–10^{-1}$ моль/л и $10^{-4} – 10^{-1}$ для L^3 моль/л. Угловой наклон для всех электродных характеристик равен 48 мВ/pNa^+. Значения коэффициентов потенциометрической селективности составляют: $\lg K^{nom.}_{Li^+/Na^+}$ = -1,04 (L^1), -0,9 (L^2), -0,8 (L^3); $\lg K^{nom.}_{Na^+/Li^+}$ = -1,46 (L^1), 0,07 (L^2), 0,49 (L^3); $\lg K^{nom.}_{Pb^{2+}/Cu^{2+}}$ = -3,13 (L^1), -5,52 (L^2), -4,22 (L^3). Коэффициенты потенциометрической селективности определяли модифицированным методом отдельных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ, ИОНОФОРНЫЕ СВОЙСТВА И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕКСАДЕНТАТНЫХ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ

Баулин В.Е.[1,2], Криворотько Е.С[2], Иванова И.С.[2], Пятова Е.Н.[1,2], Цивадзе А.Ю.[2]
[1]*ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
mager1988@gmail.com

Впервые осуществлено тестирование в опытах "in vitro" противоопухолевой активности синтетически доступных, малотоксичных и обладающих ионофорными свойствами гексадентатных фосфорилподандов I-IV. В таблице приведены значения трех параметров: GI50 - молярная концентрация, необходимая для замедления роста опухолевых клеток наполовину, TGI - приводящая к полному прекращению роста опухоли и LC50 - приводящая к гибели 50% опухолевых клеток.

Соединение	Тип рака	Клеточные линии раковых клеток	lg GI50	lg TGI	lg LC50
 I	Лейкемия	MOLT-4	-5.73	-5.19	-4.39
		RPMI-8226	-5.69	-5.02	> -4.00
	Рак ЦНС	SF-295	-6.01	-4.80	-4.33
	Рак простаты	PC-3	-5.61	-5.01	> -4.00
	Меланома	SK-MEL-5	-5.43	-4.69	-4.14
 II	Лейкемия	SR	-6.70	-5.99	-5.07
	Рак молочной железы	HS 578T	-5.92	-5.39	-4.48
		MCF7	-5.44	-4.86	-4.34
	Рак легких	NCI-H522	-5.71	-5.06	-4.39
	Меланома	SK-MEL-2	-5.67	-5.26	-4.62
 III	Лейкемия	MOLT-4	-5.62	-5.12	> -4.00
		RPMI-8226	-5.97	-5.54	-5.12
	Рак толст. кишки	COLO 205	-5.83	-5.52	-5.21
		HCC-2998	-6.10	-5.42	-4.59
	Меланома	UACC-62	-5.85	-5.50	-5.15
	Рак молоч. железы	T-47D	-5.89	-5.05	> -4.00
		MDA-MB-435	-5.78	-5.46	-5.14
 IV	Лейкемия	RPMI-8226	-6.48	-5.76	-5.15
		MOLT-4	-6.60	-5.83	-5.15
	Рак толст. кишки	COLO 205	-6.02	-5.64	-5.28
		HCT-15	-5.94	-5.48	-5.02
	Меланома	UACC-62	-5.85	-5.50	-5.15
	Рак молоч. железы	MDA-MB-231/ATCC	-5.99	-5.33	> -4.00
		T-47D	-6.05	-5.04	> -4.00

Проведен анализ между ионофорными и комплексообразующими свойствами I-IV по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных и переходных металлов.
Установлено, что эти соединения обладают высокой селективностью к ионам Li^+, Na^+ и Pb^{2+}. Высказано предположение, что механизм физиологического действия связан с ионофорной активностью соединений I-IV.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00991_а) и программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине».

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ ВОДА - ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД НА УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА ТРИГЛИЦИНА С ЭФИРОМ 18-КРАУН-6

Кузьмина К.И.[1], Фам Тхи Лан[1], Усачева Т.Р.[1], Терехова И.В.[2], Кумеев Р.С.[2], Шарнин В.А.[1]

[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Иваново, Россия,*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
oxt@isuct.ru

Для выявления возможностей управляющего воздействия растворителя и получения комплексов с заданными структурными и термодинамическими параметрами, необходимо изучение влияния состава и природы водно-органических растворителей на реакции комплексообразования в растворах. В данной работе изучено влияние состава растворителя H_2O–ДМСО на реакцию образования молекулярного комплекса олигопептида триглицина (3Gly) с краун-эфиром 18-краун-6 (18К6) при T=298.15К. Определены структура и устойчивость молекулярного комплекса [3Gly18K6], энтальпии реакции образования [3Gly18K6] и изменения энергии Гиббса сольватации [3Gly18K6] при переходе от H_2O к ее смесям с ДМСО. С этой целью проведены ^{1}H ЯМР-спектроскопические и калориметрические исследования реакции образования [3Gly18K6] в растворителях H_2O-ДМСО, а также изучены фазовые распределения 3Gly в среде несмешивающихся растворителей {(H_2O-ДМСО) –гексан}.

Согласно ^{1}H ЯМР данным, в воде наибольшее изменение химического сдвига ($\Delta_c\delta$) наблюдается для протонов при атоме углерода, связанном с аминогруппой, что подтверждает участие NH_3^+-группы в комплексообразовании с 18-краун-6. При добавлении органического сорастворителя наблюдается рост $\Delta_c\delta$ для протонов при атоме углерода, связанном с карбоксильной группой, причем величина $\Delta_c\delta$ возрастает при увеличении содержания ДМСО. Вероятно, это можно объяснить конформационными изменениями молекулы 3Gly при взаимодействии с 18К6.

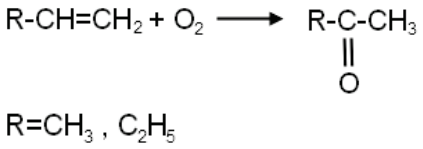
Из данных калориметрических титрований рассчитаны термодинамические параметры реакции образования [3Gly18K6]. Установлено, что переход от воды к ее смеси с ДМСО состава $X_{ДМСО}$ = 0.30 мол. д. сопровождается монотонным увеличением устойчивости [3Gly18K6] от $\lg K^0$ = 1.10 до $\lg K^0$ = 2.44 и ростом экзотермичности реакции его образования от –5.9 кДж/моль до -16.9 кДж/моль. Полученные калориметрическим методом и рассчитанные из данных ЯМР значения $\lg K^0$[3Gly18K6] удовлетворительно согласуются между собой.

Влияние растворителя H_2O-ДМСО на изменение устойчивости [3Gly18K6] проведено с позиции сольватационного подхода. Для этого методом межфазного распределения определены энергии Гиббса переноса 3Gly из воды в растворители H_2O-ДМСО и рассчитаны изменения энергии Гиббса пересольватации [3Gly18K6]. Увеличение концентрации ДМСО приводит к росту положительных значений $\Delta_{tr}G^0$(3Gly), которые полностью или частично компенсируются изменениями в сольватном состоянии [3Gly18K6] в интервале $X_{ДМСО}$ =0 - 0.10 мол.д.. Дальнейший рост содержания ДМСО в бинарной смеси приводит к заметному увеличению $\lg K^0$[3Gly18K6], что может быть обусловлено определяющей ролью сольватационного вклада 3Gly в изменении энергии Гиббса реакции образования [3Gly18K6] при смене состава растворителя H_2O →ДМСО.

NEW METHOD FOR KETONE SYNTHESIS IN THE PRESENSE OF TRANSITION METAL COMPLEXES

Agaguseynova M.M., Amanullayeva G.I., Quliyeva Z.E.
Azerbaijan State Oil Academy. Azerbaijan,Baku.
quliyevazehra@mail.ru

The present paper is devoted to preparation of effective catalytic systems for one stage liquid phase oxidation of C_2-C_3 alkenes to corresponding ketons with high selectivity and in mild conditions. We also studied intermediates of this reaction in accordance with the scheme:



The complexes of transition metal MXn wehere: M= Fe(II), Co(II), Cu(I), Cu (II), Cr)II), Zn(II), Pd(II) and X=Cl, Br were prepared by dissolving the anhydrous halogenides of these metals in dimethylfozmamide (DMF) at 323-333 K for 20 min. Acetonitrile (AN), propionitrile (PN) and benzonitrile (BN) were chosen as modifying agents. Absorption properties of synthesized complexes were studied in a specially constructed flow-through unit. IR-spectrcopic studies of obtained complexes were carried out in excess of DMF by means of spectrophotometer "Bruker" in the range of 4000-400 cm^{-1} with accuracy ± 1 cm^{-1}.

Selective method of obtaining ketones using liquid-phase oxidation of C_2-C_3 alkenes in the presence of complex catalytic system ($PdCl_2$+Cu_2Cl_2), consisting of the transition metal complexes which are capable to coordinate and activate initial components of the reaction was developed.

When absorbing and coordinating oxygene molecules by the metal complexes the polarization of the latter proceeds and activation of the substrate takes place as a result of the electron transition. Formation of stable complexes of alkenes was confirmed by UV-spectra of solution. In this complex coordinated alkenes are considerably activated.

This, the alkenes coordinated with the transition metal are oxidized by oxygen molecules, which are coordinated with another transition metal to form ketones. The reaction proceeds at the temperature below 333 K and atmospheric pressure with the ketone (acetone, methylethyl ketone) yield of 92÷96%.

КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДОВ Pd(II) И Zn(II) С α-АМИНООКСИМОМ – ПРОИЗВОДНЫМ ПРИРОДНОГО МОНОТЕРПЕНОИДА (+)-3-КАРЕНА, СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТ АНТРАЦЕНА

Ларионов С.В.[1,2], Кокина Т.Е. [1,2], Мячина Л.И.[1], Глинская Л.А.[1], Рахманова М.И.[1], Наумов Д.Ю.[1], Ткачев А.В.[2,3], Агафонцев А.М.[2,3]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

[2]*Новосибирский государственный университет, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Россия*

kokina@niic.nsc.ru

В настоящее время активно развивается синтез люминесцирующих оптически активных координационных соединений с хиральными органическими веществами природного происхождения и гибридными лигандами на их основе. Интересно исследование комплексов переходных металлов с хиральными производными терпеноидов, имеющими антраценовый фрагмент. Цель данной работы – синтез хирального оксима (1*R*,4*S*,6*S*)-E-4-(антрацен-9-ил-метиламино)-4,7,7-триметилбицикло[4.1.0]гептанона-3 (**HL**) и исследование комплексообразования этого реагента с $ZnCl_2$ и $PdCl_2$.

В результате реакции $PdCl_2$ с HL в смеси $EtOH–CH_2Cl_2$ получен комплекс $Pd(HL)Cl_2$ (I). Образование монокристаллов соединения $[Pd(HL)Cl_2] \cdot 0.33EtOH$ (II) позволило получить данные о строении комплекса I. По данным РСА кристаллическая структура II состоит из ацентричных молекул одноядерного комплекса I и некоординированных молекул EtOH. Атом Pd координирует 2 атома N бидентатного хелатообразующего лиганда HL, а также 2 атома Cl. Координационный узел PdN_2Cl_2 – искаженный квадрат (трапеция).

Нам не удалось получить комплекс $ZnCl_2$ с HL в твердом состоянии, поэтому изучено взаимодействие этих реагентов в MeCN с использованием люминесцентного метода. Записывали спектры фотолюминесценции (ФЛ) ацетонитрильного раствора HL ($C = 0.5 \cdot 10^{-4}$ М) и серии ацетонитрильных растворов, содержащих HL с постоянной концентрацией ($C = 0.5 \cdot 10^{-4}$ М) и $ZnCl_2$, концентрация которого изменялась в интервале $1.0 \cdot 10^{-5}$–$1.0 \cdot 10^{-4}$ М. Спектры ФЛ имеют три полосы при 394, 415 и 440 нм, наибольшей интенсивностью обладает полоса при 415 нм. Растворы ситемы $ZnCl_2$–HL обладают более интенсивной ФЛ по сравнению с раствором HL. Очевидно, что это вызвано образованием комплекса $ZnCl_2$ с HL. Для определения состава комплекса использовали метод молярных отношений. Построена зависимость интенсивности полосы при 415 нм в спектрах ФЛ от величины отношений $C_{HL} : C_{ZnCl_2}$. Наибольшие изменения интенсивности наблюдаются до отношения 1:1, а при отношениях 1:1.2–1:2 интенсивность становится практически постоянной. Следовательно, при взаимодействии $ZnCl_2$ с HL в MeCN образуется комплекс состава $Zn(HL)Cl_2$. Поскольку уже при небольшом избытке $ZnCl_2$ величина интенсивности ФЛ становится постоянной, то можно сделать вывод о достаточной устойчивости комплекса $Zn(HL)Cl_2$.

Обнаружение интенсивной фотолюминесценции комплекса Zn(II) с хиральным лигандом на основе природного монотерпеноида (+)-3-карена, содержащим фрагмент флуорофора – антрацена, открывает перспективы для дальнейшего изучения фотолюминесценции комплексов с лигандами данного типа.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2][AuCl_4]$ И $([Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_3[AuCl_4][AuCl_2]_2)_n$

Лосева О.В.[1,2], Родина Т.А.[2], Иванов А.В.[1]
[1]*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия*
[2]*Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия*
losevao@rambler.ru

Дитиокарбаматы цинка эффективно связывают золото(III) из кислых растворов, образуя (в качестве индивидуальных форм связывания) полиядерные и гетерополиядерные комплексы золота(III) и золота(III)-цинка со сложно организованной супрамолекулярной структурой [1, 2].

В настоящей работе изучено взаимодействие биядерного *цикло*-гексаметилендитиокарбамата цинка с анионами $[AuCl_4]^-$ в растворе 2M HCl. Результатом гетерогенных реакций, включающих хемосорбционное связывание золота(III) из растворов путем ионного обмена, явилось формирование комплексов состава $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2][AuCl_4]$ (**I**) и $([Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_3[AuCl_4][AuCl_2]_2)_n$ (**II**). Кристаллические, молекулярные и супрамолекулярные структуры полученных соединений установлены методом РСА.

Элементарные ячейки I и II включают по 1 формульной единице. В каждом комплексном катионе $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]^+$ золото(III) *S,S'*-бидентатно координирует два HmDtc лиганда, образуя плоско-квадратный хромофор $[AuS_4]$ (низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2-гибридное состояние). В обоих случаях анионная часть включает центросимметричный плоско-квадратный ион $[AuCl_4]^-$, наряду с которым, в II присутствуют также и два линейных нецентросимметричных $[AuCl_2]^-$ (*sp*-гибридизация).

Кристаллическая структура I построена из чередующихся изолированных центросимметричных комплексных катионов и анионов. В структуре II присутствуют три изомерных комплексных катиона $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]^+$, один из которых, центросимметричный, 'A' – с атомом Au(1), структурно-неэквивалентен по отношению к двум другим – нецентросимметричным, 'B' – с атомом Au(2).

Супрамолекулярная структура II формируется за счет взаимодействий невалентного типа. Катионы 'B' посредством вторичных связей Au···S (3.713 Å) образуют биядерные катионы $[Au_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4]^{2+}$, которые, в свою очередь, также за счет вторичных взаимодействий Au···S (3.360 Å) связаны с двумя соседними центросимметричными катионами 'A', формируя зигзагообразные полимерные цепи типа $(\cdots$'A'$\cdots$'B$\cdots$B'$\cdots)_n$. Связывание соседних цепей осуществляется за счет невалентных связей Au···Cl (3.379 Å), которые биядерные катионы 'B···B' образуют с анионами $[AuCl_4]^-$, в результате чего формируется 2D полимерная сетка. Изучение термического поведения I и II методом синхронного термического анализа (**СТА**) позволило выявить условия регенерации связанного золота. Процессы термической деструкции I и II проходят через стадии образования промежуточных соединений Au_2S и AuCl. В обоих случаях конечным продуктом термических превращений является восстановленное элементное золото.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума Дальневосточного отделения РАН (проект № 12–III–A–04–040).

1. А.В. Иванов, О.В. Лосева, Т.А. Родина и др. *Докл. Акад. наук*. 2013, **452**, 401–407.
2. Т.А. Родина, О.В. Лосева, А.В. Иванов и др. *Коорд. химия*. 2013, **39**, 584–593.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО, $([Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_3[AuCl_2]_2Cl)_n$ И РАЗНОЛИГАНДНОГО, $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}Cl_2]$ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III, I)

Луценко И.А., Иванов А.В.
[1]*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия*
irinalu05@rambler.ru

Диалкилдитиокарбаматные комплексы широко используются в процессах экстракционного разделения и концентрирования металлов. Другой важный аспект состоит в возможности их применения в качестве хемосорбентов металлов из растворов, что обусловлено устойчивостью дитиокарбаматных комплексов в кислых средах, развитой поверхностью и высокой концентрацией дитиогрупп. Кроме того, дитиокарбаматные комплексы золота(III, I) являются активно изучаемой группой комплексных соединений, обладающих потенциальной противоопухолевой активностью.

В представляемой работе изучено взаимодействие *цикло*-гексаметилендитиокарбамата оксованадия(IV) с раствором хлорида золота(III) в 2М HCl. В ходе реакции осадок исходного *цикло*-гексаметилендитиокарбамата оксованадия(IV) частично растворяется. Экстракцией в хлороформ из раствора выделен гетеровалентный комплекс золота(III, I) состава $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_3[AuCl_2]_2Cl$ (**I**). Второе соединение, разнолигандный комплекс состава $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}Cl_2]$ (**II**) препаративно выделен из нерастворенной части осадка.

По данным РСА в структуре соединения I присутствует два изомерных комплексных катиона состава $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]^+$ с различными структурными функциями. Катионы, включающие атом Au(1), за счет пар симметричных вторичных связей Au(1)···S(12^a) и Au(1^a)···S(12) (3.6137 Å) формируют центросимметричные биядерные образования состава $[Au_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4]^{2+}$. Последние, наряду с мономерными комплексными ионами $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]^+$ (с атомом Au(2)) и $[AuCl_2]^-$ (Au(3)), участвуют в построении полимерных цепей, чередуясь по их длине. В объединении вышеперечисленных комплексных ионов принимают участие аурофильная связь Au(1)···Au(3) (3.4409 Å) и вторичная связь Au(3)···S(21) (3.4388 Å). Соседние цепи, в свою очередь, объединяются в полимерный слой за счет наиболее прочных вторичных связей Au(3)···S($11)^b$ (3.2320 Å) (рис. 1).

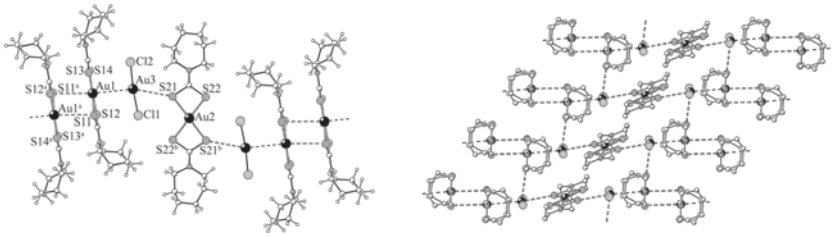


Рисунок 1 – Формирование 2D-полимерной структуры в комплексе I

Разнолигандный комплекс II характеризуется смешанной координационной сферой, в состав которой, наряду с HmDtc-лигандом, входят два структурно-неэквивалентных атома хлора. Супрамолекулярный уровень структурной организации II характеризуется присутствием биядерных молекул состава $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}Cl_2]_2$, построение которых осуществляется за счет пар симметричных вторичных связей Au···S (3.5736 Å).

Методом синхронного термического анализа в атмосфере аргона (до 1100ºС) изучен характер термического поведения соединений I и II. Единственным конечным продуктом термолиза I и II явилось восстановленное металлическое золото.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума Дальневосточного отделения РАН (проект № 12-III-А-04-040).

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Sm^{3+} и Gd^{3+} С ЭТИЛЕНДИАМИН- N, N / - ДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 К

Чернов А.С.[1], Лыткин А.И.[1], Чернявская Н.В.[1], Литвиненко В.Э.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет,*
[2]*Костромской государственный университет*
E-mail: ail@isuct.ru

Методами потенциометрического титрования и прямых калориметрических измерений определены константы устойчивости и энтальпии реакций комплексообразования этилендиамин - N, N / -диянтарной кислоты (H_4A) с ионом Sm^{3+} и Gd^{3+} при 298,15 К и значениях ионной силы 0,5; 1,0; 1,5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов LaA^- и LaHA (La=Gd, Sm) при фиксированных и нулевом значениях ионной силы.

Термодинамические характеристики реакций образования комплексонатов металлов при Т=298,15 К

Процесс	Ионная сила	–ΔH, кДж/моль	lgβ	ΔS, Дж/моль·К
этилендиамин-N, N'-диянтарная кислота				
$Sm^{3+} + A^{4-} = SmA^-$	0	-7.24±0.70	15.80	278±1
$Sm^{3+} + HA^{3-} = SmHA$	0	1.82±0.59	8.29	165±1
$Gd^{3+} + A^{4-} = GdA^-$	0	-9.89±0.98	15.19	257±1
$Gd^{3+} + HA^{3-} = GdHA$	0	-5.64±0.995	7.96	133±1
этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота[1]				
$Sm^{3+} + Y^{4-} = SmY^-$	0,1	-14,2	17.1	281
$Gd^{3+} + Y^{3-} = GdY^-$	0.1	-7,10	17.4	315

Образование комплекса LaA^- протекает с экзоэффектом, который по абсолютной величине несколько увеличивается с ростом ионной силы. Изменение энтропии имеет большое положительное значение. Резкое уменьшение экзотермичности при образовании протонированного комплексов указывает на уменьшение числа связей металл-лиганд и, как следствие, уменьшение дентатности лиганда и ослабления связи металл-азот. Протонируется карбоксильный фрагмент лиганда, при этом присоединение протона к молекуле комплексоната приводит к размыканию соответствующего глицинатного цикла с понижением дентатности. Такая же картина наблюдается и в случае уменьшения величин констант при образовании протонированного комплекса. Данные для протонированных комплексов получены впервые.

Существенное уменьшение устойчивости этилендиаминдисукцинатных комплексов по сравнению с этилендиаминтетраацетатными табл. может быть объяснено заменой двух пятичленных глицинатных металлоциклов в комплексах ЭДТА на шестичленные β-аланинатные в комплексах ЭДДЯК.

1. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. *Комплексоны и комплексонаты металловю.* М.:Химия, 1988. 241 с.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) С 1-3-ДИФЕНИЛ ПРОПАН-1,3-ДИОН И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

А. М. Магеррамов, Р. А. Алиева, В. И. Марданова ,
Ф. М. Чырагов, А. В. Курбанов.
Бакинский Государственный Университет, Азербайджан
Vusala_chem@mail.ru

β-дикетоны и их производные широко применяются фотометрического и экстракционно-фотометрическом определении металлов. *Синтезирован комплекс никеля(II) с 1-3-дифенил-пропан-1,3-дионом (L) и диметилсульфоксидом (ДМСО) и методом РСА изучена его кристаллическая структура.*

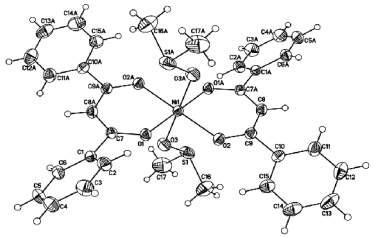
Синтез. К раствору 0.28 г (0.001 моля) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в 50 мл воды прибавляли раствор 0.4 г (0.002 моля) L в 40 мл этанола и 5 мл ДМСО. Полученный раствор зеленного цвета выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение недели. Выпавшие зеленные кристаллы отфильтровывали, промывали водой, затем высушивали на воздухе. Выход 70%.

Детали эксперимента и некоторые кристаллографические характеристики приведены в табл.

Таблица. Кристаллографические данные эксперимента.

M	661.44
Температура, K	296(2)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	Моноклинная
Пр.гр.	P21/c
Параметры ячейки, Å	*a*=11.3074(5), *b*=14.5489(7), *c*=9.7457(5)
β, град	β= 98.0000(10)°.
V, Å^3	1587.66(13)
Z	2

Координационное окружение атома никеля(II) образовано четырьмя атомами кислорода двух β-дикетонных лигандов в экваториальных позициях и двумя атомами кислорода ДМСО в аксиальных положениях. Координационный полиэдр атома Ni– искаженный октаэдр. Кристаллическая структура состоит из одно-ядерных изолированных комплексов состава $[Ni(C_{15}H_{11}O_4)_2(C_2H_6OS)_2]$. Между комплексами наблюдаются только ван-дер-ваальсовые контакты (рис.).



BIS(ARENE)CHROMIUM 2-PYRAZOLINO[60]FULLERIDES

Markin G.V., Ketkov S.Yu., Lopatin M.A., Kuropatov V.A., Shavyrin S.A., Domrachev G.A.
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, Russia
mag@iomc.ras.ru

Bis(toluene)chromium (1'-(4-bromophenyl)-3'-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2'-pyrazolino)[4',5':1,2][60]fulleride (**1**) has been obtained from the reaction of (PhMe)Cr^0 (**2**) with (1'-(4-bromophenyl)-3'-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2'-pyrazolino)[4',5':1,2][60]fullerene (**3**) in PhMe at 298K as brown crystalline powder. Fulleride **1** is soluble in THF, sparingly soluble in aromatic, insoluble in aliphatic hydrocarbon solvents. The EPR spectrum of fulleride **1** in THF at 290K (fig. 3) reveals line corresponding to $\mathbf{[3]}^{-\bullet}$ (g = 1.99942), hyperfine line typical for $\mathbf{[2]}^{+\bullet}$ (g = 1.98655) and a broad line at g = 1.9895. On cooling below 210 K the broad line reversibly disappears and at 170 K spectrum reveals line corresponding to $\mathbf{[3]}^{-\bullet}$ (g = 1.99964) and hyperfine line typical for $\mathbf{[2]}^{+\bullet}$ (g = 1.98685, a_H = 3.59 G). The vis-NIR spectroscopy of **1** in THF at 293 K (fig. 2) shows absorption bands of $\mathbf{[3]}^{-\bullet}$ at 1035, 997, 910, 792, 556 nm.

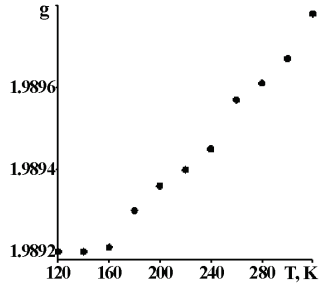


Fig. 1 Temperature dependence of the g factor of the crystalline **1**

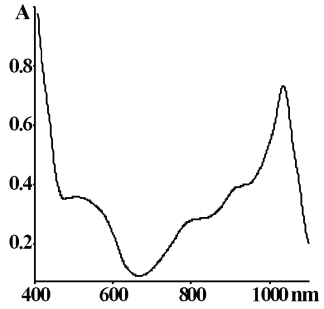


Fig. 2 vis-NIR spectrum of fulleride **1** in THF

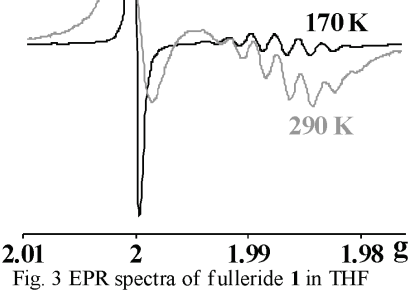
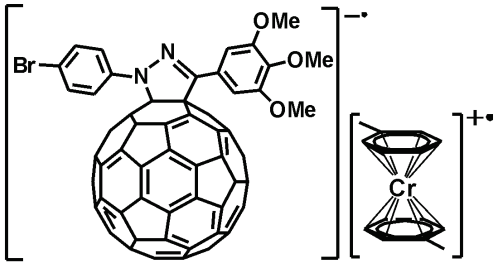


Fig. 3 EPR spectra of fulleride **1** in THF



1

The EPR spectrum of crystalline **1** at 320 K reveals a single line (g = 1.98978). On cooling the g-factor reversibly decreases (fig.1) and at 120 K g = 1,98920. This change arises from the formation of dimers $\mathbf{[2^{+\bullet}]_2[3{-}3]^{2-}}$ on cooling. All reactions were carried out under an inert atmosphere.

This work was supported by RSCF (№ 14-13-00832).

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАНИЛПРОИЗВОДНОГО *КЛОЗО*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Кубасов А.С.[1], Матвеев Е.Ю.[1,2], Разгоняева Г.А.[1], Жижин К.Ю.[1,2], Кузнецов Н.Т.[1,2]
[1]*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
cat1983@yandex.ru

Введение в кластерные анионы бора различных функциональных групп, является важным этапом на пути получения препаратов для 10B-НЗТ.[1] Известно, что серусодержащие замещенные производные клозо-додекаборатного аниона (частности, сульфанил-клозо-додекаборат натрия) могут успешно выступать в качестве целевых соединений, однако их получение сопряжено с определенными сложностями.[2] Синтез подобных производных других клозо-боратных анионов также актуален, так как они представляют собой удобный синтон для дальнейшей модификации.[2]

Нами было установлено, что реакции анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с N,N'-дифенилтиомочевиной и N,N'-этилентиомочевиной можно получить сульфанилпроизводное *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$. По-видимому, изначально образующееся производное $[B_{10}H_9SC(NH)_2C_2H_4]^{-}$ быстро подвергается дальнейшим превращениям в присутствии источника протонов, в качестве которого может выступать как сам анион $[B_{10}H_{11}]^{-}$, так и кислота Бренстеда. Донируя протон, ундекагидродекаборатный анион превращается в *клозо*-декаборатный анион и выводится из сферы основной реакции, выход которой по этой причине не превышает 50%. Добавление в систему протонной кислоты позволяет избежать участия аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ в реакции гидролиза и значительно повышает выход. Продукт взаимодействия с N,N'-дифенилтиомочевиной, по-видимому, менее ацидофобен, так как он не разрушается в присутствии аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ и может быть выделен в виде соли. Разрыв связи S-C происходит при воздействии сильных протонных кислот и приводит к образованию производного $[B_{10}H_9SH]^{2-}$.

Строение полученного аниона в составе тетрабутиламмониевой соли подтверждено данными РСА.

Таким образом, результатом нашего исследования явилась разработка нового метода синтеза сульфанилпроизводного клозо-декаборатного аниона, который является перспективным синтоном для получения новых борсодержащих соединений с потенциальной фармакологической активностью.

1. Rolf F Barth, M Graca H Vicente, Otto K Harling, W S Kiger III, Kent J Riley, Peter J Binns, Franz M Wagner, Minoru Suzuki, Teruhito Aihara, Itsuro Kato and Shinji Kawabata. *Radiation Oncology*. 2012. **7**. 146-167
2. Igor B. Sivaev, Vladimir I. Bregadze and Stefan SjÖberg. *Collect. Czech. Chem. Commun*. 2002. **67**. 679-727

Работа выполнена при поддержке РФФИ 14-03-31891.

СЕМЕЙСТВО ГОМОЛЕПТИЧЕСКИХ ХЛОРАНИЛАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ 3*d* - МЕТАЛЛОВ

Никитина З.К., Шилов Г.В., Ованесян Н.С., Махаев В.Д., Алдошин С.М.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: makhaev@icp.ac.ru

Известно использование разнообразных органических лигандов в конструировании молекулярных магнетиков - координационных полимеров, в которых парамагнитные металлические ионы объединены в двух- или трехмерные сетки мостиками из органических соединений с подвижной электронной системой. Анион хлораниловой кислоты, $C_6O_4Cl_2^{2-}$, в качестве такого лиганда отличает большое расстояние между двумя участвующими в координации хелатными узлами и сродство к электрону, по значению близкое к потенциалу ионизации Fe^{2+}. Как и ожидалось, сравнительно большие возможные размеры ячеек анионной сетки способствовали синтезу продуктов, содержащих по два однозарядных катиона на ячейку. Первые успехи в синтезе полимеров такого рода получены с катионом феназиноксония $[H_3O(phz)_3]^+$. Здесь мы сообщаем о синтезе $\{(R_4N)_2M_2(C_6O_4Cl_2)_3\}_n$ (R = бутил, амил) с участием 3*d*-металлов: Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Гладко проходит взаимодействие соли любого из этих металлов с хлораниловой кислотой и R_4NOH в водной среде, а также в некоторых органических растворителях; продукты - наноразмерные кристаллиты двух- или трехмерной сетки координационного полимера соответствующего металла. Найдены условия образования полимерного продукта как в двумерной слоистой форме, так и в трехмерной каркасной.

Определена структура двух слоистых комплексов $(Bu_4N)_2M_2(C_6O_4Cl_2)_3$ (M = Mn, пр.гр. $P2_1/n$, Z = 2, a =10.548 Å, b=23.351 Å, c=12.265 Å, β=101.715; M = Cu, пр.гр. $P2_1/c$, Z = 4, a=14.110 Å, b=22.715 Å, c=18.034 Å, $\beta=106^0$). Моноклинная решетка их построена из катионного и анионного слоев. Анионный слой представляет собой гексагональную сетку из M^{2+} и $C_6O_4Cl_2^{2-}$ с противоположной хиральностью соседних трисхелатных металлических фрагментов. Катионы Bu_4N^+ располагаются между анионными слоями. По данным порошковой рентгенографии слоистые комплексы меди и железа изоморфны.

Трехмерная каркасная структура может включать трисхелатные металлические фрагменты только одной хиральности. Получающиеся в процессе синтеза комплексов рацемические продукты возникают в результате взаимопроникновения двух независимых сеток противоположной хиральности, чему способствует наличие больших свободных объемов в каждой из сеток. Синтезированы соединения $(Bu_4N)_2M_2(C_6O_4Cl_2)_3$ (M = Mn, Fe) и $(Am_4N)_2M_2(C_6O_4Cl_2)_3$ (M = Mn, Cu) с каркасным строением, кристаллическая решетка их принадлежит кубической сингонии.

Вследствие энергетической близости dπ-орбиталей двухвалентного железа со свободными π-орбиталями хлоранилата возможен перенос электрона от иона Fe^{2+} на соседний хлоранилат-ион с образованием Fe^{3+} и трехзарядного радикал-аниона $C_6O_4Cl_2^{\cdot 3-}$, т.е. неинноцентное поведение хлоранилата в комбинации с Fe^{2+}. Это обстоятельство приводит к ферромагнетизму и полупроводниковой электропроводности ситезированных хлоранилатных комплексов железа в отличие от неэлектропроводных антиферромагнитных комплексов марганца, кобальта, никеля и меди.

1. В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев, *Усп. химии*, 1999, **68**, 381 - .
2. Tzoo-Tsair Luo, Yen-Hsiang Liu, Hui-Lien Tsai, e.a., *Eur. J. Inorg. Chem*., 2004, 4253.
3. Г.В.Шилов, З.К.Никитина, Н.С.Ованесян, С.М.Алдошин В.Д.Махаев, *Изв. АН, сер. хим.*, 2011, 1183

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С АЗОЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДОПОЛНИТЕЛЬНУЮ АЗОГРУППУ В АМИННОМ ФРАГМЕНТЕ

Мащенко С.А.[1], Бурлов А.С.[1], Власенко В.Г.[2], Зубавичус Я.В.[3], Александров Г.Г.[4], Гарновский Д.А.[5], Ураев А.И.[1], Левченков С.И.[5]

[1]НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону

[2]НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону

[3]РНЦ Курчатовский институт, г. Москва

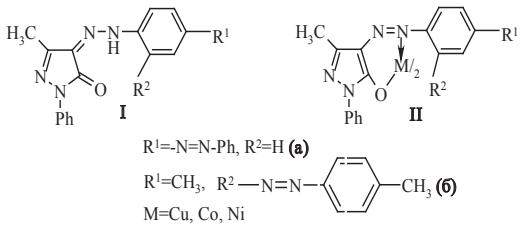
[4]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

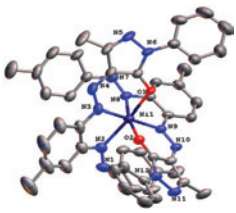
[5]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

anatoly.burlov@yandex.ru

Азосоединения и их металлокомплексы находят широкое применение в различных областях. На основе биядерных комплексов полидентатных азолигандов могут быть созданы магнито-активные материалы. Наличие в молекуле азокомплекса дополнительной азогруппы, которая может входить или не входить в состав координационного узла, позволяет использовать ее способность к индуцируемой светом E/Z-изомеризации для создания координационных соединений со свойствами молекулярных переключателей и фотоактивных материалов.

Синтезированы азосоединения **I** и методами химического и электрохимического синтезов хелаты **II** на их основе.





Структура **IIб** (M=Ni)

Состав и строение полученных соединений изучено методами методами ^{1}H ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Значения $\mu_{эфф.}$ (300^{o}K): 1.74–2.15 для медных, 3.89–4.29 для кобальтовых, 3.05–3.50 МБ для никелевых комплексов, соответственно, и не меняются с понижением температуры, что свидетельствует об отсутствии в них обменных взаимодействий и их моноядерном строении. По данным EXAFS–спектроскопии, при переходе от **IIа** к **IIб** в комплексах кобальта и никеля происходит увеличение КЧ первой КС за счет взаимодействия иона металла с атомами азота дополнительных азогрупп, находящихся в *орто*-положении в лигандах. В случае медных комплексов при переходе от **IIа** к **IIб** дополнительного взаимодействия ионов меди с атомами азогрупп лигандов не происходит. Выполнен РСА **IIб** (M=Ni). Согласно полученным данным, в хелате реализуется октаэдрическая структура координационного узла с замыканием двух шести- и двух пятичленных металлоциклов. Такое строение обусловлено дополнительным участием в координации с металлом атомов азота азогруппы аминного фрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Минобрнауки РФ гос.зад. №4.742.2014/К (проект.ч.) и №2014.174 (баз.ч.), Президента РФ (грант НШ – 274.2014.3), РФФИ (гранты № 14-03-31419 мол_а, 13-03-00171а).

АНТИГЛИКОЗИЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕРРОЦЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО АНТИОКСИДАНТНЫЙ 2,6-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛФЕНОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Мелешонкова Н.Н.[1], Шпаковский Д.Б.[1], Кузнецова В.А.[2], Косолапов В.А.[2], Спасов А.А.[2], Милаева Е.Р.[1]

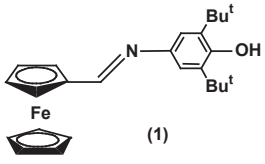
[1]*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград, Россия*
dmshpak@org.chem.msu.ru

Важным фактором патогенеза таких заболеваний, как катаракта, атеросклероз, осложнения сахарного диабета является процесс неферментативного гликозилирования белков крови. Одним из наиболее изученных ингибиторов гликозилирования белков является аминогуанидин (AG), ингибитор ключевой стадии процесса - радикальной реакции Мейларда. Однако клинические испытания AG выявляют его недостаточную эффективность и наличие побочных эффектов.

Производные пространственно-затрудненных фенолов широко применяются в качестве ингибиторов радикальных реакций. Введение атома металла в 2,6-ди-*трет*-бутилфенолы значительно повышает их антиоксидантные свойства [1].

В работе изучена антигликозилирующая активность ферроцена (**1**), содержащего фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола [2] на примере гликозилирования альбумина методом флуоресценции при длине волны возбуждения 370 нм и испускания 440 нм (1 мг/мл бычего сывороточного альбумина, 500 мМ глюкозы, фосфатный буфер, pH 7,4).

Ферроцен **1** продемонстрировал более высокую активность в ингибировании процесса гликозилирования альбумина по сравнению с аминогуанидином. В экспериментах *in vivo* определены показатели острой токсичности (LD_{50}), концентрации ингибирования (IC_{50}) и терапевтического индекса (ТИ = LD_{50}/IC_{50}) для ферроцена **1** и AG (Таблица).



(1)

Соединение	Антигликозилирующая активность* (%)	IC_{50}, μM	LD_{50}, μг/кг	ТИ
1	**-99**	**277**	**867**	**7,5**
AG	**-71**	**460**	**563**	**11**

* Отрицательные значения свидетельствуют о снижении показателя флуоресценции. Острую токсичность определяли на белых нелинейных мышах массой 21-24 г при внутрибрюшинном введении соединений.

Таким образом, можно предположить, что ферроцены, содержащие антиоксидантные группы, открывают возможность для поиска новых типов антигликозилирующих агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-01101, 14-03-00611, 13-03-12460-офи_м2).

1. E.R. Milaeva et al. *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 6817-6828.
2. N.N. Meleshonkova, et al. *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 5339-5344.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИНА С ИОНАМИ Co^{2+} В ВОДНОМ РАСТВОРЕ.

Метлин А.А., Горболетова Г.Г.
Ивановский государственный химико-технологический Университет, Иваново, Россия
metlin.andrey@yandex.ru

Аминокислоты находят широкое применение в различных областях: биохимия, биофизика, органический синтез. Однако термодинамические характеристики процессов комплекообразования этих соединений с ионами металлов исследованы неполно и недостаточно.

В настоящей работе объектом исследования был выбран глицин. Методом прямой калориметрии были исследованы процессы образования комплексов данной аминокислоты с кобальтом (II) в водных растворах.

Определение тепловых эффектов взаимодействия растворов глицина с раствором кобальта проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура-время при 298,15 К. Были измерены также теплоты разведения растворов нитрата кобальта в растворах фонового электролита (KNO_3). Значения ионной силы составляли 0.5, 0.75 и 1.0. Концентрационные условия проведения опытов были подобраны таким образом, чтобы достичь максимального выхода изучаемых комплексов, а поправки на тепловые эффекты побочных процессов свести к минимуму. Равновесный состав растворов в условиях проведения каждого опыта рассчитывали по программе RRSU с учетом одновременного протекания нескольких процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования. Из калориметрических измерений в результате математической обработки были рассчитаны значения тепловых эффектов образования комплексов CoL^+, CoL_2 и CoL_3^-.

Наличие данных по теплотам комплексообразования при различных значениях ионной силы позволило получить величины тепловых эффектов образования комплексов Co^{2+} с глицином при нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром. Были рассчитаны стандартные термодинамический характеристики (Δ_rH^0; Δ_rG^0; Δ_rS^0) процессов комплексообразования глицина с ионами кобальта (II) в водных растворах.

Было отмечено, что с ростом ионной силы раствора ΔH процессов образования комплекса CoL_3^- остается неизменным, а для комплекса CoL^+ наблюдается увеличение экзотермичности процессов комплексообразования. Вместе с тем, тепловой эффект образования комплекса CoL_2 с ростом ионной силы уменьшается. Видимо, в случае образования комплекса CoL_2 при увеличении концентрации KNO_3 затрудняется координация незамещенных молекул воды вокруг иона-комплексообразователя. В процессе образования данного комплекса с ростом концентрации «фонового» электролита происходит более значительное разрушение гидратационных структур, чем при образовании комплексов CoL^+ и CoL_3^-.

Процесс комплексообразования в системе Co^{2+} – глицин сопровождается положительным изменением энтропии.

Работа выполнена в рамках НИИ Т и К ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00360.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ L–ГИСТИДИНА С ИОНАМИ МЕДИ (II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Горболетова Г.Г., Метлин А.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
gorboletova@mail.ru

Современное развитие биотехнологий требует более углубленного изучения соединений металлов с органическими лигандами, одними из простейших и одновременно очень важных представителей которых являются аминокислоты. В частности, комплексы L-гистидина с медью, а также смешанные аминокислотные комплексы меди, содержащие в качестве одного из лигандов L–гистидин, участвуют в обмене меди с альбумином, усиливают её клеточное поглощение и обеспечивают доступность для клеток. Изучение строения и физико-химических свойств комплексных соединений L-гистидина с медью (II) важно для понимания механизма их участия в биохимических процессах, что создает возможности для использования этих комплексных соединений в качестве лечебного средства против некоторых генетических заболеваний.

В данной работе прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов L–гистидина с растворами $Cu(NO_3)_2$ при температуре 298,15 К в интервале значений ионной силы от 0,2 до 1,0 (KNO_3). Проведена математическая обработка экспериментальных данных с учетом одновременного протекания нескольких процессов. Из калориметрических измерений рассчитаны тепловые эффекты реакций образования комплексов $Cu(His)^+$, $Cu(His)_2$, $CuHHis^{2+}$, $CuH(His)_2^+$ и $CuH_2(His)_2^{2+}$. Экстраполяцией на нулевую ионную силу получены значения стандартных энтальпий процессов комплексообразования L–гистидина с ионами Cu^{2+}.

Установлена связь между термодинамическими характеристиками процессов образования гистидинатных комплексов меди и их структурой. При сравнении величин энтальпий процессов комплексообразования в системах глицин – Cu(II) и L-гистидин – Cu(II) можно отметить существенное отличие ΔH образования моно- и бискомплеков данных аминокислот, что обусловлено различиями в их координации. Глицин-подобный тип координации (через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбоксильной группы) характерен для аминокислот, не имеющих дополнительных донорных групп в боковой цепи. Ранее [1] не было найдено существенных различий в термодинамических характеристиках реакций комплексообразования с участием глицина, L-аспарагина, L-глутамина и L-валина. L–гистидин имеет в боковой цепи дополнительные донорные группы (пиридиновый и пиррольный атомы азота имидазольного кольца). В координации L–гистидина с ионами d-металлов участвуют карбокси-, амино- и имидазольная группы.

Полученные в настоящей работе величины стандартных тепловых эффектов образования комплексов $Cu(His)^+$, $Cu(His)_2$, $CuH(His)_2^+$ и $CuH_2(His)_2^{2+}$ согласуются с результатами структурных исследований, проведенных различными авторами с помощью методов РСА, ИК, КД, ЭПР и др. Определенные нами термодинамические данные позволяют выбрать наиболее вероятный тип координации для комплекса $CuHY^{2+}$ из двух предложенных в литературе.

1. Г.Г. Горболетова, А.А. Метлин *Ж. физ. химии*, 2013, **87**, 785-788.

Работа выполнена в рамках НИИ Т и К ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00360.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРЕ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) НА ОСНОВЕ-ГИДРОКСИ-3,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-*пара*-БЕНЗОХИНОНА.

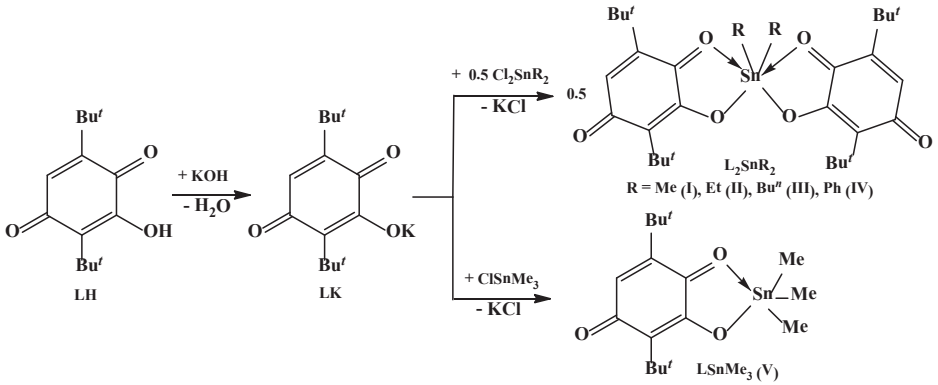
Мещерякова И.Н.[1], Пискунов А.В.[1], Смолянинов И.В.[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южный научный центр РАН, Астрахань, Россия*
mina@iomc.ras.ru

В последние десятилетия активно развивается исследование комплексов непереходных металлов на основе редокс-активных лигандов. Продемонстрированы примеры необычной реакционной способности данного класса соединений (в частности, в окислительно-восстановительных превращениях), что определяют актуальность и перспективы развития данного направления химии координационных и металлоорганических соединений.

Синтезирована серия новых комплексов олова(IV) на основе 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона (**LH**). Комплексы **I–V** образуются в результате обменной реакции между калиевой солью 2-гидрокси-*n*-бензохинона **LK** и соответствующими оловоорганическими хлоридами в метаноле (Схема 1).

Схема 1:



Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-, ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn спектроскопии и элементного анализа. Для комплексов **III** и **V** выполнен рентгеноструктурный анализ. Для соединений **I–V** детально изучена и интерпретирована низкочастотная область ИК-спектров.

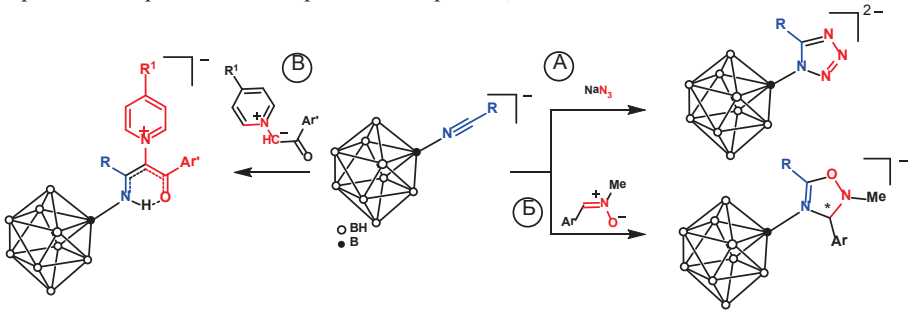
Методом ЦВА исследованы окислительно-восстановительные свойства как самого 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона (**LH**), так и комплексов олова **I–VI** на его основе. Показано, что природа углеводородных групп при атоме металла оказывает влияние на устойчивость интермедиатов, образующихся в ходе электрохимических реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (14-03-31069 мол_а, 13-03-01022 А) и Совета по грантам президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ - 271.2014.3).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *КЛОЗО*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С 1,3-ДИПОЛЯМИ

Миндич А.Л.[1], Бокач Н.А.[1], Жижин К.Ю.[2], Кузнецов М.Л.[3], Кукушкин В.Ю.[1]
[1]*Санкт-Петербугский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[3]*Высший технический институт Лиссабона, Лиссабон, Португалия*
mindicha@mail.ru

Известно, что связывание нитрилов с различными борными кластерами значительно активирует связь C≡N в реакциях с такими нуклеофилами как вода, спирты и амины. Однако до недавнего времени не было описано ни одного примера реакций нитрилиевых производных борных кластеров с 1,3-диполяным соединениями.



Нами впервые было установлено, что нитрилиевые производные *клозо*-декаборатного кластера значительно активированы в реакциях с 1,3-диполями как пропаргил/алленил-анионного типа (анион N_3^-), так и аллил-анионного типа (ациклические нитроны). Азид-анион и ациклические нитроны при взаимодействии с борилированными нитрилами в мягких условиях образуют продукты циклоприсоединения – связанные с борным кластером тетразолы (*А*) и 2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолы (*Б*), соответственно.Показано, что синтезированные соединения могут быть переведены в водорастворимую форму заменой органического противоиона на натриевый. Борилированные тетразолы были подвергнуты дальнейшей модификации алкилированием в мягких условиях с образованием двух тризамещённых 1,4,5- и 1,3,5-изомеров.

В отличие от реакций с азид-анионом и нитронами, взаимодействие нитрилиевых производных *клозо*-декаборатного аниона с азометин-илидами на основе пиридиниевых солей протекает селективно как нуклеофильное присоединение с образованием новой связи углерод–углерод в борилированных енаминокетонах (*В*).Квантово-химические расчёты реакций борилированных нитрилов с азид-анионом и азометин-илидами позволили предложить механизм данных процессов и установить причины образования наблюдаемых продуктов реакций.

Авторы выражают признательность СПбГУ за исследовательский грант (мероприятие 2; 12.38.781.2013) и РФФИ (гранты 14-03-00080 и 14-03-31897). Физико-химические исследования были проведены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

ТОКСИЧНОСТЬ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ПГNaCo и ПГNaNi

Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Волошина А.Д., Назаров Н.Г., Миронова Л.Г., Холин К.В., Милюков В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

e-mail: minzanova@iopc.ru

В ИОФХ им. А.Е. Арбузова впервые синтезированы водорастворимые металлокомплексы на основе пектиновых полисахаридов, содержащие натрий и 2-х валентные ионы: Fe^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, обладающие выраженным гемопоэзстимулирующим действием [1]. Цель настоящей работы – исследование токсичности и антимикробной активности металлокомплексов пектиновых полисахаридов – ПГNaCo и ПГNaNi.

Синтезированы комплексы пектиновых полисахаридов с микроэлементами кобальтом и никелем и исследованы органолептические, физико-химические и биологические свойства. Полученные соединения представляют собой аморфный порошок, окрашенный в зависимости от природы металла в различный цвет. *Комплекс пектата натрия с* Co^{2+} (ПГNaCo) – порошок сиреневого цвета, ИК спектр (KBr, ν, $см^{-1}$): 1624 (C=O). Найдено, %: Na - 7.68; Co - 3.28. *Комплекс пектата натрия с* Ni^{2+} (ПГNaNi) – порошок зеленого цвета, ИК спектр (KBr, ν, $см^{-1}$): 1624 (C=O). Найдено, %: Na 7.63, Ni 3.23. Комплексы оптически активны и растворимы в воде при 50-60 ºС.

На лабораторных животных определена острая токсичность полученных соединений: $ЛД_{50}$ для ПГNaCo составляет 29000 мг/кг, для ПГNaNi – 24000 мг/кг. Экспериментально установлено, что по классификации опасности веществ по степени воздействия на организм исследованные соединения относятся к группе практически нетоксичных соединений [2]. Проведены исследования по определению антимикробного действия синтезированных металлокомплексов пектиновых полисахаридов (по ГФ XII ОФС (42-0067-07)). Образцы исследуемых препаратов (1 г) добавляли в 10 мл агаризованной питательной среды (МПА) или среды Сабуро (для *Candida albicans*), тщательно перемешивали и полученную суспензию вносили в стерильные чашки Петри. В контроле образцы металлокомплексов пектиновых полисахаридов в питательные среды не добавлялись. Чашки с МПА инкубировали при температуре (32.5±2.5) ºС в течение 48 ч, чашки со средой Сабуро при температуре (22.5±2.5) в течение 5 суток. Все опыты проведены в двух повторностях. Экспериментально показано, что соединения ПГNaCo и ПГNaNi (концентрация 10%) обладают антимикробным действием в отношении всех исследованных тест-микроорганизмов (*Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Bacillus cereus, Pseudomonas aeruginosa*, в том числе в отношении дрожжеподобного гриба *Candida albicans).*

Список литературы

1. С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, А.Б. Выштакалюк, О.В. Цепаева и др. *Докл. акад. наук*, 2009, **429 (2)**, 219-222.

2. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. 2 изд. перераб. и доп. / под ред. Хабриева Р.У. Изд.-во «Медицина», 2005, 832.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-03-00046.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НИТРОАРИЛЬНОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ 2,6-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛФЕНОЛА

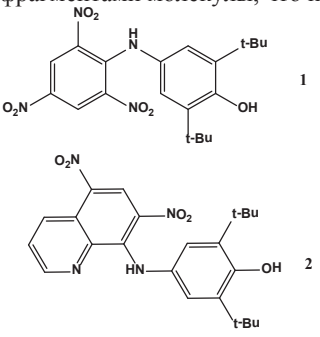
О.В. Михалёв, ***Д.Б. Шпаковский, Ю.А. Грачёва, М.Д. Парулава, Т.А. Бурдина, Е.Р. Милаева***

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
E-mail: mov@org.chem.msu.ru

Известно, что производные 2,6-ди-*трет*-бутилфенола широко применяются в качестве антиоксидантов, а их антиоксидантная активность зависит как от природы, так и от электронных эффектов заместителя в пара-положении к фенольной группе [1].

В настоящей работе синтезированы новые полифункциональные соединения общей формулы **A-M-D**, где **A** – акцепторный нитроарильный фрагмент, содержащий нитрогруппы, **M =** NH, S – линкер, **D** – донорный фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола или Ph. Соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов и элементным анализом.

Исследована антирадикальная активность соединений с помощью ДФПГ-теста, заключающегося в способности соединений восстанавливать стабильный радикал 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ). Высокую активность показали структуры **1,2** содержащие фрагмент, в то время как их фенильные аналоги не обладают антирадикальными свойствами. Наиболее активным восстановителем ДФПГ оказалось производное 2,4,6-три-нитрофенильное производное **1** (EC_{50} = 25 μM), содержащее в качестве линкера между группой 2,6-ди-*трет*-бутилфенола фрагмент NH. Скорость реакции между ДФПГ и **2** ниже, чем в случае с **1**, что указывает на критическую роль электроноакцепторных свойств заместителей (Рис.1,2). Реакция **2** с ДФПГ соответствует кинетическому уравнению третьего порядка. Введение S- линкера приводит к уменьшению переноса заряда между донорным и акцепторным фрагментами молекулы, что приводит к уменьшению скорости реакции с ДФПГ.



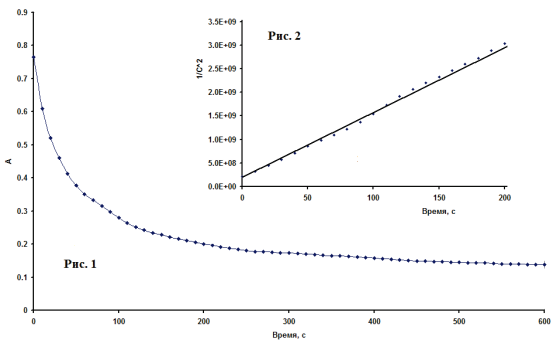


Рис.1.Уменьшение оптической плотности 0.1 мМ раствора ДФПГ в присутствии 0.1 мМ соединения **2** в EtOH.

Рис.2. Кинетическая кривая третьего порядка реакции между **2** и ДФПГ.

Таким образом, соединения, содержащие фрагменты 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и акцепторные заместители, открывают возможность для поиска новых типов антиоксидантов и физиологически активных веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 14-03-00611, 14-03-01101, 13-03-00513).

[1] Milaeva E.R., et al., *Dalton Trans*., 2013, v. 42, p. 6817-6828.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ 10-АРИЛФЕНОКСАРСИНОВ

Мусин Р.Р.,[1] Саттарова Л.С.,[1] Гариева Ф.Р.,[1] Бухаров С.В.,[1] Мусин Р.З.,[1,2] Криволапов Д.Б.[2]

[1]*Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань, ул.К. Маркса 68, 420015, Россия*

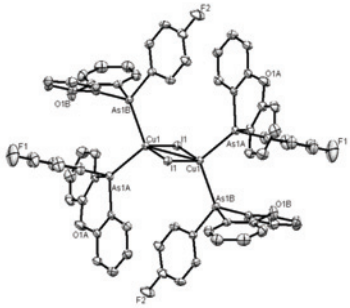
[2]*Институт Органической и физической химии им.А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, ул.Арбузова, 8, 420088, Россия*

guza1998@gmail.com

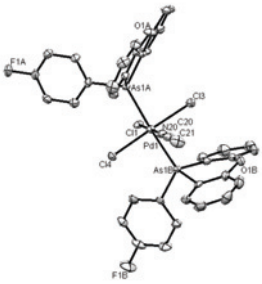
Мышьякорганические соединения представляют интерес в качестве перспективных лигандов в комплексах переходных металлов, которые являются высокоэффективными катализаторами многих органических реакций. Третичные арсины благодаря высокой конфигурационной стабильности атома мышьяка образуют более устойчивые комплексы с переходными металлами по сравнению с их фосфорными аналогами. Известно, что комплексы переходных металлов с мышьякорганическими соединениями используются в качестве катализаторов реакций гидроформилирования [1], олефинирования [2], карбонилирования [3], а также сополимеризации олефинов [4].

В настоящей работе исследовано взаимодействие 10-п-фторфенилфеноксарсина (**1**) с переходными металлами 10 и 11 групп на примере производных Pd(II) и Cu(I).

Так, взаимодействием **1** с CuI в ацетонитриле получен биядерный комплекс (**2**), в котором каждый атом меди координируется двумя молекулами лиганда, а между собой атомы металла связаны йодными мостиками. Расстояние между атомами меди составляет 2.80 Å.



2



3

При взаимодействии **1** с $Pd(cod)Cl_2$ в ацетонитриле был выделен моноядерный нейтральный комплекс **3** состава 2 : 1. Структура полученных комплексов установлена методом рентгеноструктурного анализа, и подтверждена данными ЯМР ^1H спектроскопии, масс-спектроскопии и элементного анализа.

1. L. A. van der Veen, P. K. Keeven, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen. *Chem. Commun*., 2000, 333-334.

2. R. A.Baber, S.Collard, M. Hooper, A.G. Orpen, P.G. Pringle, M.J. Wilkinson, R.L. Wingad. *Dalton Trans.*, 2005, 1491-1498.

3. S. Ceccarelli, U. Piarulli, C.J. Gennari. *J. Org. Chem*., 2000, **65**, 6254-6256.

4. C.-Y. Wang, D.-M. Tan, K.S. Chan, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu. *J. Organomet. Chem.,* 2005, **690**, 4920-4925.

СИНТЕЗ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПЕРОВСКИТОВ

Муха С.А., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Симагина В.И.
Институт катализа Российской академии наук, Новосибирск, Россия
msa@catalysis.ru

Энергоемкие биметаллические комплексные соединения на основе органических лигандов (аминокислот, мочевины, аминогуанидина и др.), выступают перспективными предшественниками перовскитов [1], обладающих уникальными проводящими, магнитными и каталитическими свойствами. Обычно органометаллическими предшественниками перовскитов служат гелеобразные смеси солей металлов с органическими компонентами, использующиеся в традиционных методах [2], основанных на объемном воспламенении геля. В этой работе рассматривается перспективный способ получения перовскитов, в том числе слоистых, из кристаллических органических комплексных соединений в ходе их термического разложения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В отличие от гелеобразных предшественников такие комплексы более удобны и универсальны в применении. Явно преимущества последних проявляются при необходимости быстрого образования перовскитного катализатора *in situ* в составе твердых газогенерирующих композиций, например в системах подушек безопасности.

В нашей работе были получены новые комплексные органометаллические предшественники перовскитов состава $MM'GlyNH_4NO_3$ различной заданной стехиометрии, где, M – La^{3+}; M′ – Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}; Gly – лиганд глицина. Синтез проводили в водной среде, в качестве реагентов использовали нитраты металлов, глицин и аммиак. Было отмечено, что присутствие основания способствует координации глицина ионами металлов с формированием кристаллического комплексного соединения, а также приводит к образованию входящего в структуру комплекса NH_4NO_3. Он играет важную роль окислителя, присутствие которого в составе соединения одновременно с топливным компонентом – глицином, обуславливает способность комплекса к экзотермическому разложению. Это необходимо для реализации процесса СВС перовскитов (рис.1), когда после точечного теплового инициирования (рис.1а) фронт горения самопроизвольно перемещается по веществу (рис.1б,в). При этом и окислитель, и органический лиганд полностью подвергаются газификации, что приводит, как было подтверждено методами ИК-спектроскопии, ТГА, РФА, ПЭМ, дифференциального растворения, к образованию перовскитов (рис.1г,д) $LaFeO_3$, $LaCoO_3$, La_2NiO_4, La_2CuO_4 с фазовой чистотой 90%.

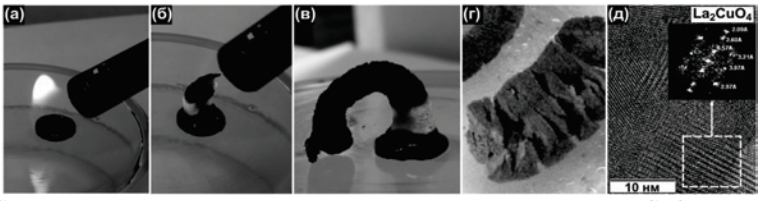


Рис. 1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез La_2CuO_4: а – точечное инициирование горения; б,в – самопроизвольное распространения фронта горения; г – конечный продукт горения; д – анализ кристаллической структуры методом ПЭМ ВР.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (МИП № 100).

1. H. Li, J. Zhang (Eds.). Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance. New York, Nova Science Publishers Inc., 2013.
2. T. Striker, J.A. Ruud, *J. Am. Ceram. Soc*., 2010, **93**, 2622-2629.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТИТАН-, АЛЮМО- И ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР

Власова Е.А.[1], Найденко Е.В.[1], Макарова А.С.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
vea@isuct.ru

Пористые металлоорганические каркасные соединения (МОКС) привлекают всё большее внимание исследователей, работающих в различных областях науки и техники, в связи с их интересными с практической точки зрения свойствами, такими, как высокая термическая и химическая устойчивость, удельная поверхность, возможность управления сорбционными свойствами путем направленного синтеза соединений с заданным диаметром пор и др. МОКС широко применяются для разделения изомеров, сорбции CO_2 и воды, а также хранения газов (прежде всего водорода) [1], в качестве гетерогенных катализаторов и носителей [2], для создания лекарств пролонгированного действия [3] и во многих других областях [4]. Данные соединения могут иметь перспективы использования в пищевой промышленности и заменить природные сорбенты [5].

С точки зрения доступности и дешевизны наиболее перспективными являются МОКС на основе терефталевой кислоты, выпускаемой химической промышленностью в больших объемах и имеющей относительно низкую стоимость. Однако синтез этих соединений проводится при высоком разбавлении, с использованием добавок сильных минеральных кислот и при повышенных температурах в течение длительного времени.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы является разработка удобного метода синтеза титан-, алюмо- и цинксодержащих каркасных соединений (Ti-, Al- и Zn-МОКС соответственно) на основе терефталевой кислоты, отличающегося большей производительностью и более высоким выходом целевых продуктов. Полученные соединения охарактеризованы с использованием широкого круга физико-химических методов (электронной микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии), а также была изучена их сорбционная способность в отношении воды.

Установлено, что Ti- и Al-МОКС состоят из достаточно однородных наночастиц, размер которых составляет ≈ 80 - 100 нм. В то же время цинковый комплекс характеризуется большим значением размеров частиц и имеет слоистую структуру.

Показано, что все синтезированные в данной работе соединения обладают высокой термической стабильностью и являются высоко гигроскопичными.

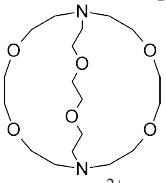
Предложено использовать полученные материалы для адсорбции газов, а также очистки растительных масел.

1. J. Luo, J. Wang, G. Li, Q. Huo, Y. Liu. *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 97, 11433-11435.
2. U. Ravon, G. Chaplais, C. Chizallet, B. Seyyedi, F. Bonino, S. Bordiga, N. Bats, D. Farrusseng. ChemCatChem.*, 2010, **2**, 10, 1235-1238.*
3. S. M. Cohen. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2007, **11**, 2, 115-120.
4. A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 5, 1284–1293.
5. В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, О.Н. Захаров, А.П. Ильин. *Изв. Вузов. Химия и хим. технол.*, 2008, **51**, 7, 65-69.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КРИПТАНДА [222] В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

Наумов В.В., Данилюк В.С., Исаева В.А., Шарнин В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
nvv_1985@mail.ru

В работе потенциометрическим методом с использованием пары стеклянный-хлорсеребряный электрод определены константы кислотно-основного взаимодействия криптанда [222] в водных растворах этанола (0.00÷0.60 мол. д. EtOH) при 298K.
Криптанд [222] представляет собой трехмерный объемный аминоэфир с внутримолекулярной полостью, защищенной с трех сторон атомами кислорода, которые соединены между собой и атомами азота группами $–CH_2 – CH_2 –$:



Для протонированного криптанда [222] H_2Cry^{2+}, содержащего подвижные протоны при атомах азота, характерно два типа реакций кислотно-основного взаимодействия:
$H_2Cry^{2+} \leftrightarrow H^+ + HCry^+$, pK_1
$HCry^+ \leftrightarrow H^+ + Cry$, pK_2.
В водных растворах кислотно-основные равновесия криптанда [222] изучены достаточно хорошо, и для сопоставимых условий по данным разных авторов значения pK_1 лежат в пределах от 7.15 до 7.53 лог. ед, а величины pK_2 – в интервале от 9.71 до 10.05 лог. ед. [1]. Полученные нами значения констант pK_1 и pK_2 криптанда согласуются с этими данными.
Добавление в водный раствор этанола приводит к уменьшению величин pK_1 и pK_2 на 1.67 и 0.49 лог. ед. соответственно (в интервале изменения составов смешанного растворителя 0.00÷0.60 мол. д. EtOH). При этом в области малых концентраций этанола (до ≈0.2 мол. д.) наблюдается более резкое уменьшение констант, чем при высоком содержании EtOH. Такое же изменение констант протолитического взаимодействия характерно для аминокислот и пептидов, в которых диссоциация происходит по аминогруппе.
Анализ термодинамики реакций, проведенный с использованием литературных данных по пересольватации протона в водно-этанольном растворителе [2], показывает, что улучшение диссоциации протонированного криптанда H_2Cry^{2+} по первой и второй ступеням, главным образом, связано с изменением $\Delta G°$ пересольватации протона в смешанном растворителе, в то время как разница вкладов от пересольватации продукта диссоциации и исходной частицы только на второй ступени диссоциации проявляет негативную роль.
Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (проект № 2293).

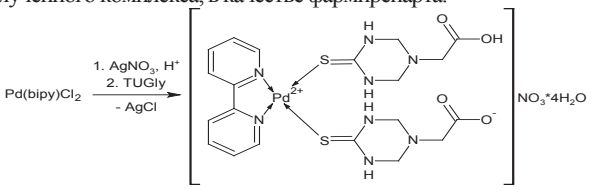
1. О.В. Куликов. Дисс. докт. хим. наук. 02.00.04, 2006, Иваново.
2. C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus. *Chem. Rev.*, 2000, **3**, 819-852.

НОВЫЙ ЦИС-ДИАММИНАТНЫЙ КОМПЛЕКС ПАЛЛАДИЯ(II) С ЦИКЛИЧЕСКОЙ ТИОМОЧЕВИНОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ ФРАГМЕНТ

Никандров Е.М., Рузанов Д.О., Рамш С.М., Беляев А.Н.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
nikkiloid@gmail.com

Открытие в 1969 г. группой Розенберга [1] цитотоксической активности у соединения платины(II) – цис-диаминодихлорплатина(II) (*cis*-DDP) – вызвало новый виток исследований в химии платиновых металлов. Но высокая токсичность *cis*-DDP сильно ограничивает возможности химиотерапии, хотя в следующих поколения платиновых препаратов она была существенно снижена [2]. Однако, в последнее время, в литературе появились данные, о соединениях палладия, проявляющим противоопухолевую активность, но обладающие более низкой, по сравнению с платиной, цито- и нефротоксичностью [3].

Применение в качестве лиганда биологически активных соединений, как например различных производных тиомочевины, позволяет не только снизить токсичность, но и увеличить эффективность полученного комплекса, в качестве фармпрепарата.



В результате взаимодействия $Pd(bipy)Cl_2$ с (4-тиоксо-1,3,5-триазин-1-ил)уксусной кислотой (TUGly) в водном растворе нитрата серебра были получены желтые монокристаллы. Выход 35% (при пересчете на Pd). Выделенные монокристаллы были исследованы различными физико-химическими методами: ИК-спектроскопия, ЭСП, элементный и рентгеноструктурный анализы.

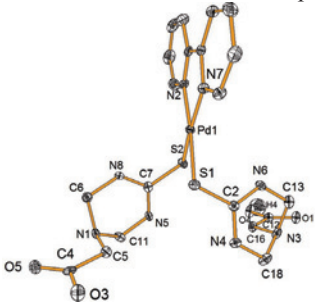


Рис. 1. Структура катиона $[Pd(TUGlyH)(TUGly)(bipy)]^+$

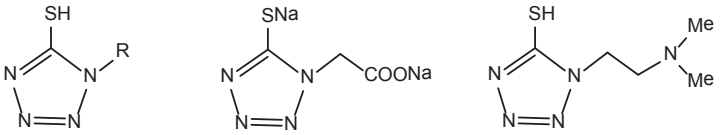
По данным рентгеноструктурного анализа комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки: $a = 7.9745(4)$ Å, $b = 30.3509(19)$ Å, $c = 12.2065(6)$ Å, $\alpha = 90°$, $\beta = 95.309(5)°$, $\gamma = 90°$, $V = 2941.72$ Å^3, R-фактор 5.7. На рис. 1 показана структура катиона $[Pd(TUGlyH)(TUGly)(bipy)]^+$. В элементарной ячейке находится четыре молекулы комплекса. Основные усредненные межатомные расстояния в $[Pd(TUGlyH)(TUGly)(bipy)]NO_3 \cdot 4H_2O$ составляют (Å): Pd-S – 2.303; Pd-N – 2.058. Атом палладия находится в искаженном плоско-квадратном окружении, а атомы серы и азота практически лежат в плоскости. Усредненное отклонение от терминальной плоскости атомов серы равно 0,082Å. Атомы азота сильнее отклонены от плоскости – усредненное отклонение 0,01Å.

1. B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour. *Nature.* 1969. **222**. 385-386.
2. B. Lippert. Cisplatin. Chemistry and biochemistry of a leading anticancer drug. 1999. 557 p.
3. M. M. Shoukry, M.M. Hassouna, R.K. Mahmoud. *C. R. Chimie.* 2012. **15**. 356-364.

ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ТЕТРАЗОЛ-5-ТИОЛЫ В СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Ничик М.Н., Матулис Вит.Э., Войтехович С.В., Лесникович А.И., Ивашкевич О.А.
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Белорусский государственный университет, Беларусь, Минск;nichick@mail.ru

Свойства наночастиц металлов определяются, главным образом, природой металла и стабилизирующего агента, связанного с его поверхностью. В последние годы активно исследуется применимость производных тетразола в качестве перспективных стабилизаторов наночастиц, что обусловлено их уникальными комплексообразующими и особенностями термического разложения [1-3]. В частности, некоторые доступные 1-замещенные тетразолы (рис.1, **I**) оказались эффективными агентами, обеспечивающими способность наночастиц металлов к диспергированию в органических средах. В продолжение этих исследований нами впервые изучены коммерчески доступные тиолы **II** и **III,** содержащие гидрофильную амино- и карбоксильную группы, с целью синтеза диспергируемых в водной среде наночастиц серебра и палладия.



I **II** **III**

R= Et, t-Bu, Ad, Ph

Рисунок 1 – Функционально замещенные тетразол-5-тиолы

Золи серебра синтезировали по модифицированной методике Туркевича с последующей заменой стабилизирующего лиганда на производные тетразола, а золи палладия – гомогенным восстановлением его соли борогидридом натрия в присутствии тетразолов **II** и **III** в воде. Полученные наночастицы серебра и палладия, стабилизированные соединением **II**, хорошо диспергируются в воде и стабильны в концентрированных растворах в течение длительного времени. Соединение **III** способно стабилизировать наночастицы палладия, однако, в случае наночастиц серебра наблюдается потеря агрегативной устойчивости. Это можно объяснить координацией поверхностных атомов наночастиц серебра не только атомами серы, но и атомами азота аминогруппы, что приводит к агломерации наночастиц, что подтверждается данными квантово-химических расчетов, в соответствии с которыми предпочтительной для лиганда **III** по отношению к малым кластерам серебра является бидентатно-мостиковая координация. Такая координация делает тетразол **III** перспективным лигандом для получения трехмерных ансамблей наночастиц серебра, представляющих практический интерес.

1. S.V. Voitekhovich, D.V. Talapin, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller. *Chem. Mater.,* 2008, **20**, 4545-4547.
2. M.N. Nichick, S.V.Voitekhovich, V. Lesnyak, Vit.E. Matulis, R.A. Zheldakova, A.I. Lesnikovich, O.A. Ivashkevich. *J. Phys. Chem. C.* 2011, **115** (34), 16928-16933.
3. J. Lauth, J. Marbach, A. Meyer, S. Dogan, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller. *Adv. Funct. Mat.,* 2014, **24**, 1081-1088.

СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ КАК ИНГИБИТОРЫ ГЛУТАТИОНРЕДУКТАЗЫ

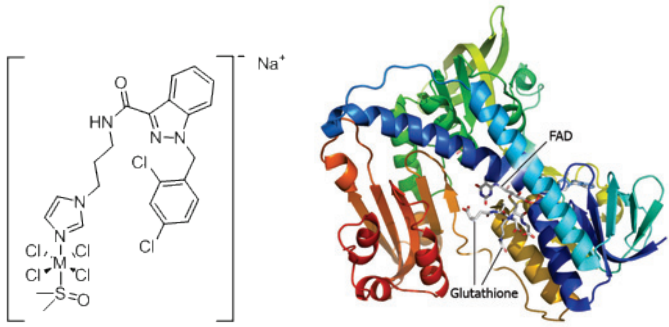
Носова Ю.Н.[1], Мелешонкова Н.Н.[1], Назаров А.А.[1], Милаева Е.Р.[1]
[1] *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: nosovayulia@yahoo.com

Одним из маршрутов трансформации координационных соединений в организме может быть взаимодействие с ферментами клетки. Глутатионредуктаза входит в состав глутатионовой антиоксидантной системы, в которой глутатион не только защищает клетку от таких токсичных агентов, как свободные радикалы, но и в целом определяет редокс-статус клетки. Таким образом, глутатионредуктаза играет важную роль в защите клетки от окислительного стресса.

В работе изучено действие на фермент глутатионредуктаза органических лигандов на основе известных биологически активных субстанций и комплексов металлов.

Комплексы Ru(III) показывают хорошую активность (IC_{50} = 20-30 μM), в то время как лиганды не проявляют ингибиторной активности (IC_{50} > 50 μM). Таким образом, можно сделать вывод, о том, что ключевую роль в ингибировании фермента играет ион металла, присутствующий в комплексе, его степень окисления и геометрия комплекса.

Данные результаты являются первым примером ингибирования глутатионредуктазы соединениями Ru.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (14-03-01101, 13-03-00513, 13-03-12460).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ «$Pb(CH_3COO)_2 – N_2H_4CS$»

Овечкина Н.М.[1], Семенов В.Н.[2], Волков В.В.[3]
[1]*Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко, Россия*
[2]*Воронежский государственный университет, Россия*
[3]*Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, Воронеж, Россия*
nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Важное место среди полупроводниковых материалов, обладающих интересными оптическими, электрическими, фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами, принадлежит сульфидам металлов и твердым растворам на их основе. Особое место среди фоточувствительных материалов занимают узкозонные тонкие слои сульфида свинца, которые находят широкое применение в оптоэлектронике.

Одним из перспективных и дешевых методов осаждения пленок PbS является метод распыления растворов тиомочевинных (ТМ) комплексов на нагретую подложку, основанный на термодеструкции координационных соединений. Поэтому важной задачей является изучение процессов формирования координационных соединений в водных растворах. Целью данного исследования является изучение комплексообразования в водных растворах «$Pb(CH_3COO)_2 – N_2H_4CS$» и определение концентрационных интервалов доминирования тиомочевинных комплексов, используемых для получения полупроводниковых пленок PbS.

В исходном растворе «$Pb(CH_3COO)_2 – N_2H_4CS$» может существовать 14 ионных равновесий. С учетом констант устойчивости (К) исходная концентрация (С) катионов свинца равна: $C_{Pb^{2+}} = [Pb^{2+}] (1 + K_1[TM] + K_2[TM]^2 + K_3[TM]^3 + K_4[TM]^4 + K_5[CH_3COO^-] + K_6[CH_3COO^-]^2 + K_7[CH_3COO^-]^3 + K_8[CH_3COO^-]^4 + K_9[TM][CH_3COO^-] + K_{10}[TM][CH_3COO^-]^2 + K_{11}[TM][CH_3COO^-]^3 + K_{12}[TM]^2[CH_3COO^-] + K_{13}[TM]^3[CH_3COO^-] + K_{14}[TM]^2[CH_3COO^-]^2)$.

Тиомочевины: $C_{TM} = [TM] (1 + [Pb^{2+}](K_1 + 2K_2[TM] + 3K_3[TM]^2 + 4K_4[TM]^3 + K_9[CH_3COO^-] + K_{10}[CH_3COO^-]^2 + K_{11}[CH_3COO^-]^3 + 2K_{12}[TM][CH_3COO^-] + 3K_{13}[TM]^2[CH_3COO^-] + 2K_{14}[TM][CH_3COO^-]^2)$.

Ацетат-ионов: $C_{CH3COO^-} = [CH_3COO^-] + (1 + [Pb^{2+}](K_5 + 2K_6[CH_3COO^-] + 3K_7[CH_3COO^-]^2 + 4K_8[CH_3COO^-]^3 + K_9[TM] + 2K_{10} [TM][CH_3COO^-] + 3K_{11}[TM][CH_3COO^-]^2 + K_{12}[TM]^2 + K_{13}[TM]^3 + 2K_{14}[TM]^2[CH_3COO^-])$,
где $[Pb^{2+}]$, [TM] и $[CH_3COO^-]$ – равновесные концентрации.

На основании математических расчетов были построены 15 диаграмм в трехмерном пространстве для всех существующих в водном растворе «$Pb(CH_3COO)_2 – N_2H_4CS$» комплексных форм, а также рассчитаны сечения, представляющие зависимости долей различных комплексов от исходных концентраций C_{TM} и $C_{Pb^{2+}}$. Для построения таких диаграмм использовали метод итераций (метод Ньютона-Рафсона). Анализируя полученные данные были найдены концентрационные области существования максимальных долей всех тиомочевинных координационных соединений (ТКС).

Было показано, что образованию ТКС, являющихся прекурсорами в процессе осаждения сульфида свинца, препятствуют аква- и ацидокомплексы, доля которых зависит от концентрации исходных компонентов.

Для однородных тиомочевинных комплексов область доминирования возрастает в ряду $PbTM_3^{2+} < PbTM_2^{2+} < PbTM^{2+} < PbTM_4^{2+}$; для неоднородных $PbTM_2CH_3COO^+ < PbTMCH_3COO^+ < PbTM(CH_3COO)_2 < PbTM(CH_3COO)_3^- < PbTM_2(CH_3COO)_2 < PbTM_3CH_3COO^+$.

ТЕРМОХИМИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИТИОКИСЛОТ ФОСФОРА

Овчинников В.В. , Лаптева Л.И.
Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева, Казань, Россия
chem_vvo@mail.ru

Термохимические измерения необходимы для технологии получения практически полезных веществ, таких как комплексы никеля с соединениями фосфора: I - $(EtO)_2P(S)S]_2Ni$, II - $(i\text{-}PrO)_2P(S)S]_2Ni$, III - $(BuO)_2P(S)S]_2Ni$. Определение теплот растворения в ($\Delta_{раств}H_{i\text{-}PrOH}$) и сольватации ($\Delta_{сольв}H$) кислот IV - $(EtO)_2P(S)SH$, V - i-$(PrO)_2P(S)SH$, VI - $(BuO)_2P(S)SH$ в указанном растворителе проведено в соответствии с уравнением (1): -21.9, -89.6; -22.2, -91.0 и -30.9, -112.7 кДж моль$^{-1}$ для (IV-VI) соответственно. Теплоты парообразования ($\Delta_{пар}H$) кислот были определены ранее [1].

$$\Delta_{сольв}H = \Delta_{раств}H_{i\text{-}PrOH} - \Delta_{пар}H \qquad (1)$$

Теплоты нейтрализации ($\Delta_{нейтр}$H) кислот раствором аммиака с образованием соответствующих солей (VII-IX) были определены в изо-пропаноле в стандартных условиях калориметрически (уравнение 2). Для кислот (IV-VI) это равно -84.8, -84.1 и -90.8 кДж моль$^{-1}$ соответственно.

$$(RO)_2PSSH + NH_4OH \rightarrow (RO)_2PSSNH_4\,(VII\text{-}IX) + H_2O + \Delta_{нейтр}H \qquad (2)$$

Теплоты образования гидроксида аммония, воды и энтальпии образования дитиофосфорных кислот взяты из литературы: для NH_4OH это равно -98.3; для H_2O это равно -285.8; для кислот (IV-VI) это равно -680.3±16.5; -772.0±17.0 и -79.2±16.8 кДж моль$^{-1}$ соответственно [2]. Теплоты образования дитиофосфатов аммония (VII-IX) были вычислены по уравнению Гесса (3): -604.6±16.5, -665.6±17.0 и -699.5±16.8 кДж моль$^{-1}$ соответственно.

$$\Delta_{нейтр}H = [\Delta_{обр}H_{(RO)2PSSNH4} + \Delta_{обр}H_{H2O}\,] - [\Delta_{обр}H_{(RO)2PSSH} + \Delta_{обр}H_{NH4OH}] \qquad (3)$$

С использованием данных по теплотам процесса нейтрализации и значений $\Delta_{обр}H$ дитиофосфатов аммония были определены теплоты реакций комплексообразования (уравнение 3). Значения для $\Delta_{обр}H_{Ni(NO3)2}$ и $\Delta_{обр}H_{NH4NO3}$ -230.3 и -237.2 кДж моль$^{-1}$ соответственно) известны в литературе. После этого были рассчитаны энтальпии образования комплексов (уравнение 4).

$$\Delta_{компл}H = [\Delta_{обр}H_{[(RO)2PSS]2Ni} + 2\Delta_{обр}H_{NH4NO3}] - [\Delta_{обр}H_{(RO)2PSSNH4} + \Delta_{обр}H_{Ni(NO3)2}\,] \qquad (4)$$

Для комплексов $[(RO)_2PSS]_2Ni$ (I-III) значения $\Delta_{компл}H$ и $\Delta_{обр}H_{компл}$ равны: 36.8 и -928.3±17.5; 39.9 и -1053.2±18.0; 37.4 и -1117.5±19.2 кДж моль$^{-1}$ соответственно.

Мы взяли значения констант устойчивости изучаемых комплексов ($\lg\beta_2$) из работы [2] и рассчитали изменение энтропии ($\Delta_{обр}S$) по уравнению Гиббса (5) для стандартных условий.

$$\Delta_{обр}G = \Delta_{обр}H - T\,\Delta_{обр}S \qquad (5)$$

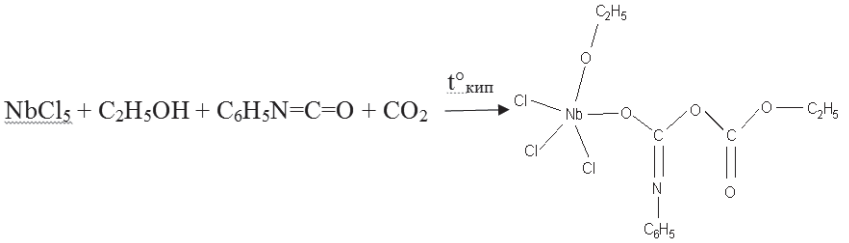
Термодинамические характеристики ($\lg\beta_2$, $\Delta_{обр}G$±0.7, $\Delta_{обр}H$±1.6 и $\Delta_{обр}S$±7) никелевых комплексов (I-III) следующие: 5.53, 31.5, 36.8 и 229; 7.22, 41.1, 39.9 и 272; 5.94, 33.8, 37.4 и 239 кДж моль$^{-1}$ и Дж моль$^{-1}$К$^{-1}$ соответственно.

1. V.V. Ovchinnikov et al. *Thermochimica Acta*. 1994, **233**, 153-166.
2. V.V. Ovchinnikov et al. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. 1985, **22**, 199-210.

ВНЕДРЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СОЧЕТАНИИ С ЭТИЛ- ИЛИ ФЕНИЛИЗОЦИАНАТАМИ ПО СВЯЗИ M-L ХЛОРАЛКОКСИДА Nb(V).

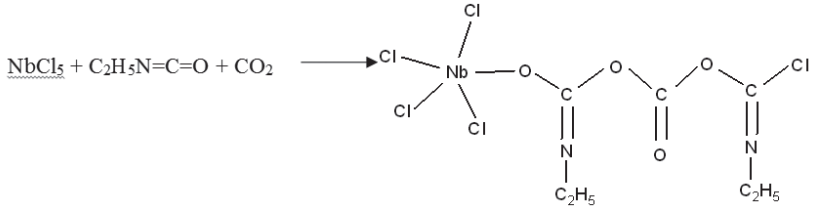
Н.А. Овчинникова[1], С.А. Семенов[2], А.С. Рудковская[2], Н.А.Минаева,[1] И.Л.Еременко[1]
[1]Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет тонких химических технологий им.М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В настоящем сообщении впервые приводятся данные об исследовании возможности внедрения RNCX в сочетании с CO_2 по связям Nb-Cl или Nb-O хлоралкоксида Nb(V). Нами обнаружено, что взаимодействие хлоралкоксида ниобия(V) с фенилизоцианатом и CO_2 в среде толуола при температуре кипения реакционной смеси приводит к внедрению молекул PhNCO и CO_2 в соотношении 1:1. Судя по исчезновению одной из полос, отвечающих валентным колебаниям связей M-O алкоксогрупп - при 456 $см^{-1}$, а также учитывая отсутствие изменений в области 400-200 $см^{-1}$[ν(M–Cl], можно заключить, что обе молекулы внедрены по одной и той же связи Nb–O с образованием цепочки лигандов, что подтверждается наличием ν(CO) -1704 $см^{-1}$ и ν(CN) -1648 и 1592 $см^{-1}$. Присутствие полосы при 1592 $см^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям иминогруппы, указывает на внедрение молекулы изоцианата за счет раскрытия карбонильной связи:



Оказалось, что аналогичная реакция с фенилизотиоцианатом обратима и не проходит до конца даже при длительном кипячении реакционной смеси.

При замене PhNCO на EtNCO число внедренных изоцианатных фрагментов удваивается.



Эти различия, по-видимому, вызваны стерическими затруднениями, возникающими при внедрении гетерокумулена, содержащего более объемный фенильный радикал.

На основании проведенных исследований впервые установлено, что при наличии альтернативы: гетеромолекулярное внедрение по связи Nb-Cl или по связи Nb-O присоединение лигандов по связи Nb-O оказывается предпочтительным.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СМЕСЕЙ АМИНОКИСЛОТ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДЬЮ

Огородникова Н.П., Старкова Н.Н., Рябухин Ю.И.
Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
general_chemistry@astu.org

Взаимодействие аминокислот с металлами возможно не только когда последние находятся в ионном, но и в компактном виде. Например, металлическая медь в достаточно мягких условиях может переходить в окисленное состояние, чему способствует образование прочных хелатных комплексов.

Выявление закономерностей взаимного влияния нескольких аминокислот на процесс окисления меди является достаточно актуальной задачей. В связи с этим было изучено взаимодействие металлической меди с аэрируемыми водными растворами аминокислот $H_2NCHRCOOH$: лейцина (R = $(CH_3)_2CH_2CH$), норлейцина (R = $CH_3CH_2CH_2CH_2$), цистеина (R = $HSCH_2$) и N-ацетилцистеина $HN(COCH_3)CH(CH_2SH)COOH$ с концентрациями 10^{-4} и 10^{-3} моль/л, а также их смесями, которые готовили из растворов аминокислот одинаковой концентрации с соотношением компонентов 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2.

Исследование влияния аминокислот на химическое окисление меди осуществляли при обычных условиях гравиметрическим методом по убыли массы образцов листовой меди. Поляризационные измерения на медном торцевом электроде проводили при помощи программно-аппаратного комплекса Потенциостат IPC-Pro + ПК IBM PC. Значения электродных потенциалов измеряли относительно 1 М хлоридсеребряного электрода сравнения. Наложение анодного тока осуществляли со скоростью развёртки 0,01мА/с.

Показано, что все исследуемые аминокислоты и N-ацетилцистеин, находясь в растворе, способствуют окислению меди. Максимальная убыль массы, в 2-10 раз большая, чем в других растворах, получена в 10^{-3} М растворе N-ацетилцистеина. Наименьшая убыль массы образцов меди в бестоковом режиме растворения наблюдалась в 10^{-4} М растворах норлейцина и цистеина.

Соотношение скоростей анодного окисления меди с изменением количества в растворах индивидуальных аминокислот и N-ацетилцистеина частично согласуется с данными химического растворения. В анодном режиме активное окисление меди происходило в растворах N-ацетилцистеина (10^{-4} М и 10^{-3} М) и цистеина (10^{-3} М), с повышением концентрации в растворах лейцина достаточно высокая скорость окисления меди снижалась, а в растворах норлейцина она увеличивалась.

Соответствие результатов химического и анодного окисления при исследовании смесей аминокислот наблюдалось только для системы медь – лейцин – норлейцин в 10^{-4} М растворе аминокислот при соотношении 1:1. Цистеин и N-ацетилцистеин действуют во всех смесях обоих концентраций независимо и не конкурируют друг с другом: чем больше в смеси одного компонента, тем ближе (или равна) скорость растворения к таковой в растворе этого вещества. Эффект ингибирования получен для всех смесей лейцин – цистеин (10^{-3} М) и лейцин – N-ацетилцистеин (10^{-4} М). Эффект синергизма наблюдался во всех смесях норлейцин – цистеин обоих концентраций. Согласованность действия может быть обусловлена тем, что цистеин стабилизирует медь(I), а норлейцин – медь(II). При анодном окислении такой результат наблюдался в двух смесях лейцина с норлейцином.

Таким образом, полученные данные свидетельствует о различном характере взаимодействия смесей аминокислот с медью при химическом и анодном окислении.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЗОЛОТА СОРБЦИОННО – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПОМОЩЬЮ НОВОГО АЗОРЕАГЕНТА 4-(2-N-МЕТИЛАНАБАЗИНАЗО)-М-ФЕНИЛДИАМИНА

Орахбаев Д.Т., Сманова З.А.

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Республика Узбекистан
donik90@inbox.ru

Незначительное содержание благородных металлов в геологических и многих производственных материалах обусловливает необходимость их предварительного концентрирования с последующим определением гибридными и комбинированными методами. Эта проблема особенно актуальна для Узбекистана в связи с поиском благородных металлов и определением производительности месторождений. Определением золота занимались и занимаются разные исследователи мирового уровня. Разработаны оптические, физические и др. методики их определения, но они не отличаются высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами, поскольку малоселективны, неэкспрессны в выполнении, неточны, малодоступны и сложны. Поэтому необходимо разработать новые, более совершенные и современные методы определения золота отвечающие всем существующим требованиям. Для достижения поставленной цели необходима разработка чувствительных, простых методов определения золота, являющихся актуальной задачей современной аналитической химии. Одним из существующих методов, удовлетворяющих этим требованиям, является сорбционная-спектрофотометрия с применением нового иммобилизованного органического реагента 4-(2-N-метиланабазиназо)-М-фенилдиамином (МАФДА), применение которого позволяет снизить нижние границы определяемых концентраций элементов платиновой группы и улучшить метрологические характеристики разработанных методик. Чувствительность определения золота в растворе можно повысить предварительным сорбционным концентрированием. Для последующего визуального и спектрофотометрического определения важно, чтобы аналитическая форма –окрашенный комплекс золота – извлекалась или формировалась на поверхности малоокрашенного сорбента. С этой точки зрения приемлемы импрегнированные сорбционные фильтры, например целлюлозные.

Целью настоящей работы было изучение возможности визуального и сорбционно-спектрофотометрического определения золота в растворах сложного состава после его концентрирования на полимерном волокне (полиакрилонитрильное волокно модифицированное гексаметилендиамином (СМА-1)). Полученный сорбент проявляет высокую активность при сорбции ионов Au, Ag, Pd а так же тяжелых металлов: Си, Ni, Zn, Cr, Co, Cd, Fe, и др., позволяет практически полностью количественно (98-99 %) извлекать их из водных растворов с концентрацией по иону металла в диапазоне 0,01-1,0 г/л. Статическая сорбционная емкость по данным металлам находится на уровне 1,5-1,8 ммоль/г. Высокая скорость установления сорбционного равновесия (10-20 минут) делает эти материалы перспективными для использования в средствах мониторинга окружающей среды.

Нами предлагается достаточно чувствительный и избирательный микроколичественный фотометрический метод определения золота, основанный на цветной реакции с 4-(2-N-метиланабазиназо)-М-фенилдиамином (МАФДА).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОКТАСИЛСЕСКВИОКСАНОВ НА СТРУКТУРУ ПОЛОС В ВАЛЕНТНОЙ ОБЛАСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

Осьмушко И.С., Яшин В.А.
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
osmushko.is@dvfu.ru

За последние десять-пятнадцать лет область химии силсесквиоксанов, полученных на основе фрагмента $RSiO_{1,5}$ (R – органический остаток), резко увеличилась. Эти соединения имеют «гибридные» свойства, в которых сочетаются высокая термическая стабильность, химическая инертность фрагмента Si-O-Si и реакционная способность фрагмента Si-R. Материалы, содержащие $RSiO_{1,5}$, обладают высокой гидрофобностью и особыми оптическими свойствами.

Наши исследования посвящены изучению состава и электронного строения, которые определяют указанные выше свойства. Для выяснения взаимосвязи строение — свойства были проведены исследования ряда соединений на основе фрагмента $RSiO_{1,5}$. В данной работе представлены новые данные об электронном строении ряда октасилсесквиоксанов R = $-C_2H_3$, $-C_6H_5$ с применением методов РФЭС (MgKα) и ТФП B3LYP. Особое внимание уделено интерпретации валентной области.

Рассчитанная по экспериментальным данным относительная концентрация атомов кислорода, углерода и кремния близка к оценке по брутто-формуле для всех соединений. Из данных по геометрическому строению оптимизированных моделей необходимо отметить зависимость геометрических параметров от локальной симметрии в области атомов кремния. Моделирование соединений позволило установить корреляцию расчётных валентных уровней с максимумами в области спектров от -3 до -30 эВ. Учитывались сечения ионизации: O2*s* — 1,0, O2*p* — 0,0812, C2*s* — 0,351, C2*p* — 0,0136, Si3*s* — 0,541. Начало полосы в области меньших значений энергии связи связано с удалением электронов с антисвязывающих комбинаций 2*p*-уровней π-типа атомов углерода органических фрагментов.

Участок спектра от 4-х до 11 эВ обусловлен ионизацией с МО, составленных из 2*p*-уровней углерода и кислорода, а также 3*p*-уровней атомов кремния, что подтверждается данными расчётов. В этой области при ионизации преобладает влияние электронов с орбиталей O2*p*, Si3*p* и C2*p*, а также 2*s*-орбиталей углерода, коррелирующих с $2b_{1u}$-МО бензола. С ещё большей определенностью можно интерпретировать максимумы в области от 11 до 22 эВ. На этом интервале для соединения с R = C_6H_5 интенсивность максимумов спектра в большей мере определяется ионизацией с комбинаций C2*s*-уровней фенильных циклов. Для всех соединений интенсивный максимум около 25 эВ соответствует ионизации с уровней O2*s*.

Изучение электронного строения октасилсесквиоксанов с винильными и фенильными концевыми группами методами РФЭС и ТФП позволяет сделать следующие главные выводы. Полуширина линии C1*s* не превышает значения 2,0 эВ, указывающая на близкие химические состояния атомов углерода. Учёт плотности состояний и сечений ионизации позволяет интерпретировать полосы валентной области фотоэлектронного спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы «Научный фонд» ДВФУ.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНИЯ d-ЭЛЕМНТОВ С КОМЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Джабраилова Л.Х.[1], Шамсутдинова М.Х.[1], БуковН.Н.[2], Панюшкин В.Т.[2]
[1]*Чеченский государственный университет, Грозный, Россия*
[2]*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*
bukov@chem.kubsu.ru

Коменовая кислота (КК) обладает важными биохимическими свойствами [1,2]. Вследствие наличия нескольких координационно-активных групп КК и ее производные образуют комплексные соединения различной структуры; ранее [3] нами были изучены ее соединения со щелочными и щелочноземельными элементами. В настоящей работе были получены комплексные соединения КК с кобальтом(II), никелем(II) и медью(II). КК была получена как в [2] и была идентифицирована по данным ИК и ЯМР спектров и дериватографических исследований.

Синтез комплексных соединений осуществлялся путем смешивания 0,1М горячего (80 °С) раствора исследуемой кислоты и хлорида меди(II) в эквимолярном соотношении). Раствор выдерживали в течение суток до выпадения мелкокристаллического осадка; кристаллы отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и сушили в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянной массы.

Для уточнения брутто-формулы выделенных комплексных соединений проводили термогравиметрический анализ: дериватограмма комплексного соединения коменовой кислоты с ионом меди показывает, что при температуре до 107 ºС происходит испарение сорбционной влаги, а при 170 ºС отщепление молекул координационной воды, входящей в состав комплекса. Пиролиз комплекса происходит в диапазоне 325-348 ºС и сопровождается экзоэффектом.

В ИК спектре коменовой кислоты наблюдаются характеристичные полосы поглощения в области 3300-2600 (υ_{OH}) и 1740 ($\upsilon_{C=O}$ карбоксильной группы) $см^{-1}$; 5-оксигруппа (υ_{OH}=3350 $см^{-1}$) связана внутримолекулярной водородной связью с кетогруппой ($\upsilon_{C=O}$ = 1600 $см^{-1}$); при 2950 и 2600 $см^{-1}$ наблюдаются пики поглощения, которые свидетельствуют о том, что КК существует в виде димера по карбоксильной и гидроксильной группам.

В спектре комплексного соединения КК с медью исчезает полоса поглощения при 2950 $см^{-1}$, что свидетельствует об образовании комплексного соединения только по карбоксильной группе коменовой кислоты.

На основании полученных данных элементного анализа, дериватографических и ИК спектроскопических измерений полученному соединению отвечает брутто-формула $[Cu(H_2O)_2HL](H_2O)_2 \cdot 4Cl^-$. Можно предполагать, что бизамещенный комплекс образован взаимодействием иона меди по карбоксильной группе коменовой кислоты, а коменовая кислота при этом является димером, связанным по гидроксильной группе. Присутствие полос поглощения υ_{OH} в области 3620-3400 $см^{-1}$ позволяет предположить следующую структуру биядерного комплекса:

1. В.Н. Казаков, Т.И. Панова, Л.Е. Панова. *Нейрофизиология,* 2003, **53**, 425-430.
2. Р.В. Кондратенко, А.Н. Чепкова, А.Я. Шурыгин. *Бюлл. эксп. биологии и медицины*, 2003, **136**, 523-526.
3. В.А. Волынкин, А.И. Пирогова, В.Т. Панюшкин // *Журнал структурной химии,* 2011, **52**, 922-925.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАКИС-ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТОЕВРОПИАТОВ (III)

Петроченкова Н.В.[1,2], Мирочник А.Г.[1], Буквецкий Б.В.[1]
[1]*ФГБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
[2]*Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского Владивосток, Россия*
e-mail: nvpetrochenkova@mail.ru

Исследование триболюминесценции (ТЛ) - свечения, возникающего при трении или разрушении кристаллов, актуально как с фундаментальной (поиск путей превращения механической энергии в световую), так и с практической точек зрения, в связи с разработкой высокочувствительных оптических сенсоров для мониторинга величины и месторасположения повреждений в критических объектах [1]. Одним из перспективных классов триболюминофоров являются интенсивно люминесцирующие комплексы лантаноидов [2].

С целью изучения влияния состава и строения комплексных соединений европия(III) на спектрально-люминесцентные и триболюминесцентных свойства были синтезированы тетракис-теноилтрифторацетонатоевропиаты аминов состава $LEu[TTA]_4$, где ТТА – теноилтрифторацетонат-ион; L – катионы тетраэтиламмония (**I**), аммония (**II**), метилпиридиния (**III**), и 2-((E)-1-(2-теноил)этилиден)-1-гидразония карбоксиимидамид (**IV**), триэтиламмония (**V**), дифенилгуанидиния (**VI**).

Полученные комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и люминесцентной спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа определены атомные структуры комплексов **I-IV**.

При облучении ультрафиолетовым светом у комплексов **I-VI** наблюдается интенсивная красная люминесценция. 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. Широкая полоса в спектрах возбуждения люминесценции обусловлена внутримолекулярным $\pi^* \leftarrow \pi$ переходом ТТА.

Комплексы **I** и **IV** проявляют ТЛ свойства. Сравнение спектров люминесценции и ТЛ (переход $^5D_0$-$^7F_2$) показало, что они идентичны. Отсутствие спектральных различий люминесценции и ТЛ указывает на отсутствие существенного изменения симметрии кристаллического поля Eu^{3+} в процессе разлома кристалла.

Впервые синтезированный комплекс **IV**, обладает интенсивной фото- и триболюминесценцией. Структура **IV** построена из комплексных анионов состава $[Eu(TTA)_4]^-$, которые уложены в слои параллельные плоскости (100). Между слоями расположены прослойки из органических катионов, подобная катионная форма встречается впервые.

Проанализированы электронные и структурные аспекты формирования ТЛ-свойств. Выявлена важная роль структурной разупорядоченности молекул в формировании триболюминесцентных свойств

1. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. *Chem.Sci*., 2013, **4**, 1939-1949.
2. K.Binnemans. *Chem.Rev.*, 2009, **109**, 4283-4374.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ГИДРАТОВ СОЛЕЙ ЛАНТАНА

Поляченок О.Г., Войтенко С.И., Огородникова Т.Г., Поляченок Л.Д.
Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь
polyachenok@mogilev.by

Умение синтезировать стехиометрически чистые соли металлов и их координационные соединения, например гидраты, необходимо для решения, по крайней мере, 2-х задач: во-первых, такие вещества позволяют получить точные величины их стандартных термодинамических характеристик, в первую очередь, их стандартную энтальпию образования методом калориметрии растворения; во-вторых, они необходимы для приготовления стандартных растворов с точно известной (± 0,1 отн. %) концентрацией металла. Такие растворы дают возможность отработать методики аналитического определения металлов с такой же точностью и часто достаточно точно определять стехиометрический состав координационных соединений по результатам их анализа на содержание только металла. Например, при анализе многих гидратов солей металлов $MX_n \cdot mH_2O$ погрешность определения коэффициента m не превышает 1 отн. %.

Нами исследована возможность синтеза стехиометрически чистых солей лантана – хлорида, сульфата и их гидратов. Высшие гидраты были получены растворением оксида в соответствующей кислоте и кристаллизацией из водных растворов. Низшие гидраты и безводные соли получались путем контролируемого изотермического высушивания навесок высших гидратов массой 3–5 г (± 0,0001 г) в стеклянных бюксах в сушильном шкафу. Каждый цикл изотермического высушивания длился 1–3 ч, затем высушивание многократно (обычно 10–20 раз) повторялось при той же или другой температуре. Состав полученных продуктов рассчитывался по потере массы воды и контролировался путем их химического анализа на содержание металла. Предварительная информация об условиях высушивания была получена в результате дериватографического исследования образцов.

Для рассмотренных солей стехиометрическая чистота определяется отсутствием следующих типов загрязнений: фаза не до конца разложившегося высшего или образовавшегося низшего гидрата – они могут присутствовать вследствие неравновесности процесса высушивания, эти примеси могут быть минимизированы точным подбором температуры и времени высушивания с учетом влажности воздуха в лаборатории; фаза переменного состава – она, по-видимому, наблюдается при попытке получения безводного сульфата лантана; фаза продукта гидролиза $LaCl_3$ – оксохлорида; фаза продукта термического разложения $La_2(SO_4)_3$ – оксосульфата.

Для хлорида лантана были получены следующие результаты: состав гептагидрата не очень хорошо воспроизводится, он может терять воду на воздухе или поглощать ее избыток; безводный хлорид содержит несколько процентов оксохлорида; даже моногидрат содержит десятые доли процента продукта гидролиза; стехиометрически чистым может быть получен лишь $LaCl_3 \cdot 3H_2O$ – высушиванием при температуре 80 °С.

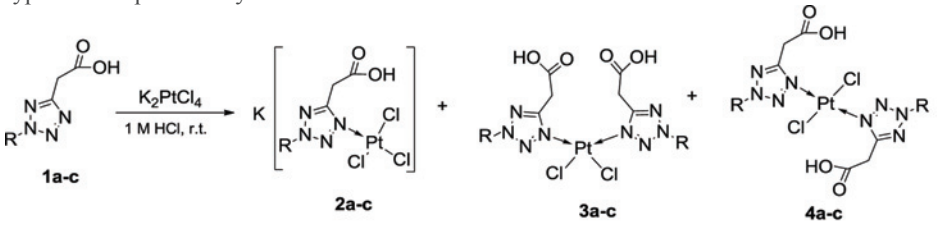
Для сульфата лантана стехиометрически чистым является исходный гидрат $La_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$; низшие гидраты (моно- и ди-) требуют очень точного подбора условий сушки; безводный сульфат прочно удерживает последние следы воды, а длительный нагрев при температуре 280–300 °С вызывает его частичное термическое разложение.

Подтверждением стехиометрической чистоты $LaCl_3 \cdot 3H_2O$ и $La_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ являются результаты титрования одним и тем же раствором трилона Б стандартных растворов, приготовленных из точных навесок этих гидратов – была получена совершенно одинаковая концентрация трилона 0,04979 н.

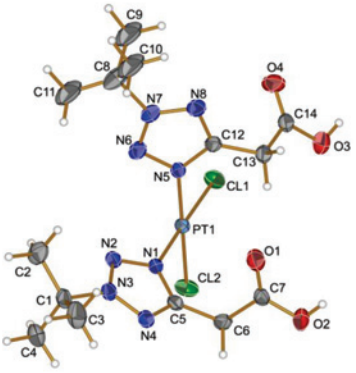
COMPLEX FORMATION OF PT(II) WITH 2-ALKYL-2H-TETRAZOL-5-YL ACETIC ACIDS

Popova E.A., Selivanov S.I., Serebryanskaya T.V., Bokach N.A., Trifonof R.E.
Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, Universitetskii pr. 26, Peterhof, Saint-Petersburg 198504, Russia
popova_e_a@bk.ru

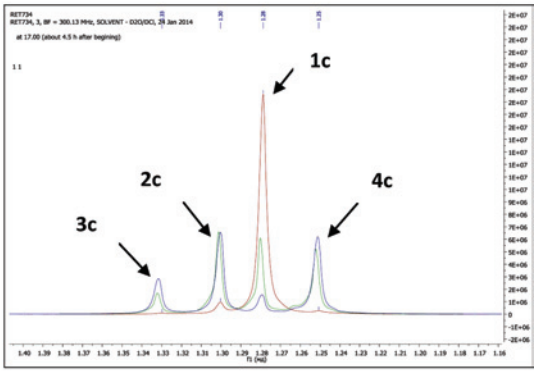
Platinum(II) complexes with tetrazoles may be interesting as potential cytostatic agents [1]. In this paper a number of new Pt(II) complexes with 2-alkyl-2H-tetrazol-5-yl acetic acids **1a-c** were synthesized.The composition and structure of obtained compounds were proved by ^{1}H, ^{13}C NMR, mass spectra, and X-ray diffraction analysis. The complex formation was studied quantitatively by ^{1}H NMR in 1M DCl/D_2O at 25 °C. According to the data obtained, three types of complexes may form **2-4a-c**.



R = CH_3 (**1-4a**), *iso*-Pr (**1-4b**), *tert*-Bu (**1-4c**)



Structure of *cis*-[$PtCl_2$(2-*tert*-Bu-5-tetrazol-5-yl acetic acid)$_2$]



Changing of the chemical shifts of protons of *tert*-butyl groups of compounds **1-4c** during the reaction (1H NMR, ppm)

This research was carried out using the resources of the Centre for Magnetic Resonance and the Centre for Chemical Analysis and Materials of Saint-Petersburg State University. The authors acknowledge Saint-Petersburg State University for research grants 12.50.1567.2013 and 12.50.1560.2013.

1. V. A. Ostrovskii, R. E. Trifonov, E. A. Popova. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2012, **61**, 768-780.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Попова О.В.[1], Сурсякова В.В.[1], Бурмакина Г.В.[1], Левданский В.А.[1], Рубайло А.И.[1,2]
[1]*Институт химии и химической технологии Российской академии наук, Красноярск, Россия*
[2]*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*
popova-olesya25@yandex.ru

Бетулин и его производные являются биологически активными соединениями, обладающими фармакологической активностью, включая ингибирование вируса иммунодефицита человека, антибактериальное, противовоспалительное, антиоксидантное и противораковое действие. Однако, их медицинское применение весьма ограничено из-за низкой растворимости в воде. Известно, что растворимость этих соединений можно существенно повысить при помощи комплексообразования с циклодекстринами (ЦД). ЦД состоят из шести (α-ЦД), семи (β-ЦД) или восьми (γ-ЦД) остатков D-глюкопиранозы, связанных «голова к хвосту» α-гликозидной связью. Форма молекулы ЦД представляет собой полый усеченный конус. Все ОН-группы в ЦД находятся на внешней поверхности молекулы, а их внутренняя полость является гидрофобной и способна образовывать в водных растворах комплексы включения, способствуя повышению растворимости практически нерастворимых соединений.

К одним из важнейших параметров, позволяющих охарактеризовать реакции комплексообразования, относятся константы устойчивости. В настоящее время, наряду с классическими методами, для определения констант устойчивости все чаще используется современный метод капиллярного электрофореза (КЭ). Этот метод применяется для определения констант устойчивости растворимых в воде соединений. Для практически нерастворимых в воде соединений метод КЭ не использовался.

Целью данной работы являлось определение констант устойчивости комплексов включения бетулиновой кислоты и других ранее неизученных производных бетулина с β-ЦД методом КЭ.

Все измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН – системе капиллярного электрофореза с диодно-матричным детектором Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, Германия). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм (в районе детектора 150 мкм), общей длиной 64,5 см и эффективной длиной 56 см. Капилляр термостатировали при температуре 25 ^{0}C. Детектирование проводили в УФ-области при 200 нм. Результаты обрабатывали при помощи встроенного программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.10.02.

Константы устойчивости комплексов включения растворимых производных бетулина (натриевые соли 3,28-дисульфата и 3-ацетата 28-сульфата бетулина) с β-ЦД найдены методом КЭ на основании зависимостей электрофоретических подвижностей комплекса от концентрации β-ЦД в фоновых электролитах.

Для определения констант устойчивости комплексов включения практически нерастворимых соединений методом КЭ предложен новый способ, который основан на измерении концентрации вещества, перешедшего в растворы с различной концентрацией β-ЦД. Предложенный способ опробирован на примере комплексов включения бетулиновой и бетулоновой кислот с β-ЦД.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu(II) С 2-(7-БРОМО-2-ОКСО-5-ФЕНИЛ-3Н-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-1-ИЛ)АЦЕТОГИДРАЗИДОМ И ПРОДУКТОМ ЕГО КОНДЕНСАЦИИ С ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТОЙ

Пуля А.В.[1], Сейфуллина И.И.[1], Скороход Л.С.[1], Ефимов Н.Н.[2], Уголкова Е.А.[2], Минин В.В.[2], Власенко В.Г.[3], Зубавичус Я.В.[4]

[1]*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина*

[2]*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия*

[3]*НИИ физики Южного федеративного университета, Ростов-на-Дону, Россия*

[4]*Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

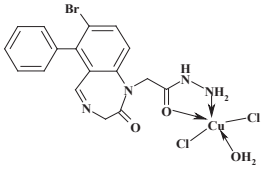
lborn@ukr.net

Одно из основных направлений современной биокоординационной химии – создание эффективных лекарственных средств на основе уже используемых в медицинской практике.

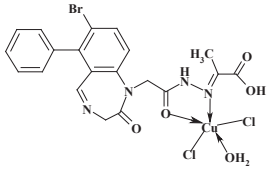
Впервые синтезированы и всесторонне изучены координационные соединения меди(II) с «гидазепамом» (Hydr) – дневным транквилизатором [1].

Взаимодействием $CuCl_2$ с Hydr в изопропанольном растворе получен комплекс $[Cu(Hydr)(H_2O)Cl_2]$ (I). В том же растворителе в результате спонтанной самосборки из системы $CuCl_2$ – Hydr – пировиноградная кислота (HPv) выделены комплексы $[Cu(HydrHPv)(H_2O)Cl_2]$ (II), $[Cu(HydrPv)_2]$ (III) при pH = 6 и pH = 7,5 соответственно.

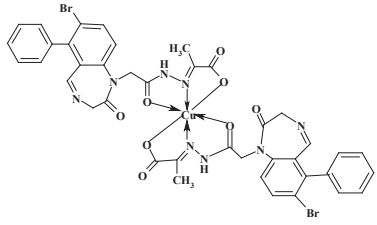
Их состав установлен данными элементного анализа, термогравиметрии, электропроводности. Сравнением характеристических полос поглощения в ИК-спектрах Hydr, HPv и I – III определен способ координации лигандов и предложены схемы строения комплексов:



I



II



III

Методами EXAFS (I, II) и ЭПР (I – III) подтверждена их достоверность. На основании анализа Cu*K*-края рентгеновских спектров поглощения I, II определен состав первой координационной сферы (КС), включающий атомы: азота/кислорода (два), хлора (два) и кислорода молекулы воды (один).

Анализ спектров ЭПР поликристаллических образцов I, II показал что им соответствует основное состояние $d_{x^2-y^2}$, анизотропные значения g-факторов находятся в соотношении $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0$, следовательно они имеют форму тетрагональной пирамиды, что согласуется с данными EXAFS. Параметры спинового гамильтониана для III в ДМФА указывают на строение КС – $[CuN_2O_4]$.

1. Андронати С.А., Воронина Т.А., Головенко Н.Я. Гидазепам. Киев: Наукова думка, 1992. – 200 с.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ХИРАЛЬНЫМИ ДИАМИНАМИ - КАТАЛИЗАТОРЫ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ СН-КИСЛОТ К НИТРОАЛКЕНАМ

Резников А.Н., Сибирякова А.Э., Климочкин Ю.Н.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
orgphosphorus@yandex.ru

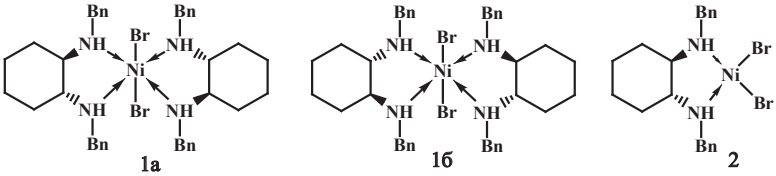
Энантиоселективное присоединение 1,3-дикарбонильных соединений, β-оксофосфонатов и β-оксосульфоксидов к нитроалкенам является перспективным подходом к синтезу хиральных полифункциональных соединений. Изучены каталитические свойства комплексов с хиральными лигандами (производными *транс*-циклогексан-1,2-диамина, *L*-пролина и (*S*)-камфоры) в реакции малонатов с нитроалкенами. Каталитическая активность комплексов переходных металлов уменьшается в ряду:

Ni > Mn > Co > Fe > Cu

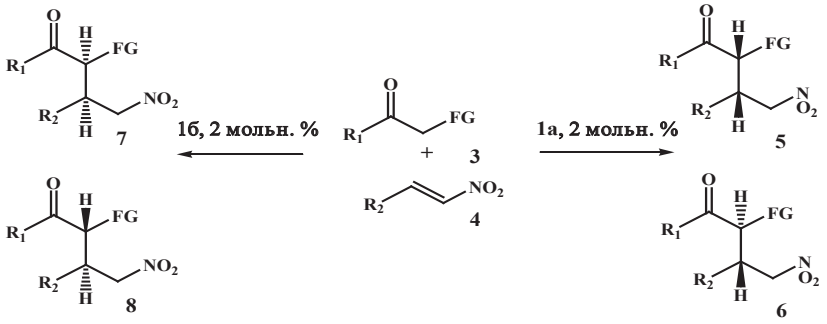
Энантиоселективность реакции в присутствии комплексов металлов изменяется в следующем порядке:

Ni > Co > Mn > Cu > Fe

Комплекс (**I**) показал наибольшую каталитическую активность.



Реакция β-оксофосфонатов и β-оксосульфоксидов с нитростиролом протекает с высокой энантиоселективностью (*ее* до 99 %) и низкой диастереоселективностью вследствие енолизации стереоцентра в α-положении к карбонильной группе.



FG = -P(O)(OAlk)$_2$, -S(O)Alk; **R$_1$** = Ph, *n*-Cl-C$_6$H$_4$, *n*-Br-C$_6$H$_4$, *n*-MeO-C$_6$H$_4$; **R$_2$** = *p*-Cl-C$_6$H$_4$, *o*-Cl-C$_6$H$_4$, *p*-MeO-C$_6$H$_4$, *m*-MeO-C$_6$H$_4$, *o*-MeO-C$_6$H$_4$, *p*-O$_2$N-C$_6$H$_4$, 2-фурил, 2-тиенил.

Индивидуальные диастереомеры (**5**) и (**7**) выделены перекристаллизацией. Абсолютная конфигурация продуктов реакции установлена на основании данных РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части госзадания на НИР (код проекта 1440) и РФФИ (грант № 14-03-97080 р_Поволжье_а).

СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ И ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)

Родина Т.А.[1], Лосева О.В.[1,2], Иванов А.В.[2]
[1]*Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия*
[2]*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия*
t-rodina@yandex.ru

Координационные соединения золота(III) и золота(I) с дитиолигандами (дитиокарбаматами и дитиофосфатами) проявляют свойства высокоэффективных противоопухолевых препаратов, сенсоров летучих химических соединений и люминофоров [1, 2]. В связи с этим разработка методик синтеза и изыскание новых комплексов золота с серосодержащими лигандами приобретает важное значение. В настоящей работе предложен принципиально новый методический подход для получения сложноорганизованных в структурном отношении гомо- и гетерометаллических комплексов золота(III), включающих диалкилдитиокарбаматные лиганды.

Золото(III), обладая выраженным сродством к сере, образует с дитиокарбаматными лигандами устойчивые комплексы. Однако прямое взаимодействие ионов $HAuCl_4$ с дитиокарбаматами натрия невозможно ввиду крайней неустойчивости и распада последних в кислых растворах. Поэтому получение комплексов золота (III) на основе дитиокарбаматных лигандов осуществляется в среде органических растворителей и является многостадийным процессом, включающим этапы восстановления Au^{3+} до Au^{+}, синтеза дитиокарбамата золота(I) и последующего его галоидирования бромом или хлором [3].

Предлагаемый новый способ получения дитиокарбаматных комплексов золота(III) основан на хемосорбционном взаимодействии свежеосажденных диалкилдитиокарбаматных комплексов переходных металлов с анионами $[AuCl_4]^-$ в растворе 2М HCl. В отличие от дитиокарбаматов натрия свежеосажденные диалкилдитиокарбаматы переходных металлов представляют собой объемные осадки с низкими значениями произведений растворимости, развитой поверхностью, высокой концентрацией дитиогрупп, устойчивые в кислых средах. Поэтому они способны эффективно связывать ионы Au^{3+} из кислых растворов, приводя к формированию большого разнообразия новых координационных соединений с необычным типом структурной организации и физико-химических свойств.

При хемосорбционном взаимодействии дитиокарбаматов кадмия, цинка, таллия(I) и железа(III) с растворами $HAuCl_4$ различных концентраций, уже в первые минуты контакта осадки приобретали желтую или оранжевую окраску с переформированием их структуры и обесцвечиванием рабочих растворов. По данным MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N, ^{113}Cd) спектроскопии, РСА и СТА установлено образование полиядерных и гетерополиядерных комплексов золота(III), золота(III)-кадмия, золота(III)-цинка, золота(III)-таллия(III), золота(III)-железа(III), включающих различные дитиокарбаматные лиганды $R_2NCS_2^-$ (R = CH_3, C_2H_5, *n*-, *iso*-C_3H_7, *n*-, *iso*-C_4H_9; R_2 = $(CH_2)_5$, $(CH_2)_6$, $(CH_2)_4O$).

Предлагаемый методический подход, основанный на хемосорбционном взаимодействии осадков дитиокомплексов металлов (цинка, кадмия, таллия, железа) с анионами $[AuCl_4]^-$ в кислых средах, позволяет в одну стадию, просто и с высоким выходом получать новые гомо- и гетерометаллические комплексы золота(III) с серосодержащими лигандами.

1. L. Ronconi, L. Giovagnini, C. Marzano at al. *Inorg. Chem.,* 2005, **44**, 1867–1881.
2. S. Han, O.-S. Jung, Y.-A. Lee. *Trans. Met. Chem.*, 2011, **36**, 691–697.
3. P.T. Beurskens, J.A. Cras, J.G.M. van der Linden. *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 475–479.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ КОБАЛАМИНА(II) С СУЛЬФИТОМ

Ивлев П.А., Сальников Д.С., Деревеньков И.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
job.ivlev@*yandex.ru*

Кобаламины (Cbl, витамин B_{12}) являются наиболее распространенными комплексами кобальта в биологических системах. Известно, что ион кобальта в данных соединениях может существовать в виде Co^{3+}, Co^{2+} и Co^{1+}. Установлено, что Cbl(III) и Cbl(I) способны взаимодействовать с сульфитом (SO_3^{2-}): в первом случае происходит образование S-связанного комплекса [1], а во втором – восстановление сульфита до радикала SO_2^- [2]. В настоящей работе спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакции кобаламина(II) с сульфитом. Установлено, что в кислой среде Cbl(II) окисляется сульфитом до комплекса Cbl(III) с радикалом $S_2O_4^-$. Аналогичный комплекс образуется в ходе взаимодействия сульфитокобаламина(III) с дитионитом ($S_2O_4^{2-}$). Показано, что реакция характеризуется первым порядком по металлокомплексу и вторым порядком по сульфиту. Активной формой окислителя в данном случае является гидратированный диоксид серы ($SO_2 \cdot H_2O$). Установлен механизм процесса, который включает координацию молекулы SO_2 на Co^{2+}-центре, электронный перенос и взаимодействие образующегося комплекса Cbl(III)-SO_2^- со второй молекулой SO_2.

1. L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin, M. Slouf, I. Srnova. *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4087-4092.
2. I.A. Dereven'kov, D.S. Salnikov, S.V. Makarov, G.R. Boss, O.I. Koifman. *Dalton Trans.,* 2013, **42**, 15307-15316.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕНТАХЛОРИДА ФОСФОРА С МОНО-, ДИ- И ТРИХЛОРИДАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
salyulev@ihte.uran.ru

Известны комплексные соединения $xPCl_5 \cdot yЭCl_n$ пентахлорида фосфора с хлоридами почти всех поливалентных элементов $ЭCl_n$ с n = 3-5, имеющие в своём составе катионы $[PCl_4]^+$ и анионы $[ЭCl_{n+m}]^{m-}$. При уменьшении заряда и увеличении размера катиона элемента Э понижается прочность (а также сама возможность образования) соединений $xPCl_5 \cdot yЭCl_n$. Очевидно по этой причине сведения о комплексных соединениях PCl_5 с хлоридами почти всех одно- и двухвалентных металлов, а также с $LnCl_3$ (Ln – редкоземельный элемент) в литературе практически отсутствуют.

Мы исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света продукты взаимодействия: *а*) расплавленных хлоридов щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и некоторых переходных металлов с парами PCl_5 при повышенных давлениях (до 3,5 МПа); *б*) твердых хлоридов тех же металлов с расплавленным пентахлоридом фосфора при ~ 345°С (критическая точка PCl_5 находится при 372°С и 4,3 МПа); *в*) тонко измельченных хлоридов тех же элементов с раствором пентахлорида фосфора в безводном жидком хлороводороде при комнатной температуре.

Содержимое кварцевых реакционных ампул после застывания расплавленных смесей соответствующих хлоридов или испарения жидкого хлороводорода исследовали под микроскопами спектрометров Microprobe MOLE и U1000 Renishaw (лазеры с λ = 514,5 нм).

С помощью КР-спектроскопии установлено впервые, что пентахлорид фосфора взаимодействует с $MgCl_2$, $CdCl_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ и всеми $LnCl_3$ (Ln = Sc, Y, La÷Lu) с образованием комплексных катионов $[PCl_4]^+$ (T_d): $\nu_1(A_1) \sim 453$, $\nu_2(E) \sim 175$, $\nu_3(F_2) \sim 656$, $\nu_4(F_2) \sim 249$ см$^{-1}$ и комплексных хлоридных анионов соответствующих двух- и трёхвалентных металлов (рис. 1). Признаков взаимодействия PCl_5 с $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, AgCl и хлоридами щелочных металлов нами не зафиксировано (в спектрах КР присутствуют полосы только исходных хлоридов), за исключением CsCl. В последнем случае зарегистрировано образование хлорокомплекса $Cs[PCl_6]$, содержащего фосфор в составе комплексного аниона $[PCl_6]^-$. Продуктами взаимодействия $FeCl_2$, $PbCl_2$ и $CeCl_3$ с PCl_5 являются комплексные соединения железа (III), свинца (IV) и церия (IV): $[PCl_4][FeCl_4]$, $[PCl_4]_2[PbCl_6]$ и $[PCl_4]_2[CeCl_6]$.

Проанализированы достоинства и недостатки различных препаративных методик. Систематизированы спектры КР синтезированных комплексных соединений.

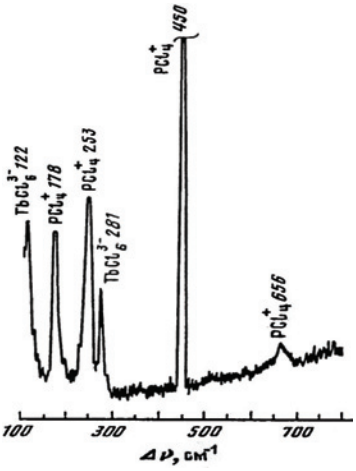


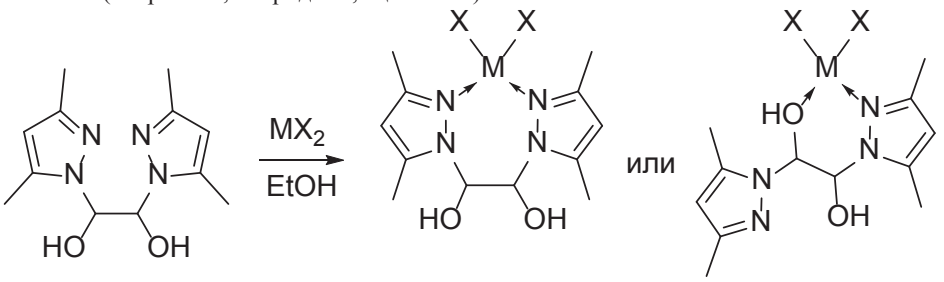
Рис.1. Спектр КР продуктов взаимодействия расплавленного PCl_5 с порошкообразным $TbCl_3$.

СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1,2-ЭТАНДИОЛОМ

Потапов А.С.[1,2], Дегтярева В.В.[2]
[1]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[2]*Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова, Барнаул, Россия*
asp99@yandex.ru

Координационная химия бис(пиразол-1-ил)алканов изучена достаточно подробно, в литературе описаны сотни различных комплексных соединений этих азотсодержащих лигандов [1]. Гораздо меньше имеется примеров координационных соединений производных бис(пиразол-1-ил)алканов, содержащих дополнительные функциональные группы. Нами был синтезирован ряд лигандов – производных этан-1,2-диола, содержащих два пиразольных цикла. Новые бифункциональные лиганды были получены по реакции пиразолов с водным раствором глиоксаля [2].

В данной работе нами были получены первые примеры координационных соединений бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиола с ионами меди(II), кобальта(II) и никеля(II). Комплексные соединения были получены по реакции лиганда с солями металлов (нитратами, хлоридами, ацетатами) в этаноле.



$M = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}; X = Cl^-, NO_3^-, OAc^-$

Полученные соединения были охарактеризованы методами колебательной и электронной спектроскопии, данными элементного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-98033 р_сибирь_а.

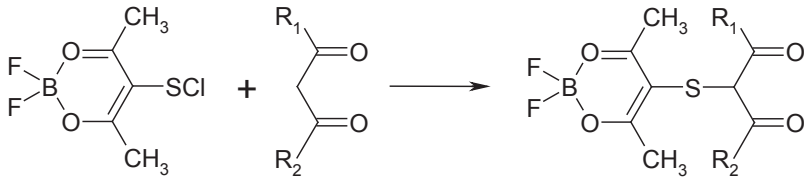
1. C. Pettinari, R. Pettinari. *Coord. Chem. Rev,* 2005, **249**, 663-691.
2. М.Ю. Каросева, А.С. Потапов, А.И. Хлебников. *Ползуновский вестник*, 2011, № 4, 6-9.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА С β - ДИКЕТОНАМИ

Свистунова И.В., Сайгак Д.В., Третьякова Г.О.
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
irasvist@gmail.com

Ранее в работе [1] нами был описан простой способ получения сульфенил- и селенилхлоридных производных ацетилацетоната дифторида бора. Свойства этих координационных соединений во многом повторяют свойства хорошо известных ароматических или фосфорорганических сульфенил(селенил)хлоридов. Использование высокой реакционной способности SCl- и SeCl-групп позволило получить ряд новых ацетилацетонатных комплексов дифторида бора, содержащих заместитель, связанный с центральным углеродом хелатного цикла через атом серы или селена. Интересные возможности по получению новых хелатов дифторида бора открывает взаимодействие соединений с С-Н кислотными соединениями: кетонами и дикетонами.

При использовании дикетонов, содержащих в качестве β-заместителей метильные, фенильные и *трет*-бутильные группы, с хорошими выходами были получены ожидаемые продукты:



I-VI

$R_1 = R_2 = CH_3$, CH_3 (I); $R_1 = CH_3$, R_2 = Ph (II); $R_1 = R_2$ = Ph (III); $R_1 = R_2$ = t-Bu (IV); $R_1 = CH_3$, R_2 = OEt (V); $R_1 = R_2$ = OEt (VI)

Показано, что взаимодействие сульфенилхлорида ацетилацетонатов дифторида бора с β-дикетонами (и родственными соединениями) имеет ряд особенностей, которые определяются свойствами заместителей R_1 и R_2. Некоторые из полученных соединений нельзя исследовать методами хромато-масс-спектрометрии, очевидно вследствие их малой летучести. Однако при обработке этих соединений гидразином образуются двухядерные пиразолы, которые обладают достаточной летучестью и были идентифицированы по масс-спектрам. Взаимодействие может быть использовано для синтеза новых пиразолов.

Известно, что борнохелатные комплексы являются промежуточными продуктами, образующимися при получении дикетонов по реакции Меервейна. Мы предположили, что полученный нами широкий круг новых хелатов дифторида бора может быть использован для получения ранее неописанных β-дикетонов и предложили методику их получения в более мягких условиях.

Работа выполнена при поддержке НФ по ПНР ДВФУ.

1. И.В. Свистунова, Н.П. Шапкин, М.Ю. Зязева. *Ж. общ. химии*, 2010, **80**, 1968-1975.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА (IV) С ПРОДУКТАМИ ОДИНАРНОЙ (ДВОЙНОЙ) КОНДЕНСАЦИИ 2-И 4-АМИНО-БЕНЗГИДРАЗИДОВ И R-БЕНЗОЙНЫХ АЛЬДЕГИДОВ

Сейфуллина И.И.[1], Шматкова Н.В.[1], Корлюков А.А.[2]
[1]*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина*
[2]*Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия*
nshmatkova@ukr.net

Взаимодействием 2- и 4-аминобензоилгидразонов R- бензойных альдегидов (R = H, 4-$N(CH_3)_2$, 4-OCH_3, 2-OCH_3 (**HL^1**) и 2-OH (**H_2L^2**)) в ацетонитриле получены цвиттер-ионные комплексы состава $[SnCl_4(L^1 \cdot H)] \cdot CH_3CN$ (I) и $[SnCl_3(L^2 \cdot H)] \cdot CH_3CN$(II). По результатам масс-спектрометрии, ИК спектроскопии, квантово-химических расчётов и РСА (II) установлено, что во всех комплексах реализуется енольная протонированная по аминогруппе форма лиганда и $O_{(C-O)}$ - $N_{(N = CH)}$ координация в комплексах типа (I), $O_{(C-O)}$ - $N_{(N =CH)}$ - $O_{(Ph)}$ в (II). Отрицательный заряд, возникающий на координационных узлах $\{SnCl_4ON\}$ (I) и $\{SnCl_3O_2N\}$ (II) за счет указанной координации, делокализуется на оксиазинном фрагменте N = C-O. По результатам РСА комплекса II (рис.1) в нём происходит выравнивание длин связей N(1)-C(1) (1,307Å) и C(6)-O(1) (1.305 Å).

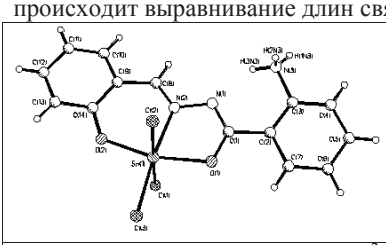


Рис. 1. Структура $[SnCl_3(2\text{-}NH_2\text{-}L^2 \cdot H)]$ (II)

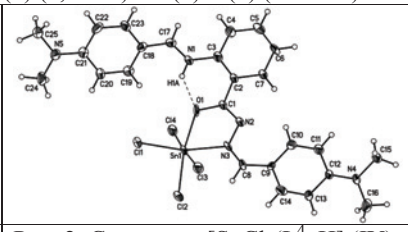


Рис. 2. Структура $[SnCl_4(L^4 \cdot H]$ (IV)

Комплексы состава аналогичного (I, II) были выделены из систем "гидразиды 2-и 4-аминобензойной кислоты : $SnCl_4$: R - бензойные альдегиды – CH_3CN (CH_3OH)», независимо от мольного соотношения реагирующих компонентов = 1: 1: 1 и 1: 1: 2. В результате сделан вывод, что в условиях «самосборки» протонирование ароматической амино-группы исключает возможность связывания с оловом, конденсации с альдегидами и образования комплексов с продуктами двойной конденсации (HL^3, HL^4 H_3L^5 для R = H, 4-$N(CH_3)_2$ и 2-OH соответственно).

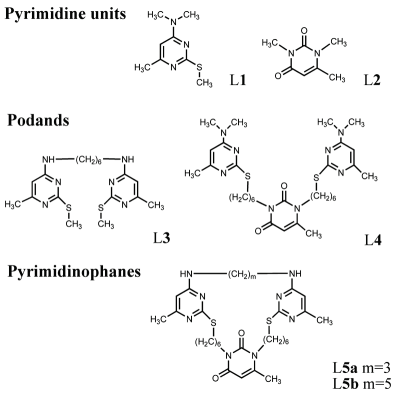
Последние удалось получить только при взаимодействии $SnCl_4$ с предварительно синтезированными HL^{3-5}. В них, как и в (I, II), даже при наличии второй OH –группы, потенциально способной связаться с оловом, сохраняется мольное соотношение Sn : HL^{3-5} = 1 : 1, лиганд координируется за счёт донорных центров гидразонного фрагмента, а его дентатность и состав координационного узла олова определяются заместителем (R) в альдегидных фрагментах лигандов: R = H – $O_{(C=O)}$ - $N_{(CH=N)}$ в комплексах $[SnCl_4(HL^3] \cdot nCH_3CN$ (III), R = 4-$N(CH_3)_2$ – $O_{(C-O)}$ - $N_{(CH=N)}$ в $[SnCl_4(L^4 \cdot H] \cdot nCH_3CN$ (IV), R = 2-OH – $O_{(C=O)}$ -$N_{(CH=N)}$ - $O_{(Ph)}$ в $[SnCl_3(H_2L^5] \cdot nCH_3CN$ (V).

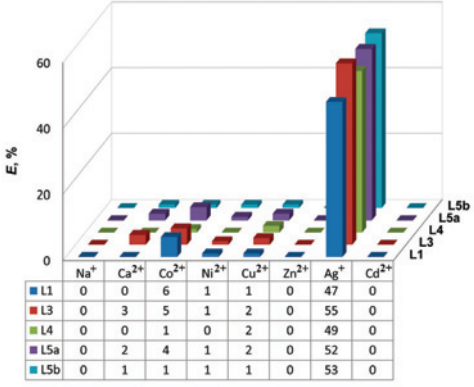
Выявлено и структурно доказано, что, в отличие от (I, II), в (III-V) только в случае R = 4-$N(CH_3)_2$ стабилизируется енольная форма лиганда (рис. 2) и образуются цвиттер-ионные комплексы с компенсацией заряда за счет протонирования второй азометиновой C(17) = N(1) группы и стабилизации комплекса циклообразующей водородной связью – $C = NH^+$ ..... O(C-O).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПИРИМИДИНОФАНОВ И ИХ АЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ С ИОНАМИ СЕРЕБРА

Подъячев С.Н.[1], Семенов В.Э.[1], Михайлов А.С.[1], Сякаев В.В.[1], Судакова С.Н.[1], Маслий А.Н.[1], Воронина Ю.К.[1], Кузнецов А.М.[2], Иванов В.Т.[1], Резник В.С.[1]
[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия,* sve@iopc.ru
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия*

Важным направлением в исследовании свойств нуклеиновых кислот, и, в частности, ДНК является экспериментальное и теоретическое изучение взаимодействия этих биологических объектов с ионами металлов [1]. Интерес к комплексам металлов с ДНК определяется возможностью использования их для получения новых материалов - ДНК-нанопроводов, ДНК-наносенсоров, способных к детектированию различных ионов металлов. Удобными модельными системами для анализа взаимодействий катионов металлов с нуклеотидными основаниями, в частности, парами пиримидиновых оснований в двойных спиралях ДНК являются синтезированные нами пиримидинофаны **L5a**, **L5b** и их ациклические аналоги - поданды **L3**, **L4** [2]. Эти макроциклические и ациклические рецепторы представляют собой соединенные между собой полиметиленовыми спейсерами 2-тиоцитозиновые и урациловые циклы. В качестве простых структурных фрагментов используются производные пиримидина **L1** и урацила **L2**.





	Na^+	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+	Cd^{2+}
L1	0	0	6	1	1	0	47	0
L3	0	3	5	1	2	0	55	0
L4	0	0	1	0	2	0	49	0
L5a	0	2	4	1	2	0	52	0
L5b	0	1	1	1	1	0	53	0

Эти соединения по данным жидкостной экстракции способны чрезвычайно селективно связывать Ag^+ ионы даже в присутствии других ионов металлов (Na^+, Ca^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}). Установлено, что Ag^+ ионы образуют с исследуемыми рецепторами комплексы состава 1:1. С использованием РСА, спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности показано, что координация Ag^+ ионов осуществляется посредством N1 атома пиримидинового кольца 2-тиоцитозиновых фрагментов.

Введение полиметиленового спейсера, препятствующего внутримолекулярной N1,N1-координации иона Ag^+ в исследованных поданде **L3** и пиримидинофанах **L5a** и **L5b**, приводит к образованию двойных мультикомпонентных комплексов. Полученные результаты важны для дальнейшего дизайна рецепторов на основе макроциклических и ациклических структур пиримидинового ряда.

Работа поддержана грантами РФФИ №№13-03-00709 и 13-03-97073.

1. H. Yang, K. L. Metera, H. F. Sleiman. *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2403–2415
2. S.N. Podyachev, V.E. Semenov, V.V. Syakaev, etc. *RSC Advances*, 2014, **4**, 10228-10239.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЦЕТОНИТРИЛ-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) С 2,2′-ДИПИРИДИЛОМ

Семенов И.М., Репкин Г.И., Шарнин В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университе, Иваново, Россия
oxt703@isuct.ru

Для описания роли растворителя в реакциях комплексообразования с позиции сольватационного подхода необходимо знать основные термодинамические характеристики как реакции, так и сольватации реагентов [1]. Для этой цели нами были определены энтальпийные характеристики реакций образования моно- и бис-комплексов серебра(I) с 2,2′-дипиридилом калориметрическим методом при 298К во всем интервале составов смешанного ацетонитрил-диметилсульфоксидного растворителя. С привлечением литературных данных по изменению энтальпии сольватации иона серебра(I) [2] проведен анализ вкладов сольватации реагентов в изменение энтальпии реакций комплексообразования серебра(I) с 2,2′-дипиридилом. С использованием констант устойчивости [3] рассчитано изменение энергии Гиббса изучаемых реакций и ее энтропийная составляющая.

Установлено, что с увеличением концентрации ацетонитрила в смешанном растворителе наблюдается уменьшение энергии Гиббса реакции комплексообразования, как по первой, так и по второй ступени координации. Данный характер зависимости энергии Гиббса реакции от состава растворителя определяется доминированием энтропийной составляющей над энтальпийной в обеих изучаемых реакциях.

Для реакций образования моно - и бис-лигандных комплексов серебра(I) с 2,2′-дипиридилом с увеличением содержания ацетонитрила наблюдается увеличение эндотермичности сольватации всех участников реакции по обеим ступеням координации. При этом наблюдается экстремум в зависимости энтальпии реакции образования частицы $[AgDipy]^+$ при содержании ацетонитрила 0.6мол.д. Рост эндотермичности реакции образования монолигандного комплекса Ag^+, в области малых концентраций ацетонитрила, обусловлен ослаблением сольватации комплексного иона $[AgDipy]^+$, которое значительно превышает суммарный вклад энтальпий сольватации иона серебра(I) и 2,2′-дипиридила. С увеличением концентрации ацетонитрила более 0.6мол.д. определяющую роль в реакции образования монодипиридилового комплекса начинает играть изменение сольватации иона серебра(I). Для энтальпии реакции образования частицы $[AgDipy_2]^+$ с увеличением содержания ацетонитрила в смешанном растворителе до 0.4мол.д. наблюдается возрастание эндотермичности. Затем значения $\Delta_t H°$ практически не изменяются вследствие компенсации изменения сольватации бисдипиридилового комплекса серебра(I), с увеличением концентрации ацетонитрила, изменением сольватации монолигандного комплексного иона и иона серебра(I).

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 2293) при поддержке гранта Президента РФ (договор № 14.Z56.14.5963-МК).

*1. Шарнин В.А. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2005, **48**, 44-53.*

*2. Кузьмина И.А., Шорманов В.А. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2000, **43**, 71-74.*

3. Семенов И.М., Гессе Ж.Ф., Репкин Г.И., Шарнин В.А. VIII Конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем". Иваново, 7-11 октября 2013, 63.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[R_4E]^+_2\,[Bi_2I_8L_2]^{2-}$ И $[R_4E]^+_n[Bi_2I_7]^-_n$ (E=N, P, Sb)

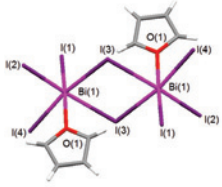
Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Хисамов Р.М.
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
e-mail: senvl@rambler.ru

Взаимодействием эквимолярных количеств иодидов тетра-*n*-толилфосфония и -стибония с трииодидом висмута в тетрагидрофуране синтезированы комплексные соединения $[p\text{-Tol}_4E]^+_2\,[Bi_2I_8(THF)_2]^{2-}$, E = P (**I**), Sb (**II**). Подобные реакции иодидов тетраорганиламмония и -фосфония в диметилсульфоксиде приводят к образованию комплексов $[R_4E]^+_2\,[Bi_2I_8(DMSO)_2]^{2-}$, R = Bu, E = N (**III**); R = *p*-Tol, E = P (**IV**).

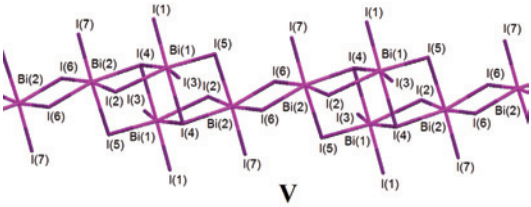
Замена растворителя на ацетон и изменение мольного соотношения реагентов (1:2) сопровождается изменением структуры анионов на полиядерную $[R_4E]^+_n\,[Bi_2I_7]^-_n$, E = P, R = Bu (**V**), *p*-Tol (**VI**); R = *p*-Tol, E = Sb (**VII**).

По данным рентгеноструктурного анализа, в катионах комплексов **I-VII** атомы N, P и Sb обладают искаженной тетраэдрической координацией, атомы висмута в анионах гексакоординированы. Биядерные анионы $[Bi_2I_8(THF)_2]^{2-}$ и $[Bi_2I_8(DMSO)_2]^{2-}$ в **I-IV** включают шесть терминальных связей Bi–$I_т$ (2.897–2.984 Å в **I** и **II**, 2.906–3.010 Å в **III** и **IV**) и четыре мостиковых Bi-$I_м$ (3.145–3.265Å в **I** и **II**, 3.137–3.311 Å в **III** и **IV**). Молекулы растворителя координируются на атом висмута посредством атомов кислорода (связи Bi–O 2.721–2.752 Å в **I** и **II**, 2.458–2.577 Å в **III** и **IV**). Относительно фрагментов Bi_2I_2 лиганды L находятся в *транс*-положениях.

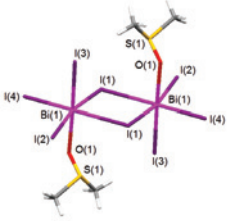
Анионы в **V–VII** имеют полимерное строение. Структурные фрагменты Bi_2I_7 в **V** ассоциированы друг с другом посредством мостиковых би- и тридентатных атомов иода: связи Bi–I(μ_2) и Bi–I(μ_3) равны 3.232–3.366 и 3.405 Å. В анионах **VI** и **VII** фрагменты Bi_2I_7 связаны только μ_2- атомами иода (Bi–I 3.255, 3.215 Å).
На рисунках приведено строение анионов комплексов **I**, **III**, **V**, **VII**.



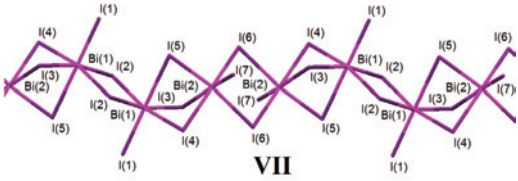
I



V



III



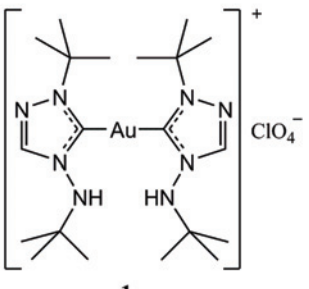
VII

Рис. Строение анионов комплексов **I**, **III**, **V**, **VII**.

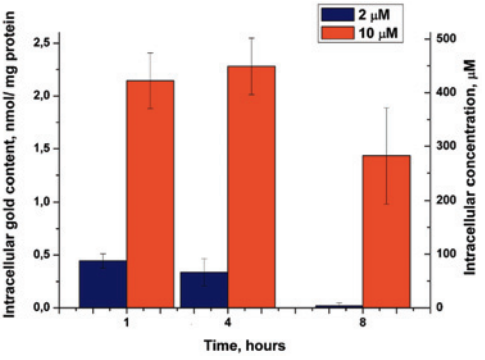
4-AMINO-1,2,4-TRIAZOL-3-YLDEN AS A NOVEL NHC LIGAND IN DESIGN OF GOLD(I)-BASED ANTIPROLIFERATIVE AGENTS

Serebryanskaya T.V.[1,2], Ott I.[2]
[1] *Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, 198504 Stary Petergof, Russian Federation;*
[2] *Institute of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, Technische Universitaet Braunschweig, Beethovenstrasse 55, 38106 Braunschweig, Germany*
t.serebryanskaya@chem.spbu.ru

N-Heterocyclic carbene ligands present a tunable and very fruitful platform for the design of new biologically active metal complexes and, particularly, highly potent gold(I)-based antiproliferative agents [1,2]. However, the majority of these compounds contains carbene ligands obtained from imidazole or benzimidazole derivatives. The biological activity of NHC metal complexes derived from other heterocycles, for instance, polynitrogen azoles remains unexplored. Here we present the synthesis and biological evaluation of a novel triazole-based NHC gold(I) complex, e.g. bis(2-tert-butyl-4-(tert-butylamino)-1,2,4-triazol-3-ylidene)gold(I) perchlorate (**1**). Complex **1** was synthesized *via* the silver(I) oxide route and fully characterized using spectroscopic and structural methods. According to the results of the biological investigation, it showed marked antiproliferative activity against HT-29 and MDA-MB-231 tumor cell lines with IC_{50} values in the low micromolar range (1-2 μM) and a high level of intracellular accumulation in HT-29 cells. However, **1** demonstrated only moderate inhibitory activity toward the selenoenzyme thioredoxin reductase considered to be the important biological target of many gold(I)-based cytotoxic agents [1].



1



The financial support of the project by German Academic Exchange Service (DAAD) and Saint Petersburg State University (grant 12.50.1560.2013) is gratefully acknowledged.

1. L. Oehninger, R. Rubbiani, I. Ott. *Dalton Trans.* 2013, **42**, 3269–3284.
2. A. Gautier, F.J. Cisnetti. *Metallomics* 2012, **4**, 23–32.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКТИВНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ $C_5H_7O_2$-ЛИГАНДОВ НА OR-ГРУППЫ В РАСТВОРЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И ИТТРИЯ

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
n_simonenko@mail.ru

Активный рост промышленности в нашей стране сегодня в значительной степени ограничивается отсутствием широкого ряда современных материалов, способных длительно эксплуатироваться в экстремальных условиях (при температуре выше 2000°С, при резких её перепадах и в агрессивных средах) с сохранением свойств, а также технологий их получения. При этом оксид состава $15\%Y_2O_3$-$60\%ZrO_2$-$25\%HfO_2$ является одним из наиболее перспективных высокотемпературных веществ благодаря высокой температуре плавления (около 2750°С), фазовой стабильности в широком интервале температур и химической инертности. Синтез данного вещества в высокодисперсном состоянии позволяет эффективно использовать его также в сенсорике и катализе. А, как известно, удобным и универсальным способом синтеза наноматериалов различного типа является золь-гель метод с использованием в качестве реагентов, в частности, β-дикетонатов металлов [1-5]. Свойства синтезируемых на их основе прекурсоров (алкоксоацетилацетонатов металлов) существенно зависят от состава координационной сферы, что очень важно для последующего направленного синтеза высокодисперсных оксидов металлов, в том числе сложного состава.

Таким образом, целью данной работы являлось установление зависимости степени деструктивного замещения $C_5H_7O_2$-лигандов на OR-группы в растворе ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия от условий синтеза.

В результате работы определена зависимость степени деструктивного замещения ацетилацетонатных лигандов на OR-группы от времени термообработки раствора $[Zr(C_5H_7O_2)_4]$, $[Hf(C_5H_7O_2)_4]$ и $[Y(C_5H_7O_2)_3]\cdot H_2O$ в изоамиловом спирте при температуре 131±1°С. Также установлена зависимость скорости гелеобразования полученных растворов прекурсоров в ходе гидролиза и поликонденсации от состава их координационной сферы. С использованием полученных гелей исследован процесс кристаллизации нанокристаллического оксида состава $15\%Y_2O_3$-$60\%ZrO_2$-$25\%HfO_2$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Грантов РФФИ №14-03-31002 мол_а, №14-03-00983 А, Проекта Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8П23.

1.

2. 1. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов. *Патент РФ №2407705*, 2010.

2. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem,* 2012, **57**, 307-312.

3. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem, 2012,* **57**, 1521-1528.

4. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. *Composites and Nanostructures*, 2011, **4**, 52-64.

5. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко. *Патент РФ №2521643*, 2013.

АКВАКОМПЛЕКСНЫЙ ПЕРОКСОСОЛЬВАТ ГИДРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ КАК ПРЕКУРСОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Скогарева Л.С.,[1], Иванов В.К.[1,2], Баранчиков А.Е.[1], Минаева Н.А.[1], Трипольская Т.А.[1]
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия*
skog@igic.ras.ru

Биокомпозиты на основе гидроксиапатита (ГА), используемые для замещения костных дефектов, содержат в своём составе биорезорбируемую фазу, обеспечивающую отклик материала на взаимодействие с нативной костной тканью. Одной из таких добавок является пирофосфат кальция, не чуждый живому организму и участвующий в процессе минерализации фосфат. Пирофосфат кальция образуется при прокаливании гидрофосфата кальция (брушита) в смеси с ГА в процессе создания композиционного материала [1]. В настоящей работе с целью получения наноразмерного пирофосфата исследованы два фактора – использование в синтезе гидрофосфата глутаминовой матрицы (Glu) и пероксида водорода. Молекулы глутаминовой кислоты с активными центрами кристаллизации в виде гидрокарбоновых и амино-групп и порообразователь пероксид водорода в составе пероксосольвата гидрофосфата кальция, как оказалось, позволяют получить пористые наноструктурированные порошки пирофосфата кальция. Пероксид водорода в качестве бактерицидного агента будет обеспечивать антисептическую безопасность материала при формировании пломб *in vivo* в стоматологической практике.

По данным РЭМ, брушит, полученный в присутствии глутаминовой кислоты, образует наноструктурированную сетку, а пирофосфат кальция β-модификации, полученный из такого брушита при 800ºС, состоит из микрочастиц размером до 0.5 мкм. ИК-спектр пирофосфата кальция находится в согласии со спектром пирофосфат-иона: характерное колебание $\nu(PO_3)$ проявляется в виде сильной расщеплённой полосы при 1136–1186 $см^{-1}$. Пероксосольват состава $CaHPO_4 \cdot 0.8H_2O_2 \cdot 1.2H_2O$ (15.1% H_2O_2) синтезировали реакцией полученного на глутаминовой матрице и без неё гидрофосфата кальция с 90%-ным водным раствором пероксида водорода при 0ºС. Прокаливание образца пероксосольвата, полученного без Glu, при 440ºС приводит к образованию γ-$Ca_2P_2O_7$ с пластинчато-волокнистой структурой и толщиной пластин 50 – 150 нм, а при 800ºС – β-$Ca_2P_2O_7$ в виде “сплавленных” в листы волокон с микроразмерами и нанопорами. Последний результат достигается также при действии трёх факторов – Glu, пероксида водорода и температуры 800ºС; при 440ºС аналогичный вариант позволяет получить порошки пирофосфата, представляющие собой наноструктурированную сетку. Изменяя сочетание этих факторов можно влиять на морфологию брушита и пирофосфата кальция.

1. Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, М.А. Шехирев и др. *Стекло и керамика*, 2007, № 3, 31-35.

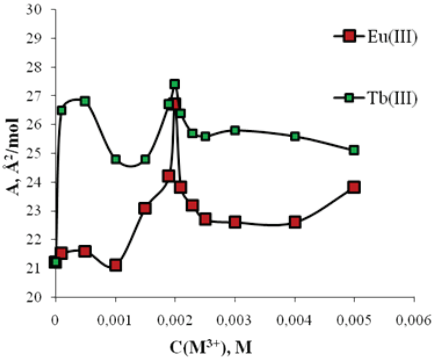
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЕВРОПИЯ (III) И ТЕРБИЯ (III) СО СЛОЯМИ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНОВ

Соколов М.Е., Репина И.Н., Мерзлякова А.А., Трубник В.С., Зайцев А.С.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
sokolovme@mail.ru

В настоящее время в области координационной химии активно развиваются исследования в области изучения процессов комплексообразования на границе раздела Ленгмюровского слоя лигандов и водной среды, содержащей ионы различных металлов, а также условий получения пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе координационных соединений. Интерес к подобным молекулярным системам связан с возможностью создания на их основе различных молекулярных устройств, например, сенсорных, интегральных элементов электроники, оптоэлектроники и т.п. Одной из перспективных лигандных систем, способных найти широкое применение в данной области, являются β-дикетоны и их координационные соединения.

Ранее нами был синтезирован октодекан-2,4-дион, способный образовывать на поверхности водных растворов устойчивый молекулярный слой [1]. Также нами было изучено комплексообразование Ленгмюровских слоев данного лиганда с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} [2]. В настоящей работе представлены результаты исследования комплексообразования Ленгмюровского слоя октодекан-2,4-диона с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+}.

На рисунке представлена зависимость площади молекулы октодекан-2,4-диона в Ленгмюровском слое от концентрации указанных ионов металлов в субфазе при постоянном pH.



Резкое увеличение площади молекулы при концентрации иона металла 0,002 М, можно объяснить образованием комплексного соединения состава 1:3 имеющего максимальную площадь, в отличие от комплексных соединений состава 1:2 и 1:1, образующихся при более высоких концентрациях ионов металла.

Исследования выполняются при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-32008 мол_а и гранта РФФИ 14-03-00830 А

1. M.E. Sokolov, I.N. Arkhipova, F.A. Kolokolov, V.A. Volynkin, V.T. Panyushkin. *Russian Journal of General Chemistry,* 2010, **80**, 1895-1900.
2. I.N. Repina, M.E. Sokolov, V.T. Panyushkin. *Journal of Physical Chemistry C,* 2012, **116**, 5554-5557.

ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (III), НАНЕСЕННЫХ НА НЕОРГАНИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ

Соколова В.В.[1], Наймушина И.В.[1], Ташмухамбетова Ж.Х.[2], Каирбеков Ж.К.[1]
[1]*НИИ Новых химических технологий и материалов при КазНУ им. аль-Фарби, Алматы, Казахстан*
[2] *Казахский национальный университет им. аль-Фарби, Алматы, Казахстан*
valerie_sok@pisem.net

Для разработки способов получения кислородсодержащих соединений в качестве катализаторов используют металлокомплексные соединения, закрепленные на полимерах. Такие системы имеют определенные преимущества – процесс окисления углеводородов идет при невысоких температурах и давлениях, окисление осуществляется за счет кислорода воздуха. Катализатор легко отделяется от продуктов реакции.

В данной работе представлены исследования разработки каталитических систем на основе комплексов меди (II) и железа (III), иммобилизованных на полимерную матрицу сшитых сополимеров полиэтиленимина и полиакриловой кислоты (ПЭИ-ПАК) с различным количеством полислоев, нанесенных на стекло, для получения кислородсодержащих соединений оксигенированием толуола, проводящих процесс в мягких условиях жидкой фазы при атмосферном давлении. Получаемый в результате реакции бензальдегид является ценнейшим сырьем для синтеза органических соединений, в производстве пластификаторов, органических кастителей и т.д.

С целью установления оптимальной толщины (n) полислоев катализатора $[Cu^{2+}/Fe^{3+}/(ПЭИ\text{-}ПАК)_n/стекло]$, необходимых для эффективного осуществления процесса оксигенирования толуола, варьировали полислоев в интервале значений от 0 до 40 в системе $[Cu^{2+}/Fe^{3+}/(ПЭИ\text{-}ПАК)_n/стекло]–C_6H_5CH_3–CH_3CN–CCl_4$ при 348 К и атмосферном давлении. В результате варьирования количества слоев, установлено, что оптимальным является 30-слойное нанесение сополимера ПЭИ-ПАК. Для установления концентрации ионов металла в катализаторе с поверхности стекла соответствующих навесок смыты полимерметаллические комплексы железа (III) и меди (II) и поведен атомно-адсорбционный анализ. Методом ААС установлено, что с увеличением толщины полислоев увеличивается концентрация ионов металла. Это объясняется тем, что чем больше слоев сополимера формируется на поверхности стекла, тем соответственно большее количество активных центров может войти в структуру такого носителя. Таким образом, в процессе окисления вследствие набухания сополимера ПЭИ-ПАК достигается наибольшая доступность внутренних активных центров, которые и обуславливают пролонгирование активности при повторном использовании катализатора.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны константа скорости окисления толуола, которая равна $7{,}14\cdot10^{-5}$ моль/(л·с) и константы комплексообразования металла с полимерной матрицой, которые равны $1{,}87\cdot10^{4}$ и $7{,}5\cdot10^{4}$ л/моль для ионов железа (III), $1{,}56\cdot10^{5}$ и $5{,}0\cdot10^{4}$ л/моль.

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ Fe(II), Al (III) КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Сорокина И.Д., Дресвянников А.Ф.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
sd_irena@mail.ru

Целью исследования является создание научных основ формирования в растворах гетероядерных комплексов на базе железа (II, III) и алюминия (III) с регулируемым элементным составом, которые являются основой слоистых двойных гидроксидов. Гетероядерные координационные соединения $[FeAl_2(OH)_5]Cl_3$ и $[Fe_2Al_4(OH)_{15}]Cl_3$ могут быть получены путем взаимодействия элементного алюминия с раствором хлорида железа(III) определенной концентрации. Эти соединения, имея разную степень устойчивости, позволяют получать на их основе – слоистые двойные гидроксиды с регулируемой формой, морфологией, размерами и применять их при производстве объемных материалов разного назначения, а также при адсорбции посторонних ионов в процессах очистки воды.

Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS, Malvern был определен размер частиц образцов системы Fe(II, III), Al(III), $Cl^- - H_2O - OH^-$. Проведена оценка факторов (pH, ξ- потенциала, удельной электрической проводимости и электрофоретической подвижности), оказывающих влияние на агрегативную устойчивость данной коллоидной системы, полученной золь-гель методом.

Устойчивость этих соединений меняется с изменением pH. Размер частиц железо-алюминиевых систем начинает увеличиваться в диапазоне pH 7-11 и достигает своего максимума в интервале pH 10-11. Это свидетельствует об интенсивном объединении частиц в агрегаты и процессе коагуляции.

Для описания структуры полигетероядерных комплексов Fe(II, III)/Al(III) применялись методы квантово-химического моделирования. Расчеты проводились полуэмпирическим методом PM3 в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета Gaussian 09, Chemcraft. Влияние среды учитывалось на основе модели PCM (растворитель – вода). Анализ геометрии исследуемых комплексов показал, что атомы Fe и Al связаны между собой либо двойными хлоридными и гидроксильными мостиками (форма I-III: $r_{среднее}$(Fe-Al)=3.45Å (I); $r_{среднее}$(Fe-Al)=3.65Å (II); $r_{среднее}$(Fe-Al)=3.46Å (III)) с дополнительной стабилизацией за счёт водородных связей между гидроксил-ионом и молекулой воды, либо одинарным хлоридным мостиком и водородными связями (форма IV, $r_{среднее}$(Fe-Al)=3.99Å). При этом в комплексах I-III с двойными мостиками расстояния между ионами железа и алюминия оказываются меньше: эти комплексы являются более устойчивыми. Проанализирована термодинамическая вероятность образования полигетероядерных структур, при этом установлено, что гетероядерные координационные соединения $[FeAl_2(OH)_5]Cl_3$ и $[Fe_2Al_4(OH)_{15}]Cl_3$, обладающие высокой коагулирующей способностью, могут быть получены только путем взаимодействия элементного алюминия и раствора хлорида железа(III) определенной концентрации. Данные соединения легко гидролизуются, образуя нанодисперсные частицы гидроксосоединений железа и алюминия, которые легко агрегируют с образованием гелеобразных осадков с развитой поверхностью.

СИНТЕЗ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ АТОМАМИ ЛИТИЯ

Бадалова О.Ф., Зейналов Н.А., Шарифзаде Н.Ф.
Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, Баку
sharif-zade@yandex.ru

Исследованиями последних лет показана перспективность производства и применения не только цис-1,4 полидиенов, но и аморфных полибутадиенов с высоким содержанием1.2 звеньев в цепи. Для производства каучуков СКБ-СР, в качестве катализатора используют н-бутиллитий, модифицированный добавкой диглима. Однако н-бутиллитий является дорогостоящим и дефицитным катализатором, при синтезе которого около 50% лития теряется в виде LiCl. Кроме того, при этом необходимо использовать в качестве промежуточного реактанта - бутилхлорид. В связи с указанным важное значение приобрели прямые способы синтеза литиевых катализаторов полимеризации.

Настоящий доклад посвящен прямому одностадийному способу синтеза дилитиевых катализаторов периодического (толуол + диглим) и непрерывного действия (в ТГФ). В проточной системе взаимодействие лития с мономером с целью получения дилитиевого катализатора проводится в режиме «идеального» вытеснения, с насадкой из гранул лития. Основную часть установки составляли U- образный реактор, шприц - дозатор и приёмник. Вспомогательную часть – система для очистки аргона и вакуумная система. Литий в виде гранул загружали в оба колена реактора через отверстие, который затем перепаивали. Процесс осуществляли в среде аргона, соблюдая условия «полимеризационной» чистаты для реактантов и системы в целом. Замена мелкодисперсного лития на гранулы была необходима для упрощения технологии, уменьшения дезактивации и потерь щелочного металла. Раствор дилитиевого соединения (концентрация лития 0,01-0,04 моль/л) на выходе из реактора может быть разбавлен углеводородным растворителем и затем подвергнут вакуумной перегонке с целью отгона тетрагидрофурана и возврата его в систему. Полученный раствор катализатора с заданной концентрацией целесообразно направить в процесс полимеризации, что позволяет предотвратить дезактивацию катализатора. Оптимальные условия синтеза дилитиевого катализатора выбраны с учетом максимальной производительности по связанному литию, а также с учетом максимальной конверсии мономера, что обуславливается необходимостью ограничения коэффициента его рециркуляции. Анализ материальных балансов показал, что проточная система (без механического перемещивания) и периодическая система (с мешалкой) по выходу связанного лития сопоставимы между собой. Однако, проточная система по аппаратуре и технологии более проста, характеризуется малым временем контакта (всего 2-3 мин, вместо 5-7 часов), что ограничивает протекание вторичных реакций, приводящих к частичной гибели активных центров.

Результаты проведенного исследования являются основной для выбора и всесторонних технико-экономических обоснований различных вариантов технологии процессов синтеза дилитиевых катализаторов для процессов анионной полимеризации.

STUDY FORMATION OPTIMUM CONDITION OF SILVER NANOPARTICLES IN PRESENSE GUMMIARABICA

Humbatov S.F., Nasiyyati E.F., Babaeva D.T., Zeynalov N.A.
Institute of Catalyses and Inorganic Chemistry named after M.F.Nagiyev, Azerbaijan NAS, Baku, shamotapdiqov@mail.ru

The last decades interest of synthesis of silver nanoparticles are increases sharply. The silver nanoparticleses especially catalyses and bactericid applied possibility is widely. At that time the higher qualification of the end products possesses more purity and keep theirs nanosize stability during the long time [1]. In that case, it is more actually and perspectively to use natural and synthetic polymers for to reduction and stabilzation of silver ions.

At that work, to study synthesis silver nanoparticles in presense of the natural polysaccharide gummiarabica (GA) in 358 K (10% KOH) and during 30 min., investigated influence the pH, molar ratio of initial substances, temperature and radiation the nanoparticles structure and size.

Determined that by X-ray (Advance D8) method the nanocomposite possesses amorph-crystallyne structure and observed a wide amorph phases belong GA. The crystalline degree to form 16÷31% dependent from synthesis condition. In acid environment the silver ions reduction doesn`t be but in pH=7 and 10 value the particles size are forming 44 and 17 nm. Show that the parameter of cage is 0,4080. Increases the Ag(I)/GA ratio the metallic phases forming in sediment form and the product amount decreases. In 1% solution of GA and 0,013 mol/l Ag(I) comparison (pH=10) the nanocomposite get in a higher amount, about 89-91%. When the temperature rise from 360 K the GA macromolecular began destruction and the Ag particles size increases in the case of coagulation proceses. The absorbance of the plasmon peak around 410 nm increased with increasing the GA concentration in 0,013 mol/l-$AgNO_3$ aqueous solution. The FT-IR spectrum for pure GA clearly indicates that the observed two peaks at 1629 and 1637 sm^{-1} due >C=O bonds becomes narrower and shifts to 1645 sm, after the formation of Ag nanoparticles within GA matrix.

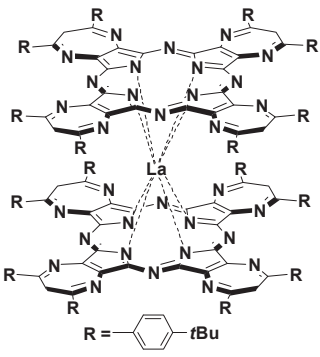
This nanocomposite be basis biogen and hydrofyle, also potential bioagreeablety to server that to prepared a new type of prolonged materials for immobilization biological active compounds.

1.Resmi A.,Francesco M., Ilse M. etc. β-Cyclodextrin polymer nanoparticles as carries for doxorubicin andartemisinin: a spectroscopic and photophysical study//Photochem. Photobiol. Sci., 2012, v.11, p.1285-1292.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИС{ТЕТРАКИС(5,7-ДИ(4-*ТРЕТ*-БУТИЛФЕНИЛ)-6*H*-1,4-ДИАЗЕПИНО)[2,3-B,G,L,Q]ПОРФИРАЗИНАТА} ЛАНТАНА

Тараканова Е.Н.[1], Тараканов П.А.[1], Пушкарев В.Е.[1], Томилова Л.Г.[1,2]
[1]*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
tarakanova.ek.nik@gmail.com, tom@org.chem.msu.ru

Фталоцианиновые комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) сэндвичевого строения благодаря сильным внутримолекулярным π-π взаимодействиям обладают уникальными оптическими и электронными свойствами. Данные соединения являются перспективными материалами для создания устройств хранения информации, полевых транзисторов и молекулярных магнитов. Степень взаимодействия между макроциклами, а следовательно, и свойства комплекса, определяются как природой лиганда, так и ионом металла. В частности, двухпалубные фталоцианины лантана благодаря большому ионному радиусу последнего характеризуются наиболее батохромным сдвигом полосы intervalence (IV) в ближнем ИК диапазоне, но при этом обладают и повышенной склонностью к диссоциации. Тетрадиазепинопорфиразины благодаря наличию структурных особенностей, обусловливающих сильные межмолекулярные взаимодействия, проявляют уникальные свойства [1,2]. В связи с этим синтез сэндвичевого комплекса лантана с тетрадиазепинопорфиразином является интересной и актуальной задачей.



Нами впервые получен двухпалубный комплекс лантана на основе тетрадиазепинопорфиразинового лиганда с высоким выходом (83%). Специфика лиганда привела к получению сэндвичевого комплекса в условиях, ранее разработанных для селективного синтеза монофталоцианинов РЗЭ [3]. Строение полученного соединения подтверждено данными ^{1}H ЯМР спектроскопии, MALDI-TOF/TOF масс-спектрометрии высокого разрешения, ЭСП в видимой и ближней ИК областях. Согласно данным ЭСП дипорфиразинат лантана был выделен в анионной форме и проявил высокую стабильность к диссоциации в разбавленных растворах (C~10^{-5} моль/л). Селективность образования полученного комплекса в относительно мягких условиях, а также его высокая устойчивость к диссоциации предположительно связаны с особенностями структуры тетрадиазепинопорфиразинового лиганда.

Работа выполнена при поддержке программы РАН 24П, гранта МК-6590.2013.3, гранта РФФИ 14-03-32031 мол_а.

1. P.A. Tarakanov, M.P. Donzello, O.I. Koifman and P.A. Stuzhin. *Macroheterocycles,* 2011, **4**, 177-183.
2. E.N. Tarakanova, P.A. Tarakanov, V.E. Pushkarev and L.G. Tomilova. *J. Porphyrins Phthalocyanines,* 2014, **18**, 149-154.
3. V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shulishov and Y.V. Tomilov. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed,* 2005, **54**, 2087-2093.

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ β-ДИКЕТОНАТОВ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО БОРА

Тихонов С.А., Львов И.Б., Сайгак Д.С., Осьмушко И.С., Щека О.Л., Вовна В.И.
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
Tikhonov.sa@dvfu.ru

Высокая биологическая активность [1] и люминесцентные свойства [2] комплексов бора определяют актуальность исследований их электронного строения. Методы теории функционала плотности (ТФП) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии дают обширную информацию об электронной структуре соединений I-V.

$$X_2B - O - C(R_1) - CH - C(R_2) - O$$

I. $X=C_2H_5$, $R_1=R_2=CH_3$
II. $X=C_6H_5$, $R_1=R_2=CH_3$
III. $X_2=C_6H_4O_2$, $R_1=R_2=CH_3$
IV. $X_2=C_6H_4O_2$, $R_1=C_6H_5$, $R_2=CH_3$
V. $X_2=C_6H_4O_2$, $R_1=R_2=C_6H_5$

Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры паров получены на серийном электронном спектрометре ЭС-3201 [3] с монохроматическим источником излучения He I ($h\nu = 21{,}2$ эВ). Погрешность определения максимумов полос не превышала 0,02 эВ. Рентгеноэлектронные спектры соединений III и V в конденсированной фазе получены на высоковакуумной двухкамерной системе MXPS XP (производитель — Omicron, Германия) с полусферическим электростатическим анализатором. Энергия квантов излучения — 1253,6 эВ (MgKα). Аппаратная функция спектрометра имела ширину на полувысоте 1,2 эВ.

Для оптимизации геометрии и моделирования электронной структуры комплексов применялся расчетный метод ТФП (программа Firefly 7.1.G [4]), с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP5 и базисного набора TZVPP. Выбор базиса и функционала обусловлен тестовыми расчетами β-дикетонатов бора в [5]. Для сопоставления экспериментальных значений вертикальных энергий ионизации ($ЭИ_i$) с энергиями орбиталей Кона-Шема ε_i применялся расширенный вариант теоремы Купманса ($ЭИ_i = -\varepsilon_i + \delta_i$), где δ_i — дефект Купманса. В пределах погрешности 0,1 эВ расчетные энергии воспроизводят экспериментальные $ЭИ_i$ в ультрафиолетовых фотоэлектронных спектрах. Для более глубоких молекулярных орбиталей (МО) значения $ЭИ_i$ оценены с точностью 0,1 эВ из рассчитанных значений энергий электронов ε_i и величины дефекта Купманса $\overline{\delta}_i$. Для комплексов III и V структура рентгеновских фотоэлектронных спектров валентных электронов хорошо согласуется с энергиями и составом (вкладом O2s и C2s) орбиталей Кона-Шема.

Для соединений I и II расчет показал включение в π-систему хелатного цикла связывающей σ-орбитали C-B-C, совпадающей по симметрии с π_3-орбиталью β-дикетонатного лиганда. Замещение в спироборатах (III-V) органической группы $C_6H_4O_2$ на два атома фтора не влияет на энергии и состав π-уровней β-дикетонатного лиганда. Обнаруженное экспериментально и теоретически отсутствие взаимного смешивания МО двух хелатных циклов в спироборатах объясняется ортогональностью их плоскостей.

Литература

1. Stephen J. Baker et al *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006, **16**, 5963–5967.
2. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия β−дикетонатов дифторида бора. - Владивосток: Дальнаука, 2006.
3. Борисенко А.В. Дис... канд. хим. наук. Владивосток: ДВГУ физико-технический институт, 1990.
4. Alex A. Granovsky, Firefly 7.1.G, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
5. Вовна В. И., Тихонов С. А., Львов И. Б. *Ж. физич. химии*, 2013, **87**, 702-707.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЛЬВАТОВ ПОРФИНА С МЕТАНОЛОМ

Сингин П.В.[1], Трифонова И. П.[2], Бурмистров В. А.[2], Исляйкин М.К.[2], Койфман О. И.[2]
[1] *ФГУП Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения, Иваново, Россия*
[2] *Ивановский государственный химико-технологический университет НИИ макрогетероциклов, Иваново, Россия*
trifonova@isuct.ru

Выявление и обоснование закономерностей влияния природы растворителя на реакционную способность порфиринов приводит к пониманию механизмов реакций получения их металлокомплексов, позволяет оптимизировать условия получения последних.

Нами были проведены квантово-химические расчеты сольватов порфина с метанолом, содержащие от 1 до 4 молекул спирта. Структуры были оптимизированы методом DFT с применением гибридного функционала B3LYP (базисный набор 6-31G (d,p)) и основанного на приближении meta-GGA локального функционала M06-L (базисный набор 6-31G (d,p)). Качественные изменения, происходящие при варьировании числа молекул спирта в сольватах порфирина, одинаково описываются при использовании обоих функционалов (B3LYP и M06-L), небольшие количественные отличия расчетных параметров не изменяют общих закономерностей.

При взаимодействии одной молекулы спирта с порфином, основное Н-связывание наблюдается у гидроксильного протона молекулы спирта и пирроленинового азота порфирина OH···N, при этом связь NH···O является менее прочной. В результате такого донорно-акцепторного взаимодействия пиррольные и пирролениновые циклы выходят из плоскости макрокольца, в которой расположены *мезо*-атомы углерода. Электрофильная сольватация ассоциированного спирта с каждой стороны порфиринового макроцикла сопровождается образованием лишь одной водородной связи OH···N, характер электрофильной сольватации не изменяется при увеличении объема сольватной оболочки. Это подтверждается незначительным и монотонным уменьшением длины OH···N связи, а также увеличением углов выхода пирролениновых ядер и зарядов на пирролениновых атомах азота. Иные закономерности выявлены для нуклеофильной сольватации пиррольных колец порфирина (NH···O). При увеличении объема сольватной оболочки углы выхода плоскостей пиррольных атомов азота, длина связи NH···O и заряды на пиррольных атомах азота демонстрируют экстремальные зависимости от количества молекул спирта в сольвате. Таким образом, при внедрении первых молекул спирта увеличивается акопланарность макрогетероцикла и упрочняется водородная связь, при присоединении последующих молекул эти характеристики понижаются.

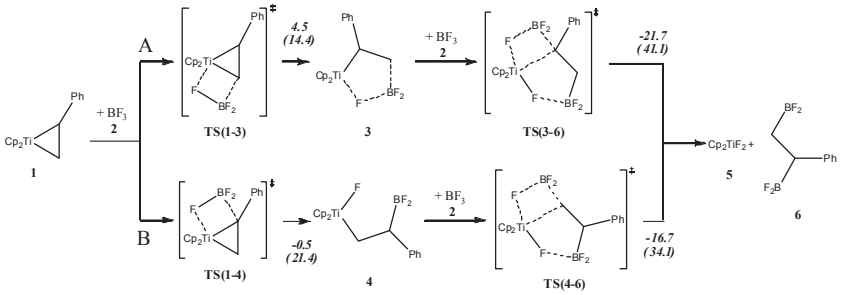
Предположения о структуре сольватов профирин-метанол подтверждаются расчетами энергии взаимодействия сольватной оболочки с макроциклом. Энергия возрастает с увеличением количества молекул спирта, включенных в состав первичной сольватной оболочки. Наибольший выигрыш в энергии наблюдается при присоединении к порфирину первых двух молекул спирта. Таким образом, эффективность нуклеофильной сольватации макрогетероцикла экстремально зависит от количества молекул спирта в сольвате. Квантово-химические расчеты убедительно доказывают образование устойчивых сольватных оболочек спиртов, локализованных во внутрициклической полости порфирина, приводящих к его акопланарности, и подтверждают результаты оценки состава сольватной оболочки, полученные методом ЯМР.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки проект №1677

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ПРЯМОГО ЦИКЛОБОРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ С ПОМОЩЬЮ BF_3.

Тюмкина Т.В., Исламов Д.Н., Хафизова Л.О., Хусаинова Л.И., Джемилев У.М.
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия
ttvnmr@gmail.com

Недавно разработан селективный метод синтеза 1-фтор-2-алкилбориранов взаимодействием α-олефинов с BF_3·THF под действием катализатора Cp_2TiCl_2 [1]. Интересным оказался тот факт, что реакция прямого циклоборирования с участием BF_3·THF идёт исключительно в терагидрофуране. Согласно литературным данным [2] в условиях каталитической реакции олефинов в системе генерируется соответствующий каталитически активный титанациклопропан **1**. Предполагается, что интермедиат **1** при взаимодействии с BF_3 переметаллируются до борациклопропанов (бориранов). С целью теоретического обоснования механизма реакции замены атома титана на атом бора в циклопропановых системах, а также изучения влияния растворителя мы провели исследование поверхности потенциальной энергии реакции с помощью квантовохимических методов на DFT-уровне (Природа 6.0, PBE/3z [3], Gaussian 09 [4], B3LYP/3-21G). Термодинамические (ΔG_r, ккал/моль, 298K) и активационные параметры (указаны в скобках) двух возможных маршрутов переметаллирования на примере фенилтитаноциклопропана представлены на схеме.



Согласно полученным данным трансформация интермедиата **1** до диборпроизводного **6** является двухстадийным процессом для обоих маршрутов. Однако, путь Б предпочтителен, так как все элементарные стадии характеризуются отрицательными значениями энергии Гиббса и относительно меньшими по значению энергетическими барьерами. Тем не менее, барьеры, рассчитанные в газовой фазе, являются достаточно высокими для реализации самопроизвольного процесса при комнатной температуре. Моделирование влияния тетрагидрофурана на рассчитанные параметры пути Б (модель PCM) свидетельствует о понижении энергетических барьеров энергии на 5.6 ккал/моль. Подобная тенденция наблюдается для реакции циклизации **6** до целевого фенилборирана.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-00295).

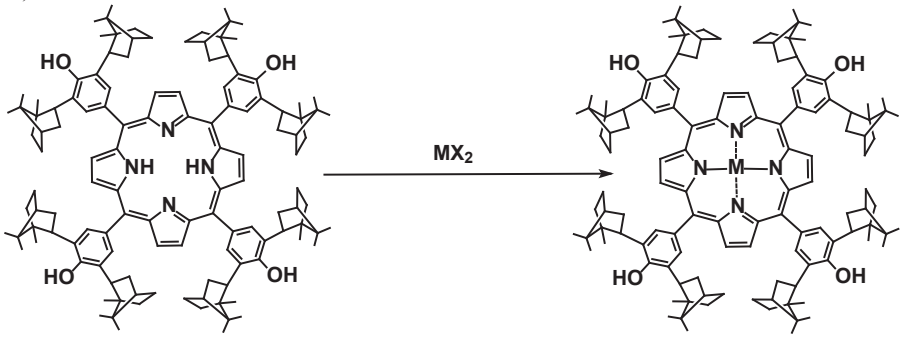
1. Л.О. Хафизова, Л.И. Хусаинова, Т.В. Тюмкина, У.М. Джемилев. *Заявка на изобретение* № 2014119655. Пол. реш. 22.05.2014.
2. J.J. Eisch, J.N. Gitua, *Organometallics*, 2003, **22**, 4172-4174.
3. D. N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.,* 1997, **281**, 151-156.
4. M.J. Frisch, et all. *Gaussian 09, Revision D.01,* Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПОРФИРИНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРА(3,5-ДИИЗОБОРНИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА

Тюрин В.Ю.[1], Т.К. Рочева[2], Д.В. Белых[2], Моисеева А.А.[1], Е.В. Буравлев[2], И.Ю. Чукичева[2], Милаева Е.Р[1], А.В. Кучин[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2]Инст ит ут химии Коми научного цент ра Уральского от деления РАН, Сыкт ывкар, Россия
tyurin@org.chem.msu.ru

Ранее было продемонстрировано, что тетра(3,5-диизоборнил-4-гидроксифенил)порфирин **1**, сочетающий в одной молекуле порфириновый и терпенофенольные фрагменты проявляет выраженную антиоксидантную активность [1]. В данной работе синтезирован ряд порфиринов металлов (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}) на основе свободного основания **1**.



1 **M-1**

Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) изучено редокс-поведение полученных соединений. Произведена оценка антиоксидантной активности порфиринов металлов с использованием нового электрохимического подхода, основанного на реакции переноса атома водорода на стабильный радикал 2,2′-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ), мониторинг которой осуществлялся методом ВДЭ [1]. Активность большинства порфиринов металлов (Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}) сопоставима с эффективностью действия свободного основания (**1**), а комплекс Zn^{2+} обладает более высокой активностью. Определена стехиометрия реакции, равная 4. Полученные соединения можно отнести к классу эффективных антиоксидантов.

1. В. Ю. Тюрин, Цзинвей Чжан, А. А. Моисеева, Е. Р. Милаева, Д. В. Белых, Е. В. Буравлев, Т. К. Рочева, И. Ю. Чукичева, А. В. Кучин. *Докл. АН*, 2013, **450**, 543-546.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-00937а, 13-03-12460 *офи_м2) и Уральского отделения Российской академии наук (конкурс научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН, проект 14-3-НП-3).*

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ И ЖЕЛЕЗА (II)

Фабинский П.В., Феофанов Д.А., Федоров В.А.
Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия
pvfab@ngs.ru

Главной задачей на пути к исследованию свойств соединений является их синтез. Известные способы получения внутрикомплексных соединений, в которых лигандом является ферроценоилацетон, отличаются либо низким выходом, либо сложностью и многостадийностью получения и выделения [1].

Синтез и выделение трис-ферроценоилацетонатов лантаноидов (лантана, церия, празеодима, самария и тербия) в виде кристаллогидратов осуществляли на основе реакции ионного обмена натриевой соли β-дикетона ферроцена с солью соответствующего лантаноида в водно-этанольном растворе. Данный метод обладает рядом преимуществ: высоким выходом (~ 90%), доступностью и нетоксичностью растворителя, реакция проходит без использования высоких температур, инертной атмосферы, предварительной абсолютизации растворителя.

Получение бис-ферроценоилацетоната железа (II) осуществляли фотолизом ферроценоилацетона в координирующем растворителе с последующим выделением твердой фазы. Выход составил 35% от теоретически возможного.

Все полученные комплексные соединения идентифицировались с помощью элементного анализа, комплексом спектроскопических методов анализа (электронная, ИК, ЯГР). Сопоставляя данные элементного анализа и спектроскопических методов анализа следует сделать вывод о сходстве в строении всех изученных лантаноидных комплексов. Все гидратированные трис-ферроценолацетонаты представляют собой моноядерные комплексы с координационным полиэдром редкоземельного иона – двухшапочная тригональная призма, основу которого составляют шесть вершин, занятых кислородными атомами трех β-дикетонатных остатков [2]. Другие координационные места заняты кислородными атомами кристаллизационной воды. В комплексах лантана и тербия координационное число иона лантаноида равно 8, а в комплексах с церием, празеодимом и самарием – равно 7.

Комплексные соединения на основе ферроцена хорошо себя зарекомендовали в качестве высокотемпературных катализаторов (инициаторов) многих химических превращений [3]. Поэтому была изучена термическая устойчивость трис-ферроценоилацетонатных лантаноидных комплексов в воздушой среде дериватографическим методом. При термолизе изменение температуры дегидратации возрастает при переходе от производных тяжелых лантаноидов к легким. Образующийся в ходе дегидратации внешнесферных молекул воды моногидрат при дальнейшем нагревании подвергается термическому разложению органической части молекулы, что сопровождается потерей массы и образованием оксида лантаноида через глубокую перестройку комплекса с превращением его в промежуточное смешанно-лигандное соединение с участие в таком гидролизе внутрисферной молекулы воды.

1. Паушкин Я.М., Вишнякова Т.П., Власова И.Д., Мачус Ф.Ф. *Ж. общей химии*, 1969, **39**, 2379-2382.

2. Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. / под. ред. В.И. Спицына. М.: Наука. 1978. 204с.

3. Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М., Власова И.Д., Бирюкова Г.И. *Высокомол. соед.*, 1968, **10**, Сер. Б, 452-454.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НИТРИДНЫХ КЛАСТЕРОВ НЕОДИМА С БЕНЗОКСАЗОЛИЛ-ФЕНОЛЬНЫМИ И ПЕНТАФТОРФЕНОЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Фагин А.А., Пушкарев А.П., Ильичев В.А., Бочкарев М.Н.

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Россия, 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49, Факс: +7 831 4627497.
E-mail: toliaf@yandex.ru

Ранее реакциями NdI_2 с азотом при 600°C нами были получены нитридные кластеры состава $[(NdI)_3N_2]_x$ [1]. Их обработка изопропиламином дает комплексы $[(NdI)_3N_2(i\text{-}PrNH_2)_y]_x$. С целью получения растворимых и люминесцирующих нитридов неодима продукты обработаны 2-(2-бензол-2-ил)фенолятом калия (K(OON)) и пентафторфенолятом калия KOC_6F_5 в среде ТГФ. Из реакционных растворов выделены кластеры состава $\{[Nd(R)]_3N_2(Solv)\}_x$ (R = OON, OC_6F_5), представляющие собой относительно устойчивые на воздухе, растворимые в эфирах темно-коричневые вещества. Методом МАЛДИ установлено, что продукты содержат набор кластеров с x = 2-7. Предполагается, что присоединившиеся лиганды образуют органическую оболочку нитридных ядр $(NdN)_x$. т.е. по своему устройству подобны применяющимся в оптоэлектронных устройствах квантовым точкам с неоганическим ядром (ZnS/ZnSe) и органической периферией. При облучении раствора $\{[Nd(OON)]_3N_2(THF)\}_x$ в ТГФ при 78 K лазером с λ_{ex} = 405 нм, наряду с малоинтенсивной металл-центрированной эмиссией ионов Nd^{3+} при 895, 1063 и 1300 нм, наблюдается флуоресценция (433 нм) и интенсивная фосфоресценция (510 нм) лигандов. При этом время жизни возбужденного состояния $^3T_1$ превышает 500 мс (Рис.1)

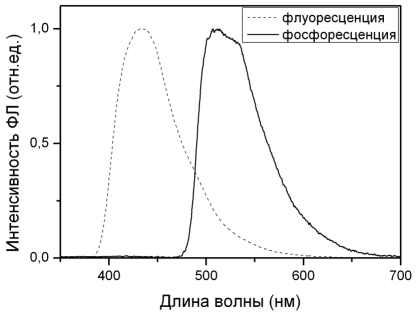


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции $\{[Nd(OON)]_3N_2(THF)\}_x$ в растворе ТГФ при 78K (λ_{ex} = 405 нм)

При 300 K спектр содержит практически только одну интенсивную полосу при 433 нм. Полученные пентафторфенильные производные $\{[Nd(OC_6F_5)]_3N_2(Solv)\}_x$ обнаружили только малоинтенсивную эмиссию ионов Nd^{3+} при 895, 1063 и 1300 нм. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве органической оболочки перфторацетилацетона.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 14-13-01158).

1. А. А. Фагин, С. В. Салмова, М. Н. Бочкарев. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2009, 228-231.

УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ МЕДИ (II) С ТРИГЛИЦИНОМ В РАСТВОРИТЕЛЯХ H_2O-EtOH и H_2O-DMSO

Фам Тхи Лан, Корышев Н.Е., Хренова Т.М., Усачева Т.Р., Тукумова Н.В., Шарнин В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Иваново, Россия.
oxt@isuct.ru

Методом потенциометрического титрования при температуре 298.15 К и ионной силе 0.1, создаваемой перхлоратом натрия, исследовано влияние растворителей H_2O-EtOH и H_2O-DMSO переменного состава на устойчивость комплексов ионов Cu(II) с олигопептидом триглицином ($HL^{\pm}$) и его протолитические равновесия. Для определения равновесной концентрации протонов измеряли ЭДС цепи, состоящей из хлорсеребряного и стеклянного электродов: Ag, AgCl | LiCl(нас.) || H_2L^+, $Cu(ClO_4)_2$, $NaClO_4$|| стеклянный электрод. Экспериментальные данные обрабатывали по программе РНМЕТР [1], предназначенной для расчета равновесий с произвольной стехиометрией. При обработке данных в системе, содержащей триглицин и Cu(II), учитывались: диссоциация карбоксильной (pK_1) и аминогруппы (pK_2) триглицина, процессы образования комплексов ионов Cu(II) с триглицином, гидролиз ионов Cu(II) и диссоциация воды. В образовании комплексов триглицинатов Cu(II), кроме карбоксильной и аминогруппы, могут участвовать и протоны пептидных связей. При отщеплении протона от пептидной связи, приближенной к аминогруппе, образуется комплекс CuA, а при отщеплении протонов обеих пептидных связей-комплекс CuB^-. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что в исследуемом интервале pH=2÷7,5 при соотношении металла и лиганда 1:1 система Cu(II)-триглицин наилучшим образом описывается, если предположить существование комплексных частиц $CuHL^{2+}$, CuL^+, CuA, CuB^-, что подтверждается спектральными данными [2]. Установлено, что с увеличением содержания EtOH и ДМСО в растворителе происходит рост величин pK_1 и уменьшение значений pK_2, что характерно для процессов кислотной диссоциации диглицина [3] и глицина [4] в водно-этанольных смесях. При переходе от воды к растворителям H_2O-EtOH и H_2O-DMSO происходит увеличение устойчивости триглицинатов Cu(II). Аналогичное влияние оказывают эти растворители на реакции образования комплексов ионов Ni(II) с глицилглицинат-ионом [3,5] и ионов Ag (I) с глицинат-ионом [6,7]. Сравнительный анализ литературных источников [3-7] и результатов данной работы позволяет предположить, что увеличение устойчивости триглицинатов Cu(II) обусловлено, в основном, дестабилизацией лиганда при переходе от воды к водно-органическим смесям.

1. В.А. Бородин, Е.В. Козловский, В.П. Васильев. *Ж. неорг. химии*, 1986, **36**, 10-16.
2. В.С. Илакин, В.Г. Штырлин, А.В. Захаров, А.Л. Конькин. *Ж. общ. химии*, 2002, **72**, 377-385.
3. В.В. Наумов, В.А. Исаева, В.А. Шарнин. *Ж. неорг. химии*, 2011, **5**6, 1208-1211.
4. В.А. Исаева, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов, И.А. Баранова. *Ж. физ. химии*, 1996, **70**, 1421-1423.
5. В. Наумов, В.А. Исаева, Ю. А. Ковалева, В.А. Шарнин. *Ж. физ. химии*, 2013, **87**, 1135-1137.
6. В.А. Исаева, Ж.Ф. Гессе, В.В. Наумов, В.А. Шарнин *Ж. неорг. химии*, 2007, **52**, 1243-1246.
7. В.А. Исаева, В.В. Наумов, Ж.Ф. Гессе, В.А. Шарнин. *Коорд. химия*, 2008, **34**, 631-635.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) И АКТИНОИДОВ(III)

Хамидов Ф.А.[1], Мирсаидов У.М.[1], Бадалов А.Б.[2]

1- Агентство по ядерной и радиационной безопасности АН Респ. Таджикистан

2- Таджикский технический университет им. М.С.Осими, Душанбе, Таджикистан

badalovab@mail.ru

Применение полуэмпирических методов сравнительного расчета приобретает особую актуальность при расчете свойств мало доступных, высокорадиоактивных веществ и позволяет прогнозировать свойств других членов сходных веществ.

Наряду с подобием в изменениях свойств соединений лантаноидов (Ln) и актиноидов (An) при увеличении атомного номера f-элемента наблюдается заметное отличие. Лантаноидам характерно, в основном, проявление степени окисления (III). Актиноиды первой половины ряда могут иметь высокие значения степени окисления, вплоть до (VII), а членов второй половины ряда An образуют соединений со степенями окислении (III),(II) и (I) (для менделевия). Известно образование оксидов Ln и An со степенью окисления (II-IV). Получены и охарактеризованы оксиды Ln (II) –Th, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu, также оксиды An (II) –Th, U, Np, Pu и Am. В работах [1-3] приведены расчетные и экспериментальные величины энтальпии образования оксидов Ln и некоторых An со степенью окисления (III), (IV).

Данная работа посвящена получению более полных сведений об энтальпии образования оксидов Ln (III) и An (III). Сравнительный анализ и выявлению общей закономерности в изменениях этой характеристики от порядкового номера металлов. Расчет значение энтальпии образования оксидов Ln и An произведен полуэмпирическим[4] и разностей [5] методами. Расчет полуэмпирическим методом произведен по уравнению $\mathbf{\Delta fH_{\downarrow}(298, M_{\downarrow}X^{\uparrow\prime} O_{\downarrow}y)^{\uparrow}0} = \mathbf{\Delta fH_{\downarrow}(298, M_{\downarrow}X^{\uparrow-} O_{\downarrow}y)^{\uparrow}0} + \alpha$ N_f $+\beta\mathbf{S} + \boldsymbol{\gamma}^{\uparrow\prime}\mathbf{(L_{\downarrow}A)(\gamma^{\uparrow-}(L_{\downarrow}B))}$, где N_f- число f-электро-нов, S и L- значения спиновых - и орбитальных угловых моментов движения основного состояния ионов Ln и An. Коэффициенты $\alpha-, \beta-$ и $\gamma^{\uparrow\prime}$ (γ^{-}) определяют вклад каждого из составляющих уравнения на величину энтальпии образования оксида. Обозначение M'- все Ln и An, за исключением La и Ac; A-элементы первой подгруппы и B-элементы второй подгруппы Ln и An. По методу разностей [5] нами оценены энтальпии обра-зования опорных соединений Ac, Cm и Lr, необходимых для расчета полуэмпири-ческим методом. Расчёт произведён по формуле $\mathbf{\Delta(\ \ fH_{\downarrow}298^{\uparrow}0)} = \Delta\mathbf{fH_{\downarrow}([}An\mathbf{]_{\downarrow}2\ O_{\downarrow}3)^{\uparrow}0} - \Delta\mathbf{fH_{\downarrow}(}An\mathbf{O_{\downarrow}2)^{\uparrow}0} =$ 450. Для расчета использованы разности энтальпии образования оксидов Th, U и Np. Эти методы нами использованы для расчета термодинамических характеристик других соединений лантаноидов [6,7].

Установленные закономерности в изменениях энтальпии образования оксидов в зависимости от порядкового номера лантаноидов (III) и актиноидов (III) имеют идентичный характер с проявлением известного «тетрад-эффект»-а в пределах естественного ряда сходных оксидов лантаноидов и актиноидов.

1. Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. *Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов.* М.: Наука, 1990, 240.
2. S.G. Bratsh. J.J. Ladowski. *J. Physical chemistry*, 1986, **90, 2**, 307-312.
3. L.R. Morss. *J. Less-Common Metals*, 1983, **93, 4**, 301-321.
4. С.Б. Мешкова, Н.С. Полуэктов и др. *Коорд. химия*, 1986, **12, 4**, 481-484.
5. В.А. Киреев. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.* М: Химия, 1975, 536.
6. Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, А. Бадалов и др. *Ж. физ. химии*, 2013, **10**, 1630-1635.
7. Ф.А. Хамидов, И.У. Мирсаидов, А. Бадалов и др. Вестник ТТУ, **2 (10),** 2010, 234-236

СИНТЕЗ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ β-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАЛЬЦИЯ С 15-КРАУН-5

Хамылов В.К., Почекутова Т.С., Петров Б.И., Фукин Г.К.
Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
khamylov@iomc.ras.ru

Изучение строения и свойств β-дикетонатов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) имеет значительный интерес как в практическом, так и в теоретическом аспектах, вследствие потенциального применения качестве молекулярных прекурсоров в золь-гель, ALD и CVD процессов для получения высококачественных тонких пленок (электрокерамических, сверхпроводящих и люминесцентных материалов).

Известно, что смешаннолигандные комплексы ЩЗМ содержащие в своём составе n–донорные полидентатные основания Льюиса (полиглимы и краун эфиры) как дополнительные лиганды, обеспечивающие координационное насыщение центрального иона металла и препятствующие олигомеризации, в наибольшей степени отвечает требованиям к молекулярным прекурсорам в ALD и CVD процессах.

В данной работе представлены результаты исследования условий проведения синтеза, состава и строения β-дикетонатов кальция, содержащих несимметричные фторированные β-дикетонатные лиганды, с 15-краун-5. Мономолекулярные комплексы: $[Ca(\beta\text{-dik})_2(15C5)]$

β-dik = pta (**1**), btfa (**2**), fod (**3**), ttfa (**4**), adtfa (**5**); $[Ca(fod)_2(15C5)(H_2O)](15C5)$ (**6**); $[Ca(fod)(C_3F_7COO)(15C5)]$ (**7**) (pta = пивалоилтрифторацетилацетонато, btfa = бензоилтрифторацетилацетонато, fod = $C_3F_7COCHCOC(CH_3)_3$, adtfa = 1-адамантилтрифторацетилацетонато, 15C5 = 15-краун-5) получены с количественным выходом путём одностадийного взаимодействия металлического кальция с соответствующим дикетоном в толуоле (**1-3**) или в спиртовых средах (**4-5**). Показано, что

β-дикетоны Hadtfa и Httfa имеют низкую реакционную способность в данных реакциях вследствие чего для количественного получения соответствующих комплексов **4,5** был использован известный алкоксидный метод синтеза β -дикетонатов металлов, при этом в отличие от известной реакционной схемы комплексы **4,5** получены в условиях one-pot взаимодействия кальция с дикетоном и 15C5 в спиртовой среде. Вследствие высокой анионофильности иона Ca^{2+} и пониженной, по сравнению с 18-краун-6, координационной способностью 15C5 при синтезе комплексов с 15C5 увеличивается возможность включения в состав образующихся комплексов молекул воды или анионов органических кислот при их присутствии в реакционной среде. Тем не менее даже в этих случаях наблюдается образование мономолекулярных гидратированных или анионсодержащих комплексов **6,7**.

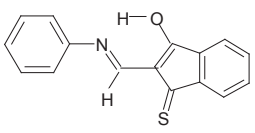
Состав и строение комплексов 1-7 подтверждёны методами РСА, ИК-, ^{1}H-ЯМР-спектроскопии. Физико-химические свойства комплексов исследованы методами ДСК и ТГА.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ *DFT*-МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ *Be*(II), *Ni*(II), *Pd*(II), *Pt*(II), *Hg*(II) НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОМЕТИНОВ (КОНКУРЕНТНОЕ КООРДИНИРОВАНИЕ И КОНЦЕПЦИЯ ЖМКО)

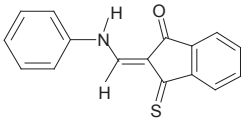
Харабаев Н.Н.
НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
kharabayev@aaanet.ru

В рамках теории функционала плотности проведено исследование структуры поливариантных по составу (***MN_2O_2*** или ***MN_2S_2***) и конфигурации (*транс*-, *цис*-плоская или *псевдо*-тетраэдрическая) координационного узла бис-хелатных комплексов ***Be*(II)**, ***Ni*(II)**, ***Pd*(II)**, ***Pt*(II)**, ***Hg*(II)** на основе тиоиндандоновых производных ароматических азометинов.

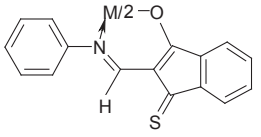
Расчеты прототропных таутомеров ***1a***, ***1b*** и ***2a***, ***2b*** показали предпочтительность ***b***-формы.



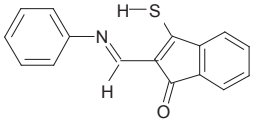
1a



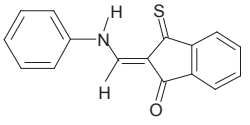
1b



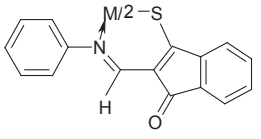
1c



2a



2b



2c

***M*=*Be*(II), *Ni*(II), *Pd*(II), *Pt*(II), *Hg*(II)**

На примере комплексов ***Be*(II)** и ***Hg*(II)**, как комплексов жёсткой и мягкой кислот Льюиса, соответственно, квантово-химически воспроизведен основной принцип концепции ЖМКО о предпочтительности жестко-жестких или мягко-мягких по сравнению со смешанным типом взаимодействий (согласно расчетам, комплекс с узлом ***BeN_2O_2*** предпочтительнее комплекса с узлом ***BeN_2S_2*** на 20.1 ккал/моль а для комплексов ***Hg*(II)**, наоборот, предпочтительным на 3.8 ккал/моль оказался комплекс с узлом ***HgN_2S_2***).

В соответствии с классификацией Пирсона для комплексов ***Pd*(II)** и ***Pt*(II),** как комплексов мягких кислот Льюиса, расчет показал, что более выгодными по сравнению с ***1c***-, действительно, явились ***2c***-изомеры с координационным узлом ***MN_2S_2***, что оказалось справедливым и для *транс*-, и для *цис*-плоских конфигурацией координационного узла ***MN_2O_2*** (***1c***) или ***MN_2S_2*** (***2c***), характерных для бис-хелатных комплексов ***Pd*(II)** и ***Pt*(II).**

Для бис-хелата ***Ni*(II)** наиболее выгодным, в согласии с экспериментом, является ***2c***-изомер с координационным узлом ***NiN_2S_2*** в *псевдо*-тетраэдрической конфигурации, вызванной пятичленным циклом, аннелированным в комплексе к металлоциклу.

Расчеты бис-хелатов ***Be*(II)** и ***Ni*(II)** проведены методом **DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)**, а для комплексов ***Pd*(II), *Pt*(II), *Hg*(II)** использовано приближение **DFT/B3LYP/SDD**.

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части Госзадания в сфере научной деятельности (проект № 4.742.2014/К).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ В СРЕДЕ 6 МОЛЬ/Л HCI ПРИ 273 К

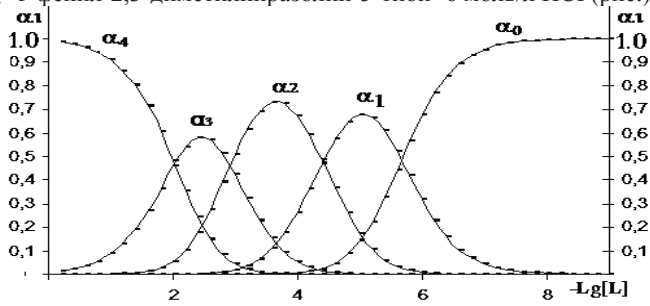
Аминджанов А.А., Баходуров Ю.Ф., Хасанов Ф.Н., Бекназарова Н.С.
Таджикский национального университета, Душанбе, Таджикистан
E-mail: azimjon51@mail.ru; farrukh.19@mail.ru

Методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования в системе $[Cu(H_2O)_6]CI_2$−1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион−6 моль/л HCI при 273К. Установлено, что в этой системе последовательно образуются четыре комплексные форме. Оцененные методом Бьеррума значения ступенчатых констант образований комплексов оказались следующими: $K_1=3.98\cdot10^5$; $K_2=2.88\cdot10^4$; $K_3=5.88\cdot10^2$; $K_4=1{,}62\cdot10^2$. Проведено уточненные найденных значений констант в соответствии с уравнением

$$\overline{n}=\frac{\beta_1[L]+2\beta_2[L]^2+3\beta_3[L]^3+4\beta_4[L]^4}{1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\beta_3[L]^3+\beta_4[L]^4},$$

где β – общая константа устойчивости; [L]-равновесная концентрация органического лиганда.

С использованием полученных данных вновь построена кривая образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, из которой найдены уточненные значения pK_1^* при полуцелых значениях $\overline{n}$: $pK_1^*=-Lg[L]_{\overline{n}=0.5}=5.67$; $pK_2^*=-Lg[L]_{\overline{n}=1.5}=4.41$; $pK_3^*=-Lg[L]_{\overline{n}=2.5}=2.92$; $pK_4^*=-Lg[L]_{\overline{n}=3.5}=2{,}02$. С использованием уточненных значений констант образований рассчитаны кривые распределенные всех комплексных форм, образующихся в системе $[Cu(H_2O)_6]CI_2$−1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион−6 моль/л HCI (рис.):



Найденные из кривых распределений величины максимумов выхода комплексных форм для хлоро–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) при 273К приведены в таблице.

Таблица

Максимумы выхода комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCI при 273 К.

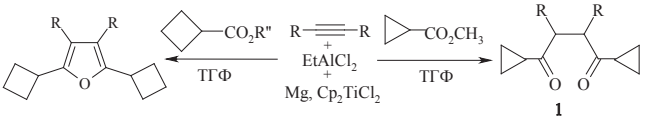
Комплексное соединение	α_i^{max}	-Lg[L]
$[CuL(H_2O)_5]^{2+}$	0.678	5.0
$[CuL_2(H_2O)_4]^{2+}$	0.729	3.6
$[CuL_3(H_2O)_3]^{2+}$	0.580	2.4

Из данных таблицы видно, что с увеличением числа координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона α_i^{max} смещается в сторону больших значений равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФУРАНОВ ИЗ 2,5-ДИЦИКЛОПРОПИЛ(ЦИКЛОБУТИЛ)-3,4-ДИАЛКИЛ-1,4-ДИКЕТОНОВ

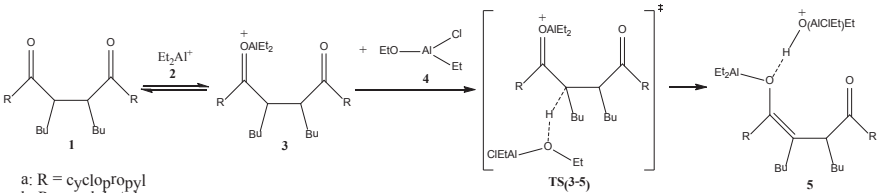
Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Исламов Д.Н., Губайдуллин Р.Р., Чобанов Н.М., Шайбакова М.Г., Джемилев У.М.
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия
leilakh@mail.ru

Широко известным способом получения фуранов из 1,4-дикетонов является реакция Пааля-Кнорра [1]. Вариацией известного подхода можно также считать недавно разработанный однореакторный метод получения фуранов взаимодействием дизамещенных ацетиленов с $EtAlCl_2$ и эфирами алкил(циклоалкил)карбоновых кислот под действием катализатора Cp_2TiCl_2 [2]. Интересным оказался тот факт, что метиловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты в отличие от эфира циклобутанкарбоновой кислоты в условиях данной реакции не приводит к образованию соответствующих фуранов [3], а приводит к образованию исключительно 1,4-дициклопропил-2,3-диалкил-1,4-дионов.



1

С целью выяснения причин различной хемоселективности данной реакции мы исследовали поверхность потенциальной энергии реакции формирования фуранов из 1,4-дициклопропил- и 1,4-дициклобутил -2,3-диалкил-1,4-дионов на DFT уровне (PBE/3z, Природа 6.0 [4]), где в качестве кислоты Льюиса выступает $EtAlCl_2$. Сравнение рассчитанных энергетических и активационных параметров для обоих субстратов **1а** и **1б** для каждой из элементарных стадий согласно предложенному ранее механизму [5] показало существенное различие только для одной стадии, а именно, трансформации карбкатиона **3** до кетоенольного интермедиата **5**.



Установлено, что при одинаковых энергетических барьерах значение свободной энергии Гиббса для стадии миграции атома водорода отрицательно только для **3б** (ΔG^{298}_{r} = -24.0 ккал/моль), в то время как взаимодейтсвие **3а+4** является энергетически невыгодным процессом (ΔG^{298}_{r} = 3.5 ккал/моль).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-97028).

1. G.Yin, Z.Wang, A.Chen, M.Gao, A.Wu, Y.Pan. *J. Org. Chem*., 2008, **73**, 3377-3378.
2. M.G. Shaibakova, L.O. Khafizova, N.M. Chobanov, R.R. Gubaidullin, N.R. Popod'ko, U.M. Dzhemilev. *Tet. Let*., 2014, **55**, 1326–1328.
3. М.Г. Шайбакова, Р.Р. Губайдуллин, И.И. Абсалямова, Н.М. Чобанов, Л.О. Хафизова, У.М. Джемилев. Тез.докл. «Менделеев-2014», 249.
4. D. N. Laikov. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **281**, 151-156.
5. B. Mothana, R.J. Boyd. *Theochem*, 2007, **811**, 97-107.

ЭПР ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФОРМ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ДИФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Холин К.В., Стрекалова С.О., Морозов В.И., Кадиров М.К.,
Будникова Ю.Г., Карасик А.А., Синяшин О.Г.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия
kholin06@mail.ru

Водородная энергетика будущего предполагает получение электроэнергии за счет «холодного горения» водорода в топливных элементах. Реакция окисления водорода в технике и технологии может ускоряться катализаторами на основе платины. Тем не менее, в живой природе эволюционные процессы привели к тому, что природные системы окисления-восстановления водорода успешно справляются со своей задачей и без драгоценных металлов. Так, например, в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН уже длительное время занимаются синтезом бисдифосфиновых комплексов никеля, функционирующих как передатчики протонов и заметно ускоряющих скорость внутри- и межмолекулярных переносов протона. Лиганды данных комплексов весьма специфичны. Они представляют собой коронообразную структуру, в которой в координации с атомом никеля участвуют два атома фосфора. В то же время два атома азота в аксиальных положениях создают друг для друга определённые стерические затруднения.

С целью изучения природы восстановленных форм комплексов никеля (II) с бисдифосфиновыми лигандами были проведены исследования методом совмещенной электрохимии-ЭПР при потенциале первого пика их восстановления. В результате удалось получить стабильные спектры ЭПР восстановленных форм этих комплексов. Особого внимания заслуживает то, что для данного класса комплексов никеля с P,N - гетероциклическими лигандами впервые удалось зарегистрировать спектры ЭПР, несмотря на неудачные попытки их получения другими группами исследователей. Подобные комплексы с нециклическими дифосфиновыми лигандами характеризуются g-фактором 2.06 - 2.09 и константами СТВ на ядрах фосфора 60-100 Гс. Полученные нашей группой значения магнитно-резонансных параметров комплексов лежат в тех же пределах.

Для всего ряда исследованных методом ЭПР комплексов была выявлена разница в константах сверхтонкого взаимодействия с ядрами фосфора в одном координационном соединении. При этом симметрия лигандного окружения подразумевала бы эквивалентность сверхтонких расщеплений на ядрах фосфора. По-видимому, такая неэквивалентность констант СТВ связана с возможностью тригонально-бипиромидального искажения плоско-квадратной структуры первой координационной сферы атома никеля. Только в этом случае высокая ковалентность координационных связей в соединении и наличие асимметрии в связях никель-фосфор логически оправданы.

Также для всех комплексов характерно уменьшение интенсивности спектров ЭПР с понижением температуры. Это может происходить либо в результате слияния двух близких по потенциалу пиков в один 2-х электронный при понижении температуры, либо (наиболее вероятно) димеризации $Ni(I)L_2$ - $Ni(I)L_2$.

USING WATER AS THE OXYGEN ATOM SOURCE: DEHYDROGENATIVE TRANSFORMATIONS OF AMINES CATALYZED BY RU PINCER COMPLEXES

Khusnutdinova J. R.[1]
Department of Organic Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel
juliak@weizmann.ac.il

Using water as an inexpensive and environmentally friendly reagent opens up new possibilities for developing practically important, green transformations in chemical synthesis. This work is aimed at designing novel dehydrogenative transformations catalyzed by Ru pincer complexes that directly utilize water as the oxygen atom source and that can operate in the absence of added oxidants or reductants.

In particular, I will discuss the formation of lactams via dehydrogenation of cyclic amines in water with H_2 liberation [1]. This reaction is catalyzed by the acridine-based Ru pincer complex in the presence of catalytic base, with water serving as a source of oxygen atom in the amide. This represents a fundamentally new type of amide formation reaction directly from amines and water under oxidant-free conditions. In addition, I will discuss the catalytic formation of lactams directly from diols and aqueous ammonia.

I will also discuss Ru-catalyzed selective conversion of primary aliphatic amines to alcohols in water via a "hydrogen borrowing" mechanism, in the absence of added oxidants or reductants [2].

Overall, these transformations open up new possibilities for developing novel atom-economical approaches to chemical transformation of amines using water as the only reagent.

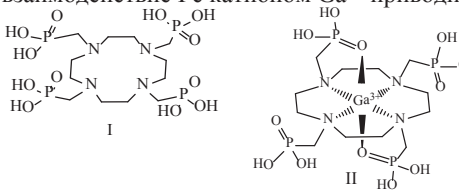
1. J. R. Khusnutdinova, Y. Ben-David, D. Milstein *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2998-3001.
2. J. R. Khusnutdinova, Y. Ben-David, D. Milstein *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 6269-6272.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Ga^{3+} С ТЕТРААЗАЦИКЛОДОДЕКАН-N,N',N'',N'''-ТЕТРАМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P

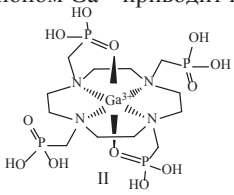
Баулин В.Е [1,2], Калашникова И.П.[1,2], Завельский В.О.[1], Цебрикова Г.С.[2], Марук А.Я.[3], Кодина Г.Е.[3], Цивадзе А.Ю.[2]

[1]*ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
[3]*ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия*
mager1988@gmail.com

Координационные соединения радионуклидов с органическими лигандами являются активными компонентами многих современных диагностических и терапевтических радиофармпрепаратов (РФП). В ядерной медицине особый интерес представляют препараты на основе радионуклида ^{68}Ga [1]. Критерием первичного отбора потенциально перспективных органических лигандов для РФП является их способность образовывать устойчивые комплексные соединения с радионуклидом. Изучена динамика взаимодействия фосфорилсодержащего производного циклена (I) с Ga^{3+} методом ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P в воде и в 0.9% растворе NaCl. Установлено, что взаимодействие I с катионом Ga^{3+} приводит к уменьшению интегральной интенсивности сигнала свободного лиганда (δ=11.83 м.д.) при неизменной ширине линии (Δ~33гц), и к появлению двух новых, гораздо более узких сигналов близкой интенсивности (δ=12.63м.д., Δ~4гц) и (10.68 м.д., Δ~4.5гц), которые, по-видимому, можно отнести к образованию галлиевого комплекса II (рис.1).



I



II

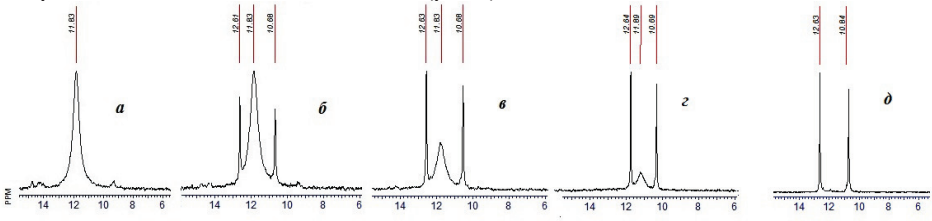


Рис.1 ЯМР ^{31}P{H} спектры свободного I (***а***), при добавлении 0.1 (***б***), 0.2 (***в***), 0.5 (***г***) и 1.0 (***д***) г/экв. $Ga(NO_3)_3$ при T=298 °K

Спектральные изменения на ядрах ^{1}H и ^{13}C в аналогичных экспериментах не противоречат предложенной структуре комплекса II. Время достижения равновесного состояния составляет менее 15 мин. Выход комплекса II по катиону Ga^{+3} практически количественный. Исследовано влияние конкурирующих ионов (Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} и Fe^{2+}/Fe^{3+}), присутствующих в плазме крови, pH и температуры среды на выход комплекса II.

1. А.А. Ларенков, Г.Е. Кодина, А.Б. Брускин. *Медицинская радиология и радиационная безопасность,* 2011, **56**, 5, 56-73.

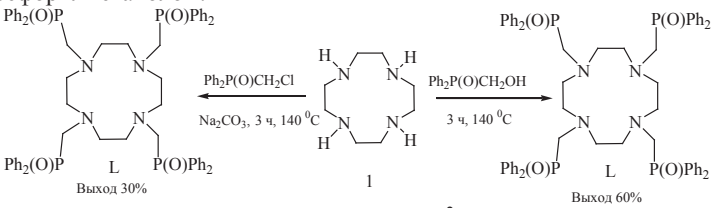
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00100_а).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N,N´,N´´,N´´´-ТЕТРАКИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМЕТИЛ)-1,4,7,10-ТЕТРААЗАЦИКЛОДОДЕКАНА С КАТИОНАМИ d- МЕТАЛЛОВ

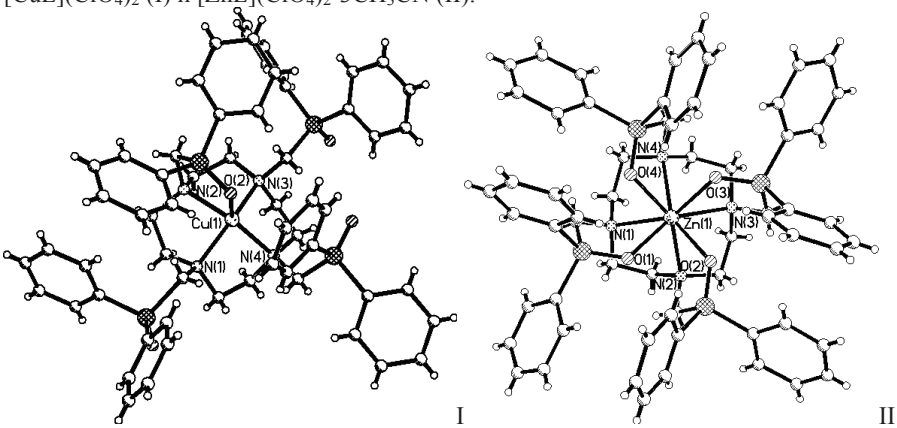
Цебрикова Г.С.[1], Полякова И.Н.[2], Иванова И.С.[1,2], Пятова Е.Н.[1,2], Калашникова И.П.[1], Баулин В.Е.[1], Цивадзе А.Ю[1,2].

[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
tsebrikova@yandex.ru

Поиск новых органических лигандов для селективного связывания катионов биологически активных металлов и радионуклидов является весьма актуальной задачей. В частности, циклен - 1,4,7,10-тетраазациклододекан (1) и его производные интенсивно изучаются в качестве потенциальных компонентов радиофармпрепаратов. Наименее исследованными соединениями являются циклены с фосфорильными фрагментами. Были изучены синтетические возможности получения N,N´,N´´,N´´´-тетракис(дифенилфосфорилметил)-1,4,7,10-тетраазациклододекана (L). Наиболее удобным методом получения L оказалось сплавление циклена с дифенилфосфорилметанолом.



Впервые получены комплексы $[ML](ClO_4)_2$, где M^{2+} = Zn, Cu, Co и Ni. Состав всех синтезированных соединений подтвержден данными элементного анализа и ИК-, ЯМР $\{^1H,^{31}P\}$ спектроскопией. Методом РСА установлена кристаллическая структура $[CuL](ClO_4)_2$ (I) и $[ZnL](ClO_4)_2 \cdot 3CH_3CN$ (II).



I II

В I и II в координацию металла входят четыре атома N циклена. В I атом O одной фосфорильной группы достраивает окружение атома Cu до тетрагональной пирамиды. В II лиганд L проявляет максимальную дентатность: четыре атома O фосфорильных групп дополняют координацию атома Zn до искаженной тетрагональной антипризмы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00991_а и № 14-03-00100_а).

ВЛИЯНИЕ ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С АНИОНАМИ ЯНТАРНОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ

Чан Тхи Зьеу Тхуан, Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Шарнин В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Иваново, Россия
oxt705@isuct.ru

Исследование влияния растворителя на химическое равновесие жидкофазных процессов представляет особый интерес для установления связи между термодинамическими параметрами сольватации реагентов и термодинамическими характеристиками реакций при замене одного растворителя на другой. В данной работе представлены результаты исследования процесса кислотно-основного взаимодействия малеиновой (H_2L) и янтарной (H_2Y) кислот и их комплексообразования с ионами Ni(II) и Co(II) в растворителях H_2O-ДМСО. Исследования проводили методом потенциометрического титрования при ионной силе 0,1 на фоне перхлората натрия и температуре 298К. Содержание диметилсульфоксида в растворе изменяли от 0 до 0.3 мол. д. Установлено, что с ростом содержания ДМСО в растворе происходит монотонное увеличение констант диссоциации малеиновой и янтарной кислот. Такая же закономерность наблюдалась в случае уксусной [1] и аминоуксусной кислот [2], что отражает влияние состава органического растворителя на реакцию отщепления протона от карбоксильных групп данных кислот. Математическая обработка экспериментальных данных, выполненная по универсальной программе РНМЕТР [3], показала, что система Ni (II), Co (II) - малеиновая кислота наилучшим образом описывается, если предположить образование частиц состава ML(где M - Co, Ni) при всех содержаниях ДМСО в растворе. В системе Ni (II), Co (II) - янтарная кислота наряду с монолигандной частицей образуются протонированные частицы состава MHY^+. С ростом содержания ДМСО в растворе происходит упрочение комплексов ионов никеля и кобальта с анионами малеиновой и янтарной кислот. Ионы Ni (II) образуют с анионами малеиновой и янтарной кислот более устойчивы комплексы, чем ионы Co (II), при всех составах растворителя H_2O-ДМСО, что соответствует традиционному ряду Ирвинга-Уильямса, установленного для водных растворов. Аналогичное влияние на изменение устойчивости комплексов ионов d-металлов с малеиновой кислотой оказывает растворитель H_2O-EtOH [4]. Анализ влияния растворителя H_2O-EtOH на изменение устойчивости ацетатных и глицинатных комплексов Ni(II) [5,6] показал, что основной вклад в смещение равновесия комплексообразования вносит десольватация лиганда при увеличении содержания EtOH. Можно предложить, что аналогичную роль сольватационный эффект лиганда играет и в случае образования комплексов Co(II) и Ni(II) с анионами янтарной и малеиновой кислот в водных растворах ДМСО.

1. В.А. Исаева, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов. *Ж. физ. химии*, 1997, **71**, 1371-1374.
2. В.А.Исаева, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов, И.А**.** Баранова. *Ж. физ. химии*, 1996, **70**, 1421-1423.
3.В.А. Бородин, Е.В. Козловский, В.П. Васильев. *Ж. неорг. химии*, 1986, **36**, 10-16.
4. Н.В. Тукумова, Т.Р. Усачева, Чан Тхуан, В.А. Шарнин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология,* 2011, **54**, 34-36.
5. В.А. Исаева, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов. *Ж. Коор. Химии,* 1999, **71**, 912-914.
6. В.А. Исаева, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов. *Ж. физ. химии,* 1998, **72**, 2182-2184.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ - АКТИВАТОРЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФТАЛЕВОГО И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДОВ С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Чебаненко Е.А.[1], Сейфуллина И.И.[1], Марцинко Е.Э.[1], Савин С.Н.[1], Ложичевская Т.В.[2], Песарогло А.Г.[3]

[1]*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина*
[2]*Одесский национальный медицинский университет, Украина*
[3]*Одесский государственный аграрный университет,Украина*
seiful@ukr.net

Полигликольмалеинатфталат (ПГМФ) производится промышленностью как основной компонент ненасыщенных олигоэфирных смол (НПС). Синтез ПГМФ в промышленности проводят при 180-200°С в течение нескольких часов. При использовании в качестве активаторов солей высших карбоновых кислот и ряда d-металлов, в часности, Co(II), удается несколько снизить температуру процесса и увеличить его скорость, но при этом уменьшается глубина отверждения, а, следовательно, и эксплуатационные характеристики готового продукта.

В данной работе изучено влияние кобальтсодержащих биметаллических комплексов германия(IV) и олова(IV) с рядом гидроксикарбоновых кислот (лимонной H_4Citr, винной H_4Tart и ксиларовой H_5Xyl) на процессы поликонденсации малеинового (МА) и фталевого (ФА) ангидрида с этиленгликолем (ЭГ). В качестве активаторов поликонденсации изучались комплексы: $[Co(H_2O)_6][Ge(HCitr)_2]\cdot 4H_2O$ (I); $[Co(H_2O)_6][Sn(HCitr)_2]\cdot 4H_2O$ (II); $[Co_2Ge_2(\mu\text{-}Tart)_3(H_2O)_{10}]\cdot H_2O$ (III); $[Co(H_2O)_6][Ge(\mu_3\text{–}Xyl)_2\{Co(H_2O)\}_2]$ (IV), которые получали по разработанным авторами методикам, а также ацетат кобальта(II) двухводный (ч.д.а.) для сравнения.

Установлено, что все изученные комплексы повышают как начальную скорость, так и глубину поликонденсации, при этом наибольшая ее глубина наблюдается при использовании комплекса II. Добавление в реакционную систему активаторов в количестве 0.5% моль позволяет повысить начальную скорость поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов с этиленгликолем в 5 – 7 раз и глубину поликонденсации с 55 % до 88 %. При этом вязкость полученных олигомеров существенно не отличается от немодифицированного ПГМФ, что позволяет увеличить содержание комплексов в пределах допустимой вязкости конечного продукта до 5% моль.

Модифицирование указанными комплексами полигликольмалеинатфталаты, по сравнению с модификацией ацетатом кобальта(II), позволяет повысить скорость их сополимеризации с триэтиленгликольдиметакрилатом в 2-10 раз при содержании Co(II) 0.5% моль и в 15 раз при содержании Co(II) 5% моль.

Бисцитратостаннат кобальта(II) может быть предложен для применения в технологии производства полиэфирных смол, что позволит существенно снизить энергозатраты. Введение в состав НПС данного активатора не только увеличивает скорость поликонденсации и сополимеризации, но и повышает адгезию наполнителя к связующему, что обеспечивает повышение прочностных характеристик наполненных композиционных материалов за счёт снижения толщины межфазного слоя.

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В РАСТВОРАХ $CaCl_2$ и $MgCl_2$

Чибунова Е.С., Краев А.С., Суслова Е.Е., Кумеев Р.С., Терехова И.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
Katerina.chibunova@yandex.ru

В настоящее время супрамолекулярная химия развивается быстрыми темпами и привлекает всеобщее внимание. Одними из объектов супрамолекулярной химии, достаточно хорошо изученными и доступными, являются циклодекстрины. Благодаря наличию внутренней гидрофобной полости циклодекстрины способны образовывать комплексы включения, которые находят разнообразное практическое применение. В частности, комплексы циклодекстринов с лекарственными соединениями используются в фармацевтике как новые лекарственные формы, обладающие улучшенными свойствами и проявляющие эффект пролонгированного действия. В связи с этим изучение поведения комплексов включения циклодекстринов в условиях, приближенных к физиологическим, является необходимым и практически значимым. Поэтому, цель данной работы состояла в изучении влияния солей, входящих в состав биологических сред организма, на комплексообразование циклодекстринов с ароматическими карбоновыми кислотами, являющимися витаминами группы В и лекарственными средствами.

В данной работе с привлечением метода ^{1}H ЯМР спектроскопии было изучено комплексообразование β-циклодекстрина с никотиновой, бензойной, *мета*- и *пара*-аминобензойными кислотами в воде и в 0.2М растворах неорганических солей $MgCl_2$ и $CaCl_2$. Было обнаружено, что рассматриваемые кислоты образуют комплексы включения состава 1:1, устойчивость которых изменяется в солевых растворах. При анализе полученных результатов было показано, что анионы (Cl^-) и катионы (Ca^{2+} и Mg^{2+}) не способны включаться в полость циклодекстрина. Поэтому, наблюдаемое понижение констант устойчивости комплексов включения обусловлено присутствием катионов, которые способны образовывать устойчивые ионные пары с карбоксильными группами кислот. Степень проявления солевых эффектов в большей степени определяется ионизационным состоянием кислот, чем природой катионов. Влияние солей на комплексообразование β-циклодекстрина с анионными формами кислот является более выраженным по сравнению с цвиттерионными формами.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант №12-03-97516-р_центр_а) и «Верхневолжскому региональному центру физико-химических исследований» за предоставленное оборудование.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИОННЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОНЫ ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНИЯ

Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Неудачина А.Н.
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
vvsharutin@rambler.ru

Галогенидные комплексы серебра представлены, в основном, соединениями типа $[NR_4]^+_2[Ag_2Hal_4]^{2-}$, комплексы, содержащие катионы тетраорганилфосфония, изучены в меньшей степени [1].

Из галогенидов серебра и галогенидов тетраорганилфосфония в диметилсульфоксиде синтезированы комплексы с биядерными анионами $[Ph_3PCH_2CH_2PPh_3]^{2+}[Ag_2Cl_4]^{2-}$ (**I**), $[Ph_3PCH_2CH_2CHMe_2]^+_2[Ag_2Br_4]^{2-}$ (**II**), $[Ph_3PCH{=}CHPPh_3]^{2+}[Ag_2Br_4]^{2-}$ (**III**), $[Ph_3PC_6H_{11}\text{-cyclo}]^+_2[Ag_2Br_4]^{2-}$ (**IV**).

Взаимодействие $[Ph_3PCH_2CH_2CH_2PPh_3]^{2+}[Br]^-_2$ с бромидом серебра в аналогичных условиях приводит к образованию аниона более сложного дизайна $[Ph_3PCH_2CH_2CH_2PPh_3]^{2+}_2[Ag_5Br_9]^{4-}$ (**V**), в котором присутствуют моно-, би- и тетрадентатные атомы брома (связи $Br(\mu_1)$–Ag 2.586(2) Å, $Br(\mu_2)$–Ag 2.545(1)–2.747(2) Å, $Br(\mu_4)$–Ag 2.698(1)–3.236(1) Å).

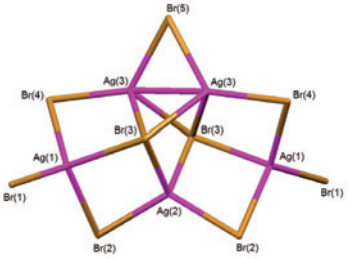


Рис 1. Строение аниона $[Ag_5Br_9]^{4-}$.

Уменьшение объема катиона соли фосфония сопровождается образованием комплексов с полиядерными анионами $[Ph_3PCH{=}CH_2]^+_n[Ag_5Br_6]^-_n$ (**VI**) и $[Ph_3PC_3H_5\text{-cyclo}]^+_n[Ag_5Br_6]^-_n$ (**VII**), в которых серебро тетракоординировано, а бром выполняет различную структурную функцию (расстояния $Br(\mu_2)$–Ag и $Br(\mu_4)$–Ag составляют 2.6245(6)–2.7064(6) и 2.7677(6)–2.8785(6) Å).

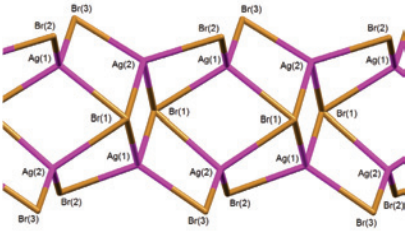


Рис 2. Строение аниона $[Ag_5Br_6]^-_n$.

1. Cambridge Crystallographic Data Center. 2014.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ХЛОРО(2-ОКСИБЕНЗАЛЬДОКСИМАТО)- И ХЛОРО(2,6-ДИХЛОРФЕНОКСО)ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ

Шарутина О.К., Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Щелоков А.О.
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
sharutinao@mail.ru

Взаимодействием *бис*(2-оксибензальдоксимата) трифенилсурьмы или *бис*(2,6-дихлорфеноксида) трифенилсурьмы с дихлоридом трифенилсурьмы (толуол, 1 ч, 100°C) синтезированы смешаннолигандные комплексы хлоро(2-оксибензальдоксимато)трифенилсурьма (I) или хлоро(2,6-дихлорфеноксо)трифенилсурьма (II):

$$Ph_3SbCl_2 + Ph_3SbL_2 \rightarrow 2\ Ph_3Sb(Cl)(L)$$
$$L = ON{=}CHC_6H_4OH\text{-}2\ (I),\ OC_6H_3Cl_2\text{-}2,6\ (II).$$

Пентафенилсурьма фенилирует комплексы I и II с образованием хлорида тетрафенилсурьмы и оксимата или ароксида тетрафенилсурьмы соответственно:

$$Ph_5Sb + Ph_3Sb(Cl)(L) \rightarrow Ph_4SbCl + Ph_4SbL$$

По данным рентгеноструктурного анализа, атомы сурьмы в I и II имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами хлора и кислорода в аксиальных положениях (рис.) Углы OSbCl и CSbC 179.84(8) и 115.05(13), 122.06(12), 122.84(13)° (I); 179.59(5) и 115.72(9), 119.41(10), 124.87(10)° (II); связи Sb–C 2.106(3), 2.111(3), 2.117(3) Å (I), 2.099(3), 2.107(2), 2.111(2) (II) Å; Sb–Cl 2.501(8) Å (I), 2.4740(7) Å (II); Sb–O 2.076(2) Å (I), 2.080(2) Å (II).

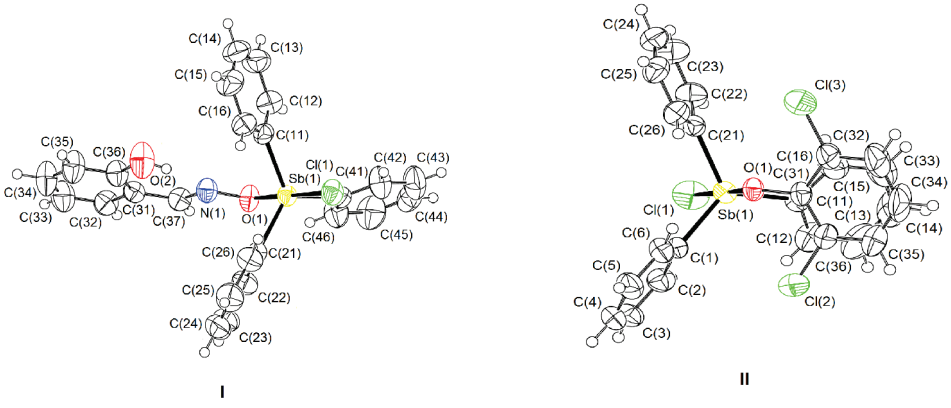


Рис. Строение соединений I и II.

РОЛЬ КООРДИНАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ЦИНКА И ИХ СПЛАВОВ ИЗ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ruslanfelix@yandex.ru

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий слоями некоторых металлов (цинк, кадмий, олово). При этом введение в антикоррозионные покрытия металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие бинарные сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы. Перспективным направлением при разработке новых составов растворов для электроосаждения металлов и сплавов является использование соединений, образующих устойчивые растворимые комплексы. В то же время, введение в электролит различных органических и неорганических лигандов существенно усложняет характер ионных равновесий и затрудняет идентификацию разряжающихся на катоде частиц и установление механизма соответствующих электрохимических реакций. Поэтому экспериментальное исследование и математическое моделирование химических равновесий в многокомпонентных системах является одной из наиболее актуальных задач при разработке перспективных электролитов для нанесения новых защитных покрытий.

В настоящей работе методами циклической вольтамперометрии, потенциометрии, спектрофотометрии и калориметрии исследованы протолитические и координационные равновесия глицина, диглицина, α- и β-аланина, таурина, глутамина, аспарагина и аспарагиновой кислоты с ионами кобальта(II), никеля(II) и цинка(II), а также реакции электровосстановления указанных ионов металлов и их комплексов на платиновых электродах. Рассмотрены закономерности изменения термодинамических характеристик и электрохимических параметров исследуемых реакций в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда.

Исследованы процессы электроосаждения сплавов цинка с кобальтом и никелем на сталь 08КП из ряда перспективных систем, и полученные результаты использованы для моделирования соответствующих химических и электрохимических реакций. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в растворе на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода.

На основании результатов настоящего исследования растворов аминокислот и ранее выполненных исследований растворов некоторых карбоновых кислот, аминоспиртов и комплексонов нами разработаны составы комплексных электролитов для нанесения гальванических сплавов цинк-никель и режимы электроосаждения для получения постоянного химического состава покрытий. Осаждаемые покрытия обладают хорошими механическими и антикоррозионными свойствами.

Работа выполнена в рамках НИИ ТиК ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00360-а).

ВНУТРИСФЕРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ГИДРАЗИДОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ В КОМПЛЕКСАХ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА

Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И.
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина
nshmatkova@ukr.net

Взаимодействием $SnCl_4$ с гидразидами бензойной, салициловой и изоникотиновой кислот в ацетонитриле синтезированы два типа комплексов-неэлектролитов с одинаковым координационным узлом {$SnCl_4ON$}.и различной формой бидентатно-координированных лигандов: молекулярные хелаты (1, 2) с кетонной формой и цвиттер-ионный (3) с енольной (рис. 1).

Исследовано взаимодействие (1-3) с бензойным альдегидом и его R-замещёнными (R = 4-$N(CH_3)_2$, 2-OH) в ацетонитриле. Установлено, что оно сопровождается образованием новых комплексов (I-VI) с гидразонами – продуктами конденсации указанных гидразидов и альдегидов. Определены особенности их термолиза, фрагментации под действием электронного удара, а также молекулярные и кристаллические структуры.

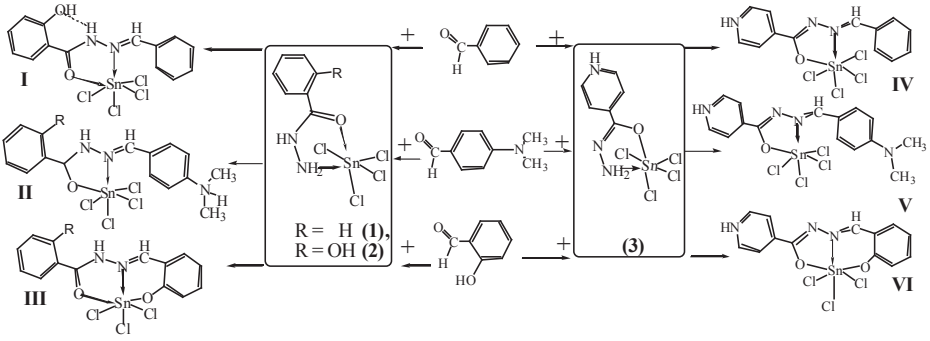


Рис. 1 Схема строения комплексов Sn(IV) с гидразидами (1-3) и гидразонами (I-VI)

Доказано, что в случае молекулярных хелатов (1, 2) конденсации подвергается только гидроксилсодержащий гидразид (2). Решающую роль в образовании комплекса I (выход 40%) играет (+M) – эффект OH-группы, способствующий увеличению электронной плотности на карбонильном атоме кислорода, упрочнению существующего пятичленного металлоцикла и замыканию, по результатам РСА, дополнительного цикла за счёт водородной связи HO…HN. Введение -$N(CH_3)$ группы в молекулу бензойного альдегида, независимо от (R) в гидразиде (1, 2), способствует образованию комплексов типа (II) (выход 60-64 %) за счёт высокой электронной плотности на азометиновой группе и реализации енольной формы гидразона.

В случае комплекса (3), независимо от альдегида, с выходом 65-76 % образуются однотипные комплексы IV, V.

В результате внутрисферной конденсации гидразидов в (1-3) с салициловым альдегидом синтезированы комплексы III, VI с двумя сопряжёнными металлоциклами и, как следствие, с координационным узлом {$SnCl_3O_2N$}.

Отмечено, что закономерность формирования таутомерной формы лиганда в I-VI сохраняется такой же, как и в гидразидных (1-3): кетонная – при отсутствии вакантного атома азота в (I, III) и енольная, цвиттер-ионная форма, протонированная по атому азота Npy или группы -$N(CH_3)_2$ (при наличии обоих протонируется первый) в II, IV-VI.

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА С АНИОНАМИ ОДНООСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Юсуфов Н.З., Рахимова М.М., Давлатшоева Дж.А.,
Суяров К.Дж., Рахмонов И.Р.
Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Республика Таджикистан
muboshira09@mail.ru

Для изучения процессов образования координационных соединений железа (II) и железа (III) с анионами муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, изомасляной, валериановой, изовалериановой кислот был использован высокочувствительный, простой, недорогой в постановке эксперимента и удобный при исследовании ступенчатого комплексообразования в растворах окислительно-восстановительных систем метод окислительного потенциала Кларка-Никольского.

Теоретические основы метода оксредметрии заключаются в совместном анализе экспериментальных зависимостей окислительного потенциала системы от одного из параметров: *pH, pC_o, pC_r, pC_{HL}* и *$p(C_0=C_r)$* при постоянстве всех остальных, определении по наклонам кривых количества атомов окисленной и восстановленной форм, лиганда, а также гидроксильных групп в предположительном составе образующихся комплексов. Общее уравнение окислительного потенциала выводится с учетом состава комплексов и их констант образования, которые затем рассчитываются методом итерации экспериментальной и теоретической окислительной функции Юсупова. Предложенная функция позволяет осуществлять быстро и точно расчеты с помощью современных компьютерных программ на основе созданных моделей равновесий изученных систем.

По экспериментальным значениям наклонов зависимостей составлены стехиометрические матрицы, рассчитаны численные значения базисных частиц и составлены таблица моделей процессов образования комплексов. Модели существующих равновесий показали, что в системах образуются 6 координационных соединений железа следующего состава: $FeOH^{2+}$, FeL^{2+}, $FeLOH^{+}$, $Fe\,L_2^{+}$, $Fe_3L_6(OH)_2^{3+}$, FeL^{+}. Последний комплекс не образуется только в растворе муравьиной кислоты, что связано, по-видимому, с окислением *Fe(II)* или образованием неустойчивого и с небольшой областью существования, а также незначительной степенью накопления комплекса FeL^{+}. Рассчитанные модельные параметры показали, что более устойчивыми являются комплексы FeL^{2+} и $Fe_3L_6(OH)_2^{3+}$, которые имеют наибольшую область существования по шкале *pH* и высокие значения (98-100 %) степеней накопления.

Координационные соединения *Fe(III)* со всеми изученными лигандами в исследованном интервале *pH* агрегативно неустойчивы, вследствие значительной чувствительности этого иона к гидролизу, имеют небольшую область формирования по шкале *pH* и невысокие степени образования (чаще всего не более 12 %). Комплексы *Fe(II)* образуются в достаточно большом интервале *pH*, имеют высокие значения степеней образования (60-98 %), но разрушаются в результате окисления железа кислородом воздуха. С ростом *pH* увеличивается вероятность образования гетеровалентных координационных соединений, устойчивость трехъядерных гидроксокомплексов состава $Fe_3L_6(OH)_2^{+}$ повышается, т.к. увеличивается возможность образования более прочных координационных соединений хелатного типа.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ИОНООБМЕННЫМ СОРБЕНТОМ

Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Холбоева А.И., Касимов Ш.А.,
Алимназаров Б.Х., Эргашева Н.Н.
Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан,
hhturaev@rambler.ru

Одним из перспективных методов разделения и извлечения малых количеств платиновых металлов из растворов сложного состава, содержащих в качестве макрокомпонентов железо и цветные металлы, наиболее перспективным является сорбционный метод с применением ионообменных сорбентов.

В данной работе приводятся результаты исследования комплексообразующий сорбция платиновых металлов ионообменных сорбентов на основе продуктов взаимодействия тиокарбамид + эпихлоргидрин + полиэтиленполиамин. Изучено время контакта фаз и определено, что сорбционное равновесие платиновых металлов наступает за 10 мин. Комплексообразование в процесс сорбции платиновых металлов в зависимости от концентрации кислот: HCl, HNO_3. H_2SO_4, $HClO_4$ и NH_4OH на сорбенте показали, что они количественно сорбируются из 0,1 - 0,6 М. Выше этой концентрации сорбцируемость платиновых металлов падает и устойчивость образующих комплексов понижает. В результате сорбции аммиачных комплексов платиновых металлов от концентрации аммиака определено, что повышение концентрации аммиака не снижает степень сорбции платины (IV), а остальные платиновые металлы сорбцируются сравнительно хуже. Кроме того была изучена сорбцируемость нитритных комплексов платиновых металлов из нитритных ($NaNO_2$) растворов. Найдено, что при концентрации $NaNO_2$ 0,1-3,0 г/л сорбция платиновых металлов количественные, выше этой концентрации степень сорбции этих металлов падает.

Далее определена статическая обменная емкость ионообменного сорбента на основе продуктов взаимодействия тиокарбамид + эпихлоргидрин + полиэтиленполиамин по платиновым металлам. Среда 0,4 *М* HCI, содержание платиновых металлов и мешающих цветных металлов (ЦМ) в растворе соответственно равны: 1мг/г и 7 г/л. При соотношении ПМ: ЦМ=1:500 получено следующее СОЕ мг/г: Pt-2; Pd-4; Jr-3, Ru-2, Os-2.

Определены возможности десорбции платиновых металлов со смол кислым тиомочевинным раствором (10 г/л H_2SO_4+ и/к Thlo) при 60° С десорбции платиновых металлов количественное. Результаты исследования приведены в таблице.

Таблица. Сравнительные данные сорбции некоторых платиновых металлов на ионообменных сорбентах (pH исходных растворов 6,5 – 7)

Аниониты на основе	Мольное соотношение мономеров	Сорбция ионов из 0,1 н. растворов, мг-экв/г.		Удельный объем набухание, мл/г	СОЕ по 0,1 н HCl, мг-экв/г
		Pd (II)	Os (IV)		NaOH
У+ЭХГ+ПЭПА	1:1:1	8,4	13,6	3,74	125,7
ТК+ЭХГ+ПЭПА	1:1:1	14,4	22,2	2,43	142,5

Таким образом, иониты на основе продуктов взаимодействия тиокарбамид + эпихлоргидрин + полиэтиленполиамином обладают лучшими комплексообразующими и сорбционными свойствами, чем подобные аниониты эпихлоргидринового ряда.

ИК – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО – ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУР КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Касимов Ш.А., Ортикова Н.Ч.,
Эргашева Н.Н., Холбоева А.И.
Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
hhturaev@rambler.ru

Для подтверждения участия аминогрупп и карбоксилгрупп изучаемый сорбента в образование хелатного цикла с элементом было проведено ИК – спектроскопическое исследование комплексообразующего сорбента и его полихелатов. В области 3500-2900 $см^{-1}$ имеются две перекрывающиеся полосы. Предположено, что это соответствует валентным колебаниям аминогрупп и карбоксилгрупп изучаемый сорбента и может свидетельствовать об образовании водородной связи с атомом азота азогруппы.

В спектрах полихелатов по сравнению со спектрами сорбентов наблюдается смещение полосы поглощения аминогруппы. Например, в спектре сорбента № 1 имеется полоса поглощения 3436 $см^{-1}$, в случае комплекса с медом - 3416 $см^{-1}$, в случае комплекса с никелям - 3410 $см^{-1}$. Это свидетельствует об изменении полярности связи -COOHN-H. При комплексообразование изменяется интенсивность полосы поглощения, скорее всего, вследствие образования валентной связи Me – N. Полученные данные могут служить доказательством, подтверждающим процесс комплексообразования в системе «полимерный сорбент - ион металла».

В численном моделировании электронных и атомных структур сложных систем в настоящее время получили широкое распространение методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики. Доступной комплексной молекулярно-динамической программой, обеспечивающей использование этих методов, считается программа HyperChem.

С целью получения информации о строение ЭХГ+ГИПАН сорбента, распределении зарядов на атомах, входящих в структуру ЭХГ+ГИПАН нами были проведены расчеты модельный сорбента и его комплексов с изучаемыми элементами полуэмпирическим квантово-химическим методом расчета параметров молекулярных систем - PM3 доступным в пакете программ HyperChemRelasc 7.01 forWindows.

Полуэмпирические методы характеризуются тем, что расчет ведется только для валентных электронов, пренебрегаются интегралы определенных взаимодействий, используются стандартные не оптимизированные базисные функции электронных орбиталей и используются некоторые параметры, полученные в эксперименте. Метод PM3 является вариантом метода AMI и позволяет проводить расчет основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии. Метод PM3 параметризирован как для расчета органических молекул, так и ряда других групп элементов, в том числе и для переходных металлов. Параметры для PM3 получены сравнением большого числа и вида экспериментов с результатами расчетов. Они дают представление о пространственной структуре ЭХГ+ГИПАН сорбента и изменении зарядов на атомах при введении заместителей в соответствующие положения относительно функционально-аналитических групп сорбентов. Алифатическая цепочка атомов, соединяющая фрагмент с полимерной матрицей -CH-CH_2-, в расчетах принята как CH_3-CH-CH_3, то есть получаем фрагмент с насыщенными конечными углеродными атомами. Поскольку фрагмент с ЭХГ+ГИПАН соединен с матрицей несопряженной цепью, влияние матрицы на его электронную систему весь незначительно и им можно пренебречь, проводя такие расчеты.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЯД МЕТАЛЛОВ

Тураев Х.Х.[1], Шарипов Х.Т.[2], Даминова Ш.Ш.[2], Пардаев О.Т.[1]
[1]*Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан*
[2]*Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан*
hhturaev@rambler.ru

Среди серосодержащих лигандов дирадикалдитиофосфат-ионы, $R_2PS_2^-$, привлекают внимание как лиганды, содержащие два атома серы, способные к координации, в составе безуглеродной функциональной группы PS_2^-. Хелаты металлов с этими лигандами и разнолигандные координационные соединения на их основе, в особенности с азотсодержащими лигандами, могут являться новой группой молекулярных предшественников для получения сульфидов металлов.

Целью данной работы является ИК-спектроскопическое изучение способов координации и строения синтезированных координационных соединений диизопропилдитиофосфатов никеля (II), меди (II), кадмия(II), железа(III), цинка(II), кобальта(II) с 2-амино-1-метилбензимидазолом (BenzIm).

Сопоставление ИК спектров свободного 2-амино-1-метилбензимидазола и диизопропилдитиофосфата калия с их смешанного лиганда -диизопропилдитиофосфата бензимидазола показало, что в нем наблюдается все характерные полосы валентных и деформационных колебаний NH_2, -NH, C=N групп 2-амино-1-метилБИ, а также P-O-R, P-O, P=S, P-S- групп диизопропилдитиофосфата. К значительным изменениям подвергается положение полос поглощения симметричных валентных колебаний связи ν (NH_2) и валентных колебаний связи =N-N= гетероцикла, которые при переходе от 2-амино-1-метилБИ к смешенному лиганду смещаются в первом случае на 11-25 $см^{-1}$, во втором - на 19-27 $см^{-1}$ соответственно.

Наблюдаются широкие полосы ν (NH) (3087 $см^{-1}$) и ν (CH) (3034 $см^{-1}$), а полоса ν (C=N) гетероароматической системы находятся 1595 $см^{-1}$. Полосы, находящиеся в области 2933-2975 $см^{-1}$, связаны с асимметричными валентными ν(CH_3) колебаниями, две интенсивные полосы в 1371 и 1384 $см^{-1}$ обусловлены асимметричным и симметричным деформационными колебаниями δCH_3 группы. Меняются полосы колебаний P=S и P-S-связей. Максимумы при 681 $см^{-1}$и 562 с плечом 530 $см^{-1}$ в спектре диизопропилдитиофосфата калия сдвигаются в смешанном лиганде при 670 и 559 с плечом 587 $см^{-1}$, соответственно. Понижение частот νP=S и νP-S- говорит о связи диизопропилдитиофосфата с NH_2 и C=N групп 2-амино-1-метилБИ.

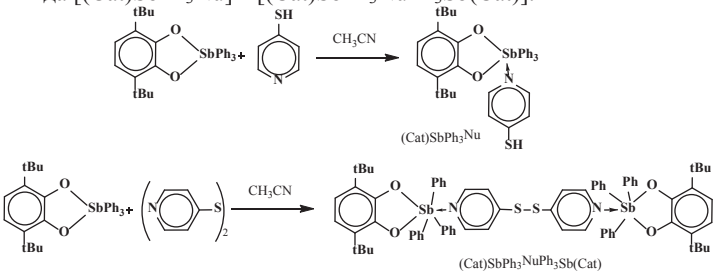
Данные ИК-спектроскопического исследования комплексов свидетельствуют об образовании комплексов с d-металлами, при этом наблюдается смещение полос поглощения группы C=N, N-H, а также P=S, P-S- и уширение и расщепление этих сигналов в спектрах.

Таким образом, анализ ИК-спектров синтезированных комплексов указывает на вхождение молекулы аминобензимидазола в координационную сферу комплекса, что подтверждает наличие характеристических полос поглощения аминобензимидазола в ИК-спектре и соответсвующих смещений полос, свидетельствует об образовании координационной связи с участием гетероциклического лиганда бензимидазольного цикла, предсказанными квантово-химическими методами расчета донорных центров в молекуле лиганда. Из этих данных, с большей долей вероятности можно утверждать, что синтезированный полидентатный гетероцикл BenzIm при комплексообразовании выступает, как монодентатный лиганд.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ(V) В ПРИСУТСТВИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

Смолянинов И.В.[1,2], Поддельский А.И.[3], Берберова Н.Т.[1]
[1]*Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия*
[2]*Южный научный центр Российской академии наук, Астрахань, Россия*
[3]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Н. Новгород, Россия*
ivsmolyaninov@gmail.com

Методом циклической вольтамперометрии исследовано взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолата трифенилсурьмы(V) с нейтральными нуклеофилами (Et_3N, H_2O, DABCO), рядом азотсодержащих гетероциклических соединений (пиридин (Py), имидазол (ImidH), пиразин (Pyr), 4-меркаптопиридин (4-SH-Py), 4,4'-бипиридил (Bipy), 4,4'-бипиридилдисульфид (4-S-Py)$_2$). Введение в раствор комплекса в ацетонитриле нуклеофила приводит к изменению морфологии ЦВА-кривых: пики окисления азотсодержащих соединений не фиксируются, при этом редокс-переходы, отвечающие изменению состояния окисления катехолатного лиганда, смещаются в катодную область. Наблюдаемые изменения указывают на координацию нуклеофильных реагентов по атому сурьмы(V) с образованием нейтральных шестикоординационных соединений вида [(Cat)$SbPh_3Nu$] и [(Cat)$SbPh_3NuPh_3Sb$(Cat)].



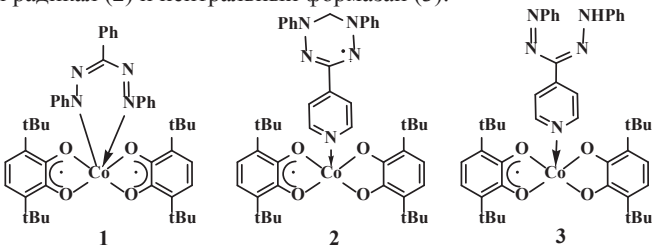
Координация оснований Льюиса – Et_3N, DABCO ведет к значительному катодному сдвигу потенциалов окисления образующихся комплексов (0.5-0.45 В); первый редокс-переход является квазиобратимым одноэлектронным, а второй необратимым. Добавление эквивалентных количеств H_2O, Py, 4-SH-Py, ImidH увеличивает число электронов, участвующих в анодной стадии до 2-х. Для соединений, содержащих координированные молекулы Bipy, (4-S-Py)$_2$, на ЦВА регистрируется единственная многоэлектронная стадия, характеризующая окисление двух пространственно удаленных катехолатных фрагментов, которые не взаимодействуют друг с другом. Потенциалы окисления данных комплексов идентичны. При введении в раствор пиразина значение потенциала окисления исходного катехолатного комплекса сурьмы(V) не изменяется, однако процесс окисления становится необратимым и двухэлектронным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00478), грантов Президента РФ (МК-445.2014.3, НШ-271.2014.3), программы президиума РАН №8 «Дизайн молекулярных магнитоактивных веществ и материалов».

РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ О-СЕМИХИНОЛЯТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(III), СОДЕРЖАЩИХ КООРДИНИРОВАННЫЕ ФОРМАЗАН И ВЕРДАЗИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ

Смолянинов И.В.[1], Протасенко Н.А.[2], Поддельский А.И.[2], Берберова Н.Т.[1]
[1] *Южный научный центр Российской академии наук, Астрахань, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Н. Новгород, Россия*
ivsmolyaninov@gmail.com

Методом циклической вольтамперометрии изучены редокс-превращения серии *о*-семихинолятных комплексов кобальта(III), содержащих формазанат-анион (1), вердазильный радикал (2) и нейтральный формазан (3).



Комплекс 1 отличается широким набором редокс-состояний, которые обусловленны редокс-превращениями как *о*-семихиноновых, так и формазанатного лигандов. В катодной области развертки потенциала регистрируются четыре редокс-перехода: первые две стадии отвечают обратимому восстановлению *о*-семихиноновых лигандов; третий редокс-процесс является квазиобратимым и одноэлектронным, что указывает на стабильность образующегося металл-вердазильного радикала; четвертый катодный процесс можно отнести к восстановлению иона кобальта. Электрохимическое окисление протекает в две квазиобратимые одноэлектронные стадии по *о*-семихинолятному и формазантному лигандам. В электрохимическом восстановлении комплекса 2 участвуют и *о*-семихиноновый фрагмент и вердазильный радикал.

$$[(Verd^{-})Co(Cat)_2]^{-} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} [(Verd)Co(Cat)_2]^{-} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} (Verd)Co(SQ)(Cat) \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} [(Verd)Co(SQ)_2]^{+} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} [(Verd^{+})Co(SQ)_2]^{+}$$

В анодной области для соединения 2 регистрируются две квазиобратимых волны окисления, при этом первый анодный процесс отвечает, очевидно, окислению катехолатного лиганда, а второй, в равной степени может характеризовать переход SQ/BQ или окисление вердазильного радикала.

Для комплекса 3 хорошо на ЦВА фиксируются два катодных процесса, отвечающие образованию моно- и дианионного комплексов с восстановленными катехолатными лигандами. В третий необратимый катодный процесс вовлекается формазановый лиганд; восстановление сопровождается адсорбцией продуктов электрохимической реакции. В анодной области для комплекса 3 регистрируются необратимый пик окисления формазана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00478, 14-03-31254), грантов Президента РФ (МК-445.2014.3, НШ-271.2014.3), программы президиума РАН №8 «Дизайн молекулярных магнитоактивных веществ и материалов».

SPECTROSCOPIC INVESTIGATED DOXORUBICINE WITH SILVER NANOPARTICLES BASIS OF POLY-N-VINYPYRROLIDONE

Mammedova S.M., Tapdiqov Sh.Z., Zeynalov N.A., Mammedov H.M.
Institute of Catalyses and Inorganic Chemistry named after M.F.Nagiyev, Azerbaijan NAS, Baku, shamotapdiqov@mail.ru

It is known that Ag and Au nanoparticles as drug delivery systems enable unique approaches for cancer and other deadly diseases treatment. Over the last two decades, a large number of nanoparticle delivery systems have been developed for cancer therapy, including polymer materials. Polymer–drug conjugates are one of the most investigated types of nanocarriers and are currently in clinical trials. Polymeric nanoparticles may represent the most effective nanocarriers for prolonged drug delivery [1].

The matrix biosuitabletly, the size of metallic phases, stability of systems and mutual influences character of between polymer macromolecular and antibiotic are to determined the direct applied areas of this nanocomposites.

In that work it has been investigated the UV-Vis (UV-Vis 1800, Shimadzu) and FT-IR spectroscopic study of doxorubicine with the colloidal systems of silver which stabilization the lower molecular masses (M_n=10000) of poly-N-vinypyrrolidone (PVPr) (λ_{max}=194 nm, 1600-1625 sm^{-1}). Also, to investigated on physical-chemical interaction between polymer nanocolloidals and antibiotics dependend the initial mol ratio and the pH environment.

The 0.03 mmol/l solutions of doxorubicine possesses 234, 253, 288 and 495 nm characteristic absorbtion strips. Determented that the homogeneous system which keep Ag nanoparticles formation intensively strip in 410 nm and generation characteristic chemical strip in 1625 sm^{-1}. Shown that dependent the mol ratio of PVPr and antibiotics the functional group in polymer >C=O undergo 13÷28 nm chemical strip. Also, the owner absorption strip of antibiotics on 495 and 234 nm gives 5÷10 nm chemical strips. Show that, in pH=9 the formation interaction of doxorubicine between the >C=O groups in pyrrolidone chclyle the suitables absorption strip changed from 194 nm to 209,5 nm. Investigated in 0,08 mq/ml PVPr solutions to changed the concentration of doxorubicine on 0,024÷0,0048 inervale the absorption of carbonyl groups intensivetly began to decreased. When to keep constant the concentration of PVPr but increases the concentration of antibiotic observed increases absorption of carbonyl groups.

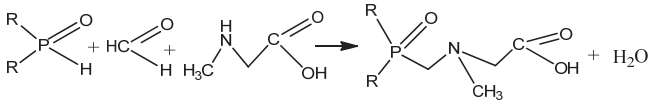
Shows the researchs the different molar ratio of doxorubicine and PVP-Ag in pH=5÷8 the systems be stable prolonged. When the lower of pH value protonization of carbonyl groups and result to formation of sediment disordered the systems. In that case the composite basic as PVP which containing Ag nanoparticles to use immobilization of different type of antibiotics and effective transpartion on environment pH=5÷8.

1.Resmi A.,Francesco M., Ilse M. etc. β-Cyclodextrin polymer nanoparticles as carries for doxorubicin andartemisinin: a spectroscopic and photophysical study//Photochem. Photobiol. Sci., 2012, v.11, p.1285-1292.

СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N-МЕТИЛАМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

Черкасов Р.А., Давлетшина Н.В., Гарифзянов А.Р., Валеева М.С., Кошкин С.А., Ямалиева Л.Н., Ибрагимова Н.Д.
Казанский федеральный университет, Химический Институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия
rafael.cherkasov@kpfu.ru

Фосфорилированные производные природных аминокислот, как нами ранее было установлено [1], могут быть использованы в качестве жидкостных и мембранных экстрагентов ионов металлов, природных и синтетических кислот и других субстратов. С целью изучения экстракционных свойств такого рода соединений мы осуществили синтез ряда фосфонатных (I, II) и фосфиноксидных (III-VI) производных одной из природных аминокислот - N-метиламиноксусной кислоты (саркозина) на основе реакции Кабачника-Филдса, в которой саркозин выступал в качестве аминной компоненты в однореакторном трехкомпонентном процессе, наряду с соответствующими гидрофосфорильными соединениями и формальдегидом. Для придания потенциальным экстрагентам оптимального гидрофильно-липофильного баланса к атому фосфора были введены относительно длинноцепочечные углеводородные заместители $C_5 – C_{10}$.



Где R= i-$C_5H_{11}O$ (I), i-$C_8H_{17}O$ (II), c-C_6H_{11} (III), C_8H_{17} (IV), C_6H_{13} (V), $C_{10}H_{21}$ (VI).

Мы нашли, что достаточно высокий выход производных саркозина достигается при использовании каталитических или эквимолекулярных количеств его гидрохлорида. В первом случае саркозин, параформ и каталитические количества (3-5 мол.%) гидрохлорида саркозина нагревали в растворе ацетонитрила в течение 0.5 ч до образования прозрачной смеси, затем добавляли соответствующее гидрофосфорильное соединение и кипятили в течение 1.5-2 часов; выход продуктов достигал от 72 до 87%. Другой метод заключался в использовании стехиометрического количества гидрохлорида саркозина, который подвергали взаимодействию с параформом и гидрофосфорильным соединением в тех же условиях и по завершении реакции нейтрализовали соляной кислотой. Этот метод представляется более предпочтительным; выход продуктов в этом случае составляет более 90%, без образования побочных продуктов. Изучение мембранного транспорта ионов металлов I-III групп соединениями (II, IV и VI) показало слабый перенос однозарядных ионов металлов, тогда как мембранная экстракция трехзарядных ионов характеризуется довольно высокими потоками переноса. Аминофосфиноксид (VI), содержащий наиболее липофильные заместители у атома фосфора, проявляет высокую эффективность экстракции как ионов металлов, так и органических кислот. При этом наибольшая скорость переноса наблюдается для двухосновной щавелевой кислоты, в то же время ее многоосновные аналоги – винная и лимонная, вероятно, более прочно удерживаются в отдающей водной фазе за счет образования водородных связей с молекулами воды.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности №4.413.2014/К.

1. Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, С.А. Кошкин, Н.В. Давлетшина. *Ж. общ. хим.,* 2012, **82**, 1392.

POSTER PRESENTATIONS

of the VII International Symposium
"Design and Synthesis of Supramolecular Architectures"

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРОМАТИЧНОСТИ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ БОРУГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛОСКИЙ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Авакян В.Е., Миняев Р.М.

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

Изучение соединений с «неклассическими» плоскими четырёхкоординированными атомами углерода ($C_{п4}$) обещает практические результаты как в области молекулярной электроники [1], так и в материаловедении [2]. Огромное число таких молекул было изучено расчётным путём. Но синтез и экспериментальное изучение таких соединений затруднены из-за энергетической невыгодности $C_{п4}$-конфигурации связей и вытекающей из этого термодинамической нестабильности молекул, содержащих $C_{п4}$. Поэтому важным направлением химии неклассического углерода является выявление и изучение всех возможных факторов стабилизации неклассической конфигурации связей на атоме $C_{п4}$.
В качестве исходной молекулы для построения комплексных структур мы взяли молекулу 1,3-диборaспиропентадиена **1** с электронодефицитными атомами бора, для которой показано [3], что она является одним из устойчивых изомеров брутто-формулы $C_3B_2H_4$ – и, по крайней мере, наиболее устойчивым среди изомеров, содержащих $C_{п4}$.

Предлагаемый нами способ стабилизации $C_{п4}$-конфигурации связей заключается во включении молекулы **1** в периметр углеводородного кольца (или одного из группы колец) с сопряжёнными двойными связями, содержащего ароматическое число электронов. Можно ожидать, что такая система будет по крайней мере более устойчивой, чем изомерные ей структуры, содержащие $C_{п4}$, но не имеющие ароматического сопряжения.
Ранее показано [3], что в π-системе молекулы **1** находятся 4 электрона; при этом система π-орбиталей не разбита на отдельные части, а образует единое целое. Исходя из этого, молекулы-кандидаты для ароматической стабилизации могут быть сконструированы из известных ароматических (или антиароматических) углеводородов путём мысленной замены двух или трёх –CH–-групп на молекулу **1** (что позволяет сохранить размер и форму углеводородного кольца и не приводит к сильному стерическому напряжению). При этом количество электронов в π-системе новой молекулы увеличивается соответственно на 2 и 1. Применяя такой подход несколько раз, а также изменяя размер углеводородного кольца (или сопряжённых с ним колец), можно конструировать электронейтральные молекулы, содержащие ароматическое (4n+2) число электронов в своей π-системе.

Мы изучили (путём B3LYP/6-311G**-расчётов) большой ряд соединений, построенных по вышеописанной схеме. Индексы NICS в центрах колец и величины альтернации длин связей показывают, что молекулы с $C_{п4}$, содержащие 4n+2 электронов в своих кольцах π-связей, действительно являются ароматическими, в то время как молекулы с 4n электронами π-типа показывают признаки антиароматичности.

1. P. Kervalishvili, A. Lagutin. *Microelectronics Journal*, 2008, **39**, 1060-1065.
2. F. Li, D. Jiang, Zh. Chen. *J. Mol. Model.*, 2014, **20**, 2085-2092.
3. T.N. Gribanova, R.M. Minyaev, V.I. Minkin, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1999, **64**, 1780-1789.

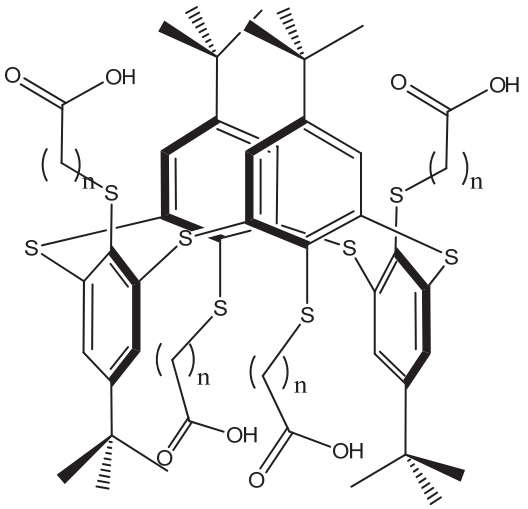
NEW SUPRAMOLECULAR ARCHITERTURES BASED ON CARBOXYLIQUE DERIVATIVES OF TETRAMERCAPTOTHIACALIX[4]ARENE

Ovsyannikov A.S.,[1] Ahmetzyanova Z.V.,[1] Ferlay S.,[2] Kyritsakas N.,[2] Hosseini M.W.,[2] Solovieva S.E.,[1] Antipin I.S.,[1,3] Konovalov A.I.[1,3]

[1] *A.E. Arbuzov Institut of Organic and Physical Chemistry of Russian Academy of Science, Arbuzov st.8, 420088, Kazan, Russian Federation*
[2] *Université de Strasbourg, Laboratoire de Tectonique Moléculaire du Solide, UMR-CNRS 7140, Institut Le Bel, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg, France*
[3] *Kazan Federal University, Kremlyovskaya st. 18,420008, Kazan, Russian Federation*
E-mail: osaalex2007@rambler.ru

The design and synthesis of molecular coordination and also hydrogen bonded networks, infinite periodic structures formed upon mutual interconnection between organic units and also metal centers, are areas of current interest. *Molecular tectonics* [1] based on the presence of the active building blocks (tectons) which are able to recognize each other, is an efficient approach in this area.

We designed a new family of molecular tectons, based on carboxylic derivatives of tetramercaptothiacalix[4]arene [2] that adopt the *1,3-alternate* conformation, and differ by the length of alkane chain of substituents (Fig. 1). The solid state structures of obtained H-bonded networks as well as coordination networks by using these tectons, will be presented.



n=1,3

Fig. 1

Acknowledgements: The work was supported by RFBR grant no. 12-03-91061.

References:

1. Hosseini, M.W. *CrystEngComm* 2004, **6**, 318.
2. Rao P., Hosseini M. W., De Cian A. and Fischer J., *Chem. Commun*., 1999, 2169

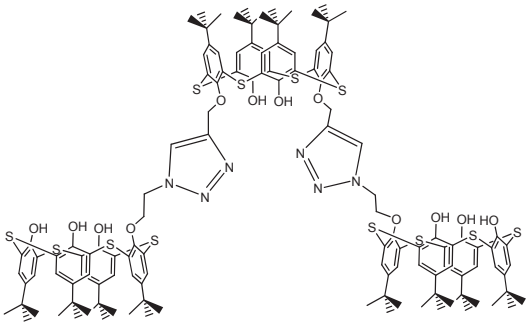
СИНТЕЗ ТРИАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ МУЛЬТИКАЛИКСАРЕНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Ахунзянова А.С.[1], Муравьев А.А.[2], Соловьева С.Е.[2], Антипин И.С.[1,2], Коновалов А.И.[2]

[1]*Химический Институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*
aigyul92@mail.ru

В литературе наблюдается повышенный интерес к каликсаренам как биомиметическим системам; наибольшее число исследований посвящено их потенциальному использованию в качестве ионных каналов и миметиков металл-содержащих ферментов, а также люминесцентных зондов. Такой интерес обусловлен наличием различных стереоизомерных форм, которые могут быть выделены с использованием темплатного синтеза.

Использование мультикаликсаренов, как гетеротопных рецепторов существенно увеличивает возможности биомиметических систем на их основе, поскольку они имеют несколько центров связывания - триазольный и с тремя гидроксильными группами. К тому же у мультикаликсаренов больше возможностей комбинирования заместителей, что может позволить осуществить настройку люминесцентных и магнитных свойств их металлокомплексов путем модификации исходных макроциклов.



В данной работе представлен синтез мультикаликсаренов в условиях медь-катализируемого диполярного циклоприсоединения на основе исходных соединений с азидными и алкинильными фрагментами. Для установления структуры соединения используются комплексы физических методов, включая рентгеноструктурный анализ и двумерные ЯМР-эксперименты.

Рис. 1. Мультикаликсарен на основе диалкинильного и моноазидалкильного производного тиакаликсарена

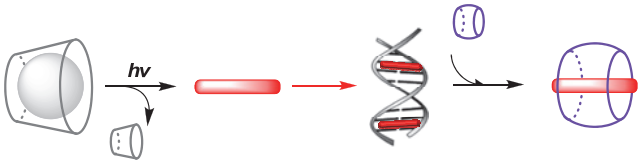
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 13-03-01005а

LIGHT-OPERATED SUPRAMOLECULAR SYSTEM FOR CONTROLLED DNA BINDING

Daria V. Berdnikova,[1] Heiko Ihmels,[2] Tseimur M. Aliyeu,[1] Yuri V. Fedorov,[1] Thomas Paululat,[2] Olga A. Fedorova[1]

[1] *A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova 28, 119991 Moscow, Russia*
[2] *Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Str. 2, 57068 Siegen, Germany*
E-mail: daria@ineos.ac.ru

DNA-binding ligands are among the most promising candidates as chemotherapeutic anticancer, antiviral or antibacterial drugs. A main challenge with respect to the application of such drugs is the spatial and temporal control of the drug–DNA interaction, because the regulation of the drug activity will enable a highly selective chemotherapeutic effect. Regarding this problem, supramolecular chemistry offers a powerful approach of the use of "molecular containers" for the encapsulation and targeted drug delivery. Application of light as an external stimulus for a controllable release of a drug molecule from the "transport vehicle" is very attractive due to its addressability, fast response, remote sensitivity and cleanliness.



In this work, we present a multicomponent supramolecular system for photocontrolled reversible DNA binding. A key process providing temporal and spatial control over ligand–DNA interaction is a photoreaction that takes place directly in the presence of the nucleic acid. Before the photoreaction, the initial compound does not interact with DNA, whereas the photoproduct is an effective DNA intercalator. We applied a cyclodextrin host for encapsulation of the starting molecule. Cucurbituril was used to control the amount of the bound intercalator.

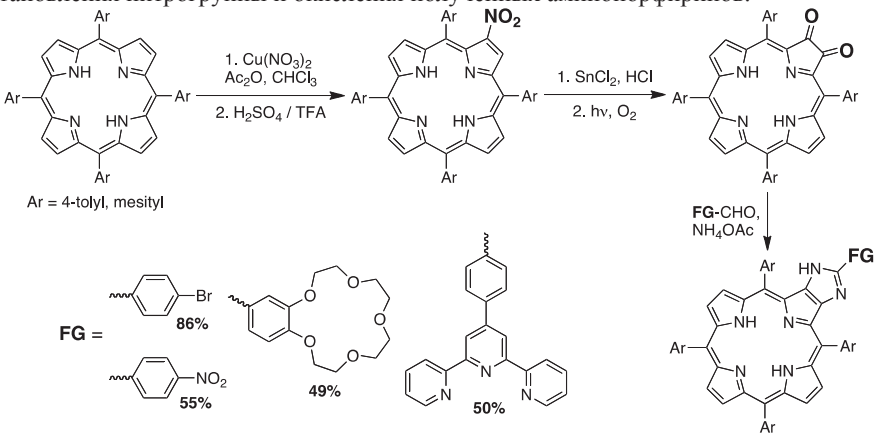
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОПОРФИРИНОВ

Бирин К.П., Абдулаева И.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
kirill.birin@gmail.com

Гетероциклическое аннелирование является одним из методов конструирования политопных соединений на основе тетрапиррольных лигандов. 2,3-диоксохлорины могут выступать в качестве □-дикетонного компонента конденсаций, приводящих к хиноксалин- [1] и имидазол-аннелированным [2] порфиринам. Последний подход к настоящему времени практически не изучен и политопные соединения на основе имидазопорфиринов не описаны. В то же время использование мостикового имидазольного гетероцикла позволяет сохранить взаимную ротационную подвижность координационных центов молекулы в отличие от хиноксалинового фрагмента. Целью данного исследования является разработка метода конъюгирования порфиринов и дополнительных координационных центров за счет □-имидазо-аннелирования.

Нами показано, что конденсация 2,3-диоксохлоринов с ароматическими альдегидами, содержащими различные функциональные группы, приводит к целевым [4,5-b]-имидазопорфиринам, содержащим функциональные заместители в положении 2 имидазольного гетероцикла. Оптимизация условий конденсации позволила получить целевые соединения с выходами до 86%. В свою очередь, исходные 2,3-диоксохлорины могут быть получены исходя из соответствующих порфиринов путем их нитрования, восстановления нитрогруппы и окисления полученных аминопорфиринов.



[1] R.-S. Lin, M.-R. Li, Y.-H. Liu, et al. *Inorg. Chim. Acta*. 363 (2010) 3523–3529.
[2] M.J. Crossley, J.A. McDonald. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. (1999) 2429–2431.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-272.2014.3).

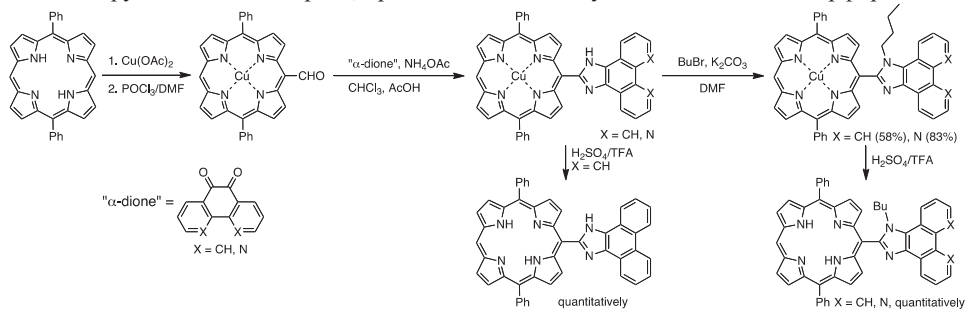
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИТОПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕЗО-(2-ИМИДАЗОЛИЛ)-ПОРФИРИНОВ

Бирин К.П., Абдулаева И.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
kirill.birin@gmail.com

Введение гетероциклических заместителей в *мезо*-положения порфириновых макроциклов позволяет конструировать политопные соединения для построения супрамолекулярных систем. [1] Описанные в литературе порфирины, содержащие 2-имидазолильный заместитель обычно получают исходя из 2-формилимидазола по методу Адлера, либо с использованием реакций С-С-кросс-сочетания [2,3]. Несмотря на то, что легкодоступные *мезо*-формилпорфирины могут использоваться в конденсации с □-дикетонами с образованием *мезо*-имидазолилпорфиринов, этот подход в литературе не был описан. В то же время такой метод конъюгирования позволяет сохранить взаимную ротационную подвижность фрагментов молекулы. Таким образом, целью исследования являлась разработка метода конденсации *мезо*-формилпорфиринов с ароматическими □-дикетонами с образованием *мезо*-имидазолилпорфиринов.

Ограниченность набора реакций с участием *мезо*-формильной группы порфиринового макроцикла обусловлена ее низкой реакционной способностью по сравнению с ароматическими альдегидами. [4] Несмотря на это нам удалось подобрать условия конденсации *мезо*-формилдифенилпорфирината меди(II) с фенантрен- и фенантролиндионами, приводящей к образованию имидазольного гетероцикла. Полученные соединения оказались малорастворимы в органических средах, однако, алкилирование NH-фрагмента имидазола позволило повысить их растворимость. Суммарные выходы двух стадий составили 83% и 58% для фенантрен- и фенантролин-замещенных порфиринов, соответственно. Полученные соединения количественно деметаллируются в кислой среде, приводя к соответствующим свободным порфиринам.



[1] A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M.W. Hosseini. *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 1872–1883.
[2] L.R. Milgrom, P.J. Dempsey, G. Yahioglu. *Tetrahedron*, 1996, 52, 9877–9890.
[3] J. Yamamoto, T. Shimizu, S. Yamaguchi, et. al. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2011, 15, 534.
[4] G.V. Ponomarev. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1996, 32, 1263–1280.

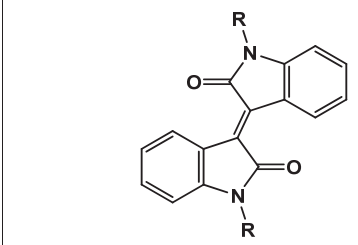
Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-272.2014.3).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОИНДИГО

Паширова Т.Н., Богданов А.В., Мусин Л.И., Захарова Л.Я., Миронов В.Ф., Коновалов А.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук
abogdanov@inbox.ru; tatyana_pashirova@mail.ru

Развитие исследований, связанных с дизайном молекулярной и супрамолекулярной архитектуры амфифилов с фотоактивными компонентами и многофункциональными биологическими маркерами открывает большие перспективы для создания эффективных, легких устройств и разработкой новых технологий с улучшенными электрическими и оптическими свойствами. В настоящей работе в качестве хромофоров были выбраны новые производные изоиндиго, содержащие алкильные заместители ($R=C_nH_{2n+1}$, где n=1, 6, 10, 12, 14, 16 и 18).



R = CH_3, C_6H_{13} - $C_{18}H_{37}$ четные

Известно, что производные изоиндиго проявляют противоопухолевую активность и используются в лечении лейкемии. Несомненным достоинством производных изоиндиго является их возможность связываться с нуклеиновыми кислотами, благодаря наличию бис-индольного фрагмента, что может иметь большой потенциал в генной терапии для получения нового типа невирусных векторов.

Комплексом методов (тензиометрия, кондуктометрия, спектрофотометрия и др.) была исследована способность к самоассоциации систем на основе амфифильных производных изоиндиго в растворе вода-ДМФА (50% об.). Показано влияние длины алкильного радикала исследуемых соединений на их агрегационные свойства. Установлено, что все исследуемые соединения являются неионными поверхностно-инактивными соединениями. Методом динамического рассеяния света обнаружено, что амфифильные производные изоиндиго в растворе в области концентраций 0.002÷2 мМ образуют супрамолекулярные ансамбли с размерами от 60 до 450 нм и индексом полидисперсности 0.002-0.17. Найдено, что увеличение концентрации исследуемых соединений в растворе приводит к возрастанию размера агрегатов. Исследование солюбилизации гидрофобного красителя (Sudan I) в водно-ДМФА растворах амфифильных производных изоиндиго с R= н-$C_{16}H_{33}$ и R= н-$C_{18}H_{37}$ позволило определить значения критической концентрации агрегации, которые составили 0.2 и 0.1 мМ соответственно. Методом флуоресценции с использованием нерастворимого в воде зонда (пирен) установлено, что с увеличением концентрации всех исследуемых производных изоиндиго происходит снижение интенсивности флуоресценции пирена. Наиболее эффективное тушение пирена происходит в присутствии производных изоиндиго с R=CH_3 и R=н-$C_{16}H_{33}$. Данный метод с использованием тушителя позволил также определить числа агрегации для производного изоиндиго с R= н-$C_{18}H_{37}$. Эти соединения были также применены в качестве новых зондов-красителей в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ: додецилсульфат натрия (ДСН), Твин-80 и ЦТАБ. Установлено, что зонды-красители на основе производных изоиндиго проявляют наилучшую способность к солюбилизации в растворах ДСН. Показано, что увеличение гидрофобности производных изоиндиго приводит к снижению их солюбилизирующей способности в растворах ДСН.

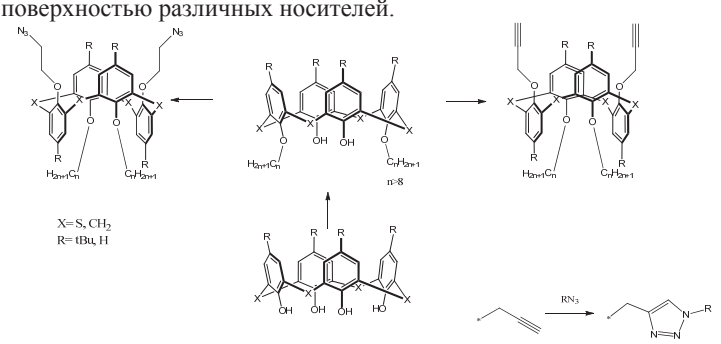
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН 28 РФФИ (грант № 14-03-31717-мол_а).

ТРИАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИЕ АМФИФИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (ТИА)КАЛИКСАРЕНА:СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ

Бурилов В.А.[1], Ибрагимова Р.Р.[1], Нугманов Р.И.[1], Антипин И.С.[1,2], Коновалов А.И.[1,2]

[1]*ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 80*

Одним из успешно развивающихся разделов химии макроциклов в последние десятилетия является химия каликсаренов и их серосодержащих аналогов – тиакаликсаренов. Производные каликс[4]аренов с функциональными заместителями различной природы на нижнем ободе представляют большой интерес, поскольку наличие таких групп по разные стороны плоскости макроцикла в стереоизомерной форме *1,3-альтернат* или *частичный конус* позволяет получить молекулы, обладающие комплексом функций: распознаванием различных субстратов с одной стороны и способностью к связыванию с поверхностью различных носителей.



В рамках выполнения данной работы нами показано, что производные классического каликс[4]арена, содержащие длинноцепочечные алкильные и пропаргильные фрагменты, удается получить лишь в стереоизомерной форме "*частичный конус*". В случае *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена желаемые производные, содержащие длинноцепочечные алкильные заместители и фрагменты, необходимые для использования в клик-реакциях (алкинильные/азидные) успешно получены в стереоизомерной форме "*1,3 – альтернат"* в условиях реакции Мицунобу. На основе полученных прекурсоров синтезированы новые триазол-содержащие амфифильные тиакаликсарены и изучено комплексообразование некоторых из них с ионами лантанидов в мицеллярных средах.

Благодарим за финансовую поддержку грант РНФ № 14-13-01151.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ И КУКУРБИТ[n]УРИЛОВ: СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ

Гришаева Т.Н.[1], Маслий А.Н.[1], Баковец В.В.[2], Кузнецов А.М.[1]

[1] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
masliy@kstu.ru

В последние годы наблюдается резкий скачок числа работ по синтезу соединений включения на основе различных металлокомплексов и семейства кукурбит[n]урилов ($C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}$, CB[n], n = 5–10). Так, соединения включения на основе CB[n] и некоторых комплексов платины, палладия и золота, обладающих противораковым действием, перспективны в плане адресной доставки лекарственных препаратов в нужное место в организме. Ряд из соединений включения ионов металла в CB[n] представляют интерес для ферментативного катализа. Подобные соединения перспективны также для улавливания короткоживущих интермедиатов реакций, стабилизации неустойчивых степеней окисления металлов в комплексах, селективного молекулярного разделения смесей изомеров, растворения комплексов металла в реакционной массе и др. В связи со сложностями синтеза новых соединений экспериментаторы возлагают большие надежды на методы квантовой химического моделирования, которые убедительно зарекомендовали себя в качестве мощного инструмента для прогнозирования структуры и свойств новых соединений. Именно такому моделированию соединений включения ряда металлокомплексов в кавитанд CB[8] посвящена данная работа.

Расчеты структур и оценка термодинамических параметров реакций проводились с помощью квантово-химического программного пакета PRIRODA на уровне теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE. Для всех атомов использовался электронно-коррелированный TZ атомный базисный набор. Полная оптимизация геометрии всех систем проводилась без каких-либо ограничений по симметрии. Для учета растворителя использовался программный пакет GAUSSIAN 09 в рамках модели PCM на уровне теории функционала плотности в версии B3LYP с использованием стандартного базисного набора атомных орбиталей 6-31G(d,p).

В ходе квантово-химического исследования нами были получены структуры соединений типа «гость-хозяин» на основе макроцикла CB[8] и следующих комплексов меди(II) и никеля(II): бис-этилендиаминового $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$, цикленовых $[Cu(cyclen)(H_2O)]^{2+}$ и $[Ni(cyclen)(H_2O)]^{2+}$ и диметилглиоксиматного $[Ni(dmg)_2]^{2+}$. Анализ геометрических параметров полученных структур показал хорошую сходимость с некоторыми имеющимися данными РСА. Важно отметит, что в закреплении металлокомплексов в полости макроциклов приниципиальную роль играют молекулы воды в области порталов CB[8], наличие которых фиксируются методами РСА. Также проведена оценка термодинамических параметров процессов включения металлокомплексов в полость CB[8] с учетом молекул воды, находящихся в полости макроцикла с последующим их вытеснением. Продемонстрирована важность учета влияния растворителя на термодинамические параметры образования соединений включения подобного рода.

SYNTHESIS OF *P-TERT*-BUTYLTHIACALIX[4]ARENE CONTAINING TETRAZOLE FRAGMENTS

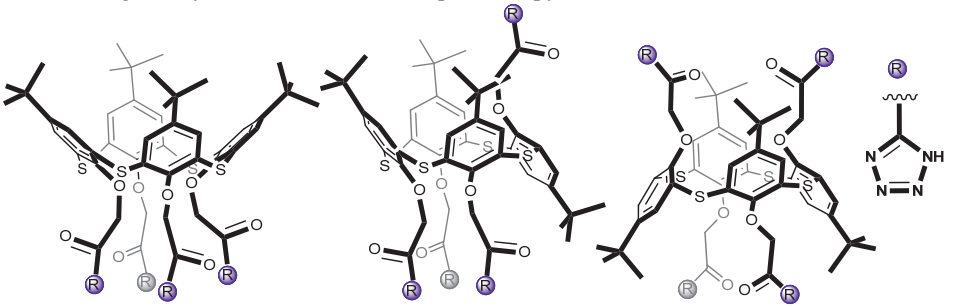
Demidova A.S., Haliullina L.F., Sitdikov R.R., Stoikov I.I.

A. M. Butlerov Chemical Institute, Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation
ruzals@gmail.com

Metal ions play an important role in many biochemical processes in living organisms, and their coordination with certain biologically important substances can serve as a catalyst in a variety of biological reactions. Due to the high toxicity and possible accumulation of heavy metals in the human body as well as in the environment, routine monitoring and control of their content in water bodies is usually carried out by various environmental and health agencies. This implies the need for fast and efficient methods of analysis and separation of metal ions.

Of particular interest is the design of receptors containing *N*-heterocyclic ligands that can recognize both anionic and cationic substrates, such as derivatives of tetrazole, which combine the properties of different complexing agents, and chromophores. In the case of the protonated forms of tetrazole, the N-H group can act as both as hydrogen bond and proton donor. When deprotonated, the tetrazole heterocycle anion is able to bind cations.

In this study, we have synthesized *p-tert*-butylthiacalix[4]arene derivatives in three different conformations (*cone*, *partial cone*, *1,3-alternate*), containing tetrazole fragments. The combination of the spatial structure of the well-defined cavity of thiacalix[4]arene with the chromophoric tetrazole fragments and the N-H proton donor of the heterocyclic fragments has great prospects in the development of highly efficient synthetic receptors for biologically important anions. The receptor properties of these compounds towards a series of anions have been investigated by UV and fluorescence spectroscopy.



The electronic and spatial structures of the synthesized stereoisomers were established by 1D and 2D NMR spectroscopy, IR spectroscopy, mass spectrometry.

This study was performed under financial support by the Russian Foundation for Basic Research (project nos. 13-03-12055_ofi_m, 14-03-31389_mol_a).

1. T. Pinter, S. Jana, R.J.M. Courtemanche, F. Hof. *J. Org. Chem.*, 2012, **76**, 3733-3741.
2. A.R. Katritzky, B.E.-D.M. El-Gendy, B. Draghici, C.D. Hall, P.J. Steel. *J. Org. Chem.*, 2012, **75**, 6468-6476.
3. A.H. McKie, S. Friedland, F. Hof. *J. Org. Lett.*, 2012, **10**, 4653-4655.

SUPRAMOLECULAR ASSEMBLIES OF TRIBLOCK COPOLYMERS WITH HEXANUCLEAR MOLYBDENUM CLUSTERS FOR SENSING ANTIBIOTICS IN AQUEOUS SOLUTIONS VIA ENERGY TRANSFER

Elistratova J.G.[1] , Mikhailov M.[2] , Burilov V.A.[3] , Babaev V.M.[1] , Rizvanov I.Kh.[1], Mustafina A.R.[1] , Sokolov M.N.[2], Konovalov A.I.[1], Fedin V.P.[2]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan, Russia*
[2]*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, Russia*
[3]*Kazan Federal University, Kazan, Russia.*
yulenka@iopc.ru

The work introduces the supramolecular assembly of triblock copolymers, namely $(PEO)_{13}(PPO)_{30}(PEO)_{13}$ (L64), $(PPO)_{14}(PEO)_{24}(PPO)_{14}$ (17R4), $(PPO)_8(PEO)_{22}(PPO)_8$ (10R5) and $(PEO)_{21}(PPO)_{67}(PEO)_{21}$ (P123) with novel cluster complexes $[K(diglyme)(CH_3CN)]_2[Mo_6I_{14}]$ and $[K_2(diglyme)(CH_3CN)_5][Mo_6I_{14}]$ as a route to increase their water solubility. Dynamic light scattering and photophysical measurements reveal the decisive influence of the arrangement of PEO and PPO blocks and of their length on both colloidal and photophysical properties of these solutions. ES-MS data reveal $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ clusters as the predominant form in aqueous solutions of L64 and P123. The steady state and time resolved luminescence data indicate concentration dependent sensitizing of the Mo-centered luminescence through the energy transfer from difloxacin to $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ mediated by the ion-pairing. The impact of both arrangement and length of PEO and PPO blocks in the luminescent response of $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ to difloxacin is discussed. The aqueous solutions of L64 at pH 4 provide the optimal conditions for the sensing of difloxacin through the cluster luminescence.

We thank RFBR (project N 13-03-00045-a) for financial support.

SYNTHETIC STRATEGY TOWARDS DIRECTLY *MESO-MESO* LINKED POLYPHOSPHORYL PORPHYRIN DIMERS

Enakieva Yu.Yu.[a], Gorbunova Yu.G.[a,b], Bessmertnykh-Lemeune A.[c], Stern C.[c], Tsivadze A.Yu.[a,b], Guilard R.[c]

[a] *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Leninskiy p. 31-4, Moscow, 119071 Russia, yulia.enakieva@gmail.com*
[b] *N.S. Kurnakov Institute of General & Inorganic Chemistry of RAS, Leninskiy p.31, Moscow, 119991 Russia*
[c] *Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), UMR CNRS 6302, 9 avenue A. Savary, 21078 Dijon Cedex, France*
yulia.enakieva@gmail.com

Conjugated porphyrin oligomers show unique photophysical and optical properties due to electronic interaction between the monomeric units in these systems, which can be applied in material science, medicine and energy conversion devices. The introduction of phosphoryl-containing moieties at the periphery of macrocycles gives the additional possibility to use these compounds as promising molecular building blocks for the construction of MOFs.

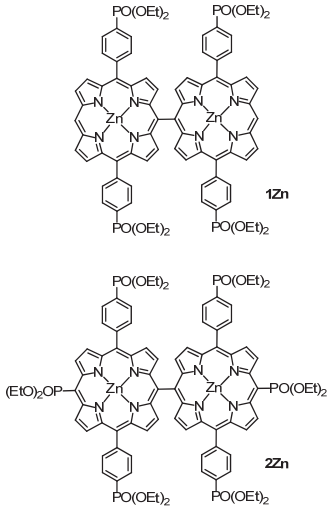


Fig. 1

In this work different synthetic approaches have been used to couple porphyrins bearing two or three phosphoryl-groups in different positions of each macrocycle (Fig. 1). It was shown that the new directly *meso-meso* linked dimer **1Zn** can be obtained by Ag^{I}-promoted oxidative coupling of initial zinc(II) di(*p*-phosphorylphenyl)substituted porphyrin in 35% yield. Among a few synthetic routes towards dimer **2Zn** the most efficient was found to be Suzuki cross-coupling reaction between modified zinc(II) di(*p*-phosphorylphenyl)porphyrin having phosphoryl-group and bromine in the opposite *meso*-positions and corresponding boron-analogue. The applying of this method afforded target product **2Zn** in 72% yield.

Synthesized compounds were characterized by UV-Vis, NMR, IR-spectroscopy and MALDI TOF mass-spectroscopy.

This work was carried out in the frame of the French-Russian Associated Laboratory “LAMREM” supported by Russian Foundation for Basic Research (grant #12-03-93110), CNRS and RAS.

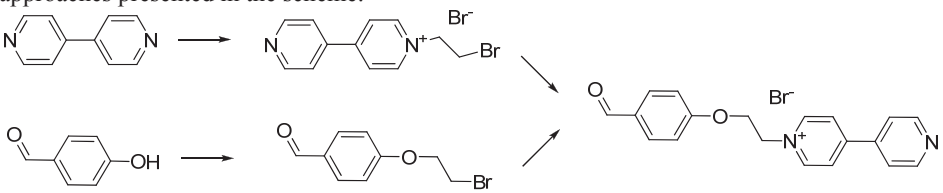
FUNCTIONALIZATION OF CALIX[4]RESORCINARENE AT THE LOWER RIM. SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED ALDEHYDE.

Ermakova A.M., Morozova Ju.E., Kazakova E.Kh., Konovalov A.I.
A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation
alinochka1201@mail.ru

Design and synthesis of artificial receptor molecules is one of the most rapidly developing areas of modern organic chemistry. Synthetic receptors are necessary in sensors, in industrial separation processes using membrane extraction, high affinity and reversible effectors and catalysts. One of the commonly used molecular platforms for the synthesis of the receptor structures are calixarenes. Special attention is devoted to their conformational behaviour, modification of their upper and lower rims, and ability to form compositions such as monolayers, cavitands, capsules, and host–guest complexes.

Two approaches are used for functionalization of calixarenes at the lower rim. The first is that the aldehyde is taken in the acid-catalyzed reaction of condensation with resorcinol with functional groups capable to further evolution after synthesis of calixarenes. Another way for synthesis of calixarenes with "useful" groups is pre-functionalization of aldehydes before their condensation with resorcinol.

The purpose of our work was the synthesis of the aldehyde bearing bipyridyl moiety for subsequent condensation with resorcinol. For functionalization of aldehyde we used two approaches presented in the scheme:



The product with 52.2% yield was isolated using the second way. The structure of the products was confirmed by NMR, IR and mass spectroscopy.

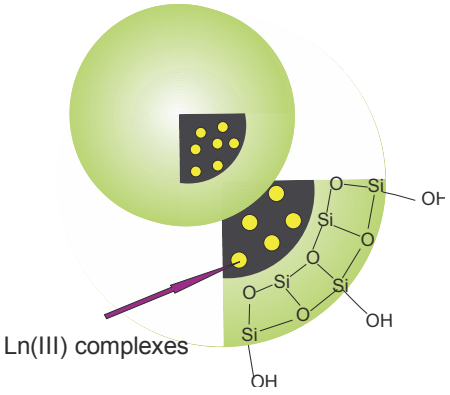
Present work has been financially supported by Russian Foundation of Basic Research (grant RFBR 13-03-00147-a) and by Program 6 of the Division of Chemistry and Material Science RAS.

SYNTHETIC PROCEDURE EFFECT ON COLLOID AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF Ln(III)-DOPED SILICA NANOPARTICLES.

Fedorenko S.V.[1], Mustafina A.R.[1], Nizameev I.R.[2], Kadirov M.K.[1,2], Stepanov A.S.[1], Konovalov A.I.[1]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Arbuzov Street, 8, 420088, Kazan, Russia*
[2]*Kazan National Research Technological University, ul. K. Marx, 68, 420015, Kazan, Russia*
svetlana.fedorenko@yahoo.com

Preparation of polymeric highly luminescent nanoparticles is a top of current interest today. This interest is determined by their applicability in biochemistry and medical diagnostics. Silica nanoparticles are attractive due to their ease of synthesis, controlled size, monodispersity and the low toxicity. Unique spectral characteristics, such as narrow spectral emission bands, large Stokes shift, long lifetimes of the excited state, compared with organic phosphors, acquire a special role in the use of lanthanide complexes in the bioassay. Furthermore, the variation of the central Ln(III) ions, polynuclear complexes, the use of different ligands allows to vary the spectral region, and the luminescence intensity complexes. However, both kinetic lability and inconvenient stability of Ln(III) complexes greatly limits their direct use in medical diagnostic, as well as synthetic possibilities of their introduction into the polymeric nanoparticles, including the silica ones. Therefore, the common synthetic procedures, such as reverse microemulsion or Stober technique should be modified in order to restrict a degradation of Ln(III) complexes during the base catalyzed synthesis of silca nanoparticles. The present work introduces the modification of the synthetic routes to affect both colloid and luminescent or magnetic properties of silica nanoparticles doped with Ln(III) (Ln=Tb, Eu, Gd) complexes. In particular the influence of time and the rate of the Ln(III) complexes addition to the synthetic mixture on the size, shape, luminescent or magnetic properties of nanoparticles are discussed.



НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ 1D ПОЛИМЕРЫ $\{Ln(Piv)_3\}_n$ С АТОМАМИ Y(III), Er(III), Yb(III): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фомина И.Г.[1], Гавриков А В.[1], Илюхин А Б.[1], Фатюшина Е.В.[1], Михин А.А.[2], Гаврилкин С. Ю.[3], Тюрин А.В.[1], Доброхотова Ж В.[1], Новоторцев В.М.[1], Еременко И.Л.[1]

[1]*ИОНХ РАН, Москва, Российская Федерация*
[2]*Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация*
[3]*ФИАН РАН, Москва, Российская Федерация*
fomina@igic.ras.ru

Показано, что в реакционной системе $Ln(OAc)_3 \cdot xH_2O$-Hpiv, где Ln = Y, Er, Yb, piv = $(CH_3)_3CCO_2^-$, на воздухе в зависимости от условий взаимодействия практически количественно образуются в виде монокристаллов координационные 1D полимеры $\{Ln(piv)_3\}_n$ или биядерные комплексы $(Hpiv)_6Ln_2(piv)_6$ или $(EtOH)_4(Hpiv)_2Ln_2(piv)_6$. По данным РСА (рис. 1), в изоструктурных $\{Ln(piv)_3\}_n$, как и в известном $\{Tmpiv)_3\}_n$ [1], атомы металла проявляют низкое, нехарактерное для карбоксилатных комплексов лантанидов координационное число, равное 6. Комплексы $(Hpiv)_6Ln_2(piv)_6$ изоструктурны известным аналогам [2]. Для комплексов Er и Yb изучены магнитные свойства в интервале температур 2-300 K. Для $\{Ln(piv)_3\}_n$, $(Hpiv)_6Ln_2(piv)_6$ и $(EtOH)_4(Hpiv)_2Ln_2(piv)_6$ методами ДСК и ТГА исследовано термическое поведение в интервале температур 25 – 550 °C. Предложена возможная схема термолиза $\{Ln(piv)_3\}_n$ в инертной атмосфере. Для комплексов Y методом адиабатической калориметрии получены зависимости $Cp^0(T)$, для комплексов Er и Yb зависимости $Cp^0(T)$ получены методом ДСК. Для всех исследованных комплексов установлено наличие фазовых превращений до начала разложения. Отмечено, что поведение $\{Y(piv)_3\}_n$ до разложения аналогично поведению $\{Tm(piv)_3\}_n$ и обнаруживает наличие фазового перехода второго рода в интервале 313 – 333 K.

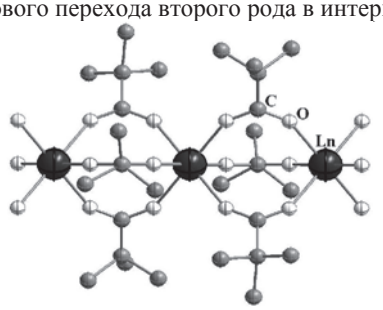


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи $\{Ln(piv)_3\}_n$ где Ln = Y, Er, Yb (атомы водорода не показаны)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 13-03-00470, 13-03-12428), Грантов Президента РФ (гранты НШ-1712.2014.3, НШ-4773.2014.3) и целевых программ РАН.

1. I. Fomina, Zh. Dobrokhotova, G. Aleksandrov, A. Emelina, M. Bykov, I. Malkerova, A. Bogomyakov, L. Puntus, V. Novotortsev, I. Eremenko. *Solid State Chem.*, 2012, **185**, 49–55.
2. Е.А. Киселева, С.И. Троянов, Ю.М. Коренев. *Коорд. Хим.* 2006, **32**, 61-66.

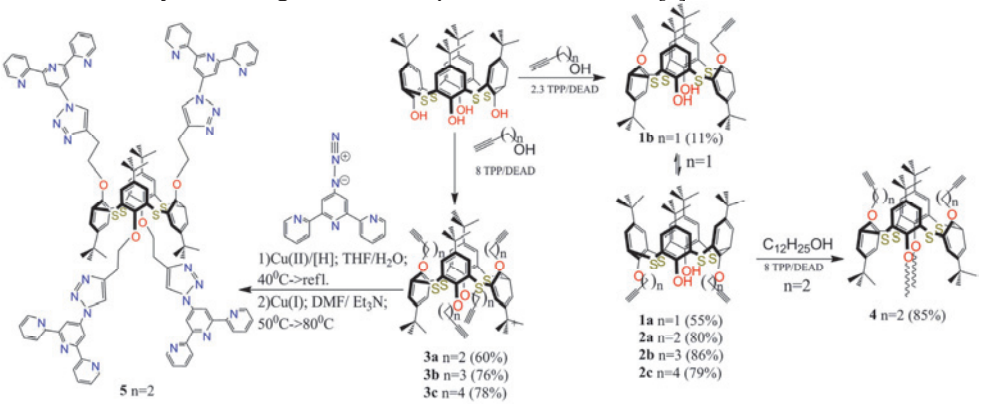
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMPHIPHILIC THIACALIX[4]ARENES CONTAINING TRIAZOLE FRAGMENTS

Galieva F.B.[1], Muravev A.A.[2], Solovieva S.E.[2], Antipin I.S.[1,2], Konovalov A.I.[2]

[1]*A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry KazSC RAS, Kazan, Russia*
kleo-w@mail.ru

The fundamental problem of creating adaptive biosensors is to establish structure–property correlations for "soft" surfaces. A convenient system for the study of this pattern is the calixarene platform, which may easily incorporate both hydrophobic and hydrophilic moieties. This work highlights the synthesis and structure elucidation of amphiphilic molecules based on thiacalixarenes in *1,3-alternate* configuration, which, on one hand, have long-chain moieties in hydrophobic part and, on the other hand, contain terpyridyl and triazole moieties as substrate recognition centers. It is convenient to use the azide-alkyne cycloaddition to introduce the triazole groups into the molecule. Therefore, it is essential to synthesize thiacalix[4]arenes containing triple bonds at the lower rim.

This work presents the results of the functionalization of the lower rim of thiacalix[4]arene with alkyne fragments and study of their structure. The compounds obtained had variable alkyl chain lengths between triple bond and thiacalix[4]arene scaffold.



We have developed a convenient approach to alkyne derivatives of thiacalixarenes in high yields based on the Mitsunobu reaction. It is the first time that *1,3-alternate* conformer **1b** in a series of disubstituted calix[4]arenes was observed on the example of propyne derivative. It has been shown that, for thiacalix[4]arenes with propyne fragments, a mixture of conformers *cone* **1a** and *1,3-alternate* **1b** was formed, the ratio of which varies from 5:1 to 3:1 with the increase in temperature. The compound **5** has been synthesized as a result of the dipolar cycloaddition of compound **3a** with azidoterpyridine under different conditions. The best system for reaction progress turned out to be Cu(I)/Et_3N. By means of insertion of the long-chain moieties into the compound **2a**, the amphiphilic molecule **4** has been obtained.

The structures of compounds were elucidated by 1D and 2D NMR spectroscopy, MALDI TOF MS, IR spectroscopy, X-ray diffractometry, and elemental analysis.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 14-03-31909).

UNUSUALLY HIGH THERMAL STABILITY OF THIACALIX[4]ARENE CLATHRATES

Galyaltdinov S.F.[1], Gabdulkhaev M.N.[1], Ziganshin M.A.[1], Gubaidullin A.T.[2], Kalchenko O.I.[3], Gorbatchuk V.V.[1]

[1]*A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan, Russia*
[3]*Institute of Organic Chemistry of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine*
sgaljalt@kpfu.ru

Calixarenes are often studied as prospective receptors for molecular recognition and encapsulation of volatiles and gases. They are applied in the extraction, separation of gases, development of catalysts and sensor systems. For these purposes, it is necessary to bind volatile compounds into solid clathrates that is not always achieved upon the direct interaction of vaporous guests with the selected host in binary systems.

The aim of this work was to prepare thiacalix[4]arene (**1**) clathrates, which are not formed in binary systems 'solid host – vaporous guest', as well as to compare properties of the obtained clathrates with those of early studied tert-butylthicalix[4]arene. In the present work, the clathrates of **1**, which are not formed in binary systems have been prepared by solid phase guest exchange.

Composition and thermal stability of calixarene **1** clathrates were determined using simultaneous thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) with mass-spectrometric detection of evolved gases (MS).

Calixarene **1** was found to have a specific anti-sieve effect excluding smaller guest compounds, while having a preference for the larger ones in binary systems. It binds benzene, toluene, cyclohexane, chloroform, tetrachloromethane, trichloroethylene and pyridine and does not bind water, methanol, ethanol, acetonitrile, acetone, dichloromethane and 1,2-dichloroethane. The clathrates of **1** with chloroform and tetrachloromethane are more stable than the clathrates of early studied tert-butylthiacalix[4]arene with the same guests [1].

Pyridine clathrate **1**·C_5H_5N was used for guest exchange experiments as the least stable one among those studied. The solid phase exchange of pyridine for water, methanol, ethanol, acetonitrile, acetone, dichloromethane, chloroform, trichloroethylene, 1,2-dichloroethane, benzene, toluene, cyclohexane was studied.

Most clathrates prepared by guest exchange have higher thermal stability than those obtained in binary system. The corresponding increase in onset temperature T_{on} of guest release on TG curve varies from 24°C to 46°C. The clathrate of **1** with acetone has the largest difference between guest release and boiling poins T_{on}–T_{bp} = 221°C. For every guest studied, calixarene **1** forms much more stable clathrates in guest exchange than its substituted analogue tert-butylthiacalix[4]arene [1].

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (grant No. 13-03-90434). The equipment of Federal Center of Shared Equipment of Kazan Federal University was used in this work.

1. S.F. Galyaltdinov, M.A. Ziganshin, A.B. Drapailo, V.V. Gorbatchuk. *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 11379-11385.

PREPARATION OF BETA-CYCLODEXTRIN CLATHRATES BY WATER-FREE SOLID-PHASE GUEST EXCHANGE

Gatiatulin A.K., Ziganshin M.A., Gorbatchuk V.V.

A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga region) Federal University
agatiatu@kpfu.ru

Beta-cyclodextrin (bCD) and its clathrates are widely used due to host's encapsulating ability. However, conventional methods of bCD clathrates preparation are related to a complicated search of optimal conditions and procedures for every included guest. Intricate problem is an optimization of water contents in bCD-guest system. Hydration of bCD reduces its inclusion threshold for hydrophobic guests by their activity (relative vapor pressure) giving favorable hydration effect for their inclusion. Besides, water competes with hydrophilic guests for binding sites in bCD at high water activities.

These difficulties can be removed using guest exchange in anhydrous solid bCD clathrate [1]. Exchange of three "leaving guests" — benzene, tetrahydrofuran and ethanol — for other guests of various structures was studied in the present work. This is a new method shown to be a better preparation procedure for clathrates of bCD with guests of moderate hydrophobicity and molecular size, such as *n*-propanol, isopropanol or propionitrile. Clathrates with more than 2 mol of these guests per 1 mol of bCD were prepared (S>2). Such inclusion capacity is unreachable by other methods. For example, direct saturation of bCD hydrate gives a clathrate with *n*-propanol contents of only S=0.7.

In comparison with other studied "leaving guests", the exchange of benzene allowed preparing bCD clathrates with higher guest contents. Exchange of THF and ethanol was shown to be more selective and less complete in some cases [2]. Generally, thermal stability is the lowest for bCD clathrates prepared by the exchange of benzene and the highest for the clathrates prepared by the exchange of ethanol.

High cooperativity of guest exchange in solid bCD clathrate was found. Exchange of the studied "leaving guests" for water results in preparing hydrates with only 7.5–7.6 mol of water per mol of bCD, while there are 12 mol of water per mol of bCD in saturated hydrate prepared in binary 'water+bCD' system. The residual traces of leaving organic guest cooperatively block the complete saturation of host with water.

1. V.V. Gorbatchuk, A.K. Gatiatulin, M.A. Ziganshin, A.T. Gubaidullin, L.S. Yakimova. *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 14544–14556.
2. A.K. Gatiatulin, M.A. Ziganshin, V.V. Gorbatchuk. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2014, doi:10.1007/s10973-014-3800-9.

This work was supported by RFBR (grant no. 14-03-01007).

IR AND RAMAN MARKERS OF Fe(II) SPIN STATE IN THE SPIN-CROSSOVER COMPLEX OF IRON(II) NITRATE WITH TRIS(3,5-DIMETHYLPYRAZOL-1-YL)METHANE

Gerasimova T.P.[1], Vandyukov A.E.[1], Shakirova O.G.[2], Lavrenova L.G.[2]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Arbuzov Str. 8, 420088 Kazan, Russia*
[2]*A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrent'eva, 3, Novosibirsk 630090, Russia*
tatyanagr@gmail.com

Since its discovery, the phenomenon of a thermally induced transition in the 3d–metal complexes from a low-spin (LS) state predominant at low temperatures to a high-spin (HS) state at higher temperatures, usually termed as spin crossover (SCO), has been extensively studied. Vibrational spectroscopy is often used to study spin transition in these complexes. A change of the metal spin state affects mostly the bands of metal-ligand stretching vibrations, which are sometimes weak, or overlaid by intra-ligand vibrational modes, or are not unambiguously assignable. The reported applications of **mid**-IR spectroscopy are mainly limited to monitoring frequency shifts of easily assignable group characteristic bands, e.g., stretchings of NCS or N_3 moieties. Differences in the bands of aromatic ligands caused by metal spin transition are not so pronounced and are therefore difficult to indicate and to interpret. Recently we have demonstrated on the examples of Fe(II) complexes with cyclopentadienyl [1], tris(pyrazol-1-yl)methane ($HC(pz)_3$) [2], bipyridine and phenanthroline [3] ligands that quantum chemistry is convenient tool for solving this problem. The main limitation of the above approach is the need in rather time-consuming quantum-chemical computations for revealing spectroscopic markers suitable for spin-state diagnostics of every new type of complexes. The analytical power of the method would grow essentially if found markers could be applied to studies of similar complexes with modified ligands. To study this possibility recently synthesized SCO complex $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2pz)_3)_2](NO_3)_2$, (**1**) where $HC(3,5\text{-}Me_2pz)_3$= tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane [4] was chosen.

For this complex IR and Raman spectra were registered from 200 K till room temperature, as according to magnetic measurements [4] the LS-HS transition occurs in the 215-240 K range. The most notable IR-indicator of LS-HS transition found for $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]Hal_2\cdot$(**2**) complexes, viz. an increase of intensity of the band of out-of-plane γCH vibrations [2], was inapplicable in case of complex **1** because of substitution of two CH moieties of pyrazole rings by CH_3 groups. At the same time, the similar increase of intensities of bands at 1449 and 1414 cm^{-1}, which could not be used in case of complexes **2** because of the absence of convenient comparison bands, can be easily detected for complex **1** by comparison with neighboring bands of methyl groups at 1380 and 1460 cm^{-1}. Analysis of Raman spectra allows to find additional markers of LS and HS states of the complex.

The financial support from the Russian Foundation for Basic Research (project 12-03-00483-a) is gratefully acknowledged.

1. T.P. Gryaznova, S.A. Katsyuba, V.A. Milyukov, O.G. Sinyashin. *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 2586-2595.
2. T.P. Griaznova, S.A. Katsyuba, O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova, *Chem.Phys. Lett.*, 2010, **495**, 50-54.
3. T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba. *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1787–1797.
4. L.G. Lavrenova, A.V. Virovets, E.V. Peresypkina, A.D. Strekalova, D.A. Piryazev, V.A. Daletsky, L.A. Sheludyakova, S.F. Vasilevsky. *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **382**, 1-5.

THE EFFECT OF ARYL GROUP CONFORMATION ON MAGNETIC PROPERTIES OF DINUCLEAR Ni(II) COMPLEXES FORMED BY BRIDGING $\{\mu\text{-}O_2P(H)Ph\}^-$ AND $\{\mu\text{-}O_2P(H)Mes\}^-$ LIGANDS

Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Burganov T.I., Trofimova E.D., Yakhvarov D.G., Sinyashin O.G.

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Arbuzov Str. 8, 420088 Kazan, Russia
tatyanagr@gmail.com

Since the pioneering works of Tomic in 1965 and Hoskins and Robson in the 1990s on a new class of solid polymeric materials, currently known as metalorganic frameworks (MOF) or coordination polymers, mono- and polynuclear coordination compounds in which metal centers are connected by organic linkers have become important in various research areas. MOF have been successfully applied for gas-storage and gas separation, for nonlinear optics, as magnetically active materials and in other fields. The structure of these polymers includes the metal ions linked by organic fragments. The dinuclear complexes can be considered as building units for such polymers. The $\mu\text{-}O_2P(R_1)R_2$ bridging fragments are often used for constructing of such polymers, but very restricted number of dinuclear metal complexes formed by bridging phosphinate $\{\mu\text{-}O_2P(H)R\}^-$ ligands are currently known. The presence of a PH bond in the bridging ligand creates the possibility of direct functionalization of the obtained polymer at phosphorus atoms and thus allows the properties of the material to be modified. Recently new dinuclear complexes with bridging $ArP(H)O_2$ ligands [Ar = Ph (**1**), 2,4,6-trimethylphenyl (Mes) (**2**)] bearing a PH group were synthesized [1] and antiferromagnetic interaction between Ni(II) centers in these compounds was shown. The interaction was stronger in complex **1** where Ph groups were parallel to OPO planes compared to **2**, where Mes groups were orthogonal to the OPO planes.

To shed light on reasons of such differences in magnetic interactions between the metal centers in these complexes, quantum-chemical computations were carried out using "broken symmetry" (BS) approach [2]. For both complexes BS states with antiparallel spins on Ni(II) ions are predicted to be more energetically stable compared to high spin (HS) states with parallel spins on Ni(II) ions. Calculated with the use of equation (*) [2] exchange coupling constant J^{ex} is higher for complex **1** than for **2** in accordance with the above-mentioned experimental results.

$$J^{ex} \approx (E_{HS}-E_{BS})/(2S_AS_B), \qquad (*)$$

where $S_A=S_B=S_{Ni}=1$, and E_{HS} and E_{BS} are the energies of HS and BS states, respectively. Analysis of highest occupied molecular orbitals (HOMO) shows that in both cases they are localized on aryl fragments and O atoms. However in complex **2** orthogonal orientation of aryl fragment relative to OPO plane causes the contributions to HOMO from atomic orbitals of neighboring O atoms separated by phosphorus atom to be of different signs, whereas in complex **1** they are of the same sign. The resulting stronger delocalization of electrons in molecule **1** probably causes stronger interaction between the metal centers. This hypothesis is supported by the experimentally found blue shift of the IR band of asymmetric OPO stretchings of complex **1** relative to complex **2**, which also suggests stronger bonding in OPO fragments in complex **1** compared to **2.** This spectroscopic effect can be used for analytical purposes in studies of new complexes of similar type.

This work was financially supported by grant of President of the Russian Federation (MK-5149.2014.3).

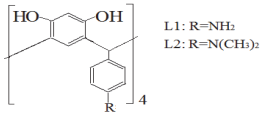
[1] D. Yakhvarov, E. Trofimova, O. Sinyashin, O. Kataeva, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A. Petr, Yu. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Büchner, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 4553.
[2] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74** (10), 5737.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ RHCL3•3H2O С РАЗЛИЧНЫМИ N-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАМИ

Гусева Е.В., Гришин Е.И., Гаврилова Е.Л., Зинкичева Т.Т.

ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Казань, К. Маркса, 68, Россия
leylaha@mail.ru

Аминосодержащие каликс[4]резорцины - класс макроциклов, обладающих свойствами комплексообразователей и молекулярных рецепторов, способных самоорганизовываться в зависимости от природы растворителя в супрамолекулярные агрегаты [1]. Размеры и пространственная сближенность функциональных групп в супрамолекулярных системах придают ряд существенных особенностей их химическому поведению. Известно [2], что для одних и тех же аминов незначительные изменения условий реакции комплексообразования приводит к выделению различных продуктов. Так, при взаимодействии $RhCl_3•3H_2O$ с аминосодержащими каликс[4]резорцинами в зависимости от растворителя образуются различные по составу и строению продукты [3-4], некоторые из них обладают рядом интересных свойств [4]. Важными факторами, влияющими на формирование того или иного продукта реакции комплексообразования с трехмерными лигандами, является конформационное состояние макроциклического кольца, а также относительная конфигурация заместителей у мостикового атома углерода. С целью изучения влияния природы растворителя и лиганда на процессы комплексообразования нами было исследовано взаимодействие $RhCl_3•3H_2O$ с каликс[4]резорцинами, модифицированными по нижнему ободу молекулы разными аминосодержащими фрагментами: {$–NH_2$} (соединение L1 – конформация «кресло») и {$–N(CH_3)_2$} (соединение L2– конформация «конус»):



Выделенные комплексы охарактеризованы методами УФ-, ИК-, ЯМР^{1}Н-, ЭПР-спектроскопии, кондуктометрии; состав подтвержден данными элементного и рентгенофлуоресцентного анализов. Индивидуальность и термическая устойчивость оценена совмещенным методом ТГ/ДСК. Кроме того, в целях изучения состояния лигандов в растворе в условиях проведения реакций изучены агрегационные и кислотно-основные свойства L1 и L2 в этаноле, ацетоне и системах «этанол (ацетон)–H_2O (20%)». Это позволило совместно с данными по квантово-химическому моделированию (B3LYP, «Gaussian-09») подтвердить наиболее оптимальные структуры L1 и L2, вступающих в реакцию в растворе и строение образуемых супрамолекулярных комплексов.

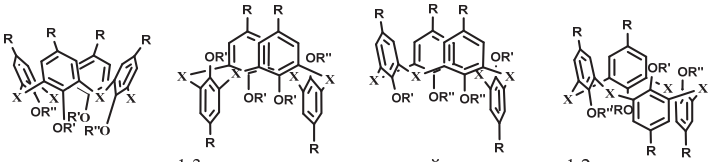
1. Н.И. Шаталова, Е.Л. Гаврилова, Н.А. Сидоров, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, Е.А. Красильникова, А.И. Коновалов. *ЖОХ*, 2009, **79**, 1137-1141.
2. Ю.Н. Кукушкин, А.В. Ирецкий, Л.И. Данилина. *Коорд. химия*, 1984, **10**, 1393-1399.
3. E.V. Guseva, V.I. Morozov, E.L. Gavrilova, N.I. Shatalova, E.I. Grishin. *Russian Journal of General Chemistry*, 2011, **81**, 2039-2044.
4. E.V. Guseva, V.I. Morozov, T.T. Zinkicheva, E.I Voloshina, E.I. Grishin. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, **82**, 1323-1333.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИЕ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫЕ АЛКИЛЬНЫЕ И АЛКИНИЛЬНЫЕ/АЛКИЛАЗИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ: СИНТЕЗ И КЛИК-РЕАКЦИИ.

Р.Р. Ибрагимова[а], Р.И. Нугманов[б], В.А. Бурилов[а], И.Р. Набиуллин[а], С.Е. Соловьева[б], И.С. Антипин[а,б]

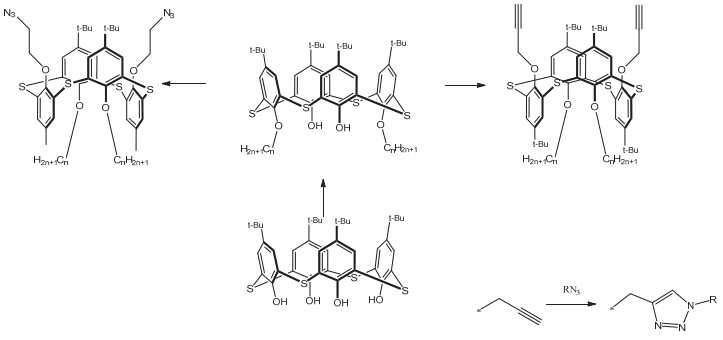
[а]ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18
[б] ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 80

Одним из успешно развивающихся разделов химии макроциклов в последние десятилетия является химия каликсаренов и их серосодержащих аналогов – тиакаликсаренов. Благодаря своим особенностям производные (тиа)каликсаренов находят применение в качестве молекулярных рецепторов, комплексообразователей, компонентов молекулярных устройств. Наличие фенольных групп на нижнем ободе (тиа)каликсаренов открывает широкие пути для их дальнейшей функционализации. Производные каликс[4]аренов с функциональными заместителями различной природы на нижнем ободе представляют большой интерес, поскольку наличие таких групп по разные стороны плоскости макроцикла в стереоизомерной форме *1,3-альтернат* или *частичный конус* позволяет получить молекулы, обладающие комплексом функций: распознаванием различных субстратов с одной стороны и способностью к связыванию с поверхностью различных носителей.



X=CH_2, S R=t-Bu, H

В последние годы активно развиваются методы блочного синтеза с применением «клик» - реакций- азид-алкин циклоприсоединения. Данный подход открывает широкие перспективы получения рецепторных молекул на платформе каликсарена. В рамках данной работы нами были получены новые соединения, содержащие длинноцепочечные алкильные и алкинильные/алкилазидные фрагменты и продукты «клик»-реакций с азидами/алкинами.



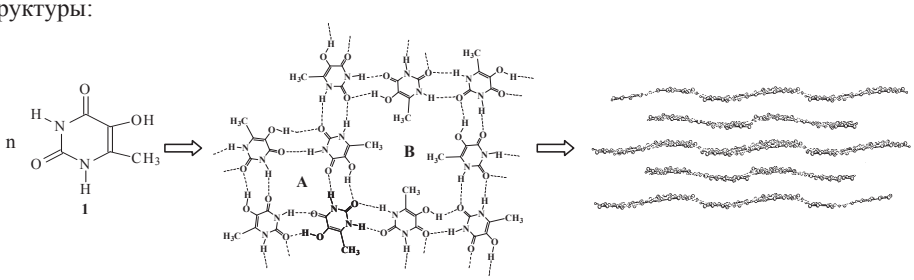
Благодарим за финансовую поддержку грант РНФ № 14-13-01151.

ИЗУЧЕНИЕ САМОСБОРКИ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ, ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Иванов С.П.[1], Гарафутдинов Р.Р.[2], Шаяхметова Р.Х.[3], Хамитов Э.М.[3], Гуськов В.Ю.[3]

[1]*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*
[2]*Институт биохимии и генетики Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*
[3]*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
ivanov_sp@anrb.ru

Ранее [1] методом РСА было показано, что в результате самосборки 5-гидрокси-6-метилурацила (**1**) в водных растворах посредством водородной связи образуются супрамолекулярные ансамбли с чередующимися гидрофильными (А) и гидрофобными (В) полостями, которые за счет стэкинг-взаимодействий образуют гофрированные слоистые структуры:



В данной работе методом атомно-силовой микроскопии показано, что самосборка в водных растворах происходит послойно, то есть на первой стадии образуется сеточная структура, затем происходит «нарастание» второго, третьего и т.д. слоев.

Также проведено исследование адсорбции оранических молекул в полостях А и В соединения **1**, нанесённого на различные пористые и непористые носители [2,3]. Установлено, что модифицирование приводит к значительному росту сорбционной активности пористого полимера по отношению как к полярным, так и неполярным молекулам, что, на наш взгляд, обусловлено образованием сеточных слоев модификатора на поверхности сорбента. Причем, термодинамика сорбции модифицированных сорбентов зависит от количества нанесенного 5-гидрокси-6-метилурацила [3].

Квантово-химическими методами рассмотрен механизм самосборки 5-гидрокси-6-метилурацила в приближении TPSSh/6-311G(d,p) в газовой фазе и в условиях неспецифической гидратации.

1. С.П. Иванов, К.А. Лысенко, О.А, Колядина, З.А. Старикова, Ю.И. Муринов. *Ж. физ. химии*, 2005, **79**, 278-284.
2. В.Ю. Гуськов, С.П. Иванов, Р.А. Хабибуллина, Р.Р. Гарафутдинов, Ф.Х. Кудашева. *Ж. физ. химии*, 2012, **86**, 546-550.
3. V.Yu. Gus'kov, Yu.Yu. Gainullina, S.P. Ivanov, F.Kh. Kudasheva. *J. Chromatogr. A*, 2014, **1356**, 230-235.

OXONIUM COMPLEXES OF BENZOCROWN ETHERS WITH HALOGENOAURATES(III)

Pluzhnik-Gladyr S.M.[1], Fonari M.S.[2], Kravtsov V.Ch.[2], **Kamalov G.L.**[1]

[1]*A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 86, Lyustdorfskaya doroga, 65080, Odessa, Ukraine; gerbert_kamalov@ukr.net*

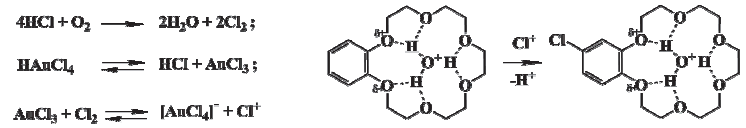
[2]*Institute of Applied Physics of Academy of Sciences of Moldova, Academy str., 5 MD2028, Chisinau, Moldova; fonari.xray@phys.asm.md*

It's known that one of the most promising applications of crown ethers (CE) are selective extraction concentration and subsequent recovery of metals from acidic media [1,2]. Complexes of different CE with chloroauric acid (as a potential extractable form in the extraction process) are interesting objects of study in applied and cognitively aspects. In this connection, it seems appropriate to compare the features of the complexing and structure of complexes of two potential extractants of gold from aqueous acidic solutions − "closely" benzo-18-crown-6 (B18C6) and 4'-bromobenzo-18-crown-6 (4'Br-B18C6) with halogenourates(III). By the interaction of these CE with concentrated and dilute solutions of chloroauric and bromoauric acids a number of crystalline products with compositions $[(H_3O)(B18C6)][AuCl_4]$ (**1**); $[(H_3O)(4'\text{-}Br\text{-}B18C6)][AuCl_4]$ (**2**); $[(H_3O)(B18C6)][AuBr_4]$ (**3**) and $[(H_3O)(4'\text{-}Br\text{-}B18C6)][AuBr_4]$ (**4**) were obtained. In order to prevent the nitration of ligands, solutions of these acids, free of nitrates, are used.

The combination of X-ray (XRD), mass spectrum (FAB, EI) and elemental analysis, and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy has allowed to establish the composition and structure of the studied complexes. The crystalline samples of complexes **2-4** having quality suitable for XRD were prepared per day from the chloroform solutions. Manipulations of complex **1** recrystallization from the mixture of ethanol-ethyl acetate over many months also been successful, but the result of XRD in comparison with the spectroscopic data, led to the conclusion that the composition of the separated compound is $[(H_3O)(B18C6)_{0.58}(4'\text{-}Cl\text{-}B18C6)_{0.42}][AuCl_4]$ (**5**).

It was also established that in the presence of hydrobromic acid complexes **1** and **2** quantitatively converted into compounds **3** and **4**. Revealed that complexes **2** and **4** are isostructural and the structure of complex **5**, which is a result of the structures of unsubstituted and chlorinated ligands superposition are extremely close to the complex **3** structure.

Thus, the fact of chlorination of the B18C6 benzene ring in a prolonged contact of the diluted hydrochloric acid solution of complex **1** with the air oxygen is fixed.



All separated compounds form layered structures with alternating cationic and anionic layers. The last ones are stabilized by halogen-halogen and the first ones − by π-π-stacking interactions. For systems **2** and **4** the shortened contacts between the 4'-bromine atom and oxygen atoms of neighboring CE molecule polyether cycle as well as hydroxonium ion are observed.

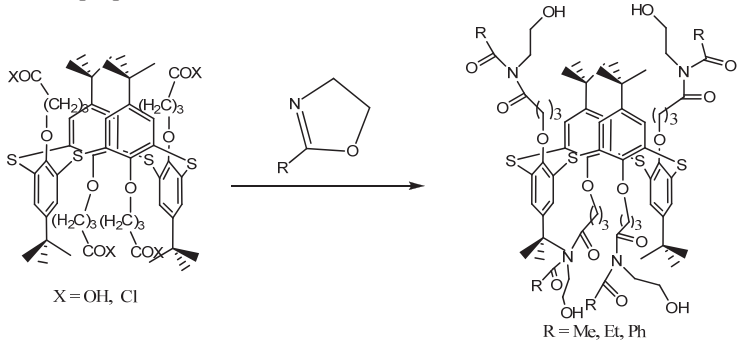
1. Y.Y Ding, Y.W. Qiuyin, Y.Z.P. Guangming. *Journ. Nucl. & Radiochem*. 1982, **4**(**1**), 21-27.
2. G.W. Gokel, W.M. Leevy, M.E. Weber. *Chem. Rev.* 2004**, 104**, 2723-2750.

NEW DERIVATIVES OF P-*TERT*-BUTYL-THIACALIX[4]ARENE AND 2-OXAZOLINE

Kleshnina S., Solovieva S., Antipin I., Konovalov A.

[1]*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry KazSC RAS, Kazan, Russia.*
skleshni@iopc.ru

Thiacalixarenes are well-known class of spatially preorganized macrocycles and have been regarded as the third generation of host molecules in supermolecular chemistry after crown ethers and cyclodextrins. Polyoxazolines are the materials for surface chemistry, biomaterials, nonionic surfactants, protein modifiers, hydrogels, and drugs. They can be obtained by the cationic ring-opening polymerization of oxazolines to afford poly(N-acylethylenimines), often viewed as "pseudopeptides". Using calixarene derivatives as multifunctional initiators may leads to novel type nonlinear polymers such as star-shaped, hyperbranched polymers and result in new functional properties.



In this contribution the synthesis, structure and supramolecular properties of p-*tert*-butyl-thiacalix[4]arene tetraacid chloroanhydride and 2-substituted oxazolines derivatives in *1,3-alternate* conformations will be discussed. These compounds are of considerable interest as ligands, tectons for the construction of metal-organic frameworks and precursors for further chemical modifications.

Acknowledgements: work was supported by RFBR grant no. 14-03-00921.

PROPERTIES AND SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING EFFECTS FOR PORPHYRIN NANOTUBES ON PLASMONIC STRUCTURES

Sheinin V.B.[a] , Shabunin S.A.[a], Bobritskaya E.V.[a,b], Koifman O.I. [a,b], Zenkevich E.I.[c], Strekal N.D[d], Gogoleva S.D.[d], Maskevich S.A.[d]

[a]*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, 153045 Ivanovo, Russia*
[b]*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia, Russia*
[c]*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus*
[d]*Ya. Kupala Grodno State University, 230023 Grodno, Belarus*
vbs@isc-ras.ru

At the moment, a large variety of supramolecular self-assembled complexes based on tetrapyrrolic compounds possess many desirable structural and functional properties in solutions. Scarcer are the examples in which these covalent and/or noncovalent nanostructure architectures have been organized via supramolecular interactions over large length scales, suitable for many technological applications. Such discrete self-assembled porphyrin nanostructures with well-defined shapes and sizes may be synthesized using a range of methods including ionic self-assembly, reprecipitation, and coordination polymerization.

In this contribution, we are willing to describe physico-chemical backgrounds for the governed formation of porphyrin nanotubes (PNT) as well as their optical and possible functional properties which have been characterized by means of various experimental methods. From a fundamental point of view, discussion is concentrated also on the excited states dynamic properties of these self-assembled PNT, such as relaxation and energy/charge transport. In addition, some practical questions (such as PNT surface activation by functional organic/inorganic ligands and controllable fixation of PNT on various carriers) will be under consideration.

We have succeeded to fix PNT on nanoplasmonic structures (PS) presenting a disordered nanotextured silver surface in which surface plasmon resonance and/or localized plasmons can be excited under resonance conditions. Such structures are widely used for the enhancement of both Raman scattering and fluorescence. The corresponding data for plasmonic effects in metallo-organic hybrid nanocomposites of “PNT+PS” type are absent in literature. Here, we present first experimental results showing surface enhanced Raman scattering (SERS) effects for PNT fixed on silver PS nanostructures. Concluding, the formation and study of novel metallo-organic hybrid nanocomposites “PNT+PS” (using especially Raman and SERS spectroscopy among others) seems to be perspective from both fundamental background (pathways and mechanisms of relaxation processes, correlations “structure↔properties”, *etc.*) and possible applications.

Financial support by Russian Foundation for Basic Research (Project 14-03-90018 Бел_а), Grant of President of Russian Federation (MK-5844.2013.3) and Belarussian SPSR “Convergence 3.2.08” is gratefully acknowledged.

FORMATION PRINCIPLES AND SPECTRAL PROPERTIES OF PORPHYRIN J-AGGREGATES ON RIGID SURFACES

Sheinin V.B.[a], Shabunin S.A.[a], Bobritskaya E.V.[a,b], Koifman O.I.[a,b], Zenkevich E.I.[c], Milekhin A.G. [d], Baumgaertel T.[e], Zahn D.[e]

[a]*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, 153045 Ivanovo, Russia*
[b] *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia*
[c]*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus*
[d]*A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, pr. Lavrentieva, 13, Novosibirsk 630090, Russia*
[e]*Institute of Physics, Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany*
vbs@isc-ras.ru

Over the past decades self-assembled nanostructured materials with tunable morphology and functionality have attracted exceptional interest due to their unique architectures, tailored physicochemical properties as well as central roles in fabricating nanoelectronics, and potential applications in bionanotechnology. In this respect, aggregation of water-soluble porphyrins on rigid matrixes presents a simple strategy for "building" tailored supramolecular species. In this report, we are dealing to discuss the formation of porphyrin j-aggregates based on water-soluble charged porphyrin-tectons on rigid glassy matrixes.

AFM investigation of porphyrin j-aggregates films have shown the formation of non-uniform islands with a height in the order of 10 to several 10 nanometers. Based on the analysis of AFM spectra profiles it has been concluded that porphyrin molecules assemble into irregular globular shapes of different sizes around several 10 nanometers which are arranged in an non-ordered fashion on the surface. The RMS roughness is about 7-10 nm for aggregates and film thickness has been estimated to be around 25 nm.

Spatially-resolved Raman spectra (Horiba LabRam HR800, Ar^+ laser, λ_{exc}=514.5 nm, spatial resolution - 1μ) have shown the tube sub-structure of the samples with the intense signals from the tubes. Raman spectra in the low frequency region have been attributed to the distortion of porphyrin ring around the $C_\alpha C_m C_\alpha$ bridges for different porphyrinsn , suggesting that the p-sulfonation of the phenyl groups has strong influences on the porphyrin conjugate systems. We apt to believe that bands may serve as the characteristic markers to monitor the structural changes during the j-aggregate formation.

The presented results show new perspectives in the field of supramolecular chemistry toward the formation of "tailored"species including porphyrin nanotubes possessing unique physico-chemical properties.

Financial support by Russian Foundation for Basic Research (Project 14-03-90018 Бел_а), Grant of President of Russian Federation (MK-5844.2013.3) and Belarussian SPSR "Convergence 3.2.08" is gratefully acknowledged.

SELF-ASSEMBLING IN ADDUCTS OF CYMANTRENECARBOXYLIC ACID WITH FIVE- AND SIX-MEMBERED HETEROCYCLIC *N*-BASES

Koroteev P.S., Ilyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.M.

N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences
pskoroteev@list.ru

The search for new molecules that are potentially capable of self-assembly owing to nonvalent interactions is one of the goals of supramolecular chemistry. The molecule of cyclopentadienyltricarbonylmanganese (η^5-C_5H_5)$Mn(CO)_3$ (cymantrene), which has the "piano stool" shape, besides of many other peculiarities, has specific properties as a potential building block for supramolecular architectures both due to its special geometry and the nature of its constituent moieties. Earlier we have studied the supramolecular behavior of anions of cymantrenecarboxylic acid (η^5-C_5H_4COOH)$Mn(CO)_3$ (**HL**) and more sterically hindered β-cymantrenoylpropionic acid (η^5-$C_5H_4CO(CH_2)_2COOH$)$Mn(CO)_3$ combined with alkaline metals cations and with protonated molecules of polytopic *N*-bases, which have various geometries and provide opportunities for supramolecular interactions [1].

New derivatives of **HL** and polytopic aromatic *N*-bases: imidazole (**I**), pyrazole (**II**), 3-amino-1,2,4-triazole (**III**), 4-amino-1,2,4-triazole (**IV**), 2-aminopyridine (**V**), 3-aminopyridine (**VI**), 4-aminopyridine (**VII**), 2,4-diamino-6-hydroxypyrymidine (**VIII**) were obtained and characterized by X-ray diffraction. It has been shown that self-assembly processes during formation of the adducts bring about formation of two- and three-dimensional supramolecular structures which are formed owing to special properties of the cymantrene moiety, in particular its ability to form CO···H hydrogen bonds (HBs), but the type of the structure is determined mostly by the geometry of the cation and by its capability of HBs formation (Fig.1). The possibility of organic molecules of various nature to self-organize due to protonation and/or HBs formation and with regard to specific geometries is discussed.

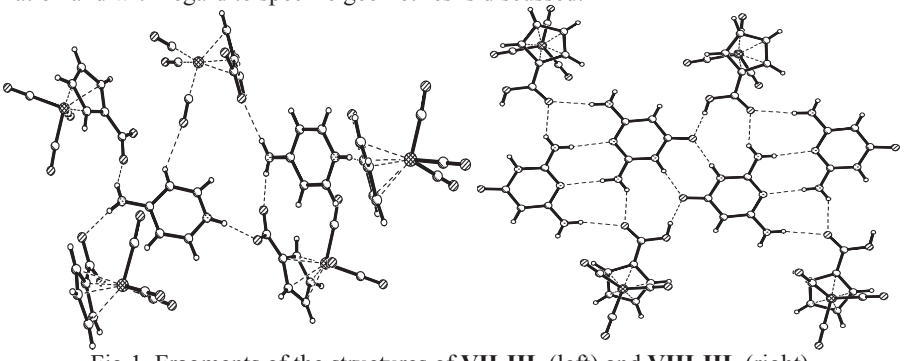


Fig 1. Fragments of the structures of **VII**·**HL** (left) and **VIII**·**HL** (right).

1. A.B. Ilyukhin, P.S. Koroteev, M.A. Kiskin, Zh.V. Dobrokhotova, V.M. Novotortsev. *J. Mol. Struct.,* 2013, **1033,** 187–199.

This study was financially supported by the RFBR (project nos. 13-03-12428, 14-03-00470), the Council on Grants of the President of the Russian Federation (grants, NSh-1712.2014.3) and the Presidium of the Russian Academy of Sciences.

THE SYNTHESIS AND THE MEMBRANE-TRANSPORT PROPERTIES OF N-METHYLPHOSPHORYLATED AMINO ACIDS

Koshkin S. A., Cherkasov R. A., Garifzyanov A. R.

Kazan (Volga Region) Federal University, A.Butlerov Institute of Chemistry, Kazan, Russia

In previous studies we have established that the lipophilic phosphorylated amines and azo-podands are a effective carriers of rare metals ions, carboxylic acids and their hydroxy-derivatives in a supported liquid membrane extraction [1]. The combination amino and phosphoryl groups in structure of these compounds provides a high flow of acetic acid, oxalic acid and glutaric acid across the lipophilic liquid membranes with their contents, but was found, that the transport of hydroxy acids, such as citric and tartaric acids is low. For the increasing bonding selectivity and masstransfer rate of organic acids with a few functional groups through the membrane the carriers having additional coordination centers needed.

We synthesized the series of lipophilic α-aminophosphine oxides contain an additional carboxyl group directly from a (S)-enantiomers of amino acids by using the Kabachnik-Fields reaction in a ternary system: a dioctylphosphine oxide, a paraform and an amino acid hydrochloride [2]. A heating of these compounds under reflux in a ratio 2:2:1 at a acetonitrile or in a ratio 1:1:1 at a toluene and the use in a second case a catalysis by a dibenzo-18-crown-6 ether we obtained a bis- and monomethylphosphinylated derivatives of glycine, α- and β-alanines, valine, leucine, serine, threonine, β-phenyl-α-alanine, methionine, glutamic and aspartic acids respectively in good yield (above 87%). Also, we synthesized a N-methylphosphinylated derivative (S)-proline in the first conditions.

For the obtained compounds were studied membrane transport properties in relation oxalic, glycolic, glutaric, tartaric, malic, citric, aspartic and glutamic acids. The rate of mass transfer of the substrates for all carriers decreases in the series: oxalic acid > glutaric acid > glycolic acid ≈ citric acid > malic acid > tartaric acid. The higher transfer rate ($3.2*10^{-4}$ mol/(min*m^2)) was observed in the extraction of oxalic acid by the (S)-[N,N-bis(dioctylphosphinylmethyl)amino]alanine. The lowest rate of the mass transfer was detected for the glutamic and the aspartic acid (the flow less than 10^{-7} mol/(min*m^2)) for all carrier, that associated with their high hydrophilicity. Also we found that the bismethylphosphinylated amino acids are more efficient carriers for hydroxyl acid than monomethylphosphinylated derivatives.

This work was supported by the Russian Foundation for basic research under Grant no 13-03-00536.

References:

[1] R. A. Cherkasov, A. R. Garifzyanov, N. S. Krasnova, A. R. Cherkasov, A. S. Talan, *Russian Journal Of General Chem.* 2006, **76**, 1537.

[2] R. A. Cherkasov, A. R. Garifzyanov, S. A. Koshkin, N. V. Davletshina, Russian *Journal Of General Chem.* 2012, **82**, 1453.

SOME PROPERTIES OF DENDRIMERS AS POTENTIAL MATERALS: FOUR GENERATIONS OF PHOSPHORUS-CONTAINING DENDRIMERS

Kovalenko V.I.[1], Vandyukov A.E.[1], Furer V.L.[2], Rizvanov I.Kh.[1], Khamatgalimov A.R.[1], Gubaydullin A.T.[1], Majoral J.P.[2], Caminade A.M.[2]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Science, Kazan, Russia*
[2]*Kazan State Architecture and Civil Engineering University, Kazan, Russia*
[3]*Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, France*
koval@iopc.ru

Dendrimers are new molecular nano-objects that have many perspective applications due to their originally branched structures, regularly increasing dimensions of molecules, diversity of chemical composition etc. In view of dendrimers as potential materials it is important to study them keeping in mind main properties of materials, i.e. the long-term chemical stability and thermal stability. As to phosphorus-containing dendrimers, their sorption properties have been studied by some of us earlier [1].

In this work we studied four generations of phosphorus-containing dendrimers $\mathbf{G_n}$ **(n=1-4)**, built on the $\mathbf{(NP)_3}$, cyclotriphosphazene core (**c**); **-O-*p*C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-P(S)<** repeating unit (**r**); and terminal group(**t**)**-O-*p*C_6H_4-CH=O.** The dendrimers were studied after ~10 years of ambient storage. According IR, Raman FT-spectra as well as mass-spectrometry data all substances retain their structural characteristics and experimental molecular masses agree well with calculated ones. They are amorphous substances just as they were after synthesis that shows by X-ray powder diffractometry.

Generation number	Number of units in molecule			Calculated mass of molecule
	c	r	t	
1	1	6	12	2856
2	1	18	24	6843
3	1	42	48	14819
4	1	90	96	30770

Synchronous thermal analysis (differential scanning calorimetry and thermogravimetry) reveals two high temperature transitions near 300 and 330 ^{0}C, accompanied by total 10-18% mass losses.

At the temperature below 200 ^{0}C the substances are stable without any mass losses. Nevertheless some unusual effects were detected i.e. segregation of the dendrimers solutions in acetonitrile. A solution of dendrimer, e.g. G_1 segregate into two parts: upper (main part) - typical colorless mobile liquid, bottom (small part) - yellow viscous liquid. Thin transparent films of dendrimer of both parts after the solvent evaporation show identical IR spectra. We suppose there are some unknown yet structural units that may form intermolecular cross-links.
In summary, the phosphorus-containing dendrimers seems to have good characteristics as materials of practical interests.

1. A.V. Gerasimov, M.A. Ziganshin, A.E. Vandyukov, V.I. Kovalenko, V.V. Gorbatchuk, A.M. Caminade, J.P. Majoral. *J. Colloid & Interface Sci.* 2011, **360**, 204-210.

ELECTRONIC STRUCTURES OF TRIFLUOROMETHYL ADDUCTS OF THE FULLERENE C_{80}: IPR ISOMERS 2(D_2), AND 5(C_{2v})

Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I.

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Science, Kazan, Russia
koval@iopc.ru

Fullerene C_{80} have seven IPR isomers, among them only two isomers 1(D_{5d}) and 2(D_2) have been produced as pure (not derivatized) fullerenes [1,2]. Isomers 3(C_{2v}), 5(C_{2v}), 6(D_{5h}) and 7(I_h) are known as endohedral metallofullerenes [3], along with exohedral derivatives of C_{80} they are an isomer 2(D_2) produced as $C_{80}(CF_3)_{12}$ [4], $C_{80}Cl_{12}$ [5], $C_{80}Cl_{28}$ [4] and isomer 5(C_{2v}) as $C_{80}(CF_3)_{12}$ [6]. The reason of instability of pure isomers 3-7 was shown by us to be some radical substructures of their molecules like phenalenyl-radicals, whereas isomers 1 and 2 are stable due to their closed electronic shells. Thus production of isomers 3-7 seems to be improbable in pristine (i.e. pure) forms.

Radical addition of perfluorated alkyls or halogens to fullerenes now is very common procedure, there are many tens of such polyadducts. An interesting feature of those derivatives is regular distribution of addends on fullerene cages. Nevertheless there is very poor information concerning influence of fullerene molecular structure on the positions of addends, albeit there is strong experimental evidences, e.g. the addition patterns of 2(D_2)-$C_{80}(CF_3)_{12}$ [4] is the same as of 2(D_2)-$C_{80}Cl_{12}$ [6] regardless of different radicals and conditions of synthesis.

Here we analyze electronic and geometrical parameters of molecules of both isomers 2 and 5 of exohedral trifluoromethyl derivatives of fullerene C_{80} on the basis of developed by us approach and successive DFT calculations. Spin density distribution in open-shell isomer 5(C_{2v}) of fullerene C_{80} shows that the maximum values correspond to atoms of phenalenyl-like radical substructures that supposed the most preferable sites for addends joining. Indeed, addends positions in 5(C_s)-$C_{80}(CF_3)_{12}$ of isomer 5(C_{2v}) with open-shell electron structure are mainly hexagons of phenalenyl-radical like substructures, that leads to stabilizing of these substructures and molecule as a whole.

A detailed comparative analysis of calculated and experimental bond lengths for both isomers in question demonstrates that they agree well with predicted bonds type (single, double, and delocalized in hexagons). Moreover, in the case of 2(D_2)-$C_{80}Cl_{12}$ they prove to be in the excellent agreement with bond lengths determined from experimental X-ray data [5]. These results for the first time show that approach of bonds distribution developed for pure fullerenes can be applied to exohedral derivatives too.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research, grant 12-03-00409a.

1. C.R. Wang, T. Sugai, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, *Chem. Comm*., 2000, **7**, 557–558.
2. F.H. Hennrich, R.H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M.M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S. Nagase. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., 1996, **35**, 1732–1734.
3. A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch. *Chem. Rev.,* 2013, **113**, 5989−6113.
4. S. Yang, T. Wei, N.B. Tamm, E. Kemnitz, S.I. Troyanov. *Inorg.Chem.* 2013, **52**, 4768- 4770.
5. K.S. Simeonov, K.Yu. Amsharov, M. Jansen. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 1812-1815.
6. N.B. Shustova, I.V. Kuvychko, R.D. Bolskar, K. Seppelt, S.H. Strauss, A.A. Popov, O.V. Boltalina. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15793-15798.

IR AND RAMAN SPECTROSCOPY OF PHOSPHORUS-CONTAINING DENDRIMERS WITH TERMINAL AZOBENZENE UNITS

Furer V.L.[1], Vandyukov A.E.[2], Majoral J.-P.[3], Caminade A.-M.[3], Kovalenko V.I.[2]

[1]*Kazan State Architecture and Civil Engineering University, Kazan, Russia*
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Science, Kazan, Russia*
[3]*Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, Toulouse, France*
koval@iopc.ru

Dendrimers are a new type of compounds and the perspective materials studied by supramolecular chemistry. Heteroatom-containing dendrimers, and particularly phosphorus-containing dendrimers, benefit from the global interest in dendrimers, but they have also their own specificity and properties. Azobenzene groups have been included into the dendrimer architecture and were used to study the encapsulation of guest molecules, optical switching, holographic storage, light harvesting, and as nonlinear optical materials.

In this work FTIR and FT-Raman spectroscopies were used for characterization of two first generation dendrimers, built from the cyclotriphosphazene core **$(NP)_3$**, bifunctional repeating units **-O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-P(S)<**, 4-oxybenzaldehyde **-O-C_6H_4-CHO** (*G_{1b}*) and oxyphenylazobenzaldehyde **-O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-CHO** (*G_{1ab}*) terminal groups. The model compound with azobenzene unit i.e. sodium 4-[4-oxyphenylazo]-benzaldehyde (*SOAB*) was also studied. We choose azobenzene groups as the photoactive moiety since it is well known that they undergo the efficient and fully reversible photoisomerization reaction. Our aim was to combine the experimental results with density functional theory (DFT) quantum chemical calculations to interpret IR and Raman spectra of dendrimer with azobenzene units.

The IR and Raman spectra of *G_{1b}* and *G_{1ab}* dendrimers have been recorded. The structural optimization and normal mode analysis were performed for *G_{1ab}* by DFT method. The intensity of most prominent bands in the IR spectrum of *G_{1ab}* is reproduced by our calculations. The calculated absorption curve of *G_{1ab}* as a whole corresponds to the experimental IR spectrum in the wide frequency region. Thus, the dendrimer core $(NP)_3$, reveal itself by band at 1269 cm^{-1} in the IR spectra of *G_{1ab}*, *G_{1b}* assigned to P−N stretch. The oxyphenylazobenzaldehyde and oxybenzaldehyde terminal groups are characterized by the well defined bands at 1698 and 1702 cm^{-1} assigned to C=O stretch respectively. The line at 1577 cm^{-1} in the Raman spectra of *G_{1ab}*, and *G_{1b}* may be assigned to ν(C=N) vibrations of repeating units. The relative intensity of the bands at 1491 and 1598 cm^{-1} in the IR spectra of *G_{1ab}*, *G_{1b}* and *SOAB*, assigned to stretching vibrations of benzene ring, show marked difference in dependence of substituents of the aromatic ring. Thus, ratio I_{1491}/I_{1598} falls down from 1.22 and 0.57, to 0.53 in the IR spectra of *G_{1ab}*, *SOAB* and *G_{1b}* respectively.

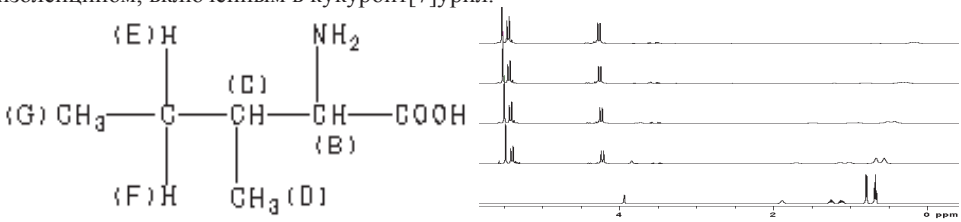
The main features of the experimental IR and Raman spectra of *SOAB* and *G_{1ab}* in the E-form can be understood on the basis of DFT calculations. Raman spectrum of *SOAB* shows the band at 1404 cm^{-1}. In the theoretical spectra this N=N stretching vibration is calculated at 1354 cm^{-1} for the E-form and at 1457 cm^{-1} for the Z-form of *SOAB*. The rather strong line 1412 cm^{-1} in the Raman spectrum of *G_{1ab}* is connected with N=N stretching vibrations of azobenzene units. The corresponding vibrations are computed at 1392 cm^{-1} for the E-form and at 1504 cm^{-1} for the Z-form of *G_{1ab}*. E-form seems to be the main form of azobenzene group in both *SOAB* and *G_{1ab}* compounds according their spectra. The isomerization of E to Z form should accompanied by frequencies changes as well as by strong changes of intensities of the bands in IR and Raman spectra.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ИЗОЛЕЙЦИНА В МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЙ КАВИТАНД КУКУРБИТ[7]УРИЛ

Коваленко Е.А.

[1]*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия*
e.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Спектр ЯМР ^{1}H раствора комплекса L-изолейцина с кукурбит[7]урилом (CB[7]) свидетельствует о наличии равновесия между свободным L-изолейцином и L-изолейцином, включенным в кукурбит[7]урил.



При последовательном добавлении четырёх порций кукурбит[7]урила сигналы протонов L-изолейцина сдвинулись в сильное поле на различную величину, при этом мультиплетная структура перестала наблюдаться, образуя уширенные сигналы. Сигналы кукурбит[7]урила с изменением концентрации сдвинулись в слабое поле, представляя собой при соотношении концентраций L-изолейцин : кукурбит[7]урил 3,36:1 синглет 5.48 м.д., дублет 5.39 м.д. (J=15.5 Гц) и дублет 4.22 м.д. (J=15.6 Гц). При уменьшении отношения концентраций до 1,68:1, 1,12:1, 0,84:1 сигналы протонов кукурбит[7]урила сдвигаются в слабое поле. Сигналы протонов CH-групп (B, C) и протонов CH_2-группы (E, F) L-изолейцина в результате включения уширяется, теряя мультиплетную структуру, и смещается в сторону сильного поля. Сигналы протонов CH-группы (C) и протонов CH_2-группы (E, F) с ХС 1.88 м.д., 1.25 м.д., 1.12 м.д сдвигаются в сильное поле, также испытав однородное уширение. При этом сигналы протонов CH_2-группы (E, F) сливаются при наименьшем соотношении концентраций L-изолейцин : кукурбит[7]урил 0,84:1. Больший сдвиг сигнала протонов CH_2-группы (E) в сильное поле свидетельствует об их более глубоком включении в полость кукурбит[7]урила в сравнении с протонов CH_2-группы (F). Сигналы протонов CH_3-групп (D, G) L-изолейцина в результате включения теряют мультиплетную структуру, и смещаются в сторону сильного поля. Учитывая найденные величины изменений химических сдвигов протонов при различных соотношениях концентраций L-изолейцина и кукурбит[7]урила, можно предположить, что конфигурация комплекса включения L-изолейцина в кукурбит[7]урил должна быть такой, чтобы обеспечить наблюдаемый максимальный сдвиг сигнала протонов CH-группы (C). Этот эффект достигается включением L-изолейцина в кукурбит[7]урил со стороны протона CH-группы (C). Подтверждением подобной конфигурации комплекса включения служит тот факт, что протон CH_2-группы (E), стерически близкий протону CH-группы (C), также имеет изменение химического сдвига при повышении концентрации кукурбит[7]урила, характерное для более глубокого включения в полость кавитанда, чем стерически удалённый от него протон той же CH_2-группы (F).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ МК-2514.2014.3 и РФФИ 14-03-31177.

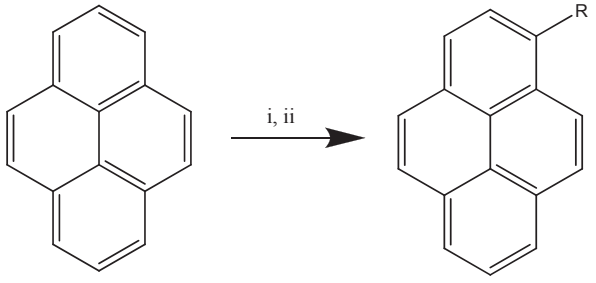
ЭФФЕКТИВНЫЕ ПИРЕНСОДЕРЖАЩИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ ВВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ*

Ковалев И.С.[1], Тания О.С.[1], Словеснова Н.В.[1], Зырянов Г.В.[1,2], Копчук Д.С.[1,2], Чупахин О.Н[1,2], Чарушин В.Н.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия*
[2]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20,Екатеринбург 620219, Россия*
gvzyryanov@gmail.com

Надежное и точное обнаружение взрывчатых веществ является вопросом национальной и международной безопасности. Кроме того, учитывая широкое применение и огромное распространение взрывчатых составов на основе 2,4,6-тринитротолуола и его производных, анализ взрывчатых веществ также представляет интерес в области судмедэкспертизы, обнаружении следовых количеств ВВ, и в исследовании экологических проблем, связанных с мониторингом взрывоопасных смесей.

Особенно привлекательным выглядит использование водорастворимых соединений на основе пирена, это связано со способностью флуорофорного пирена - полиароматического углеводорода образовывать с нитроароматическими соединениями нефлуорофорные комплексы [1]. После придания водорастворимости производным пирена, их можно использовать в водных средах и в воде, самом дешевом и доступном растворителе, что перспективно для дальнейшей разработки методик обнаружения следовых количеств нитросодержащих ВВ методом ВЭЖХ и разработке полевых методов анализа ВВ. При исследовании констант тушения фотолюминесценции K_{sw} (Штерна-Вольмера) нами было обнаружено, что при титровании сенсоров **1** и **2** в водных фосфатных буферных растворах нитроароматическими соединениями значения K_{sw} достигают 10^4 M^{-1} и выше (рис 1). Полученные результаты на порядок превышают аналогичные значения, полученные для пирена в неводных средах [1].



1-2

i: a) $Cu(NO_2)_2$, Ac_2O, EtOAc; b) $N_2H_4*H_2O$, Ni(Re). **1** R= NH_2
ii: H_2SO_4, $PhNO_2$. **2** R= SO_3H

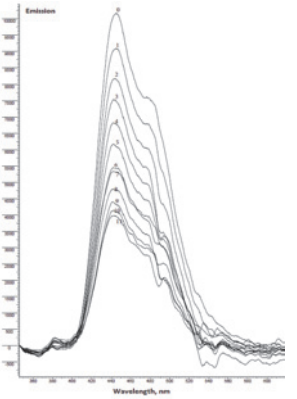


Рис. 1 Затухание эмиссии водного раствора сенсора 1

**Выполнено при поддержке программы № 211 Правительства РФ (Соглашение № 02.A03.21.0006)*

[1] J. V. Goodpaster and V. L. McGuffin, Anal. Chem., 2001, 73,2004–2011.

INTERACTION BETWEEN FUNCTIONALIZED *CLOSO*-BORATES AND SERUM ALBUMINS: CHARACTERIZATION BY FLUORESCENT ANALYSIS AND NANOCALORIMETRY

Kovalska V.B.[1], Losytskyy M.Yu.[2], Varzatskii O.A.[3], Kuperman M.V.[1], Gumienna-Kontecka E.[3], Yarmoluk S.M.[1], Voloshin Y.Z.[4], Zhizhin K.Yu.[5], Kuznetsov N.T.[5]

1 Institute of Molecular Biology and Genetics, NASU, Kyiv, Ukraine,
2 Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, Ukraine,
3 Faculty of Chemistry, Wroclaw University, Wroclaw, Poland,
4 Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russia,
5 Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia
v.kovalska@gmail.com

The boron neutron capture therapy (BNCT) is a promising method of radiotherapy applicable for noninvasive treatment of primary brain tumors and recurrent head and neck cancer. Nowadays the high boron clusters *closo*-borates are among the most prospective agents for this application that suggest studies of their supramolecular interactions with biological macromolecules, especially with transport proteins of blood.

The steady-state and time-resolved fluorescent spectroscopy and isotermal titration calorimetry (ITC) were used to study the formation of the host – guest complexes of *closo*-borates $K_2[B_{10}H_{10}]$, $K_2[B_{12}H_{12}]$ and their functionalized derivatives with blood transport proteins bovine (BSA) and human (HSA) serum albumins. The combination of these methods allowed us to evaluate the stoichiometry of the host-guest complexes, their stability and to observe the influence of functionalizing substituents on binding of the *closo*-botate molecules with the proteins.

The high affinity of the arylamine monoanion *closo*-borates to the albumins (especially to BSA) was shown by the protein fluorescence quenching studies and time resolved fluorescence studies. The strong decrease of the emission intensity of albumin suggests that arylamine *closo*-borate affects the fluorescent tryptophan residue(s) of albumins, most possibly due to the induced changes of protein conformation. At the same time the impact of the parent dianion $K_2[B_{10}H_{10}]$ on the mentioned tryptophan(s) is negligible. This could point on existence of different binding sites for parent *closo*-borate and its arylamine derivative. The pH dependence of the protein emission quenching was observed for arylamine monoanion *closo*-borates, that suggests a high impact of the Columbic interactions in the host–guest supramolecular assembly.
The ITC studies have shown that parent *closo*-borate ($K_2[B_{10}H_{10}]$) and its aryl-amino derivative bind to the HSA with close values of K_a (1.6 and 1.2 x 10^3 M^{-1} respectively) and Gibbs energy (-18.3 and -17.6 kJ/mol respectively). However, the arylamine compound demonstrates a higher guest/host binding ratio (4:1) comparing to the $K_2[B_{10}H_{10}]$ (2:1). Besides, it is concluded basing on ITC data that the contribution of the intermolecular attraction forces into the binding of arylamine monoanion derivative is higher as compared to the binding of the parent closo-borate dianion, while for the hydrophobic interactions the situation is opposite.

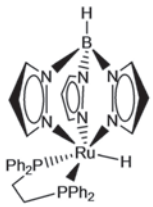
Asknowlegement
This study was supported by RFBR – SFFR grant 13-03-90459 / 53.4/043 and International Research Staff Exchange Scheme (EU FP7 IRSES) of the 7th EU Framework Program (grant 295160).

HYDRIDOTRIS(PYRAZOLYL)BORATE RUTHENIUM HYDRIDES INTERACTION WITH ACIDS AND BASES

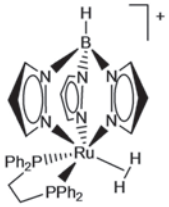
Kozinets E.M., Silantyev G.A., Filippov, O.A., Belkova N.V.

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
kat-uxa-@mail.ru

Proton transfer processes are of fundamental importance in a number of (bio)chemical and catalytic systems. Our recent mechanistic studies of the protonation reaction of half-sandwich diphosphine ruthenium hydride complexes Cp'RuH(dppe) (Cp' = C_5Me_5 [1], C_5H_5 [2], dppe = $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$) showed the dramatic ligand effect on the reaction mechanism. Continuing this line of investigation we carried out the detailed variable-temperature IR and NMR spectroscopic studies of protonation of the analogous complex supported by hydridotris(pyrazolyl)borate ligand TpRuH(dppe) (**1**).



1



2

The interaction of complex **1** with weak proton donors, e.g. trifluoroethanol, was shown to give the dihydrogen bonded complex TpRu(dppe)H···HOR. The thermodynamic parameters of this process were determined from the temperature dependence of the equilibrium constant and the H···H distance was calculated from the T_1 relaxation measurements. Dihydrogen complex **2** can be obtained by protonation of **1** with stronger proton donors and is stable toward further structural transformations. The study of hydrogen bonding of **2** with neutral bases is the main task of our work because of its importance in many processes, e.g. dihydrogen activation in the coordination sphere of metals. There is only single published paper really focused on the M(η^2-H_2)···B hydrogen bonds (B = base) [3]. The first results of the spectroscopic studies of the interaction of **2** with a number of neutral bases of different strength (pyridine, Et_3N, Oc_3PO, etc.) will be presented. Analysis of the hydride basicity as a function of ligand environment and comparison of proton transfer reaction mechanisms will be made.

Acknowledgements – This work was financially supported by Russian Science Foundation (grants № 14-13-00801).

1. N. V. Belkova, P. A. Dub, M. Baya, J. Houghton. *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 149-162.
2. G. A. Silantyev, O. A. Filippov, P. M. Tolstoy, N. V. Belkova, L. M. Epstein, K. Weisz, E. S. Shubina. *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 1787-1797.
3. N. K. Szymczak, L. N. Zakharov, D. R. Tyler. *J. Am. Chem. Soc*., 2006, **128**, 15830-15835.

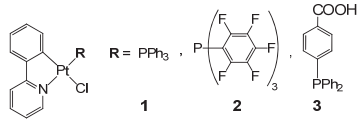
ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ – «ВЛЮЧЕНИЕ» ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПРИСУТСТВИИ БЕЛКА

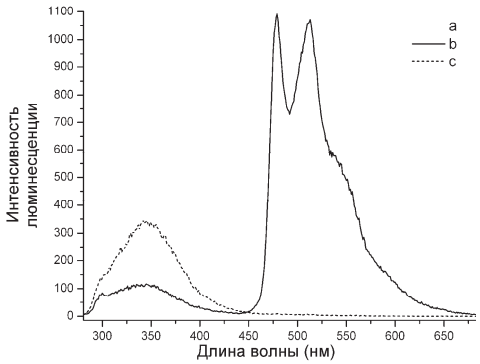
Крупеня Д.В., Соломатина А.И.

Санкт-ПетербургскийГосударственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
d_krupenya@mail.ru

Комплексные соединения платины(II) широко исследуются в связи их потенциальной противораковой активностью, а также в качестве люминесцентных проб для биомолекул. В ходе данной работы были получены циклометаллированные комплексы платины с фосфиновымилигандами (**1**, **2, 3**). Полученные соединения были охарактеризованы с помощью методов спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Были изучены фотофизические свойства соединений растворе и твердой фазе.

Эти соединения не проявляют люминесцентных свойств в растворе, однако при добавлении к растворам комплексов человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) происходит «включение» интенсивной люминесценции в зелёной области спектра. Это, вероятно, связано с образованием нековалентных аддуктов с этим белком, что приводит к подавлению каналов безизлучательной релаксации.





Спектры люминесценции растворов: комплекса **1** (a), ЧСА (c), **1** в присутствии ЧСА (b) в смеси фосфатного буферного раствора (pH = 7,0) и ДМСО

В работе детально изучаются фотофизические эффекты при взаимодействии между белком и комплексом, делается предположение о природе связывания и предлагается механизм «включения люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ 0.37.169.2014 и гранта РФФИ 13-00-40342/13-04-40342 с использованием научного оборудования ЦКП «Аналитический центр нано- и биотехнологий ГОУ СПбГПУ», ресурсных центров «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

STUDY OF THE BINDING OF IRON (II) CLATHROCHELATES TO SERUM ALBUMINS

KOVALSKA V.B.[1], KUPERMAN M.V.[1], LOSYTSKYY M.YU.[1], POTOCKI S.[2], GUMIENNA-KONTECKA E.[2], VOLOSHIN Y.Z.[3], VARZATSKII O.A.[4]

[1]*Institute of Molecular Biology and Genetics, NASU, Kyiv, Ukraine*
[2]*Chemical Faculty, Wroclaw University, Wroclaw, Poland*
[3]*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Moscow, Russia*
[4]*Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, Ukraine*
mvkuperman@gmail.com

The macrobicyclic cage complexes – iron (II) clathrochelates were recently reported among the compounds inhibiting the activity of biological macromolecules or their supramolecular complexes [1,2]. Besides, ability of these macrocyclic molecules to bind with blood transport proteins - serum albumins was established [3].

The steady-state and time-resolved fluorescent spectroscopy studies have shown that the presence of iron(II) clathrochelates causes the strong (in dozens times) quenching of the tryptophan fluorescence intensity of bovine (BSA) and to a lesser extent human (HSA) serum albumins, together with the decrease in fluorescence lifetime up to 3-5 times. It is suggested that binding of clathrochelate to protein molecule induces either alterations of albumin molecule conformation that involve the tryptophan residue or makes possible the excitation energy transfer from the tryptophan residue to the clathrochelate chromophore. The location of clathrochelates binding site is supposed to be in the certain proximity to the tryptophan residues. It is established that arylcarboxy groups as ribbed substituents in the clathrochelate molecule provides the pronounced affinity to albumins.

The complex formation between clathrochelates and albumins is also confirmed by the Cotton effect manifested in the CD spectra of these macrocycles in the region 370-540 nm. The binding to protein causes the molecular asymmetry in the guest macrobicyclic compound and consequently induces the circular dichroic signal. It is suggested that the interaction with albumin fixes the twisted conformation of coordinated polyhedron of clathrochelate. The number and position of the carboxy groups strongly effect on the intensity of the Cotton bands and on sensitivity of albumin-clathrochelate complexes to the site specific protein binders - ibuprofen and warfarine. Hence we suggest that these substituents to a large extent determines the geometry and stability of clathrochelate-albumin complex.

The binding of the water soluble p- hexa arylcarboxy clathrochelate to albumins was studied by isothermal titration calorimetry. This compound forms complexes with BSA and HSA with the same ligand to protein binding ratio about 1:1; interaction occurs with a rather high values of Gibbs energy (about 22.7 and 20.6 kJ/mol correspondingly). However the twice higher association constant value (K_a) is determined for clathrochelate – BSA complex (9.6×10^3 M^{-1}) as compared to its HSA complex (4.0×10^3 M^{-1}). The different contribution of intermolecular attraction and hydrophobic interaction to the formation of complexes of the clathrochelate with BSA and HSA was also suggested.

This study was supported by EU FP7 IRSES (grant 295160) and RFBR – SFFR (grant 13-03-90459 / 53.4/043).

1. V. V. Novikov, O. A. Varzatskii, V. V. Negrutska, Y. N. Bubnov, L. G. Palchykovska, I. Y. Dubey, Y. Z. Voloshin. *J. Inorg. Biochem,* 2013, **124**: 42–45.
2. V.B. Kovalska, M.Yu. Losytskyy, O.A. Varzatskii, V.V. Cherepanov, Ya.Z. Voloshin, A.A. Mokhir, S.M. Yarmoluk, S. V. Volkov. *Bioorg. & Med Chem,* 2014, **22**, 1883-1888.
3. M. Y. Losytskyy, V. B. Kovalska, O. A. Varzatskii, A. M. Sergeev, S. M. Yarmoluk, Y. Z. Voloshin. *Journal of Fluorescence*, 2013, **23,** 889–895.

LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE TEMPLATES FOR METALLIC NANOPARTICLES

Kushnikovskiy D.I.[1], Bilalov A.V.[2], Schmidt C.[1]

[1]*University of Paderborn, Paderborn, Germany*
[2]*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
dmity.kushnikovskiy@uni-paderborn.de

The research of nanostructured materials has received a lot of interest in the fields of material and colloid science in recent years due to their unique electronic, magnetic and optical properties compared to the corresponding bulk materials. A lot of physical and chemical methods have been used to prepare nanoparticles, and many of them are based on a template method, where the metal precursor is limited in nano-size domains and nanoparticles are synthesized by *in situ* reactions. Synthesis of nanoparticles based on surfactant templates is another important technique in nanoscience. The surfactant molecules, having amphiphilic properties, can self-assemble into ordered structures, called lyotropic liquid crystals. The size, shape and polydispersity of nanostructures inside these templates will be affected by the structure of the domains.

The present work is focused on the single step synthesis of silver nanoparticles by the reduction of silver ions in the various lyotropic liquid crystalline phases formed by the biologically friendly surfactant monoolein (glyceryl *cis*-9-octadecanoate) in aqueous solution [1] with different additives [2]. Monoolein molecules have been used to form the liquid crystalline phases in aqueous solution as well as to reduce the silver ions into silver atoms as confirmed by ATR-FTIR and ^{1}H NMR spectroscopy. Since no external strong reducing agent was used the kinetics of the silver particle formation is slow, which makes it possible to study the process *in situ*.

The microstructure of the liquid crystals is investigated by polarizing optical microscopy, ^{2}H NMR spectroscopy and small angle X-ray scattering. The formation rate and the morphology of silver particles are monitored by UV–visible spectroscopy and transmission electron microscopy.

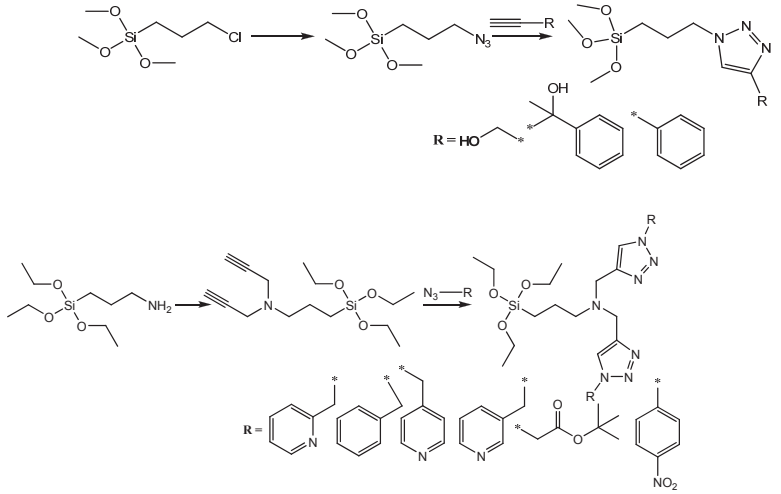
[1] H. Qiu, M. Caffrey. *Biomaterials*, 2000, **21**, 223-234.
[2] I. Amar-Yuli, N. Garti. *Colloids Surf. B*, 2005, **43**, 72-82.

НОВЫЕ ТРИАЛКОКСИСИЛАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ФРАГМЕНТЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Латыпова А.Т.[1], Бурилов В.А.[1], Мухаметшина А.Р.[2], Нугманов Р.И.[1,2], Антипин И.С.[1,2]

[1]*ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, Россия*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия*
albinka2491@mail.ru

Силикатные наночастицы, допированные люминофорами, представляют большой интерес благодаря возможности их применения в роли различных сенсоров. Для применения полученных частиц в качестве люминесцентных сенсоров на катионы металлов необходимым условием является функционализация их поверхности хелатными фрагментами для эффективного связывания катионов. Нами был осуществлен синтез новых триалкоксисиланов с хелатными фрагментами, способными связывать катионы переходных металлов. Для синтеза широкой серии триалкоксисиланов мы использовали клик-химию (азид-алкиновое циклоприсоединение). Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом современных физических методов исследования. Кроме того, были разработаны оптимальные методы ковалентной функционализации люминесцентных наночастиц полученными триалкоксисиланами. Иммобилизация полученных триалкоксисиланов была подтверждена методами ИК спектроскопии и динамического светорассеяния.



Выражаем благодарность гранту РФФИ № 14-03-31235 за финансовую поддержку.

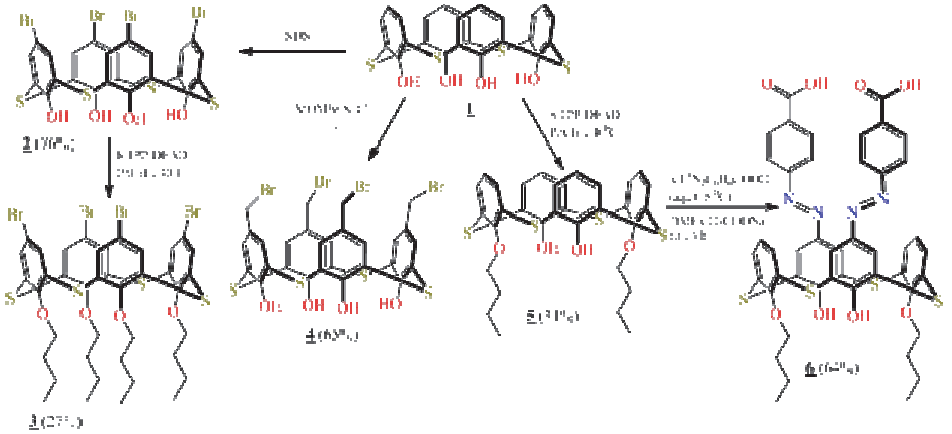
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THIACALIX[4]ARENES CONTAINING HYDROPHILIC FUNCTIONAL GROUPS ON UPPER RIM AND HYDROPHOBIC ON LOWER RIM

Latypov E.I.[1], Muravev A.A.[2], Solovieva S.E.[2], Antipin I.S.[1,2], Konovalov A.I.[2]

[1]*A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry KazSC RAS, Kazan, Russia*
ainaraslan@mail.ru

The establishment of structure–property correlations for "soft" surfaces is the one of main directions for creating adaptive biosensors. The thiacalix[4]arene platform containing both hydrophilic and hydrophobic fragments is applicable for these purposes. This work discusses the synthesis and structure determination of the thiacalix[4]arene comprising long-chain fragments as hydrophobic part, as well as halogen- and diazo- fragments as hydrophilic part.

Obtained molecules **6** with diazo fragments can be used as molecular photo- and pH-switchable sensors. Halogen fragments in other molecules (**3**, **4**) can be easily converted into other metal-binding functional groups (terpyridine, triazole) by nucleophilic substitutionor metal-catalyzed cross-coupling approach, which may improve remarkably the luminescent properties of corresponding metal complexes.



To synthesize the target molecules, we used radical halogenation by NBS and electrophilic substitution for upper rim modification, as well as the Mitsunobu reaction for lower rim (Scheme).

The structures of compounds were elucidated by 1D and 2D NMR spectroscopy, MALDI TOF MS, IR spectroscopy and elemental analysis.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 14-03-31909).

ATOMISTIC MODELING AS A TOOL FOR MOLECULAR DESIGN OF ELECTRO-OPTIC COMPOSITE MATERIALS WITH BINARY CHROMOPHORE GROUPS

Levitskaya A.I., Fominykh O.D., Balakina M.Yu.

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Arbuzov str. 8, 420088, Kazan, Russia
april-90@mail.ru

Atomistic modeling provides the theoretical guidelines for the development of quadratic nonlinear optical (NLO) polymer materials with incorporated NLO-active units. The use of multi-chromophore dendrimers or dendritic fragments allows one to avoid the detrimental dipole-dipole interaction of the chromophore groups, which arises art rather high chromophore concentration. Recently the new strategy was suggested, which consists in the incorporation of guest chromophores into the chromophore-containing polymer matrix, thus the new family of composite materials – binary chromophores organic glasses – being produced [1].

In the present work the simulation of the composite materials of such kind is performed: epoxy-based oligomers (EAD) with covalently attached NLO-active dendritic fragments containing azochromophores, 4-amino-4'-nitroazobenzene being used as host matrix, into which additional guest chromophores, 4-amino-4'-tricyanoethenylazobenzene (TCE), are introduced. The set of studied model systems includes: dimers EAD2 with two or four TCE-guests (EAD2-2 and EAD2-4); tetramers EAD4 with four or eight TCE-guests (EAD4-4 and EAD4-8). The modeling consisted of Conformational Search performed by Monte-Carlo technique with MMFF94s force field [2] and Molecular Dynamics calculation; the effect of dielectric medium is accounted in terms of GB/SA model. The effect of the force field modification with incorporated partial charges being substituted by either ESP or RESP ones is examined, the corresponding values being calculated at the following computational levels: HF/6-31G*//HF/6-31G*; B3LYP/cc-pVTZ/IEFPCM//HF/6-31G** [3]. The relationship between structure and NLO characteristics is established; electric characteristics (dipole moment, μ, polarizability, α, and first hyperpolarizability, β) of the studied model systems are calculated at TDHF//AM1, TDHF//HF/aug-cc-pVDZ′, TDHF//B97D/aug-cc-pVDZ′ computational levels, the latter approach accounting for the dispersion contribution to the intermolecular interactions [4].

The performed modeling has revealed in the studied model systems the structures in which self-organization of the chromophore groups is realized due to non-covalent interactions between the guest-chromophores and the chromophores in dendritic fragments. In such structures the dipole moments projections of the chromophores on the selected direction have the same sign, what results in the increase of the value of the first hyperpolarizability of the studied systems. It is shown that the studied molecular systems are characterized by the increase of the first hyperpolarizability values with the increase of the number of oligomer units.

In the studied oligomers the optimal value of chromophores-guests per dendritic fragment producing maximal value of first hyperpolarizability was established to be 1:1.

1. P.A. Sullivan, L.R. Dalton. *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 10–18.
2. MacroModel, version 10.2, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2013.
3. *RESP ESP charge Derive Server Development;* http://q4md-forcefieldtools.org
4. A.A. Granovsky, Firefly, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html

FORMATION OF A CENTRO/MIRROR-SYMMETRIC H-BONDING MOTIVE IN A HOMOCHIRAL ENVIRONMENT AS A CAUSE OF THE Z'=2 CRYSTALLIZATION OF SOME TERPENE DERIVATIVES

Lodochnikova O.A.

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation
olga@iopc.ru

In the recent years, the phenomenon of compounds crystallization with more than one independent molecule is extensively studied. Among chiral compounds, this phenomenon occurs more commonly than among racemic ones, which is associated with a limited set of symmetry elements in chiral space groups and, accordingly, with a hindrance to the realization of one or another homochiral associate in a crystal.

In our work, the symmetric-synthon-chiral-fragment-type Z'=2 crystal structures were presented. Thus, two structurally similar, non-centrosymmetric (chiral) Z'=2 structures were obtained, which represent a rare example of associates fully asymmetric both in the crystal and in the solution and in gas phase due to their specific construction: the co-crystal of diastereomeric *β*-hydroxysulfoxides [1] and the relevant crystal of *β*-hydroxysulfone [2] based on natural (-)-*β*-pinene. In both cases, a β-hydroxysulfoxide (sulfone) fragment associated through S=O...H-O interactions with the identical fragment of opposite configuration serves as a centrosymmetric supramolecular synton, the pinene skeleton of a natural configuration being present as a "side" chiral fragment. The sulfur atoms of isomeric sulfoxides initially had the opposite chirality, while the sulfur atom within the sulfone group was stereochemically transformed during forming a dimer, namely – two independent molecules are involved in forming hydrogen bonds by different oxygen atoms: *pro-S* and *pro-R*. That is, the sulfone sulfur atom in the pseudosymmetric dimer actually becomes stereogenic again (with different configurations for molecules A and B); and thus independent molecules in the sulfone dimer represent two different diastereomeric forms.

Three structurally similar Z'=2 crystal structures based on hybrid pyridinoilhydrazone-fragment containing isosteviol compounds were obtained, as well [3]. Tetracyclic skeleton conformations are identical in molecules A and B, while the independent molecules' pyridinoilhydrazone fragment is in mirror-symmetric conformations. Through these conformational shifts, a local pseudosymmetry element, the glide plane, is formed in the crystal. Chiral diterpene fragment cannot perform such a symmetry operation, which causes the inclusion of the "extra" molecule into the unitcell.

This study was performed under financial support by the Russian Foundation for Basic Research (project № 12-03-00898-a).

1. V.A.Startseva, L.E. Nikitina, O.A. Lodochnikova, A.E. Klimovitskii, A.V. Aref'ev, N.P. Artemova, A.V. Bodrov, R.Z. Musin, E.N. Klimovitskii. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.,* 2014, **189**, 615−629.

2. O.A. Lodochnikova, V.A. Startseva, L.E. Nikitina, A.V. Bodrov, A.E. Klimovitskii, E.N. Klimovitskii, I.A. Litvinov. *CrystEngComm,* 2014, **16**, 4314−4321.

3. Lodochnikova, O. A.; Dobrynin, A. B.; Andreeva, O. V.; Strobykina, I. Yu.; Kataev, V. E.; Litvinov, I. A. *CrystEngComm,* 2014, **16**, 6234-6243.

THE SUPRAMOLECULAR NANOSTRUCTURES AS EFFECTIVE CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF HYDROCARBONS AND FUNCTIONAL MODELS OF DIOXYGENASES. THE ROLE OF H-BONDS IN CATALYSIS MECHANISMS

Matienko L.I., Binyukov V.I., Mosolova L.A., Mil E.M., Zaikov G.E.

Moscow, Russia

Mechanisms of catalysis with binary, and triple catalytic systems $\{Ni^{II}(acac)_2+L^2\}$ (L^2 = 18-crown-6, R_4NBr, MP, MP=N-metylpirrolidon-2), $\{Ni^{II}(acac)_2+NaSt(or\ LiSt)+PhOH\}$, $\{Fe^{III}(acac)_3+L^2\}$ (L^2 = 18C6, CTAB) in the selective alkylarens oxidation by dioxygen into corresponding hydroperoxide are discussed. The possibility of the formation of stable supramolecular nanostructures due to intermolecular H-bonds on the basis of nickel and iron heteroligand complexes, which are effective catalysts of ethylbenzene oxidation into α-phenyl ethyl hydroperoxide (PEH) and also models of Ni(Fe)-Dioxygenases, is researched with the AFM method. In particular, we have shown, that observed the self-assembly-driven growth of structures on the basis of catalytic complexes $Ni(acac)_2{\cdot}MSt{\cdot}PhOH$ (M=Na, Li), $Ni_2(OAc)_3(acac){\cdot}MP{\cdot}2H_2O$ seems to be due to H-bonding of complexes with a surface of modified silicone, and further formation supramolecular nanostructures due to directional intermolecular H-bonds. These data support the very probable formation of similar supramolecular structures in the course of the ethylbenzene oxidation, and this can be one of the explanations of the high values of conversion of the catalytic ethylbenzene oxidation into α-phenyl ethyl hydroperoxide (PEH) with dioxygen at selectivity preservation at level not below $\boldsymbol{S_{PEH}}$ =90 % in this process.

The specific structure self-organization of complexes, $Ni_2(OAc)_3(acac){\cdot}MP{\cdot}2H_2O$ and $Fe_x(acac)_y18C6_m(H_2O)_n$, (18C6 = 18-crown-6), which are structure and functional models of Acireductone Dioxygenases, Ni(Fe)ARD, may be used for understanding the actions of these Ni(Fe)-enzymes, involved in the methionine salvage pathway. For example, observed structural organization of iron complexes, resembling the shape of the micro fiber tubes of tubuline, may facilitate the first step in Fe-ARD operation: O_2 activation and following regioselective addition of activated oxygen to Acireductone ligand, and reactions leading to formation of methionine. The formation of multidimensional forms (in the case of Ni-ARD) may be one way of controlling Ni(Fe)ARD activity.

MOLECULAR TURNSTILES BASED ON PHOSPHORUS(V) PORPHYRINS

Meshkov I.N.[1,2], Bulach V.[2], Gorbunova Yu.G.[1,3], Tsivadze A.Yu.[1,3], Hosseini M.W.[2]

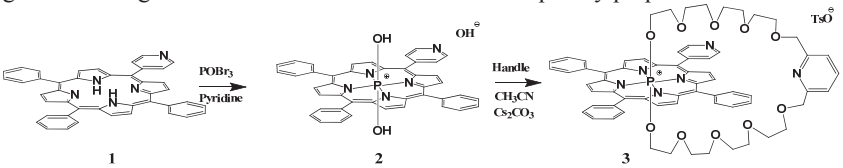
[1]*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

[2] *Strasbourg University, Laboratoire de Tectonique Moléculaire (UMR UDS-CNRS 7140), Strasbourg, France*

[3] *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow Russia*

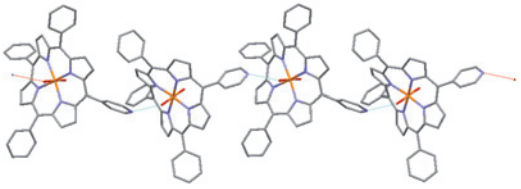
Synthesis of molecular turnstiles based on porphyrins is an interesting and fast-developing topic because of porphyrin backbone stability and its wide functionalization possibilities. Design and synthesis of porphyrin based molecular turnstiles have been previously reported [1-4]. However, in some cases such as for example Sn(IV) porphyrin based turnstiles, the assemblies are not stable under acidic conditions restricting thus the possibility of switching between different stations using acids and bases.

In the course of this work, we have developed an efficient synthetic approaches towards phosphorus(V) containing porphyrin derivatives, as precursors for molecular turnstiles based on for examples *meso*-tetraphenyl-porphyrin and 5-mono(4-pyridyl)-10,15,20-triphenylporphyrin **1**. Treatment of the free base porphyrin with $POBr_3$ in pyridine followed by hydrolysis leads to P(V) complex with hydroxyl axial ligands **2** in up to 90% yields. We have also achieved the axial ligands exchange and introduced the handle and consequently prepared the turnstile **3**.



1 2 3

The solid state structure of the dihydroxy complex **2** was determined by X-ray diffraction on single crystal obtained upon gas diffusion of pentane into the chloroform solution of **2**. In the crystalline phase, substantial non-planarity of the porphyrin ring was observed. It is worth noting that interactions between pyridyl group of the porphyrin with axial OH group of neighboring molecule *via* hydrogen bonds leads to the formation of a 1D H-bonded network (see bellow).



The generation of singlet oxygen by the above mentioned complexes was also studied. Phosphorus(V) porphyrins derivatives appeared to be very efficient and may regarded as new photosensitizers for PDT.

[1] A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, L. Allouche, M.W. Hosseini, *Chem. Comm.*, **2007**, 2935.
[2] T. Lang, A. Guenet, E. Graf, N, Kyritsakas, M.W. Hosseini, *Chem. Comm.*, **2010**, 3508.
[3] A. Guenet, E. Graf, N, Kyritsakas, M.W. Hosseini, *Chem. Eur. J.* **2011**, 6443.
[4] T. Lang, A. Guenet, E. Graf, N, Kyritsakas, M.W. Hosseini, *New J.Chem.*, **2013**, 112.

ENERGY TRANSFER AT A SILICA/WATER INTERFACE AS NEW ROUTE TO DETECT THE FORMATION OF PHOSPHOLIPID BILAYERS ONTO SILICA NANOPARTICLES

Mukhametshina A.R.[1,2], Mustafina A.R.[1], Davydov N.A.[1], Gorbatchuk V.V.[2], Nizameev I.R.[1], Konovalov A.I.[1]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
[2]*Kazan Federal University, Kazan, Russia*
alsu_mukhamet@mail.ru

Today silica supported bilayers of phospholipids are of great interest as potential drug delivery systems and artificial phospholipid membranes. The fluorescent sensing of binding and permeation of biorelevant substrates through phospholipid membranes is a top of current interest. The present work introduces novel route to sense the binding and permeation ability of phospholipid bilayers deposited onto silica nanoparticles. The luminescent Tb(III) doped silica nanoparticles are applied as template for phospholipids deposition. The quenching of silica coated Tb(III) complexes by probe ions through ligand exchange or energy transfer is applied to reveal the properties of silica supported phospholipids bilayers. In particular it was found that the inclusion of phosphatidylserine molecules into phosphatidylcholine bilayers deposited onto Tb(III) doped silica nanoparticles can be detected through the fluorescent response. The latter results from the tuning of the core-shell energy transfer by the content of the phospholipids bilayer. The energy transfer occurs from silica coated Tb(III) complexes to probes (merocyanine 540 and copper ions) at the silica/water interface, while the interfacial location of the probes is greatly affected by phospholipids content. The permeability of the phospholipid bilayers can be detected by another probes, which are the ions able to quench Tb(III)-centered luminescence through ligand or ion exchange. The effect of the phospholipid deposition on the quenching regularities is introduced as a route to detect permeation phenomenon for silica supported phospholipids bilayers [1].

1. A.R. Mukhametshina, A.R. Mustafina, N.A. Davydov, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, V.V. Gorbatchuk, A.I. Konovalov. *Colloids Surf. B*, 2014, **115**, 93-99.

PARTIALLY-SUBSTITUTED AZIDE AND ALKINYL DERIVATIVES OF THIACALIX[4]ARENE AS STRUCTURAL BLOCKS OF MULTICALIXARENES

Muravev A.A.[1], Galieva F.B.[2], Islamov D.R.[2], Kataeva O.N.[1,2], Solov'eva S.E.[1], Antipin I.S.[1,2], Konovalov A.I.[1]

[1]*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry KazSC RAS, Kazan, Russia*
[2]*Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia*
antonm@iopc.ru

The supramolecular systems based on calixarenes possessing unique receptor and signal properties are recently of a great interest, in particular, the multicalixarenes of dendrimer (Fig. 1) and tubular/network type. While the former are interesting by the presence of three OH groups for multiple-charged metal ions and triazole fragments for transition metal ions, the latter are promising for modeling ionic channels.

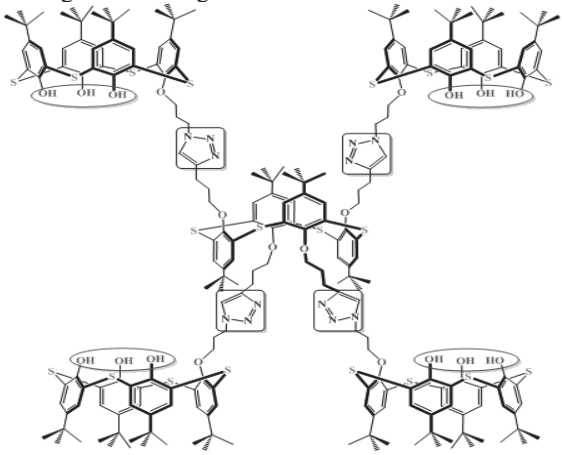


Fig. 1. Multicalixarene based on tetraalkinyl and monoazidoalkyl derivative of thiacalix[4]arene

In work, the regioselective synthesis of thiacalix[4]arenes substituted by azide and alkinyl fragments on the lower rim, as well as the copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) synthesis of multicalixarenes is given. The structure of compounds was confirmed by the physical methods (X-ray analysis, MALDI TOF MS, 1D/2D NMR).

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 13-03-01005a.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

Николаева О.И.[1], Агеева Т.А. [1], Койфман О.И. [1,2]

[1]НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета,153000, г. Иваново, Россия, e-mail:onik@isuct.ru
[2]Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Расширяющееся применение порфиринов и их производных в различных областях науки и техники, объясняется развитием синтетической химии макрогетероциклических соединений (МГЦ) различного строения и исследованием их свойств. Одним из основных свойств этих соединений является способность образовывать координационные соединения с различными ионами металлов – металлопорфирины, обладающие многообразными структурными и химическими особенностями. Синтез и изучение полимерных координационных соединений двухвалентных металлов составляют одно из важнейших направлений исследований по конструированию эффективных функциональных супрамолекулярных систем. Однако, в литературе практически отсутствуют сведения о способности образования металлокомплексов порфиринов связанных с полимерами. Эти данные представляют интерес с точки зрения выяснения влияния макромолекулярной цепи полимера на характер образующихся координационных центров, их структуру, природу связи, а также реакционную способность макромолекул.

Впервые были исследованы комплексообразующие свойства синтетических и природных порфиринов, иммобилизованных на сополимеры стирола с различными функциональными виниловыми мономерами с ацетатами меди (II), цинка (II) и кобальта (II) в диметилформамиде, тетрагидрофуране при различных температурах. В качестве виниловых сомономеров выступали аллиловый спирт, метилакрилат, метилметакрилат, глицидилметакрилат, N-винилпирролидон, акриловая кислота и др. В роли МГЦ выступали синтетические порфирины с амино-, гидрокси- и карбокси- группами и природные - с винильной группой на периферии молекулы. Контроль за образованием металлокомплексов осуществляли по изменению электронных спектров поглощения реакционной смеси на спектрфотометре Perkin-Elmer Lambda 20.

Сравнительное исследование различных иммобилизатов показало, что на реакционную способность полученных соединений оказывает влияние количество функциональных групп на периферии МГЦ, способных образовывать связи с полимером, длина спейсера между МГЦ и полимером-носителем. Чем больше размер спейсера, тем более подвижен и более активен порфирин в реакциях комплексообразования. С увеличением степени иммобилизации порфирина на полимере-носителе в отличие от поведения свободного аналога, в ряде случаев было найдено, что константы скорости, как правило, увеличиваются. Это является следствием “кооперативного эффекта полимерной цепи“, который заключается в изменении формы макромолекулы в растворе в процессе комплексообразования.

Таким образом, на кинетические параметры реакции комплексообразования при иммобилизации на полимеры-носители могут оказывать влияние не только все те факторы, что характерны для свободных порфиринов, но и также природа полимера-носителя, участие полимерного окружения лиганда в его сольватации. Строение же порфирина определяет ориентацию его иммобилизованных молекул в растворе и доступность координационного центра для ионов металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-01014.

INNOVATIVE PHARMACEUTICAL TOOLS FOR EARLY TREATMENT OF CANCER – RISK ASSESSMENT OF POLYMORPHIC CHANGES IN NLC

Gonçalves A.S.[1], Egea M.A.[2], Garcia M.L.[2], Pashirova T.N.[3], Zakharova L.Ya.[3], Souto E.B.[1,4,5]

[1]*Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa, P-4200-150 Porto, Portugal*
[2]*Department of Physical Chemistry, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Faculty of Pharmacy, University of Barcelona, Av. Joan XXIII s/n, 08028 Barcelona, Spain*
[3]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
[4]*CEBIMED, Research Centre for Biomedicine, Fernando Pessoa University (UFP-FCS), Rua Carlos da Maia, 296, 4200-150 Porto, Portugal*
[5]*Institute of Biotechnology and Bioengineering, Centre of Genomics and Biotechnology, University of Trás-os-Montes e Alto Douro, UTAD, 5000-801 Vila Real, Portugal*
tatyana_pashirova@mail.ru; eliana@ufp.edu.pt

Nanotechnology is one of the most innovative scientific research fields, especially with regard to medical applications, as application of new detection methods that could drive to cancer diagnoses [1,2]. Nanotechnology presents a response for the treatment of cancer through targeted drug therapies. These approaches are related to fewer side effects and less drug use. Nanoparticles also have the potential of drugs targeting and slow release. A strong dose of medication could be applied to a specific area, but scheduled to release during a planned, to ensure maximum effectiveness and patient safety. The technology of controlled release is characterized by a system capable of promoting some therapeutic effects. This has many advantages such as the reduced toxicity and reduced length of stay in circulation and the number of doses due to gradual release, secure administration, no local inflammatory reactions, more effective therapy, with gradual and controlled release of drugs; and the possibility of active targeting to specific targets. Several types of nanoparticles have been used in diagnosis and therapy of cancer, such as the inorganic nanoparticles (gold nanoparticles, magnetic nanoparticles), polymeric nanoparticles (micelles, chitosan), solid lipid nanoparticles, liposomes, carbon nanotubes, quantum dots, as well as conjugates involving these nanoparticles. The aim of this work has been the development and testing of two categories of vitamin E derivatives (i.e. tocopherols and tocotrienols) in lipid matrices for the production of nanostructured lipid carriers (NLC), with the purpose of creating a standard system to load lipophilic anti-cancers with anti-oxidant properties for topical applications. Compritol®888-based NLC and SLN were produced by high pressure homogenization, and evaluated, by DSC and WAXS, for their recrystallization tendency of the lipid matrices before and after the preparation of the systems with and without model anti-cancers. The recrystallinity index values obtained for NLC were lower than for SLN formulations with the same lipid content. The presence of drugs decreased the crystallinity of the NLC. The effect of temperature of storage was more pronounced for drug-free samples.

1. P. Severino, J.F. Fangueiro, S.V. Ferreira, R. Basso, M.V. Chaud, A. Rosmaninho, M. H. A. Santana, E.B. Souto. *Clin. Transl. Oncol.,* 2013, **15**, 417-424.
2. A.S. Gonçalves, A.S. Macedo, E.B. Souto. *Clin. Transl. Oncol.* 2012, **14**, 883-890.

Acknowledgements: The authors wish to acknoweldge *Fundação para a Ciência e Tecnologia do Ministério da Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) Fundo Comunitário do Programa FEDER/COMPETE* under the reference SFRH/BD/80335/2011. Ministry of Science and Innovation of Spain is also acknowledged under the reference MAT2011-26994.

TRAMADOL HYDROCLORIDE IN HYBRID NANOGELS FOR PAIN RELIEF – PRE-FORMULATION STUDIES –

Vazzana M.[1,2], Faggio C.[1], Santini A.[3], Pashirova T.N.[4], Zakharova L.Ya.[4], Souto E.B.[1,5,6]

[1]*Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa, Rua Carlos da Maia, 296, P-4200-150 Porto, Portugal*
[2]*Department of Biological and Environmental Sciences, Via Consolare Pompea, 1, University of Messina, Messina, Italy*
[3]*Department of Pharmacy, Via Università, Mascabruno, 100, Università degli Studi di Napoli Federico II, Napoli, Italy*
[4]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
[5]*CEBIMED, Research Centre for Biomedicine, Fernando Pessoa University (UFP-FCS), Rua Carlos da Maia, 296, 4200-150 Porto, Portugal*
[6]*Institute of Biotechnology and Bioengineering, Centre of Genomics and Biotechnology, University of Trás-os-Montes e Alto Douro, UTAD, 5000-801 Vila Real, Portugal*
tatyana_pashirova@mail.ru; eliana@ufp.edu.pt

Opiates are often prescribed for chronic pain however their clinical use is frequently limited by their side effects. Whilst the long-term use of opiates in patients with chronic pain and also for cancer pain escalates, evidence based on literature proving efficacy for long-term use, suggests that these drugs fail to fulfill any of the key outcomes in terms of adequate pain relief, improved quality of life or improvements in functional capacity [1]. Tramadol hydrochloride (TrHC) is an anti-nociceptive drug, widely used in a range of preclinical pain models, and its involvement in noradrenergic and serotonergic mechanisms has already been demonstrated. In addition to well-recognized systemic actions, several studies reported anti-nociception following spinal and local peripheral administration. The compound exists as a racemic mixture with important differences in binding, activity and targets associated with the two enantiomers. The synergistic action of the two enantiomers is responsible for the analgesic effect of TrHC. The aim of this work has been the loading of TrHC in solid lipid nanoparticles (SLN) composed of glyceryl behenate (10% m/m) and phospholipon® 80H (3% m/m), and stabilized with Tyloxapol® (1% m/m).TrHC was used in a concentration of 3% (w/w) with regard to the solid lipid matrix. The produced particles were dispersed in carbopol hydrogels for the production of nanogels. Particles with mean size of 208.6±30 nm (dispersed in water) were produced by hot high pressure homogenization [2], exhibiting a zeta potential of -24.6±2.3 mV, whereas SLN dispersed in DMEM with 2% fetal bovine serum medium (serum condition used in toxicity assays) exhibited 162.1±16 nm of mean size and 9.85±1.8 mV of zeta potential. Pre-formulation studies were conducted to check the particles oxidative potential (nmol/sec) before and after loading SLN with TrHC reporting a decrease of + DTPA (1.3 to 0.0) and – DTPA (1.2 to 0.0) when comparing both the unloaded and loaded particles. Our studies confirm the advantages of SLN for TrHC usage associated with dependence, albeit it is generally considered safe at low dosage.

1. R. Smyi, X.-P. Wang, F. Han. *Profiles Drug Subs. Excip. Rel. Methodol.*, 2013, **38**, 463-494
2. S. Martins, T. Carneiro, D.C. Ferreira, E.B. Souto. *Int. J. Pharm.,* 2012, **430**, 216-227.
Acknowledgements: The authors wish to acknoweldge *Fundação para a Ciência e Tecnologia do Ministério da Ciência e Tecnologia* (FCT, Portugal) *Fundo Comunitário do Programa FEDER/COMPETE* under the reference SFRH/BD/80335/2011.

КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ КУКУРБИТУРИЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Петров Н.Х., Иванов Д.А., Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П.

ФГБУН Центр фотохимии РАН, Москва, Россия
npetrov@photonics.ru

Кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]) представляют собой бочкообразные полые макроциклические молекулы, состоящие из *n* гликольурильных звеньев (*n* = 5-8, 10), связанных парами метиленовых групп [1]. В торцах молекулы-кавитанда находятся несущие отрицательный заряд атомы кислорода карбонильных групп, что способствует связыванию между CB[*n*] и органическими катионами с образованием комплексов включения типа «гость–хозяин».

Инкапсулирование органического красителя в полости кукурбитурила вызывает значительные изменения его фотофизических свойств. Например, добавление CB[7] в водные растворы иодида 3,3′-диэтилтиакарбоцианина приводит к образованию комплекса состава 1:1 с константой устойчивости $K \approx 3 \cdot 10^4$ л/моль, что вызывает изменение спектров поглощения красителя и 5-кратное увеличение квантового выхода флуоресценции [2]. Образование комплекса стирилового красителя состава 1:1 в присутствии CB[7] (константа устойчивости $K \approx 1.0 \cdot 10^6$ л/моль) также приводит к разгоранию флуоресценции [3]. При этом константа скорости флуоресценции возрастает в 3.8 раза [4].

Актуальной задачей является разработка дизайна супрамолекулярных систем, которые позволяют организовать в пространстве реагенты фотохимических процессов. На примере водных растворов стирилового красителя показано [5], что для фиксации относительной ориентации фотоактивных групп можно использовать комплексы CB[8] типа «гость-хозяин» состава 2:1($\lg\beta$ = 11.9 /л^2/моль^2). При этом система может работать в циклическом режиме как супрамолекулярный катализатор (или ассемблер) реакции фотодимеризации стирилового красителя с образованием производного циклобутана (квантовый выход циклоприсоединения $\varphi \approx 0.07$) и не «отравляется» продуктами фотореакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

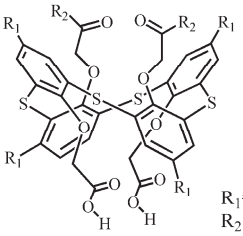
1. J.W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim. *Acc. Chem. Res*. 2003, **36**, 621.
2. N.Kh. Petrov, D.A. Ivanov, D.V. Golubkov, S.P. Gromov, M.V. Alfimov. *Chem. Phys. Lett.* 2009, **480**, 96.
3. D.A. Ivanov, N.Kh. Petrov, E.A. Nikitina, M.V. Basilevsky, A.I. Vedernikov, S.P. Gromov, M.V. Alfimov. *J. Phys. Chem. A*. 2011, **115**, 4505.
4. D.A. Ivanov, N.Kh. Petrov, A. A. Ivanov, M. V. Alfimov, A. I. Vedernikov, S. P. Gromov. *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **610–611**, 91.
5. Д. А. Иванов, Н. Х. Петров, М. В. Алфимов, А. И. Ведерников, С. П. Громов. *Химия высоких энергий*, 2014, **48**, 295–301.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ

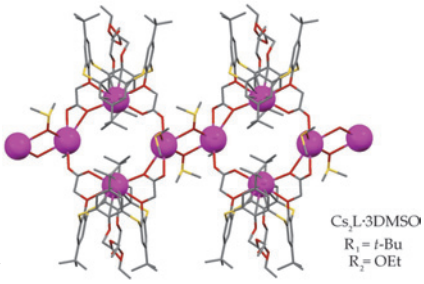
Гимазетдинова Г.Ш.[1], Габидуллин Б.М.[2], Судакова С.Н.[2], Губайдуллин А.Т.[2], Сякаев В.В.[2], Подъячев С.Н.[2], Коновалов А.И.[2]

[1] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия*
goolnaz31@mail.ru

Каликс[n]арены находят широкое применение в качестве объектов координационной и супрамолекулярной химии. Это обусловлено широкими возможностями по их функционализации, варьированию числа донорных групп, изменению типа и изомерной формы макроциклической платформы. В последние годы особенно востребованы полифункциональные соединения, которые могут быть использованы для создания новых материалов и сенсоров, инженерии кристаллов. С этой точки зрения наиболее привлекательной структурой обладают 1,3-альтернат каликс[4]арены, которые являются удобной молекулярной платформой для дизайна бифункциональных соединений с пространственно разделенными (~1 нм) функциональными группами.



R_1= H, *t*-Bu
R_2 = OEt; NH_2; $NHNH_2$; NHN=C-Ar



$Cs_2L{\cdot}3DMSO$
R_1 = *t*-Bu
R_2 = OEt

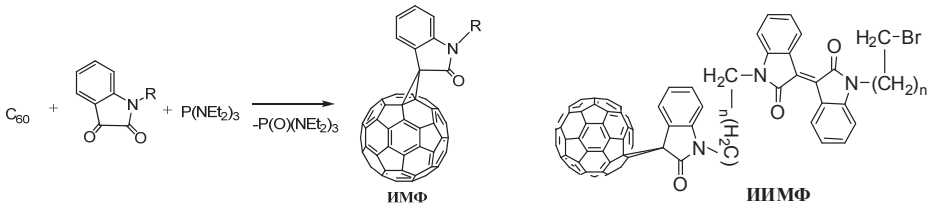
Нами разработан оригинальный подход к получению подобных соединений на основе карбоксильных производных тетратиакаликс[4]аренов, несущих одновременно эфирные, карбокисльные, амидные, гидразидные и/или гидразонные пары групп по разным сторонам макроциклической платформы. Для некоторых из этих соединений были выделены их соли с триэтиламином и Cs^+, а также комплексы с Ag^+. Методами ЯМР изучено образование комплексов в растворах, а также с помощью РСА их кристаллическая и супрамолекулярная структура в твердом состоянии. Показано, что в каликс[4]аренах с карбоксильными группами ионы металла координированы внутри полости и находятся между кислородами эфирных и карбоксильных групп. Второй ион металла обычно выступает в качестве мостика между лигандами. Тиакаликс[4]арены и их металлокомплексы во многих случаях кристаллизуются с молекулами растворителя, образуя клатраты. Нами исследовано влияние наличия и расположение сольватных молекул в кристаллах на их стабильность вне маточного раствора.

ИНДОЛИНОНОМЕТАНОФУЛЛЕРЕНЫ – КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

Романова И.П.[1], Юсупова Г.Г.[1], Шайхутдинова Г.Р.[1], Валитов М.И.[1], Богданов А.В.[1], Мусин Л.И.[1], Миронов В.Ф.[1], Синяшин О.Г.[1], Паращук Д.Ю.[2]

[1] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия*
[2]*Международный лазерный центр МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
romanova@iopc.ru

Прогресс органической фотовольтаики связывают, в значительной степени, с пластиковыми солнечными элементами (ПСЭ), фотоактивными слоями которых являются композиты, состоящие из электронодонорных и электроноакцепторных компонент. Электронодонорами выступают полисопряженные фотопроводящие полимеры, а электроноакцепторами – производные фуллеренов. Выход ПСЭ на рынок сдерживается, главным образом, отсутствием эффективных электроноакцепторов, при этом в ПСЭ протестировано крайне мало производных фуллеренов. Усложняет ситуацию то, что не все производные фуллеренов пригодны для производства ПСЭ и они должны соответствовать ряду требований. Одно из них – наличие как можно более сильного поглощения в видимой области спектра. Учитывая данное требование, нами предложено закреплять на фуллереновой сфере фрагменты красителей, в частности, красителя изоиндого. Для этого нами разработана новая трехкомпонентная реакция: «ароматическое дикарбонильное соединение–фуллерен–трис(диэтиламино)фосфин», проходящая в мягких условиях и приводящая, в случае использования изатинов, к синтезу новых представителей метанофуллеренов – индолинонометанофуллеренов (ИМФ), ПСЭ на основе которых оказались более эффективными по сравнению со стандартными элементами.



На основе этой трехкомпонентной реакции в сочетании с реакцией дезоксигенирования изатинов под действием трис(диэтиламино)фосфина, разработана стратегия сборки новых диадных систем (ИИМФ), значительно более сильно поглощающих в видимой области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00164-а) и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 6.

«КЛАССИЧЕСКИЕ» И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИЛИРУБИНА И ЕГО СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПАДА, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ, НАПРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
evr@isuct.ru

Желчные пигменты, их производные и синтетические аналоги составляют интересное семейство соединений, мультифункциональных по физико-химическим свойствам, что определяет их биохимические функции и практически полезные характеристики. Базовой структурной единицей этих соединений является молекула дипирролилметена. Способность последней к формированию устойчивых хелатных узлов с различными металлами, а также бороорганических соединений (борфторидные комплексы, BODIPY) предопределила стремительное развитие координационной химии линейных олигопирролов. Сочетание легко поляризуемой π-электронной системы лиганда и атома-комплексообразователя приводит к появлению внутримолекулярного переноса заряда в молекулах комплексов, вследствие чего они обладают набором спектральных и фотофизических свойств, необходимых для создания флуоресцентных меток и сенсоров, компонентов супрамолекулярных ансамблей и гибридных материалов с функцией оптического преобразования. В докладе на основе данных, полученных коллективом автора, рассматриваются ключевые вопросы химии «классических» комплексов дипирролилметенов с *p*-, *d*- и *f*-элементами: механизмы образования, закономерности фотохимической устойчивости и протолитической диссоциации, изменений спектральных и фотофизических свойств в зависимости от «внутренних» структурных и «внешних» сольватационных факторов и пр. Особое внимание будет обращено созданию гибридных материалов на основе механически прочных и оптически прозрачных неорганических матриц с включением наиболее активных флуорофоров.

Предметом пристального интереса коллектива в последнее время является природный билирубин – наиболее яркий представитель желчных пигментов человека. «Ridge-tile»-структура пигмента, стабилизированная водородными связями и имеющая на периферии тетрапиррольного остова несколько центров донорно-акцепторного взаимодействия, обусловливает высокую структурно-пространственную комплементарность при взаимодействии с сайтами связывания белковых молекул. В докладе будут представлены данные по исследованию влияния присутствия билирубина в молекуле альбумина на кинетические и термодинамические параметры взаимодействия ряда биологически активных лигандов с белками. Показано, что доминирующий вклад в стабилизацию таких супрамолекулярных комплексов вносят универсальные взаимодействия. Также будут представлены данные, характеризующие образование комплексов BODIPY с альбумином. Недавно обнаруженная способность билирубина выступать в качестве хромофора в лиганд-активируемых флуоресцентных белках UnaG побудило коллектив к детальному исследованию механизма активации флуоресценции посредством межмолекулярных взаимодействий. Результаты исследования будут представлены в докладе.

Результаты, представленные в докладе, получены при выполнении работ по грантам Президента РФ для молодых российских ученых (№ МК-287.2014.3) и грантов РФФИ (№ 12-03-31309 мол_а, 14-03-31888 мол_а).

QUANTATIVE SEPARATION OF A BICOMPONENT MIXTURE BY A BIPOROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORK

Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P.

[1] *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*
[2] *Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*
ssapchenko@yandex.ru

Metal-organic frameworks are the objects of considerable attention in the recent decades due to their prominent sorption, luminescent and catalytic properties. Generally the framework's channels demonstrate geometrical and chemical uniformity. More rare case presents so-called biporous materials, which have multiple isolated cages or 1D channels with different chemical interface. Their co-existence broads the host-guest chemistry of such porous compounds since the difference in the chemical behaviour of the pores allows the selective sorption governed by the chemical affinity.

Previously we have reported an interesting porous compound $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]$ (ndc^{2-} = 2,6-naphthalenedicarboxylate, ur = urotropin, **1d**) and its guest-selective luminescence properties [1]. This compound has a framework structure containing two types of channels. First ones (channels α) are hexagonal with characteristic dimensions 9.5×11 Å, second ones (channels β) are ellipsoidal with characteristic dimensions 4×5 Å.

Both type of channels in the as-synthesized crystals **1d**·5DMF·H_2O are filled with five DMF and one H_2O molecules (per unit cell) located in the α-channels and one DMF in the β-channels coordinated to Zn atom. Common thermal activation of **1d**·5DMF·H_2O at low pressure allows removing the solvent molecules from the α-channels only, giving a permanently porous **1d**. The further treatment destroys the framework, making it impossible to obtain fully activated $[Zn_4(ur)_2(ndc)_4]$ (**1**) at higher temperature.

Herein we report successful step-by-step activation of both types of channels in **1**, meditated by S_4N_4 guest molecules. The reaction of the compound **1d** with S_4N_4 acetone solution yields to the orange crystals of the compound $[Zn(S_4N_4)(ur)_2(ndc)_4]\cdot x Me_2CO$ (**1s**). The further treatment of **1s** in acetone with subsequent activation in the dynamic vacuum allows us to obtain the compound **1**. As it could be expected, the total pore volume and the surface area of **1** gradually increased, compared to **1d**. More strikingly, the truly biporous nature of the compound **1** was demonstrated by selective adsorption experiments through quantative separation of the molecular mixture of S_4N_4 and benzene onto the corresponding channels with appropriate functionality.

1. S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, M.S. Melgunov, V.P. Fedin. *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 2196-2203.

Ln-CONTAINING SELF-ASSEMBLY MEDIA FOR POTENTIAL CARRIER BIOMEDICAL SYSTEMS

Selivanova N.M., Galyametdinov Y.G.

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
natsel@mail.ru

The importance of self-assembled structures such as micelles, vesicles, lyotropic liquid crystal has increased in recent years in field of bioscience, nanomedicine and pharmaceutical industries. They offer the advantage of increased solubilisation, enhanced payload, protection against hydrolysis and enzymatic degradation, and potential for controlled release. Lyotropic metallomesogens are very interesting in bioscience like bio relevant systems for modeling functional of biomembrane and creation transport drug delivery systems. In this regard, the ions of rare-earth elements are of specific interest. At the same time lanthanide ions demonstrate certain affinity to calcium-bonding centers of proteins, membranes and proteolipides. Despite being abiotic substances, lanthanide ions are popular as diagnostic systems for their unique optical and magnetic properties. In this work we present data of structure organization, self-assembly properties and liquid crystal properties lyotropic lanthanum containing systems based on nonionic surfactants - tetraethylene glycol monodecyl ether. This system in solution and liquid crystal state were base for creation potential carrier media. Bearing in mind the well-known affinity of lanthanide ions to oxygen EO groups and their high coordination ability we have developed a technique of synthesis of Ln-containing LLC doped bioactive substances, and biopolymer nanoparticle.

The incorporation of dendrimer - DAB 16 into La-containing lyotropic liquid crystalline (LLCs) mesophases is demonstrated for the first time. A third generation (G3) of poly(amido amine) dendrimer was solubilized into lamellar LLCs composed of $C_{12}EO_4$, lanthanum nitrate and water. According polarized optical microscopy and X-ray diffraction the concentration limit of DAB 16 has been obtained. Fourier transform infrared and UV spectroscopy were utilized to study the interactions between the guest molecule and the system's components. The models of integration of the dendrimer molecules in a bilayer structure through interaction between the lanthanum ions and the functional groups of the dendrimer were suggested.

The strategy of synthesis of nanoparticles has been developed for the aqueous system of nonionic surfactant $C_{12}EO_4$ modified by lanthanum nitrate and chitosan. High coordinating ability of lanthanum ions lets them act as spacers in this system connecting vesicles with chitosan. The studies of surfactant-chitosan intermolecular interactions in aqueous solutions in the presence of lanthanum ions and characterization of new nanoparticles have been accomplished with the set of experimental methods: tensiometry, fluorescent analysis, UV-spectroscopy, DLS and electron microscopy. Formation of intermolecular associates in the system nonionic surfactant-chitosan was demonstrated. Addition of chitosan to the base system $C_{12}EO_4$/La(III)/H_2O results in the growth of aggregates from 30 nm to 100 nm. The associates are formed by chemical bonding between chitosan amino groups and lanthanum ions coordinated by oxyethylated groups of surfactant. Fluorescence spectroscopy made it possible to determine the concentration limits for the formation of a polymer shell and discover new opportunities for tailored synthesis of delivery transport systems.

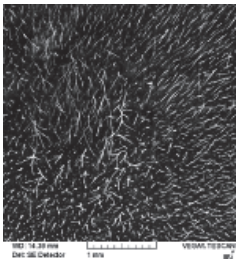
N.S. thanks to the grant of RFBR (14-03-00109), Yu.G. thanks to the grant of RSF (14-13-00758).

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ САМООРГАНИЗАЦИЕЙ МИКРОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

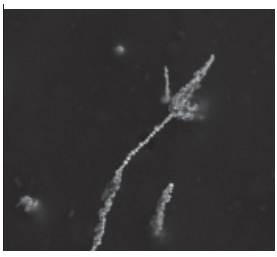
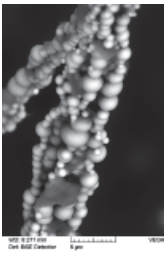
Семенов В.В.[1], Золотарева Н.В.[1], Логинова В.В.[1], Разов Е.Н.[2]

[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород*
[2]*Институт проблем машиноведения РАН, Нижний Новгород*
vvsemenov@iomc.ras.ru

Представлен способ получения «поверхности лотоса» самоорганизацией микрочастиц карбонильного железа (0.5-2.0 мкм) в поле постоянного магнита. Суспензию микрочастиц в лаке ЛФ-32Л наносили на подложку и высушивали на поверхности магнита. В зависимости от содержания железа получали слой прозрачного полимера, покрытого тонкими черными иглами, столбиками или пирамидками, расположенными ортогонально поверхности (в центре) или с небольшим наклоном (на периферии). Повышенное содержание микрочастиц в композиции приводит к образованию узора из змеек и столбиков различной величины.



Поверхность, покрытая тонкими иглами, обладает супергидрофобными свойствами. Иглы представляют собой вытянутые вверх сросшиеся (склеенные лаком) микрочастицы железа («бусы»). Каждая игла может состоять из одной или нескольких (до пяти) гирлянд. Исходные частицы железа имеют неправильную форму, однако покрытие из лака придаёт им почти идеальную форму шара. В каждой гирлянде происходит чередование крупных (до 2 мкм) и мелких (до 0.5 мкм) шаров. Некоторые иглы имеют две опоры, исходящие из поверхности, и разветвленные верхние окончания.

APPLICATION OF SODIUM OCTACARBOXYLATE TETRAFERROCENECALIX[4]RESORCINE IN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES

Sergeeva T.Yu.[1,2], Sultanova E.D.[2], Mukhitova R.K.[2], Nizameev I.R.[2], Kadirov M.K.[2], Ziganshina A.Y.[2], Konovalov A.I.[2]

1 – Kazan (Volga region) federal university, Kazan
2 – A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan
tanechcka11@mail.ru

Metallic nanoparticles (Au, Ag, Pd, Pt) show unique optical, electric and catalytic properties and therefore are of a great interest for researchers. Silver nanoparticles have been applied in electronics, optoelectronic and in medicine.

Stable colloidal silver nanoparticles in water have been obtained using amphiphilic ferrocene-resorcinarene as a reductant and stabilizer. The silver nanoparticles obtained were characterized by the data of UV-vis and IR spectroscopy, atomic force microscopy, dynamic light scattering and thermogravimetry.

The catalytic activity of silver nanoparticles were shown in the reaction of reduction *p*-nitrophenol.

Acknowledgements: This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (RFFI 12-03-00379).

ESTIMATION OF THE EFFECT OF THE CHROMOPHORE STACKING ON THE VALUES OF QUADRATIC NONLINEAR-OPTICAL CHARACTERISTICS. QUNTUM-CHEMICAL CALCULATIONS AND TOPOLOGICAL ANALYSIS

Sharipova A.V., Fominykh O.D., Balakina M.Yu.

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Arbuzov str. 8, 420088, Kazan, Russia
a.v.sharipova@yandex.ru

The quadratic nonlinear-optical (NLO) activity of a polymer material with incorporated organic chromophoresis determined, in particular, by the chromophores concentration. However when it is rather high the problem of minimization of detrimental dipole-dipole interaction resulting in the antiparallel arrangement of the chromophores becomes crucial. One of the ways to avoid this problem is to synthesize polymers with dendritic multichromophore fragments, allowing for preordering the chromophore units due to the structure of the fragment. Additional gain in optimizing the NLOresponse is forecasted at the cost of parallel stacked dimers formation.

We present here the quantum chemical study of the chromophores stacks formation performed at DFT and MP2 levels. The geometrical parameters of the chromophores and stacking-dimers were optimized at different levels of computation. Electric molecular properties (dipole moment, μ, polarizability, α, and first hyperpolarizability, β) of chromophores and stacking-organized dimers were calculated at TDHF level with Dunning basis set using different dispersion density functionals (DF), accounting for Van-der-Waals, noncovalent, interactions, namely CAM-B3LYP, B97D, ωB97X-D and M06-2X

Various levels of calculation provided different mutual arrangement of the chromophores in the dimer determining the degree of chromophores relative shifting and the distance between the chromophores planes. Characteristic feature of the chromophores arrangement in dimer is that their dipole moment vectors are almost co-directed, giving evidence in favor of the formation of noncentrosymmetric ordering of the chromophores in the material necessary for the exhibiting of quadratic NLO activity

To study the peculiarities of intermolecular bonding in stacking dimers we examined such structures in terms of *Atoms in molecules* topological analysis [1]. A set of (3;-1) critical points, corresponding to intermolecular bonding, was detected using different functionals. Topological characteristics at the critical points, which are the value of electron charge density and laplacian of charge density, are within the range typical for van der Waals interactions.

Electric properties of DR and stacking dimer were shown to depend essentially on the DF used: μ and α - are almost two times greater than that of one chromophore, while β for dimer changes not so strongly – maximum value of dimer to one chromophore β ratio is 1.34 for CAM-B3LYP level, decreasing to 1.04 at B97D level. We assume the negligible increase of β for dimer at B97D level due to the disturbance of π-conjugation in the chromophores due to the stacking structure formation. It is interesting to note, that MP2 level provided rather significant growth of dimer-to-one chromophore β ratio, namely 1.3. Thus one may expect the dimer formation to contribute to the NLO response of polymer material.

1. R.F.W.Bader, Atoms in Molecules, A quantum theory, Clarendon Press, Oxford, 1990, 532 p.

STUDY AND CONTROL OF STRUCTURE FORMATION IN MONOLAYERS OF CERIUM DOUBLE-DECKER CERIUM CROWN-PHTHALOCYANINATE ON LIQUID AND SOLID SUBSTRATES

Shokurov A.V.[1], Selektor S.L.[1], Zaytseva A.V.[1], Malakhova Yu. N.[2], Arslanov V.V.[1], Gorbunova Yu.G.[1], Tsivadze A. Yu.[1]

[1]*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia*
[2]*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*
cotique@gmail.com

Sandwich type lanthanide phthalocyaninates draw increasing attention of researchers due to unique physico-chemical, electrochemical properties, and tendency to form supramolecular columnar structures. Moreover, cerium metal center differs from other lanthanides by the ability to change its oxidation state (Ce^{3+}/Ce^{4+}) in such complexes, which undoubtedly becomes an advantage in practical applications of Ce compounds in various areas of molecular electronics. However, currently such structures are virtually unstudied in 2D systems.

Spectral studies of have shown that change of oxidation state of the phthalocyaninate metal center ($Ce^{4+}\rightarrow Ce^{3+}$) occurs upon deposition of solution onto liquid/air interface, and reverse transition ($Ce^{3+}\rightarrow Ce^{4+}$) takes place upon compression of the resulting monolayer to high (35 mN/m) surface pressure. Such redox-isomeric nature of the compound defines perspectives for future practical applications. However, full employment of this advantage requires assembly of ordered molecular structures on solid substrates.

It was shown using Brewster angle microscopy, that expanded monolayer of cerium phthalocyaninate is already partially organized into large hexagonal domains after deposition onto deionized water surface and evaporation of solvent. Increase of surface pressure up to about 20 mN/m leads to gradual convergence merging of structured zones with formation of dense monolayer containing extended chain-like structures and domains of irregular shape. These structures meld to form dense low-defect film on the water surface upon compression of the monolayer to high pressures (30-35 mN/m). Images obtained for Langmuir-Blodgett films (LBF) on mica substrates using atomic force microscopy (AFM) show that transfer of such monolayer results in a quite homogenous film, which consists of densely packed columnar aggregates of the phthalocyaninate and contains some defects associated with partial collapse of the monolayer and formation of hexagonal crystalline clusters on the film structure. Such ultrathin films possess significant electric conductivity, which is, apparently, due to the described organization of molecular aggregates on the surface. Moreover, LBF obtained from monolayers of phthalocyaninate in different redox-isomeric states exhibit different conductivity values.

Structure of monolayer of the complex diluted by stearic acid is also characterized by the presence of hexagonal domains; however, lateral compression of such monolayer leads to formation of homogenous structure even at low surface pressures (about 1 mN/m). AFM images of LBF obtained from such monolayer indicate the formation of densely packed ordered grid structures in form of a net of interwoven columnar phthalocyaninate aggregates. Thus, it was shown, that variation of formation conditions of cerium phthalocyaninate LBF can lead to uniform distribution of ordered grid structures. This fact, undoubtedly, opens new perspectives for application of such systems in sensor, molecular and opto-electronic devices.

The work was financially supported by RFBR (projects № 13-03-00677_a, 13-03-12473_ofi, 14-03-32092_mol_a).

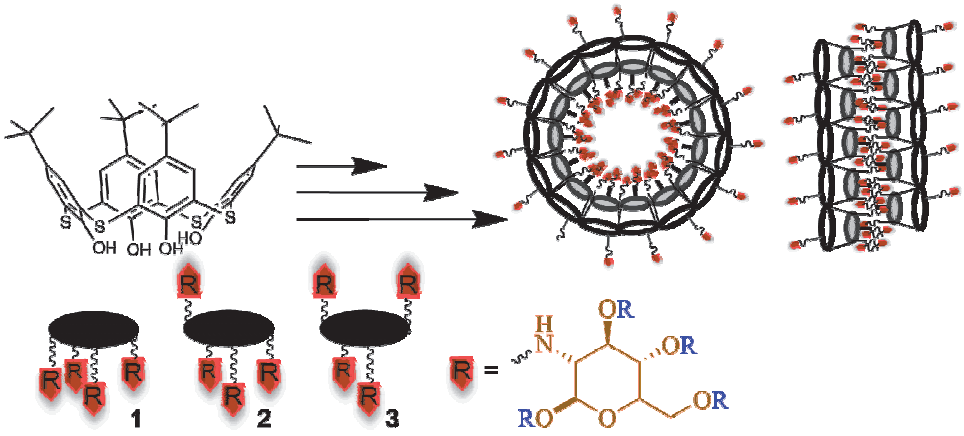
GLUCOSAMINE DERIVATIVES OF *P-TERT*-BUTYLTHIACALIX[4]ARENE AND THER COMPLEXATION PROPORTIES

Sitdikov R.R., Hasanova G.R., Haliullina L.F., Stoikov I.I.

A. M. Butlerov Chemical Institute, Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation
ruzals@gmail.com

Multivalent interactions are very common in nature and are characterized by the simultaneous binding between multiple ligands (e.g., carbohydrates) and binding sites (e.g., lectines). The efficiency of interaction is much higher than in the case of monovalent interactions due to the synergetic increase in entropy ($\Delta S>0$) often known as the glycoside cluster effect. Such interactions play a vital role in developmental processes and mediate many biological recognition events like immunity in the living systems. Recently, a current trend in drug design explores the multivalent inhibition of viral or bacterial interactions with animal cells.

For better selectivity and efficacy, multivalent interactions require precise spatial orientation of ligands. Functionalized derivatives of thiacalix[4]arene tetraamides in three conformations have been proposed as suitable precursors for the design of novel receptors, in which "multivalenacy" is combined with varied spatial location of binding centers. Thiacalix[4]arene tetraamides with four glucosamide fragments at the lower rim in *cone* **1**, *partial cone* **2** and *1,3-alternate* **3** have been synthesized. The spatial arrangement of such groups at the lower rim of macrocycle allows creating highly specific receptors, capable of forming multiple hydrogen bonds with the target substrate.



The compounds were characterized by a variety of physicochemical methods: ^{1}H and ^{13}C NMR, IR- and X-Ray spectroscopy, MALDI-TOF mass-spectrometry. The receptor properties of these compounds have been investigated by UV/Vis spectroscopy towards a series of anions. The self-association was analyzed by dynamic light scattering method on a Zetasizer Nano ZS.

The financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project no. 14-03-31389_mol_a) is acknowledged.

1. E.M. Munoz, J.Correa, R.Riguera, E. Fernandez-Megia. *J. Am. Chem. Soc*, 2013, **135**, 5966-5969.
2. B.J. Sutton. *J. Am. Chem. Soc*, 2013, **9**, 757-759.
3. W.B. Turnbull. *Nat. Chem*, 2011, **3**, 267-268.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ И КАЛИКС[4]АРЕНОМ

Шакирова О.Г.[1], Лавренова Л.Г.[2], Наумов Д.Ю.[2], Коротаев Е.В.[2], Соловьева С.Е.[3], Антипин И.С.[3]

[1]*Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия;* Shakirova_Olga@mail.ru
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[3]*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*

Координационные соединения железа(II) с октаэдрическим окружением центрального атома FeN_6 могут существовать в низкоспиновом (S = 0, $^1A_1$) и высокоспиновом (S = 2, $^5T_2$) состояниях. Спиновый переход (спин-кроссовер, **СКО**) $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ может происходить под воздействием температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и сопровождается изменением геометрии координационного узла и цвета соединения. Изучение термоиндуцированного СКО в комплексах железа(II) вызвано возможностью использования соединений в молекулярной электронике [1].

В продолжение исследования [2] нами синтезированы новые комплексы железа(II) с лигандами $HC(pz)_3$ = трис(пиразол-1-ил)метан и $HC(3,5\text{-}dmpz)_3$ = трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан, с использованием макроцикла C[4]AS = *n*-сульфонатокаликс[4]арен, состава $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]_5(C[4]AS^{5-})_2 \cdot 16H_2O$ (**I**) и $[Fe\{HC(3,5\text{-}dmpz)_3\}_2]_3(C[4]AS^{6-}) \cdot 16H_2O$ (**II**). Различный состав полученных комплексов обусловлен способностью C[4]AS к ступенчатой диссоциации с образованием анионов разного заряда. По данным РСА в **I** комплексный катион $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$ частично погружен в полость C[4]AS и удерживается в ней сильными электростатическими взаимодействиями между сульфонатными группами и атомами водорода пиразольных колец. Таким образом, образуется устойчивый супрамолекулярный комплекс «гость-хозяин» с соотношением 1:1. Найденное нами стехиометрическое соотношение 2:5 объясняется законом электронейтральности, следовательно, в кристаллической решетке только 2 из 5 катионов погружены в полости двух анионов. Из-за наличия объемных заместителей в $HC(3,5\text{-}dmpz)_3$ для комплекса **II** подобное погружение практически невозможно.

Магнетохимическое исследование дегидратированных образцов I и II в интервале температур 80-500К показало, что комплекс $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]_5(C[4]AS^{5-})_2$ обладает высокотемпературным СКО $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$, переход сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый ↔ белый), $T_c\uparrow$= 420 K, $T_c\downarrow$=400 K. Значение эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}$) при температуре 80 К равно 1,1 М.Б., при нагревании до 500 К оно постепенно возрастает до 4,6 М.Б. При охлаждении $\mu_{эфф}$ понижается до 1,5 М.Б. Соединение $[Fe\{HC(3,5\text{-}dmpz)_3\}_2]_3(C[4]AS^{6-})$ остается высокоспиновым в указанном интервале температур, при охлаждении его $\mu_{эфф}$ незначительно понижается с 5,1 М.Б. до 4,7 М.Б., магнитная восприимчивость образца подчиняется закону Кюри-Вейсса, θ= –25 К.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-03-98502-р_восток_а.

1. L.G. Lavrenova, O.G. Shakirova, *Eur. J. of Inorg. Chem.*, 2013, **5-6**, 670-682.
2. O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova, V.A. Daletsky et al., *Inorg.Chim.Acta*, 2010, **363**, 4059-4064.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ *КЛОЗО*-БОРАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С *ТРИС*(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ

Шакирова О.Г.[1], Лавренова Л.Г.[2,3], Богомяков А.С.[4], Жижин К.Ю.[5], Кузнецов Н.Т.[5]

[1]*Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия; Shakirova_Olga@mail.ru*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[3]*НИУ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[4]*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск,Россия*
[5]*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия*

Одним из классов соединений, обладающих способностью переходить из низкоспинового в высокоспиновое состояние под воздействием внешних факторов – температуры, давления или света определенной длины волны, являются комплексы железа(II) с производными *трис*(пиразол-1-ил)метана (L). Спиновый переход $^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$ (спин-кроссовер, **СКО**) сопровождается изменением цвета соединений (пурпурный $\Leftrightarrow$ белый). Такие свойства потенциально позволяют применять данные комплексы в молекулярной электронике и использовать их как термохромные материалы.

В продолжение работы [1] нами синтезированы новые комплексы *клозо*-боратов железа(II) состава $[Fe\{HC(3,5\text{-}dmpz)_3\}_2]A\cdot H_2O$, где $HC(3,5\text{-}dmpz)_3$ = *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан; A = $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, которые получены путем взаимодействия водного раствора железа(II) с ацетоновым раствором лиганда в присутствии 1,5-кратного мольного избытка соли кластерного аниона. Комплексы изучены методами статической магнитной восприимчивости, электронной и ИК-спектроскопии.

Смещение и изменение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах в области 1650-1550 $см^{-1}$, соответствующей валентно-деформационным колебаниям пиразольных колец, свидетельствует о координации атомов азота пиразольных циклов к металлу. Сделан вывод, что комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра, узел FeN_6. Два $HC(3,5\text{-}dmpz)_3$ координируются к железу(II) тридентатно-циклическим способом атомами N_2 трех пиразольных циклов. Полосы колебаний BH-связей указывают на внешнесферное положение анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$. Изучение зависимости $\mu_{эфф}$ (T) показало, что при 300 K значение $\mu_{эфф}$ $[Fe\{HC(3,5\text{-}dmpz)_3\}_2]B_{10}H_{10}\cdot H_2O$ равно 5,06 М.Б., что соответствует иону Fe(II) в высокоспиновом состоянии. В интервале 80-30 K кривая выходит на плато, величина $\mu_{эфф}$ равна 3,46 М.Б. Это означает, что лишь половина ионов Fe(II) переходит в низкоспиновое состояние (S=0), т.е. претерпевает СКО, а другая остается в высокоспиновом состоянии (S=2) во всем интервале температур. Значение $\mu_{эфф}$ $[Fe\{HC(3,5\text{-}dmpz)_3\}_2]B_{12}H_{12}\cdot H_2O$ в интервале температур 90-20 K вначале постепенно, а ниже 20 K резко уменьшается, достигая величины 2,20 М.Б. при 2 K.

Исследования проведены в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013, а также поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 14-03-90006).

1. О. Г. Шакирова, В. А. Далецкий, Л. Г. Лавренова, С. В. Трубина, С. Б. Эренбург, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов, *Журн. неорг. химии.,* 2013, **58**, 6, 739-745.

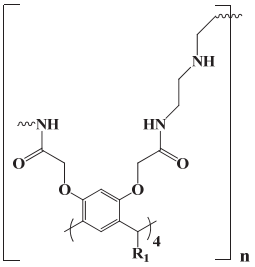
NOVEL EFFECTIVE SORBENTS OF DYES BASED ON CALIXARENE

Shalaeva Ya.V., Morozova Yu.E., Mironova D.A., Kazakova E.Kh., Konovalov A.I.

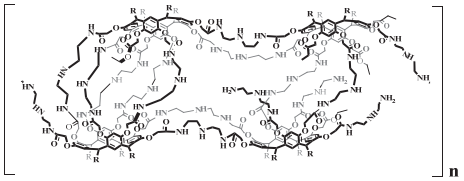
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences 420008, Russia, Kazan, ул. Арбузова 8
e-mail: shalaeva@iopc.ru

At the present time one of the primary environmental problems is a purification of wastewater from toxic water-soluble dyes that are not biodegradable. There are several biological and physicochemical methods to remove dyes from wastewater, sorption is the most effective.

Our research is devoted to the development of macrocyclic polymers capable to effectively binding at solid-liquid extraction of dyes acting as its pollutants. Wherein the role of physisorption is low due to the small surface area of the polymer. And sorption efficiency depends on the complexing capacity.



P.1 R_1=-CH_3 **P.2** R_1=-C_5H_{11}



We investigated first-obtained novel cross-linked polymers based on amidoammonium calix[4]resorcinarenes as sorbents of some water-soluble dyes: methyl orange (MO), tropeolin OO (TPOO), congo red (CR), methylene red (MR) and methylene blue (MB) from aqueous solutions by spectrophotometry, FTIR-spectroscopy, pH-metry and TG-DSC.

Sorption capacity of the polymers towards the investigated dyes and degree of dyes sorption were determined. For example, for TPOO sorption capacity is higher in 40 times, and for MO-in 160 than that of amidoammonium calix[4]resorcinarenes.

Effect of contact time on MO adsorbtion on sorbent **P.1** showed that the sorption on the polymer is significantly different from it on the calixarene analogs sorbent [1].

We assumed that the binding of dyes is achieved not only by electrostatic interactions and the formation of intermolecular hydrogen bonds with the polymer surface, but also due to more complex heterogeneous processes.

1. E.Kh. Kazakova, Ju.E. Morozova, D.A. Mironova, A.I. Konovalov, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2012, **74**, 467-472.

Financial support was provided by the grants of the RFBR № 13-03-00147a and Program 6 of the Division of Chemist y and Material Science RAS.

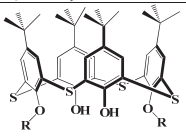
ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ СОЛЯМИ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ

Шарафутдинова Д.Р., Базанова О.Б., Муравьев А.А., Соловьева С.Е., Антипин И.С., Коновалов А.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия
drsh@iopc.ru

Каликсарены – макроциклические соединения на основе *n*-третбутилфенола, которые представляют особый интерес в химии «гость-хозяин» как «хозяева» для катионов различных металлов. Замена метиленовых групп в центральном кольцевом ободе на атомы серы (тиакаликсарены) еще больше расширяет их применение, увеличивая комплексообразующую способность каликсаренов, в особенности к благородным металлам. Исследование связывания каликсаренами металлов проводится различными методами (ЯМР, РСА). Метод масс-спектрометрии для исследования привлекателен своей быстротой и малым расходом материалов.

Впервые методом масс-спектрометрии МАЛДИ нами изучены комплексы ряда тиакалис[4]аренов (***1-8***) с двумя заместителями по нижнему ободу – LH_2R_2, L = $C_{40}H_{46}S_4O_4$, с солями одновалентных металлов (Li, Na, K, Cs, Cu, Ag).



1: R = –H, ***2:*** R = $–(CH_2)_2Br$, ***3:*** R = $–(CH_2)_3Br$, ***4:*** R = $–(CH_2)_2SAc$, ***5:*** R = $–(CH_2)_3SAc$, ***6:*** R = $–(CH_2)_3SCH_2CH_3$, ***7:*** R = $–(CH_2)_3SCH_3$, ***8:*** R = $–(CH_2)_3SBz$, ***9:*** R = $–(CH_2)_3PH$

Масс-спектры МАЛДИ получены на масс-спектрометре ULTRAFLEX III фирмы Bruker. Лазер Nd:YAG, λ=355 nm.

В масс-спектрах МАЛДИ при добавлении солей металлов зарегистрированы пики ионов $[LH_2R_2 + Kat]^+$, где Kat – катион одновалентного металла I группы. В случае лития и цезия, наряду с пиком ионов $[LH_2R_2 + Kat]^+$ в каликсаренах ***6-7***, образуется малоинтенсивный пик ионов $[LH_1R_2 + 2Kat]^+$. Это свидетельствует о замещении одного атома водорода гидроксильной группы на атом металла. Наличие в масс-спектрах пика ионов $[M + H]^+$ говорит о слабом связывании катионов Li, Na, K, Cs с тиакаликсаренами. Это согласуется с данными РСА комплексов тиакаликсаренов, не содержащих заместителей R [1]. В случае добавления к каликсаренам ***1***, ***6*** и ***7*** соли меди пики ионов $[LH_1R_2 + 2Cu]^+$ становятся интенсивными (100 %). В образцах ***2-5*** и ***9*** пики ионов, содержащие медь, малоинтенсивны. Возможно, на взаимодействие меди с каликсаренами влияют не только атомы серы кольца, но объем заместителей. Добавление соли серебра еще больше изменяет масс-спектр МАЛДИ – наряду с интенсивными пиками ионов $[LH_1R_2 + 2Ag]^+$ и $[LR_2 + 3Ag]^+$, появляются пики кластерных ионов $[(LR_2)_2 + 5Ag]^+$, интенсивность которых достигает 100 % при добавлении к смеси $NaHCO_3$.

Таким образом, нами показано, что в исследованных каликсаренах как связывание ионов металла, так и замещение атомов водорода гидроксильных групп увеличивается в ряду Na< K< Li< Cs< Cu< Ag. Наиболее устойчивые кластеры тиакаликсаренов образуются с катионами серебра, что позволяет исследованным макроциклам служить сенсорами к этому металлу.

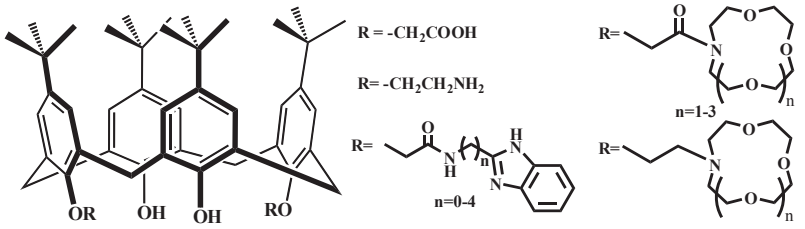
1. N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori. *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 5291-5313.

HETERONUCLEAR COMPLEXES OF LANTHANIDES WITH MODIFIED CALIX[4]ARENES

Snurnikova O.V., Alexeeva E.A, Rusakova N.V.

A.V. Bogatsky Physico-chemical institute of NAS of Ukraine, Odesa, Ukraine
lanthachem@ukr.net

Among macrocyclic compounds special attention is paid to calix[n]arenes. Calix[n]arenes has several centres for chemical modification such as OH-substituents, aromatic rings and bridging groups. Preorganized structures with special spatial orientation of binding sites can be designed in this way. Thus, calix[n]arenes are macrocyclic platforms for obtaining selective receptors, fluorescent sensors, supramolecular containers for transport of biomolecules and drugs, ion channels, nanoreactors, enzyme mimic systems, supramolecular catalysts [1,2]. Functionalization of calix[n]arene macrocycle with chelating groups results in polytopic ligands so-called «multi-point or multi-responsive receptor» for obtaining polynuclear complexes [3].



In case of calix[4]arene ligands the spatial orientation of coordinating groups and intramolecular hydrogen bonds should be take into account additionally to the nature of chelating substituents and metal ion. In this work, methods of synthesis of homo- and heteronuclear complexes with calix[4]arenes modified with carboxyl or amino groups, benzimidazole or crown ether moieties were developed in accordance with the structural features of ligands. It was found that obtaining f-s- and f-d-complexes should be carried out on lanthanide complexes - “f-blocks”.

Functionalization of lower rim of calix[4]arene with carboxyl groups results in increasing 4f-luminescence efficiency. That allows observing luminescent signal in the visible (Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III)) and IR-region (Nd(III), Er(III), Yb(III)) of spectrum. Further modification of carboxyl group with aromatic benzimidazole or macrocyclic azacrown ether moieties leads to increasing in luminescence quantum yields of lanthanide complexes, and also opens up new possibilities to sensitization 4f-luminescence by obtaining heteronuclear f-d- and f-s-complexes, respectively.

In heteronuclear lanthanide-containing compounds the coordination mode of "second" metal is determined by the presence of donor atoms and their spatial orientation, as well as the nature of this metal. Whereas the sensitization or quenching of 4f-luminescence signal depend on pair “lanthanide-metal”. Thus, calix[4]arenes are promising ligands for investigation of energy transfer processes in heteronuclear systems.

1. Schühle D., Peters J., Schatz J. *Coord. Chem. Rev.*, 2011, 255, 2727-2745.
2. Steed J., Atwood J. *Supramolecular Chemistry,* 2nd Edition, 2009.
3. Saiki T., Iwabuchi J., Akine S., Nabeshima T. *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 7007-7010.

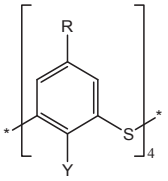
LANGMUIR MONOLAYERS AND THIN FILMS OF AMPHIFILIC THIACALIX[4]ARENES. PROPERTIES AND RECEPTOR CAPACITY TO CYTOCHROME *C*.

S.E. Solovieva[1], R.A. Safiullin[1], E.N. Kochetkov[2], N. B. Melnikova[2], M.K. Kadirov[1], E.V. Popova[1], I.S. Antipin[1], A.I. Konovalov[1]

[1]*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry KazSC RAS, Kazan, Russia*
[2] *Nizhny Novgorod State Medical Academy, Nizhny Novgorod, Russia.*
svsol@iopc.ru

In recent years, the new methods of deposition of bioactive molecules on the solid surfaces for creation recognition elements of biosensors are widely studied. For these purposes cytochrome *c* (cyt *c*) is often used.

The complex formation of bulky protein molecules such as metalloprotein – cyt *c* with calix[n]arenes are known, and the affirmative results related to cyt *c* binding by calix[n]arenes derivatives were obtained only with calix[n]arenes having large molecular cavity. Thiacalix[n]arenes are of a big theoretical and practical interest as one of macrocyclic receptors with substantial interior cavity with the size of about 1 nm. The effective immobilization of cyt *c* and catalase by thiacalix[4]arene derivatives has been recently demonstrated.[1,2]



1 R=t-Bu; Y=$O(CH_2)_3CN$

2 R=t-Bu; Y=OCH_2CN

3 R=t-Bu; Y=NH_2

4 R=H; Y=$O(CH_2)_3CN$

5 R=t-Bu; Y=OCH_2ArCN-p

In this contribution formation and properties of Langmuir films of thiacalix[4]arene derivatives containing N-donor groups on the lower rim (Y=$O(CH_2)_3CN$; OCH_2CN; NH_2; OCH_2ArCN-p) in *1,3-alternate* conformation on aqueous subphase and solid substrates have been studied. Only tetra-cyanopropoxy-p-*tert*-butylthiacalix[4]arene **1** forms typical monomolecular layer with perpendicular orientation of macrocycle relatively to water-air interface that is able to immobilize cytochrome *c* in the entire range of the surface pressure. Obtained monolayers were transferred by Langmuir-Schaefer technique onto quartz, indium-tin oxide (ITO) and silicon. It was demonstrated that protein activity is retained after immobilization on the substrate.

Thiacalix[4]arene **1** films with immobilized metalloprotein (cyt *c*) can be used for the design of the new biosensor devices.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 12-03-97085

References:

1.Melnikova, N.B.; Kochetkov, E.N.; Solov'eva, S. E.; Popova, E. V.; Antipin, I. S.; Bol'shakova, A. E.; Zhil'tsova, O. E.; Konovalov A. I. . *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 1948-1955.
2. Muravev, A.A.; Solovieva, S.E.; Kochetkov, E.N.; Mel'nikova, N.B.; Safiullin, R.A.; Kadirov, M.K.; Latypov, S.K.; Antipin, I.S.; Konovalov, A.I. *Macroheterocycles* **2013**, *6*, 302-307.

SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES OF THE QUANTUM DOTS AT THE INTERFACES

Solovyeva D.O., Zaitsev S.Yu.

Chemistry Department of the Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, Moscow, Russia
s.y.zaitsev@mail.ru

Much attention has been focused today on the attempts to development and study of supramolecular architectures engineered from colloidal nanoparticles [1-3]. This is a rapidly growing field at the interface of materials and life sciences. A number of inorganic nanoparticles have been explored in terms of various applications, but quantum dots (QDs) have received the most attention [2,3]. Fabrication and structural characterization of the monolayer films from quantum dots are the key tasks of this work.

Special QDs, covered with trioctylphosphine oxide (TOPO), were bought from Sigma-Aldrich. Surface pressure and surface potential - molecular area isotherms of QD monolayers have been prepared from 20 μl QD solution in hexane (2.16 mg/ml). The equipment ("Nanofilm_ultrabam") for Brewster angle microscopy (BAM) technique and software were generously given by "Accurion" (Goettingen, Germany)/

The studied QDs formed stable monolayers with collapse pressure of 33-35mN/m. The surface-pressure isotherm indicated the beginning of the liquid-expanded state of QD monolayers at low pressures (about 2mN/m) and high areas (starting from 370cm^2). The gradual increase in the surface pressure until 15-20mN/m can be attributed to various structural changes in the QD aggregates in the liquid-expanded (LE) state of QD monolayers, where the TOPO molecules squeezed from individual monolayer back to the surface of QD particles. The relatively sharp increase in the surface pressure above 15-20mN/m can be attributed to the liquid-condensed (LC) state of QD monolayers, where TOPO molecules from different layers of the neighboring QD particles are strongly interpenetrating. On the other hand the surface potential values are increasing gradually by monolayer compression. Although the isotherms of these QDs look like typical π-A isotherms of standard amphiphilic molecules (for example TOPO surfactant) the topography of these films displayed a unique behavior (the transitions between LE and LC states) that was observed by BAM. In spite of the absence of such distinct transitions the BAM measurements revealed aggregation of QDs in large domains with higher brightness as compared to initial one. The relatively sharp decrease in the area by increasing surface pressure from 10 to 30mN/m can be attributed to the LC state of QD monolayers. The further monolayer compression above 30mN/m leads to collapse state at around 35-37mN/m. In this state densely packed QDs domains can grow only in Z-direction and become 3-D (3-dimentional or net-like structures), but still highly stable in contrast to standard amphiphilic molecules. The obtained films can be promising elements of the "nanoscale" materials for various applications, especially in bio- and nanotechnology.

We are grateful to "Accurion" company for technical support of this work. This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 14-03-00154).

1. S.Yu. Zaitsev. Supramolecular nanodimentional systems at the interfaces: concepts and perspectives for bionanotechnology Moscow:LENAND 2010, 208 p. (Russian).
2. S.Yu. Zaitsev, D.O. Solovyeva, I. Nabiev. *Russian Chemical Reviews*, 2014, 83 (1), 38-81.
3. S.Yu. Zaitsev, D.O. Solovyeva, I. Nabiev. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2012, 183–184, 14–29.

SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON LIPASE AND SYNTHETIC POLYMERS

Solovyeva D.O.[1], Ryzhkina I.S.[2], Zaitsev S.Yu.[1]

1 - Chemistry Department of the Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, Moscow, Russia
2 – Laboratory of chemistry and physics of supramolecules, A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry.
d.solovieva@mail.ru

One of the most important methods of polymer and biological chemistry, nanotechnology and biotechnology is the enzyme immobilization in polymeric environment. Such systems as polymer - enzyme have several advantages that making them more convenient for the applications in nanobiotechnology [1, 2].

The purpose of this study was to prepare "nanosized" complexes of polymers and lipase possessing high catalytic activity.

We used: lipases from porcine pancreas and various bacteria, triacylglycerol, Na-polystyrenesulfonate (PSS), polydiallildimethylammonium chloride (PAMA). The lipase activity was measured using the method of potentiometric titration. The dimensions of the polymers-lipase complexes were measured by dynamic light scattering method (Malvern Zetasizer Nano ZS).

In the presence of PAMA the lipase activity was decreased to 94% at a ratio 1:10 (lipase:PAMA). It can be explained by following: the lipase is negatively charged at neutral pH during complex formation is located inside the globule of a positively charged polymer and becomes less accessible to substrate. Several characteristic size peaks were detected in the lipase:PAMA complex solution at different molar ratio. At the ratio 1:10 the first peak with 1.5 nm particle size represents the occurrence of individual monomers of PAMA. The second peak demonstrates that the lipase:PAMA complex forms large particles with average size 907 nm.

It was found that the lipase activity in the PSS presence was higher than the control on 17 and 15 % at ratios of 1:10 and 1:100 (lipase:PSS). It can be explained by increasing of the system nanoheterogeneity due to the interaction of lipase with polyelectrolytes. At a ratio 1:1 the lipase activity was decreased to 77% due to the insufficient number of PSS for the formation of nanoheterogeneous systems. The lipase:PSS complex size distribution was more wide. There were determined 3 peaks in the lipase:PSS complex solution at the optimal molar ratio 1:10. The low intensity peak at 6 nm demonstrates the lipase molecules in the solution. Two peaks at 23.4 nm and 172 nm characterize lipase:PSS complexes. The first of them refers to a complex of individual monomers PSS and lipase molecules. The second peak at 172 nm shows the complex of aggregates of lipase molecules and PSS.

Thus, the lipase activity depends on polyelectrolyte parameters and ratio of polyelectrolyte to enzyme. The best systems are the following: lipase:PSS 1:10 and 1:100 which are promising for application in bioengineering and nanobiotechnology.

The author is grateful to the collegues in the Chemistry Department FSBEI HPE MSAVM&B, IBC RAS and LNBE MEPHI (Moscow, Russia), Max Planck Institute for Biophysical Chemistry (Göttingen, FRG). This work was supported by the Russian Scientific Foundation (grant 14-16-00046).

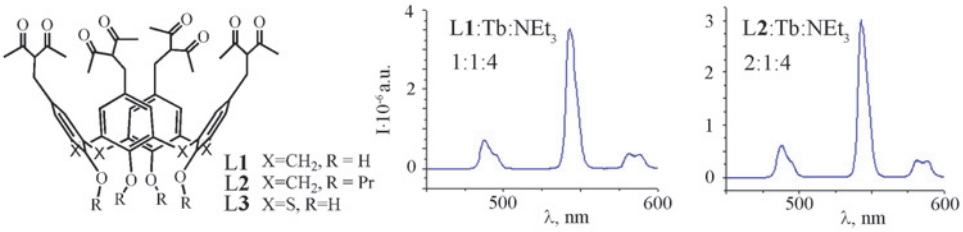
1. K.E. Jaeger, T. Eggert. *Curr. Opin. Biotechnol*, 2002, **13**, 390-397.
2. S.Y. Zaitsev. Supramolecular Nanodimentional Systems at the Interfaces: Concepts and Perspectives for Bionanotechnology; LENAND: Moscow, Russia, 2010. (Russian)

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-β-ДИКЕТОНОВ КАЛИКС[4]АРЕНОВ. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Tb^{3+} КОМПЛЕКСОВ.

Судакова С.Н.[1], Шамсутдинова Н.А.[1],Сякаев В.В.[1], Никитин Н.А.[2], Подъячев С.Н.[1], Мустафина А.Р.[1], Коновалов А.И.[1]

[1] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
spodyachev@iopc.ru

β-Дикетоны - хорошо изученный и уникальный по своим координационным свойствам класс соединений. В последнее время наметилась тенденция к синтезу поли-β-дикетонов, где донорные группы закреплены на различных молекулярных матрицах. Предорганизация β-дикетонных хелатных групп на макроциклической платформе может быть использована для направленного синтеза металлокомплексов с заданной двух- и трехмерной архитектурой, включающей в свой состав несколько ионов металлов. Кооперативный эффект связывающих групп может приводить не только к повышению эффективности связывания металла, но и оказывать влияние на физико-химические свойства комплексов, в частности, на люминесцентные свойства комплексов лантанидов.



Широкими возможностями для функционализации обладают каликс[4]арены – соединения, обладающие трехмерной архитектурой. Нами впервые осуществлен синтез тетра-β-дикетонов, закрепленных на верхнем ободе каликс[4]арена (**1**,**2**) и тетратиакаликс[4]арена (**3**). Исследованы комплексообразующие свойства полученных соединений по отношению к иону Tb^{3+}. Установлено, что в растворе для незамещенных по нижнему ободу соединений даже при избытке Tb^{3+} и NEt_3 происходит, главным образом, образование комплексов состава 1:1, а в случае соединения **2** образуются билигандные комплексы ($TbL\mathbf{2}_2$). Растворы, содержащие лиганд и металл в данных соотношениях, проявляют наиболее высокую интенсивность люминесценции (см. рис.).

На основе растворов тербиевых комплексов соединений **1** и **2** были синтезированы многослойные полиэлектролитные наночастицы. Проведено сравнение фотофизических свойств полученных наночастиц. Установлено, что повышение гидрофобности темплата приводит к повышению интенсивности «свечения» и продлевает времена жизни люминесцентных наночастиц, что должно способствовать эффективности и стабильности люминесценции, уменьшать процесс затухания и фотодеградации под действием различных факторов, таких как кислород, галоген-анионы и молекулы воды.

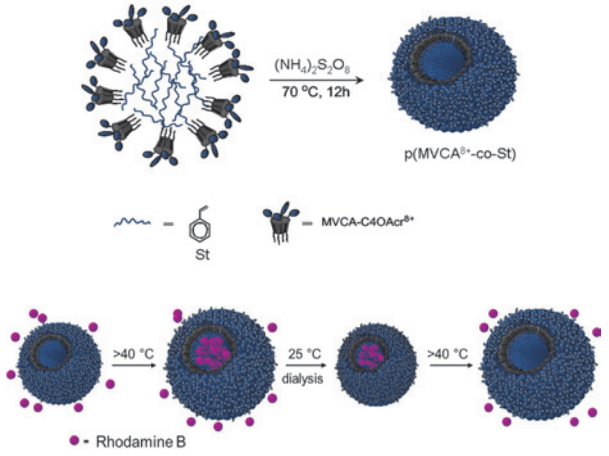
VIOLOGEN-CAVITAND IN SYNTHESIS THERMORESPONSIVE POLYMER NANOPARTICLES

Sultanova E.D., Krasnova E.G., Kharlamov S.V., Nasybullina G.R., Yanilkin V.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K, Mukhitova R.K., Zakharova L.Y., Ziganshina A.Y., Konovalov A.I.

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia
elsultanova@iopc.ru

Polymeric nanoparticles are topic of growing interest in recent years, because they may be used as containers in drug delivery systems; markers in biological systems; building blocks for electronics and optoelectronic devices. Stimuli-responsive polymeric nanoparticles are of particular attention to researchers because of their unique ability to change their structure, morphology and properties in response to an external stimulus (pH, temperature, solvent or light). These systems are often used fluorescence dyes as a markers of the function performance.

The polymeric thermoresponsive nanoparticles (p(MVCA^{8+}-co-St)) was prepared by emulsion polymerization "oil-in-water" using viologen-cavitand MVCA^{8+} and styrene. The nanoparticles are characterised by the data of NMR, IR, UV spectroscopies, dynamic and static light scattering (DLS, SLS). The nanoparticles can be applied to the temperature-controlled binding and release substrates as shown by fluorescent dye Rhodamine B. It is shown that p(MVCA^{8+}-co-St) encapsulates and releases Rhodamine B in response to the change in temperature from 25 ºC to 40 ºC.



Acknowledgements: This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (RFFI 12-03-00379).

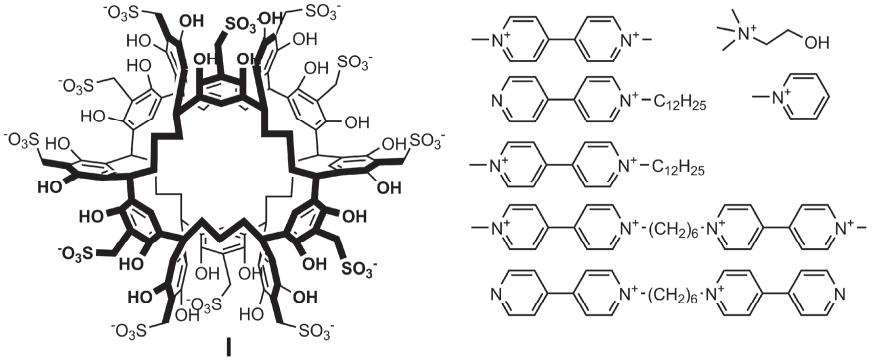
HOST-GUEST PROPERTIES OF SULFONATOMETHYLATED DERIVATIVE OF MOLECULAR WATERWHEEL (NORIA)

Syakaev V.V., Morozova Ju.E., Ermakova A.M., Kazakova E.Kh., Latypov Sh.K., Konovalov A.I.

A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation
vsyakaev@iopc.ru

Synthesis and characterization of novel macrocyclic compounds are the topic of significant interest in supramolecular chemistry for the last decades. It has been shown that well known macrocyclic hosts such as cyclodextrin, calixarenes and cucurbiturils can be used in catalysis, separation technology, drug research and biochemistry. Pursuant to extensive investigations of these hosts, Nishikubo and co-workers [1] have obtained the product obtained possesses an unique structural features with its double-cyclic ladder-type architecture and a large hydrophobic central cavity. This host has a structure reminiscent of a waterwheel and hence, referred as 'noria' (Latin 'waterwheel') in the literature.

The noria, with its large central cavity (160 A^3), is expected to be useful as a new functional material in the field of host–guest chemistry. We therefore synthesized a water-soluble noria derivative **I** with sulfonatomethylated moieties.



I

Here we present the results of the NMR study of the influence of the guest molecule structure on the host - guest interaction with noria. By variety of aromatic, aliphatic and amount charge group we tried to diversify the most important physico-chemical properties of guest molecule, i.e. polarities, sizes, shapes, symmetry and the charge. The choline, N-methylpyridinium cation, N-dodecyl-bipyridinium cation, 1,1'-(α,ω-hexanediyl)bis(4,4'-bipyridinium) dication, methylviologen, methyldodecylviologen, 1,1'-hexamethylenebis(1-methyl-4,4'-bipyridinium) tetracation have been used as guests. Their binding structures and stoichiometries with **I** were investigated in aqueous solution by various NMR techniques (^{1}H, 2D NOESY, FT-PGSE). The obtained results show that the length of aliphatic moieties, as well as the charge numbers on the end groups have a pronounced effect on the binding fraction of guest and binding stoichiometry.

This work was supported by the RFBR Grant no. 13-03-00147a and regional Grant of Republic of Tatarstan with RFBR no. 13-03-97073)

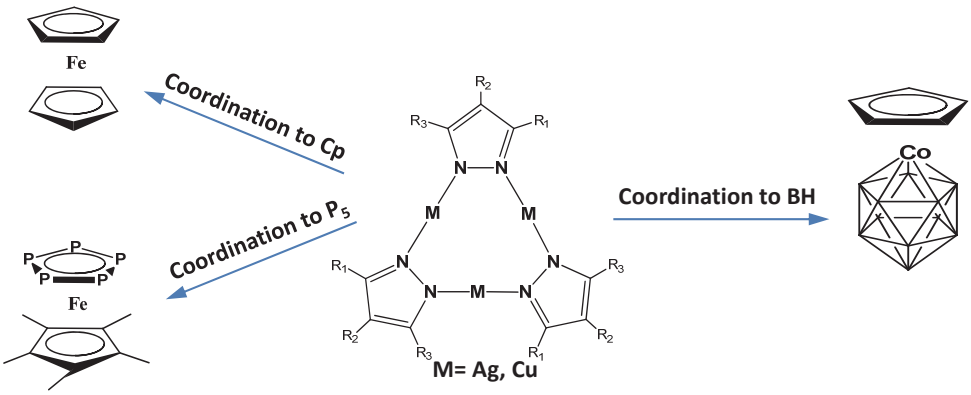
COMPLEXES OF MACROCYCLYC COPPER(I) AND SILVER (I) PYRAZOLATES WITH SANDWICH COMPOUNDS

Titov A.A., Filippov O.A., Guseva E.A., Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Shubina E.S.

INEOS RAS, Moscow, Russia.
spor4eg@gmail.com

There is constant interest in the chemistry of coinage metal (group 11 metal) pyrazolate adducts. Cyclic trinuclear complexes of d^{10} transition metals represent an important class of coordination compounds whose significance spans multiple fundamental areas, such as acid-base chemistry, metalloaromaticity, metallophilic bonding, supramolecular assemblies, and host/guest chemistry.

Here we present our study of competition for the coordination to macrocycle between base centers of different sandwich compounds such as Cp_2Fe, P_5FeCp and $CpCo[C_2B_9H_{11}]$.



The complexation of the copper (I) and silver (I) cyclic trinuclear pyrazolates $[LM]_3$ M=Cu, Ag; L=3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolate) with organometallic bases was studied by means of IR, NMR, UV-vis spectroscopy (230-290K) in low-polar solvents (CH_2Cl_2, hexane) and X-ray diffraction in solid state. Macrocycles formed stable complexes with π-aromatic systems like in case of Cp_2Fe.[1] Changing of aromatic ligand leads to formation of other type of complexes coordinated to macrocycles by P5 or $C_2B_9H_{11}$ ligands.The most stable complex with macocycle are formed by P_5FeCp. It's the first example of principal changing of macrocycle own planar geometry by complexation.

1. O. A. Filippov, A. A. Titov et al, *Inorg. Chem*., 2011, 50, 3325–3331.

Acknowledgements - *This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (12-03-00872)*

INTERFACIAL TENSIOMETRY METHOD FOR STUDING OF THE PROTEIN-LIPID-SALT MIXTURES AS MODEL BLOOD SYSTEMS

Tsarkova M.S., Milaeva I.V., Zarudnaya E.N., Dovshenko N.A., Zaitsev S.Yu.

Chemistry Department of the Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, Moscow, Russia
s.y.zaitsev@mail.ru

The main systems modeling animal serum (or blood plasma) are the mixtures of their main components such as proteins, lipids and salts [1-3]. The aims of this work are the following: to study the parameters of the dynamic surface tension of the mixtures based on bovine serum albumin (BSA), phosphatidylcholine (lecithin) and NaCl; to study the biochemical and the same parameters of the animals serum samples, as well as their correlations in order to prove the availability of such method for animal blood diagnostics.

The DST parameters of the protein solutions at each BSA concentration were reduced by 4-6% for the middle times (σ_2), as compared to the short times (σ_1), respectively. At long times (σ_3), the DST parameters reached the minimal values of about 55.9-58.4 mN/m that were about 25-30% lower as compared to the short times (σ_1). These values corresponded to the equilibrium DST values in the solutions with the lowest BSA concentration. The angles of inclination of the initial (λ_0) and final (λ_z) part of the tensiogramms differed by 1.5-2 times that could be valuable DST parameters. The observed changes can be explained by the influence of uncompensated electric charge of the protein molecules adsorbed at the interface. The DST parameters differed slightly in solutions at BSA concentrations of 30-80 g/l in the particular time range. Sodium chloride refers to surface inactive substances. So, it did not adsorb at the interface and caused almost no changes in DST parameters of NaCl solutions at concentrations 110-160 mM. It was important to check an effect of the lipids (as the aqueous lecithin dispersions) on the DST of the model systems. Lecithin has no significant effect on DST parameters of the distilled water, regardless of the lecithin concentration and life-time range. There were unexpected results because of the high surface activity of any lipid molecules, including lecithin. In contrast, by addition of the aqueous lecithin dispersions (3 mM) to the protein solution, the DST parameters decrease by 6% at the middle time and by 27% at the long times. The angles (λ_0 and λ_z) of tensiogramm inclinations varied in 4 (λ_0) and 38 (λ_z) times, respectively. Thus, the DST parameters influenced by both protein and lecithin molecules. By addition of the aqueous lecithin dispersions (3 mM) to the salt solution a decrease on 8% of the DST parameters only at long times was observed. Thus, saline influenced much less on the aqueous lecithin dispersions as compared to the protein molecules. The different correlations were found for particular animal types that showed the close relationship between biochemical parameters of blood serum and corresponding dynamic surface tension values [1-3]. Such correlations have high importance both for fundamental studies and applications in animal and human medicine.

This work was supported by the Russian Scientific Foundation (grant 14-16-00046).

1. S.Yu. Zaitsev, I.V. Milaeva, E.N. Zarudnaya, V.I. Maksimov, *Colloids and Surfaces A*, 2011, **383**, 109-113.
2. A.N. Generalova, S.B. Marchenko, I.V. Gorokhova, R. Miller, I.V. Gurevitch, M.S. Tsarkova, V.I. Maksimov, S.Yu. Zaitsev, *Colloids and Surfaces A*, 2007, **298**, 88-93.
3. S.Yu. Zaitsev. Supramolecular nanodimentional systems at the interfaces: concepts and perspectives for bionanotechnology Moscow:LENAND 2010, 208 p. (Russian).

THE STUDY OF THE COMPLES FORMATION BETWEEN DITIACROWN-ETHERS DERIVATIVE AND METAL CATIONS IN THE AQUEOUS SOLUTIONS

Tsarkova M.S., Zaitsev I.S., Zaitsev S.Yu.

Chemistry Department of the Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, Moscow, Russia
marina.tsarkova@gmail.com

Design of the supramolecular complexes with advanced properties is one of the important directions "at the crossroads" between supramolecular chemistry and biology, bioorganic and analytical chemistry, bioecology and nanotechnology. One example of this is the supramolecular systems based on membrane-active compounds (such as crown-ether derivatives) and their complexes [1-3]. The purpose of this work was to study the spectral properties dithiacrown-ethers derivatives (DTCE) synthesized in CP RAS [2], in the aqueous salt solutions and monolayers to assess its interaction with various metal cations. The hypsochromic shift of the absorption maximum in DTCE spectrum on 22 nm was observed in the presence of Hg^{2+} cations in acetonitrile solution. A comparative study of the absorption spectra of aqueous solutions in the presence of perchlorates DTCE alkali, alkaline earth and heavy metals (lithium, sodium, potassium, cesium, magnesium, calcium, strontium, barium, copper, zinc, lead, cadmium and mercury) different concentrations. DTCE extinction coefficient determined in aqueous solution, ($\varepsilon = 9329\ M^{-1}\ cm^{-1}$).

The most prominent are the spectral characteristics of the solutions at a concentration of 10^{-4} M DTCE and concentration of metal salts 10^{-3} M. In the optical absorption spectra DTCE only in the presence of perchlorate mercury (II) showed significant shifts of the absorption maxima to shorter wavelengths by 29 nm. This is evidence of selective cation binding of mercury (II) with DTCE.

There are shifts of spectral maxima about on 11-12 nm to longer wavelengths in the DTCE fluorescence spectra observed almost for all salts at 0.1 M concentrations. Only in the presence of mercury perchlorate a hypsochromic shift on 29 nm to shorter wavelengths is observed that indicates the DTCE selective binding to mercury(II) cations.

For further research DTCE concentration equal to 10^{-4} M concentration of the tested substance was chosen. The data on the fluorescence of DTCE ($c = 10^{-4}$ M) in the presence of various metal perchlorates at their higher concentrations (10^{-3} M) showed very small changes for all metal cations. The significant shift of the fluorescence maxima to shorter wavelengths at 9 nm has been observed only in the presence of mercury (II) perchlorate. Thus, a hypsochromic shift in fluorescence maxima is an indication of selectivity binding of mercury (II) cations towards DTCE. The shift amount is dependent on salt concentration.

The approach and data are promising for construction of nanomaterials with advanced chemosensoring properties.

We are grateful to S.P.Gromov and coworkers (Russian Academy of Sciences). This study was supported by the Russian Foundation of Basic Research (grant No.14-03-00154).

[1] S.Yu. Zaitsev, Russian nanotechnologies, 4(2009)6.
[2] E.N.Ushakov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov, Russ. Chemical Reviews, 77(2008)39.
[3] Zaitsev S.Yu. Supramolecular nanodimentional systems at the interfaces: concepts and perspectives for bionanotechnology Moscow:LENAND 2010, 208 p. (Russian).

COORDINATION COMPOUNDS OF SOME REE AND Al CARBOXYLATES AND BETA-DIKETONATES WITH ETHANOLAMINES AND N,N'-ETHYLENEAMINES: HYDROLYSIS VERSUS COMPLEXATION

Martynova I.A.[1], Tsymbarenko D.M.[1], Kuzmina N.P.[1]
[1]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru

The interest in the rare-earth (REE) and Al coordination compounds is defined often by up-to-date needs of metal-organic precursor functional materials. The 2-ethanolamines (MEA) and N,N'-ethyleneamines (En, DETA) in combination with carboxylates, $M(Carb)_3$, and beta-diketonates, $M(dik)_3$ (M = REE, Al) are used as precursor solutions for oxide thin film deposition. In such precursors Q (Q =MEA, En, DETA) can act as hydrolyzing agents and chelating ligands. A domination one of these functions depends on many factors: REE ion nature, carboxylate stability and chelating ability of amine ligand. The features of Q interaction with $M(Carb)_3$, and $M(dik)_3$ were studied on examples of M = La, Ce, Eu, Lu, Dy, Er, Y, Al and in the row of HCarb = HAcet, HProp, HPiv, HTfa and Hdik = Hacac, Hthd.

To suppress hydrolysis of REE compounds a novel synthetic approach was suggested – the interaction of hydrated REE nitrates with ion pairs of general formula $[QH_x^{x+}][Carb^-]_x$ or Schiff bases from Hdik and Q in non-aqueous solutions. Existence of $[QH_x^{x+}][Carb^-]_x$ was proved both in solutions and solid state. Only in the case of most stable $REE(Piv)_3$ and $REE(thd)_3$ the crystalline mixed-ligand complexes (MLC) with general formula $[REE(Piv)_3Q_x]$ and $[REE(thd)_3(DETA)]$, which did not content hydroxogroups, were obtained. The unique X-ray crystal structures: $[REE(Piv)_5(MEAH^+)][MEAH^+]$ (REE = La, Ce, Eu), $[REE(Piv)_2(DETA)_2](NO_3)$ (REE = Y, Lu), $[Ce_6(O)_8(Piv)_8(DETA)_4]$ were determined. For other less stable REE carboxylates (HCarb = HAcet, HProp, HTfa) the gel-like hydroxycomplexes with general formula $[REE(Carb)_{3-x}(OH)_x(Q)_m(HCarb)_n(H_2O)_p(QH^+)_z$ formed. These compounds are more soluble and less thermal stable than corresponding $REE(Carb)_3$ and $[REE(Piv)_3Q_x]$ and that allows to use such hydroxo MLCs as precursors for Chemical Solution Deposition of REE oxide thin films on example. The successful examples of CeO_2, Y_2O_3 thin film deposition are presented.

The similar approach was used in case of Al isopropoxide and acetylacetonate. The solution of volatile and highly stable $Al(acac)_3$ could not be used "as is" for film deposition. The reaction of $Al(acac)_3$ with Hacet and MEA mixture leads to elimination of Hacac and decreasing of decomposition temperature. In contrast to $Al(acac)_3$, the solution of $Al(O^iPr)_3$ in *iso*-propanol is very unstable to hydrolysis in presence of even traces of water. This solution was stabilized by addition of $[MEAH^+][Acet^-]$. Both obtained precursor solutions were successfully used for deposition of Al_2O_3 films.

This work was support by RFBR (projects No 14-03-00950 and 14-03-31885).

NEW HYBRID BIO FLOCCULANTS FOR BIOLOGY AND MEDICINE

Proskurina V.E., Tukhvatullina R.Z., Galyametdinov Yu.G.

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
rumiushka666@mail.ru

Given the increasing demand for environmentally pure materials for use in the coagulation and flocculation processes in biology and medicine increases the need to introduce into the hybrid materials of natural polymers in various combinations thereof with inorganic substances. Such hybrid bio flocculants should have polar highly hydrophilic and hydrophobic groups, which will use them to change the properties of disperse systems, adsorption of compounds of organic and inorganic nature and attachment of biologically active substances by various types of bonds. In this article provides a comparative analysis of systems containing the synthetic and biopolymer.

Hybrid polymer – inorganic systems are samples based on colloidal sols of $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, a cationic copolymer of AA and sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC). Colloidal sols were prepared by chemical condensation reactions:
$2AlCl_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3CO_2$ (stabilizer $AlCl_3$) and
$2NaOH + MgCl_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2\ NaCl$ (stabilizer $MgCl_2$).
These hybrids were characterized by IR spectroscopy and elemental analysis.
The influence of hybrid flocculants to sedimentation stability in the modes of free and constrained sedimentation on model disperse systems - suspensions of TiO_2 ($R_{av.}=1{,}5\cdot10^{-6}$ м, $\rho=3{,}59\cdot10^3$ кг/м^3) and $Mg(OH)_2$ ($R_{av.}=27{,}5\cdot10^{-6}$м, $\rho=1{,}89\cdot10^3$кг/м^3). The average particles size of the dispersed phase in the suspensions was determined by a sedimentation analysis.

High binding selectivity resulting in a colloidal sol micelles of metal hydroxides with macrocation of AA copolymer and macroanion of Na-CMC has been demonstrated. The growth of flocculation of hybrid samples relative effectiveness of individual polymer additives has been established [1]. Adsorption of polymer samples on the particles of the dispersed phase is determined by the secondary flocculation.

Comparative analysis of flocculation parameters of the individual polymer additives - cationic AA copolymer and anionic biopolymer of Na-carboxymethylcellulose showed that the sedimentation of the model DS is implemented neutralization mechanism of flocculation. The correlation of parameters on stage flocculation and precipitation seal has been established.

[1] V.E. Proskurina, R.Z. Tukhvatullina, D. Lerche, T. Zobish, Yu.G. Galyametdinov. *Journal of Applied Chemistry*, 2013, **86**, 1837–1842.

The authors are grateful for the financial support of the Russian Federation Ministry of Science and Education grant № 4.323.2014 / K.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОНО И БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Fe(III) С ПЯТИДЕНТАТНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА

Туранова О.А., Иванова Г.И., Гафиятуллин Л.Г., Иванова Т.А., Мингалиева Л.В., Туранов А.Н., Овчинников И.В.

Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской Академии наук (КФТИ КазНЦ РАН), Россия
lightur@mail.ru

Наличие термотропных жидкокристаллических свойств позволяет воздействовать на надмолекулярную организацию путем изменения температуры, что открывает новые возможности при конструировании молекулярных магнетиков с заранее заданными физико-химическими свойствам, т.е. перспективных материалов для создания новых классов устройств записи информации. Жидкокристаллические моно- и биядерные комплексы Fe(III) с пентадентатным основанием Шиффа до сих пор не описаны.

В данной работе представлен синтез жидкокристаллических моно- и биядерных комплексов Fe(III) с алкоксизамещенным основанием Шиффа состава [FeLX] и $[Fe_2L_2Bpy]X_2$, соответственно, где L - N,N′-бис(2-гидрокси-4-октадецилоксибензилиден)-1,7-диамино-4-азагептан, Bpy – бипиридин, X - SCN, PF_6, BPh_4, SbF_6, BF_4. Состав и строение синтезированных соединений установлены методами элементного анализа, данных ИК, УФ спектроскопии. Жидкокристаллические свойства исследованы методом политермической поляризационной микроскопии. Методом ЭПР продемонстрирована возможность проявления в комплексах спин переменных свойств.

Наибольшие изменения в ИК спектрах отмечены для N–H и C=N связей. Сильная полоса поглощения 1628 $см^{-1}$, характерная для C=N связи в лиганде, сдвигается в область 1606 - 1620 $см^{-1}$, что свидетельствует об образовании координационной связи между ионом Fe(III) и азометиновой группой. Для всех комплексов наблюдается сужение и сдвиг в длинноволновую область на 30 - 40 $см^{-1}$ полосы N–H связи. Исчезновение полосы поглощения валентных колебаний связи OH в ИК спектрах комплексов (3605 и 3686 $см^{-1}$ в лиганде) также доказывает крмплексообразование.

В УФ спектрах раствора лиганда в хлороформе наблюдаются интенсивные полосы поглощения с λ_{max}= 275, 307 и 386 нм. Полоса переноса заряда от лиганда к металлу, наблюдаемая в видимой области λ_{max}= 502 - 525 нм для моноядерных и λ_{max}= 525 - 550 нм для биядерных комплексов, подтверждают образование координационных соединений и их устойчивость в растворах.

Лиганд, в отличие от комплексов, не проявляет жидкокристаллических свойств. Наличие или отсутствие термотропных жидкокристаллических свойств, а также интервал существования мезофазы в биядерных комплексах определяется природой внешнесферных анионов. В синтезированных моноядерных координационных соединениях, природа и объем лиганда в шестой координационной позиции влияет только на величины температур фазовых переходов и ширину мезофазы. Сужение интервала существования жидкокристаллических свойств в биядерных комплексах по сравнению с моноядерными объясняется уменьшением молекулярной геометрической анизотропии (отношение длины молекулы к ее ширине) более чем в 2 раза.

Предложенная стратегия позволит путем варьирования противоиона в биядерных комплексах или монодентатного лиганда в моноядерных получить набор соединений с различными величинами температур и интервалами существования мезофаз, при ориентации которых возможно создание надмолекулярно организованных материалов с особыми магнитными и оптическими свойствами.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ ФОТООБЛУЧЕНИЯ НА КОМПЛЕКСЫ Fe(III) С ПЕНТАДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ [FeSaltenHim]BPh_4 (S=5/2) И [FeSaltenPic]BPh_4 (S=1/2 ⇔5/2)

Т.А. Иванова, О.А. Туранова, Л.Г. Гафиатуллин, Л. Мингалиева, Г.И. Иванова, И.В. Овчинников

Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского КазНЦ Российской академии наук, Казань, Россия
igovchinnikov@gmail.com

Фотохимия и фотофизика координационных соединений переходных элементов с магнитными свойствами является действительно актуальной областью исследования [1]. Особый интерес проявляется к комплексам Fe(III) со спин-переменными (спин-кроссовер) свойствами [2,3], на монокристаллах которых методами фемтосекундной спектроскопии изучается сверхбыстрая динамика переключения магнитных состояний.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования методами ЭПР и магнитной восприимчивости влияния фотооблучения (λ=532 нм) на порошковые образцы, названных выше комплексов, первый из которых не обладает, а второй обладает спин-кроссовер свойствами.

Для обоих комплексов при фотооблучении прослеживается общая тенденция уменьшения интегральной интенсивности спектров ЭПР [4], которая, как известно, определяется количеством сигналящего образца и его температурой (разностью заселенностей спиновых подуровней). Показано, что на температурную зависимость (5-300 К) эффекта облучения оказывает влияние не стационарный нагрев образца, а динамический процесс распространения теплового фронта с поверхности внутрь образца. Для комплекса со спин-переменными свойствами наблюдаются отклонения от указанной общей тенденции, что связано с температурным изменением относительного числа комплексов, находящихся в низкоспиновых и высокоспиновых состояниях. Длительное фотооблучение приводит к изменению крутизны температурной зависимости разноспиновых фракций в образце.

Метод временной ЭПР спектроскопии (в области нано- и микросекунд) показал очень высокую чувствительность спектров эмиссии, поглощения и кинетических параметров к предыстории и условиям приготовления образцов.

Обсуждаются и другие альтернативные, помимо прямого температурного влияния, факторы, которые могут определять наблюдаемые в стационарном и время разрешенном режимах ЭПР эффекты. К ним относятся фотохимическое восстановление F(III) => Fe(II) и возможное изменение конформации лиганда.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 12-03-97090).

1. Y. Einaga *J. Photochem Photobiol. C; Photochem. Review*. 2006, **7**, 69.
2. M. Lorenc, Ch. Balde at all. *Phys. Rev. B.* 2012, **85**, P. 054302.
3. W. Kaszub, M.B. Buron-LeCointe at all. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2013, 992.
4. И.В. Овчинников, Т.А. Иванова, О.А. Туранова и др. *Коорд. хим.* 2013, **39**(8), 502.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ 3D-ПОЛИМЕРЫ С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ КАК ПРЕКУРСОРЫ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Тюрин А.В. [a], Доброхотова Ж.В. [a], Емелина А.Л. [b], Быков М.А. [b], Гоголева Н.В. [a], Зорина-Тихонова Е.Н. [a], Новоторцев В.М. [a], Еременко И.Л. [a]

[a] *Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова РАН, Россия, Москва,*
[b] *Химический факультет МГУ, Россия, Москва*
tyurin@igic.ras.ru

Использование координационных соединений металлов в качестве прекурсоров для синтеза сложнооксидных материалов является одним из перспективных направлений современного материаловедения. Причем использование гетерометаллических соединений обусловлено рядом преимуществ: заранее заданный (составом комплекса-прекурсора) стехиометрический состав продукта термолиза, низкая температура удаления органических лигандов (~500 ^{o}C), возможность получения наночастиц оксидов при относительно низких температурах. Настоящая работа посвящена обсуждению возможности получения купрата, кобальтата и цинката бария из индивидуальных молекулярных прекурсоров.

В широком температурном интервале исследовано термическое поведение следующих 3D-полимеров: $[BaM(Me_2mal)_2(H_2O)_5]_n$, где M=$Cu^{2+}$(**1**), Co^{2+} (**2**) и Zn^{2+} (**3**), $[BaCu(Cpdc)_2]_n$ (**4**), $[BaCu(Cbdc)_2(H_2O)]_n$ (**5**) и $[Ba_3Cu_3(Bumal)_6(H_2O)_{11}]_n \cdot 2n(H_2O)$ (**6**) (замещенные малоновые кислоты – 1,1-циклопропандикарбоновая (H_2Cpdc), 1,1-циклобутандикарбоновая (H_2Cbdc) и бутилмалоновая (H_2Bumal)).

Проведено сравнение термического поведения комплексов **1** – **3**. На основании анализа кинетических моделей процесса дегидратации комплексов **1** и **2** показано влияние различий в их структуре, связанных с природой металла, на механизм дегидратации. Оптимизированы условия получения сложных оксидов $BaCoO_{3-x}$ и $BaZnO_2$.

Рассмотрен механизм дегидратации координационных полимеров **1**, **5** и **6**. Проведено сравнение результатов моделирования процесса дегидратации комплексов **1** и **5.** Показано, что эффективная энергия активации процесса дегидратации комплекса **1** несколько выше, чем **5**, что, вероятно, связано с изменением геометрических характеристик связей металл – вода при замене карбоксилатного лиганда. С этим же связано и некоторое снижение температуры удаления воды из **5** по сравнению с **1**. Специфические особенности процесса дегидратации **6**, к сожалению, не позволили оптимизировать условия получения и выделить хорошо закристаллизованный безводный интермедиат {**6**}. Однако расчетным путем было установлено, что во всех безводных интермедиатах, полученных из **1**, **5** и **6,** связь между структурными фрагментами усиливается по сравнению с водосодержащими аналогами. Исследование твердофазного термолиза безводных полимеров **4** и полученных из **1**, **5** и **6** показало, что нагревание в специально подобранных условиях позволяет получать целевую кристаллическую фазу $BaCuO_2$, причем наиболее мягкие условия формирования купрата бария реализуются при термолизе безводного полимера, полученного из комплекса **6**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-03-00470, 12-03-00438, 14-03-31292,), *Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-1712.2014.3, НШ-4773.2014.3) и Президиума РАН.*

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 18-КРАУН-6 С АМИНОКИСЛОТАМИ И ПЕПТИДАМИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Усачева Т.Р., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
Иваново, Россия
oxt@isuct.ru

Исследование комплексообразующих свойств краун-эфиров, способных к распознаванию других частиц в растворах, позволяет моделировать сложные процессы молекулярного распознавания «гость-хозяин», проходящие в биологических структурах. Целенаправленно изменяя состав растворителя, можно оптимизировать молекулярное распознавание и получить молекулярные комплексы с заданными термодинамическими свойствами. В данной работе изучено влияния состава смешанных растворителей H_2O-EtOH, H_2O- ДМСО и H_2O - MeAc переменного состава на реакции образования молекулярных комплексов краун-эфира 18-краун-6 (18К6) с глицином (Gly), D,L-аланином (Ala), L-фенилаланином (Phe) и глицилглицилглицином (3Gly): $L_{solv} + 18К6_{solv} \leftrightarrow [L18К6]_{solv,}$ где L – аминокислота или 3Gly. Установлено, что содержания неводного компонента бинарного растворителя приводит к увеличению устойчивости молекулярных комплексов и росту экзотермичности реакций их образования. Наибольшие изменения $\lg K^0$ и $\Delta_r H^0$ наблюдаются в растворителях H_2O-ДМСО, наименьшие - в растворителях H_2O–EtOH аналогичного состава. Соотношения $\lg K^0$[Ala18К6] < $\lg K^0$[Gly18К6] < $\lg K^0$[3Gly18К6] характерны для растворителей H_2O - EtOH, H_2O - MeAc и H_2O-ДМСО. Анализ динамики сольватационных характеристик реагентов и реакций образования молекулярных комплексов [L18К6] проведен в соответствии с сольватационно - термодинамическим подходом [1]. Закономерностью в соотношении сольватационных вкладов реагентов является рост положительных значений $\Delta_{tr}Y^0$(L) и $\Delta_{tr}Y^0$(18К6) ($\Delta_{tr}Y^0=\Delta_{tr}G^0$, $\Delta_{tr}H^0$) при переходе от воды к водно-органическим смесям. Это свидетельствует об ослаблении сольватации L и 18К6 в водно-органических растворителях по сравнению с водой и отражается на увеличении устойчивости комплексов и росте экзотермичности реакций их образования. Близкие значения $\Delta_{tr}Y^0$([L18К6]) и $\Delta_{tr}Y^0$(18К6) указывают на определяющую роль сольватной оболочки 18К6 в формировании сольватной оболочки [L18К6]. Изменение $\Delta_{tr}G_r^0$ реакций контролируется сольватационным вкладом L при почти нулевом вкладе от $\Delta_{tr}G^0$(18К6): значения $\Delta_{tr}G^0_r$ соответствуют $\Delta_{tr}G^0$(L), но противоположны им по знаку. Это позволяет предположить возможность прогнозирования изменения устойчивости комплексов 18К6 с аминокислотами и пептидами на основе изменений сольватного состояния L. В случае сольватационных вкладов реагентов в $\Delta_{tr}H_r^0$, рост эндотермичности переноса L незначителен по сравнению с 18К6. Вероятно, значительные энергетические изменения, вызванные разрушением сольватной оболочки 18К6, сопровождающиеся переходом молекул воды и сорастворителя из сольватной оболочки 18К6 в раствор, полностью компенсируются ростом энтропийной составляющей энергии Гиббса сольватации 18К6. В результате данного компенсационного эффекта, изменение энергии Гиббса переноса 18К6 имеет почти нулевые значения.

1. Г.А. Крестов. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия,1984.272 с.

SURFACE COMPLEX FORMATION FOR LUMINESCENCE ENHANCEMENT OF NANOSIZED YTTERBIUM AND EUROPIUM FLUORIDES

Utochnikova V.V.[1,2], Kalyakina A.S.[1], Lepnev L.S.[2], Kuzmina N.P.[1]

[1]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2]*Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, Russia*
valentina.utochnikova@gmail.com

Luminescent lanthanide(III)-containing nanosized materials have recently attracted increasing attention as luminescent probes for cell imaging and medical diagnostics due to their unique optical properties such as long lifetimes of the excited state and high Stokes shift. Lanthanide materials, emitting in the near-infrared (NIR) range, are especially important for both bioanalyses and bioimaging, since NIR range has few interferences with biomaterials so that photons can penetrate deeply into biological samples, cells and tissues.

Lanthanide fluorides are known to be easily obtained in the form of nanoparticles with narrow size distribution. Besides intrinsic quantum yields up to 100 % was reported for NIR-emitting LnF_3-based materials. However, purely lanthanide fluorides and their materials have low absorbance and efficient antenna is needed to enhance their luminescence.

One of the approaches to solve this problem for nanosized lanthanide fluorides can be surface modification via complex formation with organic antenna-ligands. In [1] surface modification of EuF_3 toroid-like particles with 1,10-phenanthroline and dibenzoylmethanate-anion resulted in luminescence enhancement via these ligands.

In the current work we have studied the influence of post-synthesis surface modification of the NIR-emitting YbF_3 nanoparticles on Yb^{3+} luminescence. As antenna ligands 2,6-naphthalenedicarboxylate (nda^{2-}) and anthracenate (ant^-) were chosen for their high affinity to rare earth ions. Aromatic carboxylates are for the first time used for surface modification of nanosized lanthanide luminescent materials. Nanoparticles of EuF_3 were added as model objects for which the effect of luminescence enhancement can be easy detected in the visible spectral range.

EuF_3 and YbF_3 nanoparticle were obtained, their microscopy, thermal behavior and luminescence properties were studied, and their surface modification with potassium carboxylates (K_2nda and Kant) was run. The attachment of anionic ligands to Ln^{3+} ions on the particle surface was confirmed by combination of luminescent spectroscopy, thermal analysis and TEM. It was found that surface modification leads to particle size decrease, while their shape remains the same.

Surface modification enhances both EuF_3 and YbF_3 luminescence, and EuF_3@nda and YbF_3@ant nanoparticles exhibited intense ionic luminescence in visible (EuF_3@nda) and NIR (YbF_3@ant) spectral range. Luminescence enhancement via energy transfer from the coordinated organic ligand to Ln^{3+} ions proves the chemical bond formation between the ligands and Ln^{3+} ions.

Thanks to intense luminescence and size uniformity these materials are promising for luminescent bioimaging.

This research was supported by Russian Foundation for Basic Research (Grant №№ 13-03-12453 and 14-03-32052).

1. A. Safronikhin, H. Ehrlich, N. Kuzmina, G. Lisichkin. *App. Surf. Science*, 2014, **307**, 482–488.

SYNTHESIS AND FEATURES OF SELF-ASSEMBLING OF METALL(III) COMPLEXES OF *MESO*- PORPHYRINYL PHOSPHONIC ACID DERIVATIVES

Volostnykh M.V.*[1,2], Enakieva Yu.Yu.[1], Gorbunova Yu.G.[1,3], Nefedov S.E.[3], Bessmertnykh-Lemeune A.[2], Stern C.[2], Tsivadze A.Yu.[1,3], Guilard R.[2]

[1]*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry & Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia*
[2] *Institut de ChimieMoléculaire de l'Université de Bourgogne, Dijon, France*
[3] *N.S. Kurnakov Institute of General & Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia Institut*
marinavolostnykh@gmail.com

Recently, the efficient synthesis and self-assembling of *β*- and *meso*-dialkoxyphosphoryl-substituted porphyrins according to Hirao reaction were reported [1-5]. The self-assembling of zinc(II) and copper(II) complexes lead to the original supramolecular architectures of dimeric, tetrameric and 1D, 2D polymeric structures indicating that this series of functionalized porphyrins are promising molecular building blocks for material science.

The introduction of trivalent metals to phosphorylporphyrins should open new possibilities for supramolecular association through P=O…M axial interactions using coordination contacts along with hydrogen bonds and electrostatic interactions. Here we report the synthesis and self-assembling ability of various complexes of *meso*-mono-(diethoxyphosphoryl)porphyrins with trivalent metals (Mn(III), Ga(III), In(III)) as well as their monoesters and phosphonic acid derivatives. Examples of molecular [5-mono($PO(OEt)_2$)-10,20-di(4-CH_3-Ph)]PorInCl (fig. 1) and supramolecular [5-mono(PO(O)(OEt))-10,20-di(4-CH_3-Ph)PorGa(py)]$_2$ (fig. 2) structures are presented.

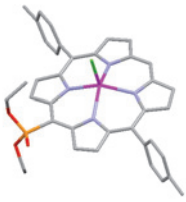


Fig.1.

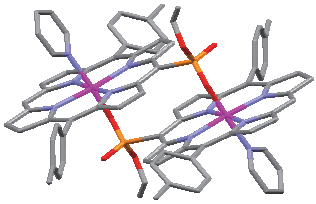


Fig.2.

Acknowledgements: This work was carried out in the frame of French-Russian Laboratory "LAMREM" supported by Russian Foundation for Basic Research (grant #12-03-93110), the CNRS and RAS.

References

1. Enakieva Y.Y., Bessmertnykh A.G., Gorbunova Y.G.,Stern C., Rousselin Y., Tsivadze A.Yu., Guilard R., *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3842-3845.
2. Kadish K.M., Chen P., Enakieva Yu.Yu., Nefedov S.E., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Bessmertnykh-Lemeune A., Stern C., Guilard R., *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **656**, 61-71.
3. Vinogradova E.V., Enakieva Y.Y., Nefedov S.E., Birin K.P., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Bessmertnykh-Lemeune A., Stern C. and Guilard R., *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 15092-15104.
4. Sinelshchikova A.A., Nefedov S.E., Enakieva Y.Y., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Kadish K.M., Chen P., Bessmertnykh-Lemeune A., Stern C. Guilard R., *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 999-1008.
5. Fang Y., Kadish K., Chen P., Gorbunova Yu.G., Enakieva Y.Y., Tsivadze A.Yu., Bessmertnykh-Lemeune A., Guilard R., *J. Porph. Phthal.*, 2013, **17**, 1035-1045.

NON-COVALENT INTERACTIONS AND THEIR EFFECTS ON SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOUNDS

Voronina J.K.

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,
Kazan Scientific Centre Russian Academy of Sciences
juliavoronina@mail.ru

Molecular and electronic structure of compounds and their physical and chemical properties are of interest primarily to understand the nature of biochemical processes, many of which occur exactly under the influence of weak intermolecular interactions. In addition, the non-covalent interactions play a major role in the processes of molecular recognition and self-organization, which is a key question of supramolecular chemistry.

The studied objects are the selected nitrogen-containing heterocyclic systems with varying degree of delocalization of the electron density in the cycles, respectively, the greatest interest is the study of the non-covalent interactions involving the pi - system. We are particularly interested in the systematic study of such interactions as an independent phenomenon, not as illustrations of the biological processes taken separately or just the material properties.

The results of the study allowed investigating the effect of intramolecular Lp ... pi interactions in the direction of the chemical reaction of sulfide sulfur oxydation, located in the substituent chain of the isocyanurate cycle.

The available experimental data on the crystal structure of pyrimidine derivatives has been analyzed in order to identify the non-covalent interactions, typical for this class of compounds.

Quantum-topological analysis of isoindigo derivatives having a flat and non-flat geometry of molecules in crystals has been performed; a correlation between non-covalent interactions in crystals and isoindigo geometry has been established.

The reported study was partially supported by RFBR, research project No.14-03-31740

BREWSTER ANGLE MICROSCOPY STUDY OF THE QUANTUM DOTS ULTRATHIN FILMS

Zaitsev S.Yu.

Chemistry Department of the Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, Moscow, Russia
s.y.zaitsev@mail.ru

The Brewster angle microscopy (BAM) technique has become one of the most powerful and attractive tools for the *in situ* studies of the surfactant molecules forming monolayers and Langmuir-Blodgett films at the interfaces. This technique is based on the change of the refractive index of the water/air interface by spreading surfactant molecules as monolayer. The difference between refraction from monolayer as compared to pure water/air interface is the measured value in order to get the monolayer thickness. The last parameter is proportional to the square root of the reflection intensity. The recording of the reflected light by video-camera in BAM set-up allows the direct observation of the monolayer morphology in the real time and micrometer range. The main advantages of LB technique application to QD film formation is the following: easy manipulation of the films and particular interparticle distance control. These parameters are of great importance because much of the attention has been focused on QDs unique optical properties, which are sensitive to interparticle distance, particle size, material composition, nature of surface stabilizing layers etc. Structural characterization of the monolayer films from quantum dots by Brewster angle and fluorescent microscopy techniques is the key task of this work.

Special QDs, covered with trioctylphosphine oxide (TOPO), were bought from Sigma-Aldrich. Surface pressure and surface potential - molecular area isotherms of QD monolayers have been prepared from 20 μl QD solution in hexane (2.16 mg/ml). The equipment ("Nanofilm_ultrabam") for Brewster angle microscopy (BAM) technique and software were generously given by "Accurion" (Goettingen, Germany)/

The studied QDs formed stable monolayers with collapse pressure of 33-35mN/m. The dynamic BAM method is the specially attractive to observe the growing process of QD aggregates at the interfaces that can be indicated by domain brightness intensity etc. It is a specially pronounced in the case of visualization of phase separation between liquid-expanded (LE) and liquid-condensed (LC) phases. For example, from 10 to 30 mN/m the transition observed not in particular point and consist of two phases. Moreover, LE and LC phases are clearly seen on the same image but divided by sharp and bright border curve. By monolayer collapse one can observe the very bright zones that can be attributed to the 3-D growth of the QDs domains. It is important to underline that dark zones are not the pure water or TOPO surface, but it is another layer of QD domains. The particular areas per QD in 2-D film was calculated as follows: I) 198.4nm^2 for LE state, II) 140.5nm^2 for LC state, III) 25.8nm^2 for monolayer collapse state. Already at the experiments beginning (just after spreading at the air-water interface) these QDs formed monolayers that can be composed of two components: TOPO molecules (homogeneous black areas) and QD 2-D aggregates (micrometer range light domains). The QD aggregates are growing strongly during monolayer compression and developing so called "net-like structures" of the numerous light domains. Further QDs monolayer compression leads to the formation of the rigid 3-D structures in collapse range (pressures about 30-35mN/m) of higher brightness that are in any case have more intensity as initial 2-D monolayers. These data prove the structural integrity of QD monolayer films.

We are grateful to "Accurion" company for technical support of this work. This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 14-03-00154).

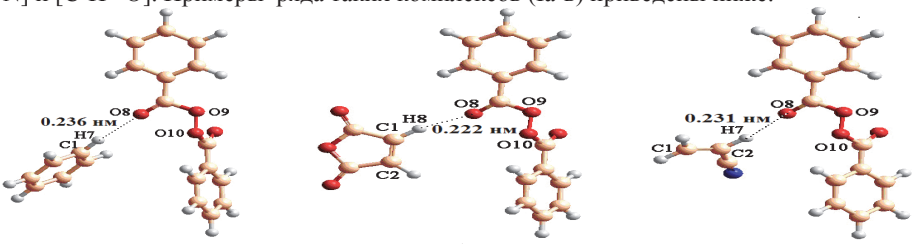
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЯДА ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Зайцев С.Ю., Зайцева В.В., Тюрина Т.Г.

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», Москва, Россия
s.y.zaitsev@mail.ru

Проблема создания, изучения и применения молекулярных комплексов нескольких мономеров (мономера с инициатором и т.д.) является одной из наиболее актуальных в области супрамолекулярной химии и «архитектуры» полимеров. Решение фундаментальных и прикладных аспектов этой проблемы необходимо для разработки модели комплексно-радикальной мультикомпонентной сополимеризации на уровне элементарных актов процесса [1-4].

Квантово-химическими методами рассчитаны около 30 структур молекулярных комплексов бензола и ряда виниловых мономеров (стирола, акрилонитрила и т.п.) с пероксидом бензоила (ПБ) и изучены спектральными методами (УФ, ИК, ^{1}Н, ^{13}С ЯМР) их свойства в разбавленных и концентрированных растворах (сополимеризация в массе при 313 и 333К). При анализе взаимодействия функциональных групп мономера и ПБ выявлены пять типов симметричных и несимметричных структур в виде [С-Н···С=С], [С-Н···N] и [С-Н···О]. Примеры ряда таких комплексов (Iа-в) приведены ниже:



Iа Iб Iв

Теплота образования (-ΔН) комплексов (Iб) и (Iв) почти в 3,6 и 2 раза больше, чем (Iа), что объясняется полярностью акцептора и подвижностью электронного облака в системе сопряженных связей молекул с полярным заместителем у $=C^1$ и $=C^2$, например, $C^1=C^2$-C≡N в АН по сравнению с $C^2=C^1$-Ph (Ph – фенил). Это согласуется с уменьшением расстояния между атомами комплексно-связанных молекул, изменением зарядов на атомах молекулы ПБ, и приводит к увеличению поляризации С=С связи мономера. Определены константы комплексообразования, предложены схема распада и даны константы элементарных реакций термолиза свободного и комплексно-связанного ПБ, уравнения расчета концентрации комплексов при сополимеризации двух и трех мономеров, скорости инициирования, общей скорости процесса [1-4].

1. В.В. Зайцева, Т.Г. Тюрина, С.Ю. Зайцев *Высокомолек. соедин.,* 2009, **51А**, 298-306.
2. В.В. Зайцева, Т.Г. Тюрина, А.В. Штонда, С.Ю. Зайцев *Ж. общ. химии,* 2011, **81(№**4), 587-597.
3. С.Ю. Зайцев, В.В. Зайцева Супрамолекулярные мономерно-полимерные системы на основе стирола и их комплексно-радикальная сополимеризация. М.-ЛЕНАНД, 2012.
4. В.В. Зайцева, А.В. Штонда, Т.Г. Тюрина, А.Р. Багдасарова, С.Ю. Зайцев *Ж. физ. химии,* 2014, **88(№**4), 620-625.

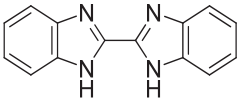
SUPRAMOLECULAR APPROACH FOR DEVELOPMENT OF BIOAVAILABLE FORMULATION BASED ON HYDROPHOBIC BENZIMIDASOLE DERIVATIVES

Zakharova L. Ya.,[1,2] Valeeva F. G.,[2] Mirgorodskaya A. B.,[2] Beschastnova T. N.,[2] Zhukova N. A.,[2] Sinyashin O. G.,[1,2] Mamedov V. A.[1,2]

[1]*Kazan National Research Technological University, 68, ul. K. Marx, Kazan, 420111, Russia*
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*
lucia@iopc.ru

Benzimidasolic scaffold is known to form the basis of the majority of pharmacologically active compounds demonstrating advanced antiviral and antitumoral properties. Meanwhile, one of the challenges faced by researchers is low solubility of these compounds. Herein we study the solution behavior of water insoluble biologically active compound 2,2′-bibenzimidazole abbreviated as BBI, NCS-322921 that was recommended to use in medicine practice as antitumoral drug.[1]

One of the ways to improve solubility of hydrophobic compounds is the use of the so-called lipid nanocontainers including various micellar formulations. Direct micelles formed by surfactants in aqueous solution have nonpolar core capable of incorporating hydrophobic guests. Therefore, in order to increase the bioavailability of the benzimidazole derivative **1**, micellar systems based on surfactants of different structure have been applied, namely cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), sodium dodecylsulfate (SDS), and Tween-80.



1

In this study, electronic spectra of compound **1** were registered, with the effect of pH and the surfactants on the position of absorption maximum and molecular extinction coefficient determined. It was shown that regardless of surfactant nature, an increase in pH results in an increase in the absorbance of the compound **1** in micellar solutions. Meanwhile this is accompanied by a bathochromic shift of the absorption maximum for CTAB, while hypsochromic shift occurs in the case of nonionic surfactant Tween-80 and anionic analog SDS. Quantitative determination of the solubilization capacity of the micellar solutions toward the compound **1** revealed that it increases in the series SDS < CTAB <Tween-80. Importantly, the extinction coefficient of the compound changes in the reverse order and reaches a maximum in the SDS solution. This provides conditions for micellar induced enhancement of the spectrophotometry signal of **1** and related analytes and their analytical detection.

Further attempts to improve the bioavailability of **1** involve the use of hydrotropic compounds urea, choline chloride and N-methylglucamine as additives to the micellar solutions. The presence of N-methylglucamine is demonstrated to increase solubilizing effect of CTAB by 1.5-2 times and threefold decreases the effects of non-ionic Tween-80 and anionic SDS. Choline chloride results in a twofold increase in the solubilization capacity of all the surfactants used.

Acknowledgement. This work is supported by Russian Scientific Foundation, grant no. 14-23-00073.

1. M.Negwer, H.G.Scharnow. *Organic chemical drugs and their synonyms.* Wiley-VCH: Weinhe, Germany, 2001, Vol. 2, ISBN 3-527-30247-6.

NOVEL SELF-ASSEMBLING SYSTEM BASED ON AMPHIPHILIC N-METHYLGLUCAMINE DERIVATIVE

Gabdrakhmanov D.R.,[1] Valeeva F.G.,[1] Lukashenko S.S.,[1] Syakaev V.V.,[1] Latypov Sh. K.,[1] Zakharova L.Ya.,[1,2] Sinyashin O.G. [1,2]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
[2]*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
lucia@iopc.ru

In the framework of this study, aggregation behavior of novel cationic amphiphile based on N-methylglucamine (Fig. 1) has been investigated using tensiometry, NMR and fluorescence probe technique.

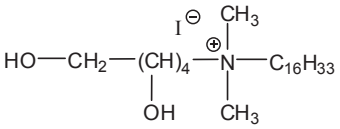


Fig. 1. Chemical structure of surfactant based on alkylated N-methylglucamine (AMG).

Critical micelle concentration (CMC) value determined by tensiometry equals 0.65 mM that is slightly lower as compared to typical cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CMC = 0.87 mM). An increase in the aggregation capacity with an introduction of OH-groups probably reflects the positive contribution of intermolecular hydrogen bonding to the aggregation of AMG). The presence of two critical points in the plot of the intensity ratio of the first and the third vibronic peaks of pyrene versus surfactant concentration has been shown using fluorescence spectroscopy. The first inflection point at 1 mM corresponds to the initiation of aggregate formation, while the second point at 10 mM probably indicates the morphological rearrangement of associates. Results obtained by fluorimetry are in good agreement with NMR data, namely, with a breakpoint at 1.5 mM in the self-diffusion coefficient versus reverse surfactant concentration plot. Surfactant aggregation numbers calculated using ^{1}H NMR self-diffusion data vary from 35 to 560 within 2.5 to 50 mM concentration range. This probably testifies that aggregate shape changes from spherical to cylindrical, which is in line with the second critical point in the fluorescence dependence.

This work is supported by Russian Scientific Foundation, grant no. 14-23-00073.

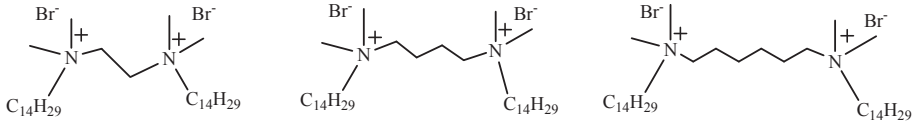
EFFECT OF GEMINI SURFACTANTS STRUCTURE ON THE PROPERTIES OF THEIR MIXED MICELLAR SYSTEMS WITH CTABr

Karpichev Y.A.,[1] Zakharova L.Ya,[2] Mirgorodskaya A.B.,[2] Yackevich E.I.,[2] Lukashenko S.S.,[2] Kapitanov I.V.,[1] Popov A.F.,[1] Konovalov A.I.[2]

[1]*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry & Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine*
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*
ekarpichev@gmail.com

Interaction between surfactant molecules in the solution have been widely investigated due to strong interest toward cooperative interaction attributed to the effect of nonideal mixing. The synergism results in critical micelle concentrations (cmc) which are substantially lower than it would be expected from the properties of a single surfactant alone. Gemini surfactants with a number of unusual characteristics (abnormally low cmc, strong dependence on spacer structure, micellar polymorphism etc.) may play a crucial role in designing mixed micellar systems with variable aggregation and interfacial properties.

In the present study by means of complex of physical chemistry methods (tensiometry, potenciometry, conductometry, optical spectroscopy, dynamic light scattering) we characterize the formation of the mixed micelles of gemini surfactant type 14-s-14 (s = 2, 4, 6) with conventional monocationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTABr).



14-2-14 14-4-14 14-6-14

General parameters including cmc, degree of counterion binding, surface potential, aggregation numbers, and size of mixed micelles with different content of gemini surfactant were determined. Microenvironment properties was studied using bromide selective electrode and by solubilization of hydrophobic dye Orange OT, solvatochromic dyes Reichardt's betaine and Methyl Orange.

It was found out that cmc reveal a nonideality (synergism) for 14-2-14/CTABr mixture. Degrees of counterion binding found from bromide ion selective probe follow the series 14-6-14 > 14-4-14 > 14-2-14. Surface potential calculated using *p*-nitrophenol remarkably decreased, compared to CTABr alone, for molar fraction of 14-2-14 in the mixed micelle ≥ 0.3. For s=4, surface potential is slightly higher than for CTABr, and in the case of s=6, surface potential increases with high content of gemini in mixed micelle. The micellar surface of the 14-2-14/CTAB micelles was shown to have higher "hydrophobicity" as compared to the mixed micelles formed by gemini surfactants with longer spacer. The data obtained can provide an insight into effect of the microenvironment of the mixed micelles on the reaction rates affected by micellar aggregates.

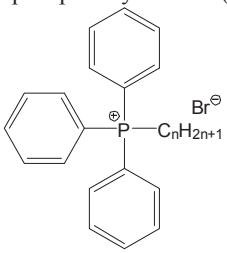
Acknowledgement. Authors thank the Cooperation grant of Russian Foundation for Basic Research (RFBR) and National Academy of Sciences of Ukraine #14-03-90409 Ukr_a for financial support.

MEMBRANOTROPIC PROPERTIES OF AMPHIPHILIC PHOSPHONIUM SALTS: THE ROLE OF HYDROPHOBIC TAIL LENGTH

Gabdrakhmanov D.R.[1], Vagapova G.I.[2], Gaynanova G.A.[1], Galkina I.V.[3], Zakharova L.Ya.,[1] Konovalov A. I.[1]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*
[2]*Research & Technology Center of OAO Nizhnekamskneftekhim, Nizhnekamsk, Russia*
[3]*Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia*
lucia@iopc.ru

Nowadays it is well-known that capability of cationic amphiphiles act as effective carriers of therapeutic material greatly depends on the properties of the surfactant/drug complex to penetrate through intercellular membrane barrier. Therefore search and selection of amphiphiles possessing this ability are the one of the priorities of modern biochemistry. With this in the mind the property of triphenylphosphonium bromides (TPPB, Fig. 1) to integrate with model liposomes based on dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) has been studied.



n = 7, 9, 14, 16, 18

Fig 1. Chemical structure of TPPB amphiphiles.

The integration of surfactant with lipid bilayer was determined by turbidimetry from the changes of the temperature of main phase transition, or melting point, T_m (for individual DPPC T_m=41.4 ^{0}C). Pronounced ability to integrate with liposomes on the basis of DPPC for all five surfactants studied was found. The embedding of surfactants continues up to the destruction of lipid bilayer due to lipid solubilization by surfactant micelles. The temperature range of TPPB/DPPC binary system sustainability is 38-41 ^{0}C. It has been shown that elongation of hydrophobic radical from *n*-heptyl to *n*-octadecyl resulted in 100-fold enhancement of surfactant ability to integrate with lipid bilayer.

This work was financially supported by Russian Academy of Sciences (Program № 9).

EXPLORING A RICH VEIN OF AMPHIPHILIC BORONIC ACIDS

Karpichev Y.A.[1], Zakharova L.Ya.[2]

[1] *L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, Ukraine*
karpichev@nas.gov.ua
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan, Russian Federation*
lucia@iopc.ru

The interest of chemists in boronic acids has risen due to their unique properties, namely mild organic Lewis acids and acting as reactants under the mild condition, coupled with their ease of handling. All these properties make boronic acids a particularly attractive class of synthetic intermediates, self-assembly, scaffolds for functional materials, and molecular blocks for polyols (glucose, in essence) recognition. Because of the relatively low toxicity of boronic acids and their degradation into the environmentally benign boric acid they can be considered "green" compounds. The unusual aggregation behavior and possibilities of using surfactants functionalized with boronic acid moiety for the design of (i) polyol-recognition systems, (ii) "mild" oxidative microheterogeneous systems, and (iii) designing molecular networks and precursors of covalent-organic frameworks (COF) are analyzed on the example of *N*-alkylated derivatives of pyridine-3-boronic acid (3-PBA).

Water-soluble functionalized vesicles (30−200 nm diameter) employing *N*-alkyl-3-boronopyridinium triflates was reported recently [1] as sensors for monosaccharides. The nanoaggregate properties were studied by means of DLS, TEM, high-resolution NMR, and the solvatochromic dyes. Strong sensing ability of boronic acid functional moieties studied by steady-state fluorescence technique was found to follow the order D-fructose > D-glucose and to be among the most efficient vesicular sensor based on arylboronic acids.

Water solutions of the boronopyridinium salts are shown to be stable at room temperature in a wide pH range as well as in the presence of hydrogen peroxide at pH 10.0 for >72 h [2]. Observed reaction rate constants and second order reaction rate constants of diethyl sulphide oxidations of 1-methyl-3-monoperoxoboronopyridinium were found. The k_2 value follows Bronsted relationship for inorganic peroxoacids and is at least one order of magnitude higher compared to that for monoperoxoborate, which opens an opportunity of designing functional surfoxidant systems.

Since the majority of boron-containing COFs are built by means of N→B bonding, a cage supramolecular structure, pentadecamer of 3-PBA, was obtained, and its selective alkylation techniques with 1-alkylhalides and *bis*-dialkylhalides were elaborated. The products of interaction of 3-PBA and 4-PBA with pentaerythritol, dipentaerythritol, and 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene have been characterized to open an opportunity of designing 2D and 3D molecular networks with tunable branching.

Further development of nanoreactors and drug delivery supramolecular systems as well as mono- and polysaccharide sensing systems are discussed.

Authors thank French-Ukrainian International Network on Molecular Chemistry (GDRI) and Cooperation grant of RFBR and NAS of Ukraine #14-03-90409 Ukr_a for financial support.

1. O. Savsunenko, H. Matondo, S. Franceschi-Messant, E. Perez, A.F. Popov, I. Rico-Lattes, A. Lattes, Y. Karpichev. *Langmuir,* 2013, **29**, 3207–3213.
2. Y. Karpichev, H. Matondo, I. Kapitanov, O. Savsunenko, M. Vedrenne, V. Poinsot, I. Rico-Lattes, A. Lattes. *Centr. Eur. J. Chem*., 2012, **10**, 1059–1065.

EFFECT OF AMINO ACID SUBSTITUTIONS ON THE SOLUBILITY AND SELF-ASSEMBLY OF CALIX[4]RESORCINE DERIVATIVES

Kashapov R.R.[1], Zakharova L.Y.[1,2], Mushlaikina L. A.,[2] Gavrilova E.L.[2], Sinyashin O.G.[1,2]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
[2]*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
kashapov@iopc.ru

Macrocyclic platforms anchoring amino acids and peptides are designed to model the organizational, assembly and molecular recognition processes in biological systems.[1,2]. In order for calixarenes to be more useful in biomimetic chemistry, they must be chiral. Amino acids are attached to calixarenes to induce chirality and in some cases water-solubility. In our work, a comparative analysis of the ability of C-methylcalix[4]resorcinarenes with glycine, alanine and valine residues to dissolve in an aqueous medium was carried out. It is known that among the α-amino acids glycine, alanine, valine the water solubility markedly decreases with increasing alkyl group size and molecular weight. In contrast, in the series of C-methylcalix[4]resorcinarenes the solubility in an aqueous medium increases with increasing molecular weight. Probable cause of this behavior is an increase in the basicity of the amino groups.

Nevertheless, the solubility of the studied calix[4]resorcinarenes can be dramatically increased in the presence of NaOH. The dissolution of the macrocycles in the aqueous alkaline medium is achieved by formation of its anion. According to the dynamic light scattering data the formation of 50 nm aggregates occurs with increasing concentration of alkali. These aggregates are probably formed through intermolecular hydrogen bonds at the “head-to-head” junction.

The formation of surfactant micellar structures having hydrophobic interiors that are capable of solubilizing lipophilic compounds is another way to increase the aqueous solubility. The ability to dissolve the calix[4]resorcinarenes was investigated in the solutions of different classes of surfactants viz., anionic sodium dodecyl sulfate (SDS), cationic cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and non-ionic Triton X-100. Among the three types of surfactants the spontaneous dissolution of macrocycles was observed only for anionic aqueous SDS, and was not even in the various mixed surfactant systems (CTAB – SDS, SDS – Triton X-100, CTAB – Triton X-100). Thus, the probable cause of dissolution of C-methylcalix[4]-resorcinarenes with glycine, alanine and valine residues in aqueous alkali and SDS solutions is that in these environments the macrocycles are converted into the sodium salts that are well soluble in water.

This work is supported by Russian Scientific Foundation, grant no. 14-23-00073.

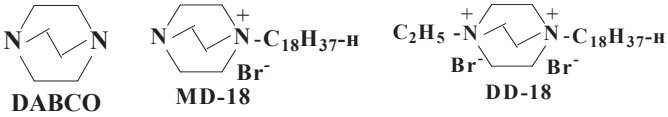
1. H.-J. Schneider, F. Eblinger, M. Sirish, *Adv. Supramol. Chem.*, 2000, **6**, 185-216.
2. W.C. Still, *Acc. Chem. Res.* 1996, **29**, 155-163.

SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON AMPHIPHILIC DERIVATIVES OF 1,4-DIAZABICYCLO[2.2.2]OCTANE AND LANTHANUM NITRATE. MICELLIZATION AND CATALITIC PROPERTIES

Zhiltsova E.P.[1], Pashirova T.N.[1], Lukashenko S.S.[1], Valeeva F.G.[1], Gaysin N.K.[2], Gnezdilov O.I.[3], Zakharova L.Ya.[1,2], Konovalov A.I.[1]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*
[2]*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation*
[3]*E.K. Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*
Zhiltsova@iopc.ru

Aggregation (micellization) of surfactants with bicyclic head group – octadecyl mono- and bis-quaternary 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) derivatives in an aqueous medium and in the presence of lanthanum nitrate and their adsorption properties have been investigated by complex of physico-chemical methods (kinetics, tensiometry, conductometry, potentiometry, spectrophotometry (Orange OT dye solubilization), NMR-MFPG spectroscopy). The critical micelle concentration (CMC_1), the concentration of structural rearrangements of aggregates (CMC_2), the aggregation numbers, the size, the solubilization capacity of the micelles toward the hydrophobic substrate, and the parameters of adsorption of surfactants at the water-air interface were determined.



The influence of La^{3+} cations on the catalytic effect of DABCO and its derivatives (MD-18, DD-18) in the alkaline hydrolysis of O-alkyl-O-4-nitrophenylchlormethylphosphonates (Alk = Et, *n*-Bu, *n*-Hexyl) has been investigated by spectrophotometry. The dependence of the catalytic action of supramolecular systems on solution pH, the charge character of DABCO, the complexing ability of bicycles and their aggregates toward La^{3+}, concentration factor (content of La^{3+} cations, DABCO, and its derivatives) was established. The formation of micelles in solution of monoalkylated (dialkylated) DABCO and lanthanum nitrate favored the complexation. Kinetic data (concentration dependences of the observed rate constant) were treated in terms of the pseudophase model of the micellar catalysis. The parameters of the catalyzed process (rate constant in the micellar phase and the binding constants of phosphonates and hydroxide ion with the micelles, the factors determining the catalytic effect of micelles) were determined. It has been established that the highest catalytic effect is observed in MD-18 solutions, and reaches more than two orders of magnitude.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research, grants № 14-03-90409-Ukr_a.

SELF-ORGANIZATION IN BINARY SYSTEMS BASED ON HYDROPHILIC POLYMERS AND CALIX[4]RESORCINOL WITH PHOSPHONIUM GROUPS

Zhiltsova E.P.,[1] Vagapova G.I.,[2] Gaynanova G.A.,[1] Sokolova V.I.,[1] Knyazeva I.R.,[1] Burilov A.R.,[1] Zakharova L.Ya.,[1] Konovalov A.I.[1]

[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*
Zhiltsova@iopc.ru
[2]*Research & Technology Center of OAO "Nizhnekamskneftekhim"*

The calixarene-surfactant systems, in which aggregates with improved properties can be formed, increasingly attract the attention of researchers. In this work, the formation of mixed aggregates in the solution containing calix[4]resorcinol with phosphonium groups (Fig 1) and hydrophilic polymers has been shown by methods of tensiometry, conductometry, dynamic and electrophoretic light scattering. As hydrophilic polymers, polyetheleimine (PEI, MW = 50000) and polyethylene glycol (PEG, MW = 20000) have been chosen.

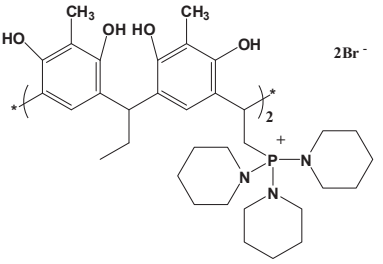


Fig. 1. – The chemical structure of calix[4]resorcinol.

It has been shown that calix[4]resorcinol with no well-defined hydrophobic domains is capable to reduce the surface tension of water up to 64 mN/m with the critical association concentration (CAC) at 0.15 mM. After the addition of PEI (C = 0.05 M) to calix[4]resorcinol solution CAC of the binary system is twofold reduced, which testifies the formation of mixed aggregates. The dependence of the surface tension of binary system based on calix[4]resorcinol and polyethylene glycol has no inflexion point. By the method of conductometry it has been shown that the CAC of the binary system calix[4]resorcinol-polyethylene glycol is close to CAC value of individual calix[4]resorcinol solution. Bimodal size distribution in calix[4]resorcinol-polymer systems was shown by the method of dynamic light-scattering method.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research, grant № 14-03-90409-Ukr_a.

SUPRAMOLECULAR NETWORKS COMPOSED OF POLYMER CHAINS AND WORMLIKE MICELLES

Kuryashov D.A.,[1] Gaynanova G.A.,[2] Bashkirtseva N.Yu.,[1] Zakharova L.Ya.[2]

[1]*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*
vavilon9@gmail.com

The ability of certain surfactants and surfactant mixtures to form very long, threadlike or wormlike micelles (WLMs) in aqueous solution has been well documented. Furthermore, these systems often display extremely rich rheological responses, even at rather modest concentrations; examples include Maxwell-like viscoelasticity, shear thinning, and even rather dramatic shear thickening. These phenomena are being commercially exploited, for example, in detergent and shampoo formulations and in fracturing fluids. Similarly, rich rheological phenomena can be obtained with associative thickeners or hydrophobically modified polymers (HMP). In these systems a nominally water-soluble polymer is decorated with some number of insoluble "stickers", often simple hydrocarbons that associate and ultimately lead to gelation. In both cases the interesting rheological properties are traceable to the large size of the assemblies, with the ability of the associations to be disrupted by thermal forces and by flow playing a crucial role. It has recently been reported that a combination of WLMs and HMPs can yield greatly enhanced viscoelastic response, at concentrations for which the WLMs and HMPs individually do not. This synergy has interesting implications in that rheological control can be achieved using less added material and that rheological response can be manipulated by multiple variables in a given system. However, the underlying mechanism(s) remain to be clarified.

The aim of the work is to study viscoelastic properties in dependence on polymer concentration in polymer–surfactant solutions. The objects of investigation were erucyldimethylamidopropyl betaine as surfactant and hydrophobically modified alkali-soluble emulsion polymer (HASE) used as associating polymer. The rheological experiments were carried out by Rheostress RS 6000Haake.

It was observed that the addition of small amount (0.3 wt %) of polymer leads to up to 1000-fold increase of the zero-shear viscosity of surfactant solution and to 10-fold increase of elasticity moduli G' and G''. The resulting system does not flow, when the vial is reversed. The behaviour of viscosity storage and loss moduli at heating is analogous to that for "pure" surfactant. But surfactant/polymer solution keeps elasticity in a wider temperature interval than "pure" surfactant solution, i.e. the network becomes more stable at heating. The activation energy of viscous flow decreases with increasing amount of added polymer. The dependences of viscosity and of elasticity moduli of surfactant/polymer solution on the amount of added polymer were obtained. It was shown that both the viscosity and the elasticity moduli become higher with increasing polymer concentration. This may be explained by larger amount of entanglements in the system. It should be noted that at polymer concentrations higher than c* the hydrophobic side groups of polymer form additional cross-links (micelle-like hydrophobic domains), which strengthen the viscoelastic properties of the system. Thus, the addition of HASE to viscoelastic solution of potassium oleate results in higher viscosity and elasticity moduli of the system and enhances the thermostability of solutions, thus widening the area of their practical application.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research and Government of Republic of Tatarstan, grant № 12-03-97066.

ПОЛУЧЕНИЕ *мезо*-ЗАМЕЩЕННЫХ (*as*-ТРИАЗИНИЛ)-ПИЛЛАР[n]АРЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ S_N^H-МЕТОДОЛОГИИ*

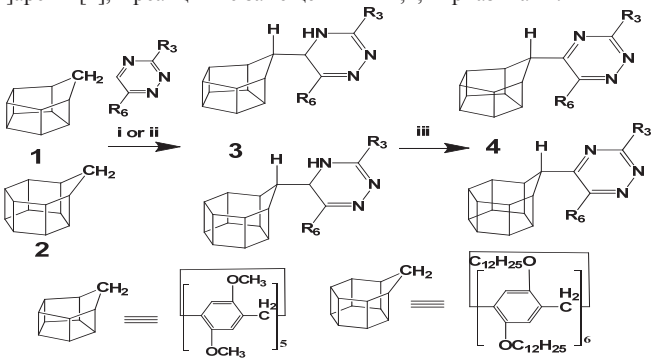
Зырянов Г.В.[1,2], Копчук Д.С.[1,2], Хасанов А.Ф.[1], Ковалев И.С.[1], Никонов И.Л.[1]
Чупахин О.Н[1,2], Чарушин В.Н.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия*
[2]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20,Екатеринбург 620219, Россия*
gvzyryanov@gmail.com

Пиллар[n]арены являются новыми перспективными молекулярными рецепторами для процессов инкапсулирования и молекулярного узнавания [i]. Будучи открытыми лишь в 2008 году [ii], данные макроциклы уже уверенно заняли достойное место в супрамолекулярной химии и химии материалов, что отмечено огромным количеством публикаций и обзорных статей [ii], посвященных ковалентным и нековалентным взаимодействиям в рядах пилларенов.

Особенно перспективным является введение в состав электронизбыточных пилларенов сигнальных фрагментов, например, поли(гетеро)ароматических флуорофоров – полученные рецепторы способны к люминесцентному распознаванию катионов и нейтральных аналитов (ТНТ и других ВВ) [iii]. Эффективным путем для такого введения являются процессы некатализируемого прямого С-С сочетания (реакции S_N^H [iv]). Так, недавно нами была продемонстрирована применимость прямого гетарилирования литиевых производных некоторых полиядерных соединений [v], включая каликс[4]арены [vi], в реакциях с замещенными 1,2,4-триазинами.

На данном этапе нами было осуществлено прямое введение фрагментов 1,2,4-триазинов в пилларарены **1-2**. Так, взаимодействие предварительно активированных 1,2,4-триазинов с пиллараренами **1-2** или реакция генерированных *in-situ* литиевых производных **1-2** с 1,2,4-триазинами с хорошими выходами приводит к образованию устойчивых σ^H-аддуктов **3**, с последующей ароматизацией в продукты **4**, строение которых было доказано спектральными методами. Комплексообразующие свойства рецепторов **3-4** изучаются.



R_3,R_6 = (Het)Ar; i: H^+, ДХЭ; ii: BuLi, ТГФ; iii: DDQ, PhMe

**Выполнено при поддержке программы № 211 Правительства РФ (Соглашение № 02.A03.21.0006)*

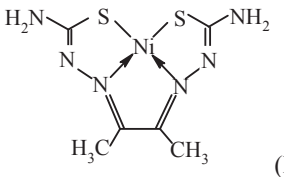
[i] P. J. Cragg and K. Sharma, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 597–607
[ii] T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi and Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc*., 2008, **130**, 5022–5023
[iii] H. Zhang, Y. Zhao *Chem. Eur. J.* 2013, **19**, 16862 – 16879
[iv] Chupakhin, O.N., Charushin, V.N., van der Plas, H.C. (1994) Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen. New York, San Diego: Academic Press
[v] I.S. Kovalev, D.S.Kopchuk, A.F. Khasanov, G.V. Zyryanov, V.L.Rusinov, O.N. Chupakhin *Mendeleev Commun*. 2014, **24**, 117-118
[vi] M.V. Varaksin, I.A. Utepova, O.N., Chupakhin, V.N. Charushin, *Macroheterocycles*, 2013, **6**, 308-314

FIRST TEMPLATE SYNTHESES WITH PARTICIPATION OF THIOSEMICARBAZIDE AS LIGAND SYNTHON

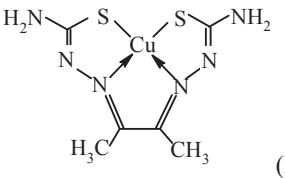
Kazymova M.A.[1], Chachkov D.V.[2], Mikhailov O.V.[3]

[1] *Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[2] *Joint Supercomputer Center of RAS, Kazan Branch, Kazan, Russia*
[3] *Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
mkazymova@yandex.ru

Various derivatives of thiosemicarbazide $H_2N–HN–C(=S)–NH_2$, e.g. rather large thiosemi-carbazones, are known to be good (N,S) ligand synthones for realization of template synthesis reactions [1]; in spite of this circumstance, itself thiosemicarbazide was not used as such up to now. At the present work, complexing processes proceeding under a contact of water-ethanol solutions of nickel(II) chloride $NiCl_2$ or copper(II) chloride $CuCl_2$, thiosemicarbazide and diacetyl $H_3C–C(=O)–C(=O)–CH_3$ at 75-80 ^oC, and, also, under a contact of nickel(II) hexacyanoferrate(II) $Ni_2[Fe(CN)_6]$ or copper(II)hexacyanoferrate(II) $Cu_2[Fe(CN)_6]$ gelatin-immobilized matrices (**GIM**) with water-alkaline solutions containing above-mentioned organic compounds, have been characterized by IR spectroscopy, X-ray phase analysis and MALDI TOF mass spectrometry methods. It has been found that template synthesis in which thiosemicarbazide and diacetyl are ligand synthones, occurs under such conditions; as a result, macrotricyclic melalchelates **I** and **II** are formed [2]

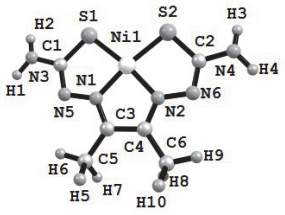


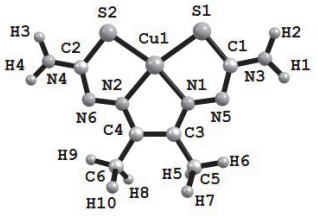
(I)



(II)

These chelates have been colored dark-green and black-green, and there are the peaks of metalcomplex molecular ions having (m/z^+) = 288.7 and 293.5 c.u., respectively; these values are in full harmony with empirical formulas of **I** and **II**, namely $C_6H_{10}N_6NiS_2$ и $C_6H_{10}N_6CuS_2$. They are insoluble in water and most organic solvents; also, they are extremely heat-resistant. The quantum-chemical calculation of the compounds **I** and **II** has been made; according to the results of this calculation, these complexes have molecular structures shown below.





The quantum-chemical calculations have been carried out in *Joint Supercomputer Center of RAS, Kazan Branch,* by financial support of RFBR (grant N **09-03-97001**).

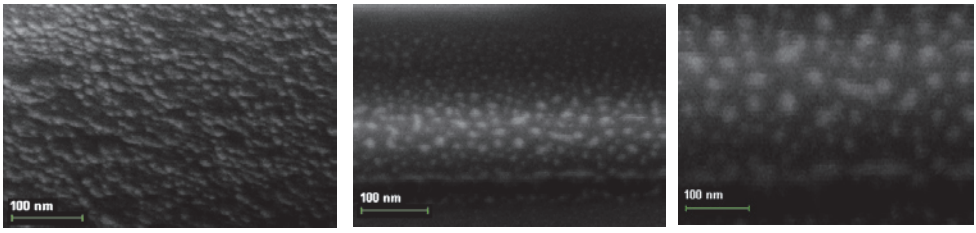
1. N.V. Gerbeleu, V.B. Arion, J. Burgess. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*. Weinheim– New York– Chichester– Brisbane– Singapore– Toronto, Wiley-VCH, 1999. 565 P.
2. O.V. Mikhailov, M.A. Kazymova, D.V. Chachkov. *Russ. J. Inorg. Chem*., 2014, **59**, 60-64.

SEM НАНОЧАСТИЦ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТЕМПЛАТНОМ СИНТЕЗЕ В ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННОЙ МАТРИЦЕ

Михайлов О.В.[1], Осин Ю.Н.[2]

[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2] *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
ovm@kstu.ru, *olegmkhlv@gmail.com*

Методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM) осуществлено исследование макроциклических металлохелатов, возникающих в процессах темплатного синтеза при контакте металлокомплексных желатин-иммобилизованных матриц (**GIM**) с водно-щелочными растворами, содержащими различные (N,S)- и (N,O,S)-лигсоны A, способные координироваться к иону металла через атомы N, O и S, и карбонилсодержащие лигсоны B с одной или двумя C=O группами, осуществляющие «темплатную сшивку» металлохелатных циклов в единый замкнутый контур, при комнатной (20-25 ^{o}C) температуре. Лигсонами A были тиосемикарбазид H_2N–NH–C(S)–NH_2, тиокарбогидразид H_2N–NH–C(S)–NH–NH_2, тиооксамид H_2N–C(O)–C(S)–NH_2, дитиооксамид H_2N–C(S)–C(S)–NH_2, лигсонами B – формальдегид CH_2O, ацетон H_3C–C(O)–CH_3, диацетил H_3C–C(O)–C(O)–CH_3, ацетилацетон H_3C–C(O)–CH_2–C(O)–CH_3. Полученные образцы **GIM** далее были подвергнуты электронно-микроскопическому исследованию методом SEM, для чего они вначале помещались в камеру высоковакуумной установки для нанесения проводящего слоя толщиной 15 *нм*, а затем – в камеру электронного микроскопа. Сканирование проводилось на специально выбранных ровных участках на поверхности исследуемого образца **GIM**. Ниже в качестве примера представлены SEM фотоснимки частиц желатин-иммобилизованных металлохелатов, возникающих в результате темплатного синтеза в системах Co(II)– дитиооксамид–формальдегид, Ni(II)– дитиооксамид– формальдегид и Cu(II) – дитиооксамид – формальдегид, на которых отчетливо видны частицы желатин-иммобилизованных веществ, размер которых варьиру-



ется в основном в диапазоне 30-50 *нм*, что позволяет в соответствии с принятыми ныне нормативами [1] однозначно отнести их к объектам *нано*размерного масштаба. При этом *нано*частицы всех изученных нами «темплатных» металлокомплексов весьма однородны по своим размерам и среди них не обнаруживается сколько-нибудь заметно выраженных агрегатов.

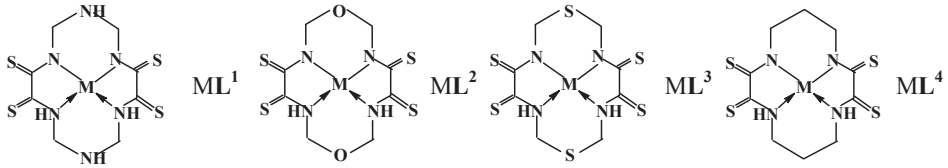
1. В.Я. Шевченко. *Российские нанотехнологии*, 2008, **3 (**11/12), 36-44.

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF MOLECULAR STRUCTURE OF «TEMPLATE» (5656)MACROTETRACYCLIC METALCHELATES WITH 14–NUMBERED POLYAZACYCLIC LIGANDS BY DFT OPBE/TZVP METHOD

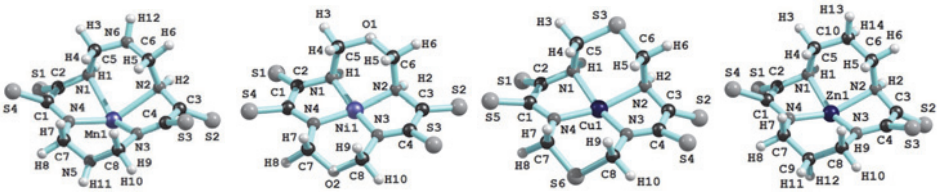
Mikhailov O.V.[1], Chachkov D.V.[2]

[1] *Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
[2] *Joint Supercomputer Center of RAS, Kazan Branch, Kazan, Russia*
ovm@kstu.ru, de2005c@gmail.com

The results of quantum-chemical calculation of molecular structures of **(5656)**macrotetracyclic M**L**^{1}, M**L**^{2} and M**L**^{3} metalcomplexes with 14-numbered hexaaza-, dioxatetraza- and dithiatetraazacyclic ligands, and, also, M**L**^{4} ones with similar tetraazacyclic ligand (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), by using DFT OPBE/TZVP method and Gaussian09 program, have been systematized and discussed. These complexes may be formed as a result of template



synthesis in the M(II)– ethanedithioamide– formaldehyde– ammonia (M**L**^{1}), M(II)– ethanedithioamide– formaldehyde (M**L**^{2}), M(II)– ethanedithioamide– 2-thiapropanediol-1,3 (M**L**^{3}), and in the M(II)– ethanedithioamide– propanediol-1,3 (M**L**^{4}) systems. Coordinates of all atoms, bond lengths, valence and torsion angles have been calculated; also, standard thermodynamic parameters ($\Delta H_{f,298}^0$, $S_{f,298}^0$ and $\Delta G_{f,298}^0$) have been determined for these chelates. The series of examples of molecular structures of complexes M**L**^{1}, M**L**^{2}**,** M**L**^{3} and M**L**^{4} has been presented; some of them are shown below. It has been noted, among their number, that O, N and S heteroatoms in 6-numbered cycles are on opposite sides of the plane



(NNNN) chelate ring. Incidentally, groups of atoms N–C–O–C–N in metallocycles indicated above, in all coordination compounds M**L**^{1}, M**L**^{2}**,** M**L**^{3} and M**L**^{4} are not in the same plane with metallchelate groupings MN_4 but inclined to them with rather big angles. It should be noted especially that none of these metal chelates none of the 6-membered rings is not flat; moreover, in some cases, deviation from flatness (which can be quantitatively valued by the difference between of sum of bond angles in this cycle from the sum of the interior angles of a plane hexagon equal 720^o) is extremely significant [1-3].

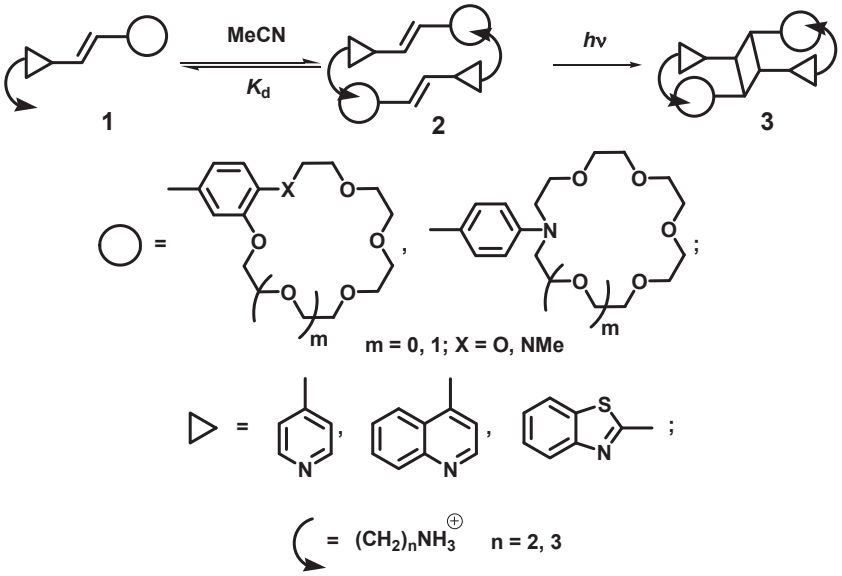
The quantum-chemical calculations have been carried out in *Joint Supercomputer Center of RAS, Kazan Branch,* by financial support of RFBR (grant N **09-03-97001**).

1. O.V. Mikhailov. *Inorg. Chim. Acta,* 2013, **394**, 664-684.
2. O.V. Mikhailov, D.V. Chachkov. *Eur. Chem. Bull.*, 2014, **3**, 515-519.
3. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, **59**, 218-223.

CROWN-CONTAINING STYRYL DYES WITH AMMONIOALKYL SUBSTITUENTS: DIMERIZATION AND STEREOSPECIFIC [2+2] PHOTOCYCLOADDITION

Lobova N.A.[1], Vedernikov A.I.[1], Dmitrieva S.N.[1], Ushakov E.N.[2], Kuz'mina L.G.[3], Gromov S.P.[1]
[1] *Photochemistry Center of the RAS, Moscow, Russia*
[2] *Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS, Chernogolovka, Russia*
[3] *Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia*
e-mail: lobova_n_a@mail.ru

Synthesis of novel styryl dyes **1** containing terminal NH_3^+ group in *N*-substituent was elaborated. Dyes **1** spontaneously form stable dimeric complexes **2** in both solid state and MeCN and CH_2Cl_2 solution due to complexation of crown-ether moiety with NH_3^+ group. The dimers have a *head-to-tail* stacking structure. Stability constants of dimers **2** were estimated by ^{1}H NMR titration in MeCN-d_3 ($\lg K_d$ up to 8.2).



Irradiation of dimers **2** by visible light in solution, thin polycrystalline film or monocrystal leads to efficient stereospecific reaction of [2+2] photocycloaddition giving single *rctt* isomer of cyclobutane derivative **3**. The possibility and the efficiency of cycloaddition (φ_{PCA} up to 0.38) depend on nature of heterocyclic moiety, length of ammonioalkyl substituent, size and type of crown-ether fragment. Structures of **1-3** were studied using X-ray diffraction and NMR spectroscopy. Dyes **1** can be utilized in systems of optical registration and storage of information.

This work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (since 2014), the Russian Foundation for Basic Research and the Russian Academy of Sciences.

LIGHT-SENSITIVE SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON STYRYLHETEROCYCLES AND CAVITANDS

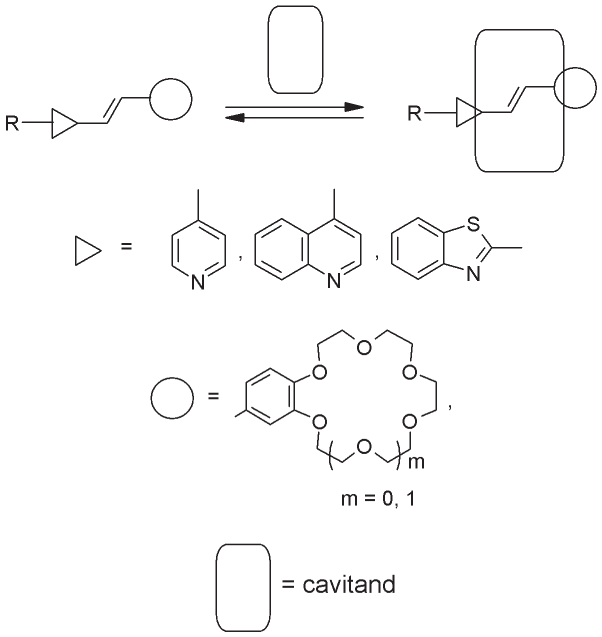
Aleksandrova N.A., Lobova N.A., Vedernikov A.I., Gromov S.P.

Photochemistry Center of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
11aha11@rambler.ru

It is known that crown-containing styrylheterocycles can form complexes with alkaline earth and heavy metal cations and undergo the reactions of trans-cis photoisomerization and [2+2] photocycloaddition. On the other hand, these molecules can be used as "guests" to form "host-guest" inclusion complexes with cyclodextrins and cucurbiturils.

To study the complexation with cavitands, 15(18)-crown-5(6)-containing and reference styrylheterocycles of the series of pyridine, quinoline and benzothiazole were synthesized. The new method of synthesis of styrylheterocycles and their quaternary salts has been elaborated. Two different ways were used, namely, condensation of methyl derivatives of heterocyclic bases with benzaldehydes or quaternization of neutral styrylheterocycles.

Formation of inclusion complexes between styrylheterocycles and cavitands was studied by spectroscopic methods. Complex stabilities depend on the styrylheterocycles nature, N-substituents in the "guest" molecule, as well as the cavity size of the "host" molecule.



This work was supported by the Russian Academy of Sciences and since 2014 the Russian Science Foundation.

SUPRAMOLECULAR SELF-ASSEMBLES BASED ON AMPHIPHILIC *P-TERT*-BUTYLTHIACALIX[4]ARENES WITH SILVER NITRATE AND FLUORESCEIN

Andreyko E.A., Padnya P.L., Stoikov I.I.
Kazan (Volga Region) Federal University, A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan, Russian Federation
E-mail: melange2004@mail.ru

Synthesis of the nanoscale structures for molecular recognition of different substrates is one of the perspective tendencies of the investigations in the supramolecular chemistry and nanotechnology. The formation of supermolecules and supramolecular assemblies by self-assembly makes it possible to control shape, "dentate" of colloidal particles and their ability to interact with substrates. Depending on the nature of functional groups of ligand, nanosize particles soluble in organic and aqueous phases and able to recognize different substrates, e.g. low molecular compound or biomacromolecules, can be obtained. The *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes as synthetic macrocyclic platform can be used as building blocks for the synthesis of various ligands. The synthesis of water-soluble supramolecular particles for recognition of biomacromolecules based on amphiphilic *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes functionalized with amide, quaternary ammonium groups at the lower rim can be achieved.

In this work, the synthesis of *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes containing amide and quaternary ammonium fragments with alkyl, aryl, ester and phthalimide groups at the nitrogen atom, and the design of self-assembled supramolecular nanoparticles based on these macrocycles with silver nitrate and fluorescein are described for recognition of biopolymers.
New *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes containing amide, ester, phthalimide and quaternary ammonium fragments in *cone* conformation were synthesized. The structure and composition of these compounds were determined by ^{1}H and ^{13}C NMR, IR spectroscopy, mass spectrometry (MALDI-TOF) and elemental analysis.

Two approaches were studied for the synthesis of nanosized particles in the aqueous phase based on amphiphilic *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes with silver nitrate and fluorescein, i.e. (I) self-assembly of associates by the introduction of the substrates into the system containing *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes. This seems most suitable for the formation of particles based on macrocycles and silver nitrate; (II) self-association of *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes with the formation of nanoparticles able to further interaction with fluorescent probe. To study the ability of nanoparticles based on macrocycles and silver nitrate, and those aggregating with fluorescent molecules, to interact with protein, bovine serum albumin (BSA) was applied.

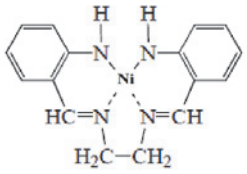
The effective interaction of the *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes with silver nitrate and fluorescein was shown by electron spectroscopy. As was shown by dynamic light scattering (DLS) all the macrocycles are able to form nanoscaled particles with silver nitrate. In the case of fluorescein, the formation of supramolecular assemblies was observed only for *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes capable of self-associating. It was shown that the interaction of nanoparticles based on the macrocycles and silver nitrate or fluorescein with bovine serum albumin led to the formation of the particles of about 7 nm in size.

The financial support of the Program of the President of the Russian Federation for the State support of young Russian scientists – scholarships of the President of the Russian Federation (CP-1753.2012.4) is gratefully acknowledged.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОНОВОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ КОМПЛЕКСА Ni(II) С ЛИГАНДОМ 1,2-БИС-(О-АМИНОБЕНЗИЛИДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИН

Ардашева Л.П.
Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия
L_ardasheva@mail.ru

Одним из ведущих направлений в области современных нанотехнологий является разработка материалов с использованием электропроводящих полимеров как на основе классических органических, так и металлокомплексных соединений. Было доказано, что введение в органическую часть ионов переходных металлов способствует расширению функциональных свойств и увеличивает эффективность применения проводящих полимерных систем в сенсорных, каталитических, фотохимических и фотоэлектронных устройствах. Расширение круга комплексов переходных металлов с азометиновыми основаниями, способных к формированию стабильных высокопроводящих полимеров, возможно путём замены функциональной группы с N_2O_2-, NO- на N_4 –типа.



В настоящей работе сообщается о результатах исследования влияния фонового растворителя на кинетику формирования поли[Ni(Amben)] при использовании одного из двух электрохимических режимов: потенциодинамического - с использованием области сканирования потенциала –0.4 - +1.15 В, потенциостатического – при потенциале + 0.95 В (относительно хлорсеребряного электрода) из растворов 1 мМ [Ni(Amben)]/0.1 М Bu_4NClO_4/CH_2Cl_2 и 1 мМ [Ni(Amben)]/ 0.1 М Bu_4NClO_4/CH_3CN.

Установлено, что CH_2Cl_2 как растворитель с низкими донорными свойствами способствует формированию электрохимически стабильных, значительных по толщине плёнок поли[NiAmben]. Так за 50 и 100 циклов полимеризации (при скорости сканирования потенциала 100 мВ/с) образуются поли[Ni(Amben)] с толщиной электроактивного вещества 0.7, 1.0 и 2.0, 2.7 мкм из CH_3CN и CH_2Cl_2 соответственно. Аналогичные результаты получены и в потенциостатическом режиме: соответственно за 5 и 40 мин оседает поли[Ni(Amben)] толщиной 0.2, 0.8 (CH_3CN) и 1.0, 2,1 (CH_2Cl_2) мкм.

Анализ рассчитанных значений коэффициента диффузии заряда (D_{ct}) для полимеров с примерно равными толщинами (±10%) позволяет предположить, что в статическом режиме из CH_3CN образуются менее компактные с относительно большими внутренними полостями плёнки, чем в динамическом, а при осаждении из CH_2Cl_2 степень компактности не зависит от режима синтеза. Вполне ожидаемым, в связи с этим, явился тот факт, что D_{ct} для поли[NiAmben] из дихлорметна несколько ниже, чем для плёнок из ацетонитрила. Однако разница эта невелика и может быть отмечена для достаточно толстых плёнках.

С помощью РФЭС было установлено, что зарядовое состояние металлического центра не зависит от состояния окисления самого полимера, а также условий синтеза и соответствует +2 (855.4 эВ), как и в мономерном образце [Ni(Amben)]. Данный факт свидетельствует в пользу лиганд-центрированной теории образования полимеров за счёт С-С связей между арильными фрагментами полимеров [1].

1. О.В. Голов, А.М. Голяков, В.Н. Пак, А.Н. Борисов. *Ж. общ. химии*, 2014, **84**, 132-137.

ASSESMENT OF MISSING VALUES OF STABILITY CONSTANTS OF METAL-LIGAND COMPLEXES USING INDUCTIVE LEARNING TRANSFER

Sitnikov G.V.[1,2], Baskin I.I.[3], Klimchuk O. [2], Varnek A.[2]
[1]*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Vavilova St. 28, 119991, Moscow, Russia*
[2]*Laboratoire de Chémoinformatique, UMR 7140 CNRS, Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France*
[3]*Faculty of Physics, M.V.Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia*
igbaskin@gmail.com

Missing data is a common problem in chemistry resulting from the incompleteness of experimental data. For general statistical tasks, there exist a number of methods for data imputation (i.e. filling missing data) that help to predict missing values on the basis of regularities found in data. Applying these approaches to the molecules one can use their chemical structures as additional source of information which may significantly improve the accuracy of imputation [1]. In this work, we suggest to use for the data imputation Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) approach linking structure of molecules with their selected properties. Usually, QSPR models are built separately for each property. However, predictive performance of QSPR models may be significantly improved by using the information gained from the models developed for related properties - this approach is known as inductive learning transfer [2].

Here, we have applied the inductive learning transfer to impute missing values of stability constants (LogK) for complexes of 2962 organic ligands with different metals: Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}. First, individual QSPR models for logK were developed on the binders of metal M_i using fragment descriptors and the Support Vector Regression method. Then, each individual model for LogK (M_i) was rebuilt using as descriptors LogK (M_j) values for other metals from the same group (1st iteration of the learning transfer). Further, the values predicted on the 1st iteration were used to rebuild QSPR models for other metals (2nd iteration). It has been found that this approach outperforms both conventional methods of imputation (package Amelia in *R*) and conventional QSPR models.

1. Y. Tanrikulu, R. Kondru, G. Schneider, W.V. So, H.-M. Bitter. *Mol. Inf.*, 2010, **29**, 678-684.

2. A. Varnek, C. Gaudin, G. Marcou, I. Baskin, A.K. Pandey, I.V. Tetko. *J. Chem. Inf. Model.*, 2009, **49**, 133-144.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ СПИРОПИРАНА С ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ

Беликов Н.Е.[1], Мельникова И.А.[2], Лукин А.Ю.[2], Демина О.В.[1], Варфоломеев С.Д.[1], Ходонов А.А.[1,2]

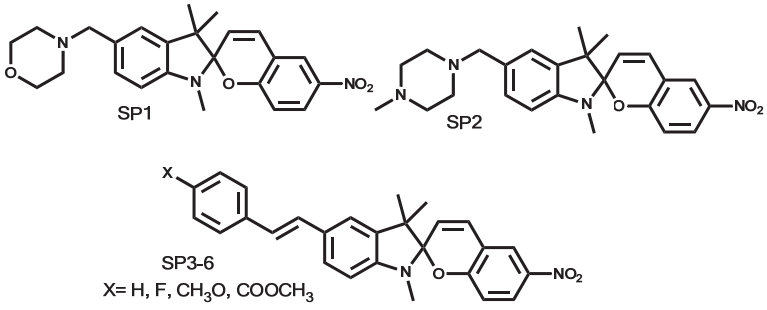
[1]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия*

[2]*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

nikolay@belikov.me

Фотохромные ионофоры и искусственные рецепторы, позволяющие контролировать процесс комплексообразования и свойства образующихся продуктов с помощью освещения светом с определенной длиной волны, привлекают особый интерес исследователей в различных областях [1]. В данной работе был разработан новый тип фотохромных систем, содержащих ионогенные или флуоресцентные группы, способные к эффективному взаимодействию с катионами металлов.

Для их получения нами была использована направленная модификация формильной группы в 5'-положении молекулы фотохрома с применением хорошо известных процедур органического синтеза: восстановительного аминирования или олефинирования по Виттигу. Производные спиробензопирана были получены в препаративных количествах, их структура была охарактеризована набором методов физико-химического анализа. Были проведены исследования фотохромного поведения растворов полученных соединений в толуоле и этаноле.



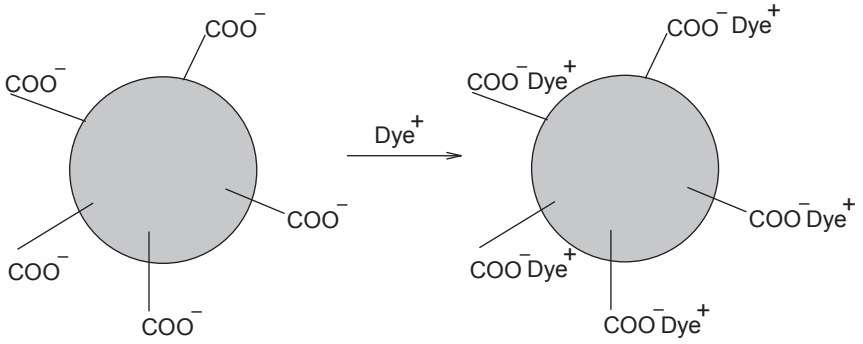
Работа была частично поддержана грантом РФФИ (проект 14-04-01701а) и грантом Президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук (проект № МК-6901.2013.4).

1. J.J. Chambers, R.H. Kramer (Eds.). Photosensitive Molecules for Controlling Biological Function. In: Neuromethods, v. 55, Springer LLC, 2011, 298p.

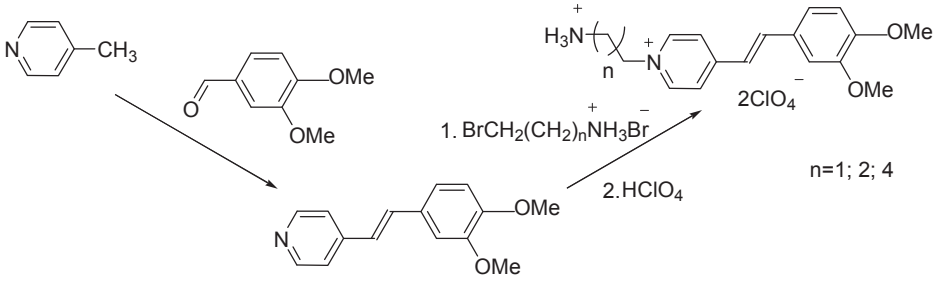
SYNTHESIS OF NOVEL STYRYL DYES AND INVESTIGATION OF THEIR SORBTION ON POLYSTYRENE MICROPARTICLES

Belushenko A.O., Lobova N.A., Vedernikov A.I., Lebedev-Stepanov P.V., Gromov S.P.
Photochemistry Center of the RAS, Moscow, Russia
beluha_05@mail.ru

It is known, that the effective charge of colloid particle surface could be controlled by variation of dye concentration during the sorption process from the dye solution.
Styryl dyes are able to selectively modify the surface of particle. The sorption of some differently charged styryl dyes from water solutions on charged polystyrene particles was studied earlier.



In this connection a number of styryl dyes containing terminal NH_3^+ group in *N*-substituent of different length were synthesized.

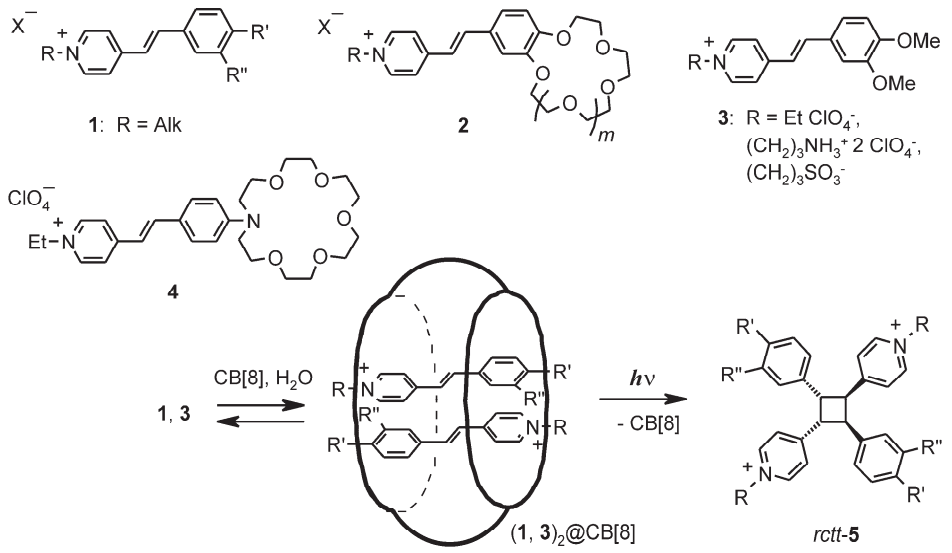


Polystyrene microparticles of two different diameters (240 and 290 nm) were used for the sorption study. Sorption isotherms were constructed for all types of sorbed dyes. For the bigger particles the thermodynamic equilibrium shift to the solid phase takes place at more concentrated solutions of dye.
In the presence of sorbed dye the formation of solid phase became more equal and in the same time its order of dyes arrangement is less expressed.
This work was financially supported by the Russian Academy of Sciences (Presidium program №24).

INCLUSIVE COMPLEXES OF STYRYL DYES WITH CUCURBITURILS AND THEIR PHOTOCHEMICAL PROPERTIES

Vedernikov A.I.[1], Lobova N.A.[1], Kuz'mina L.G.[2], Atabekyan L.S.[1], Ivanov D.A.[1], Petrov N.Kh.[1], Chibisov A.K.[1], Alfimov M.V.[1], Gromov S.P.[1]
[1]*Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*
[2]*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*
artem@photonics.ru

Complexation of styryl dyes of the 4-pyridine series **1–4** with cucurbit[*n*]urils (CB[*n*], *n* = 7, 8) was studied by electronic spectroscopy methods, NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. In aqueous solutions, the dyes and CB[7] were found to form very stable complexes of the 1:1 composition, which have a pseudorotaxane structure. A considerable fluorescence enhancement was detected upon the dye@CB[7] inclusive complex formation [1, 2].



Dyes **1**, **3** and CB[8] form two types of complexes, dye@CB[8] and $(dye)_2$@CB[8]. In the 2:1 complexes, the dye cations are arranged into sandwich-type superstructure which is pre-organized for accomplishing stereoselective [2+2] photocycloaddition reaction giving rise to cyclobutane derivatives *rctt*-**5** [3]. For complete transformation of styryl dyes into corresponding cyclobutanes, it was quite enough a catalytic quantity of CB[8]. That is, this cavitand is a *molecular assembler* for cyclobutane derivatives. Such systems can be utilized for optical data storage and creation of light-controlled molecular machines.

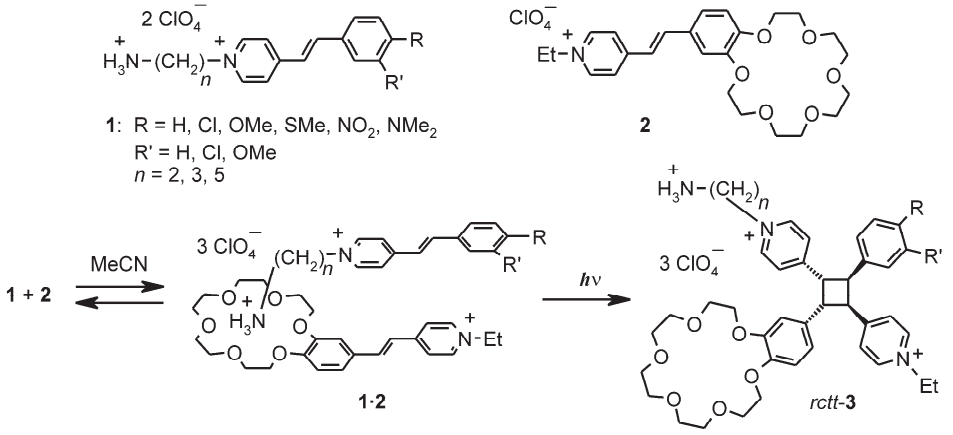
This work was suggested by the Russian Science Foundation (since 2014), the Russian Foundation for Basic Research, and the Presidium of the Russian Academy of Sciences.

1. L.S. Atabekyan, A.I. Vedernikov, V.G. Avakyan, N.A. Lobova, S.P. Gromov, A.K. Chibisov. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*., 2013, **253**, 52-61.
2. D.A. Ivanov, N.Kh. Petrov, A.A. Ivanov, M.V. Alfimov, A.I. Vedernikov, S.P. Gromov. *Chem. Phys. Lett*., 2014, **610-611**, 91-94.
3. D.A. Ivanov, N.Kh. Petrov, M.V. Alfimov, A.I. Vedernikov, S.P. Gromov. *High Energy Chem*., 2014, **48**, 253-259.

PSEUDODIMERIC COMPLEXES OF *N*-AMMONIOALKYL DERIVATIVES OF STYRYL DYES AND THEIR PHOTOCHEMICSL PROPERTIES

Vedernikov A.I.[1], Lobova N.A.[1], Sazonov S.K.[1], Kuz'mina L.G.[2], Alfimov M.V.[1], Ushakov E.N.[1], Gromov S.P.[1]
[1]*Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*
[2]*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*
artem@photonics.ru

Synthesis of a number of new styryl dyes **1** bearing an *N*-ammonioalkyl substituent in the pyridine ring was elaborated. Luminescence properties of dyes **1** and 18-crown-6-containing styryl dye **2** were studied by electronic spectroscopy methods. In MeCN, quantum yields of the *trans-cis* and *cis-trans* photoisomerization reactions of the dyes were determined. It was established that dyes **1** and **2** form pseudodimeric complexes of the "head-to-tail" type due to binding the primary ammonium group to the crown-ether fragment and due to stacking interactions of the conjugated parts. Thermodynamic stability of **1·2** complexes was studied by spectrophotometric and ^{1}H NMR titration techniques (log*K* up to 4.45).



Under irradiation of MeCN solutions of mixtures of dyes **1** and **2**, stereospecific [2+2] photocycloaddition reaction takes place giving cyclobutane derivatives *rctt*-**3**. Quantum yields of the photoreaction reached to 0.016. Structures of pseudodimeric complexes **1·2** and cyclobutanes *rctt*-**3** were confirmed by X-ray diffraction analysis. These supramolecular systems can be used for optical storage of information.

This work was suggested by the Russian Science Foundation (since 2014) and the Presidium of the Russian Academy of Sciences.

SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION OF OCTA-[(4 -′BENZO-15-CROWN-5) OXY] PHTHALOCYANINES IN ORGANIZED MICROHETEROGENEOUS SYSTEMS: A STUDY USING SPECTRAL METHODS

Goldshleger N.F.[1], Chernyak A.V. [1], Gak V.Yu. [1], Kalashnikova I.P.[2,3], Baulin V.E. [2,3], Tzivadze A.Yu [2,3]

[1] *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*
[2] *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[3] *Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*
nfgold@icp.ac.ru

Because of complexing, electrical, optical and other properties, phthalocyanines (Pc) and their supramolecular aggregates are widely used in molecular electronics, catalysis, biology, and others. The Pc application as sensitizers for photodynamic therapy is limited to their aggregation in aqueous solutions. One of the possibilities of its prevention is the application of surfactants, whose molecules are capable of self-organization and self-assembly to form different supramolecular structures. To find the necessary conditions of the octa-[(4 -′benzo-15-crown-5) oxy]phthalocyanine (Mcr_8Pc) existence in an aqueous medium as monomers, we investigated the behavior of Mcr_8Pc ($M = 2H^+$, Mg^{+2}) in solutions of anionic (sodium dodecyl sulfate, sodium dodecylbenzene sulfonate and sodium deoxycholate – SDS, SDBS and SDC, respectively) and cationic surfactants as well as anionic and cationic polyelectrolytes.

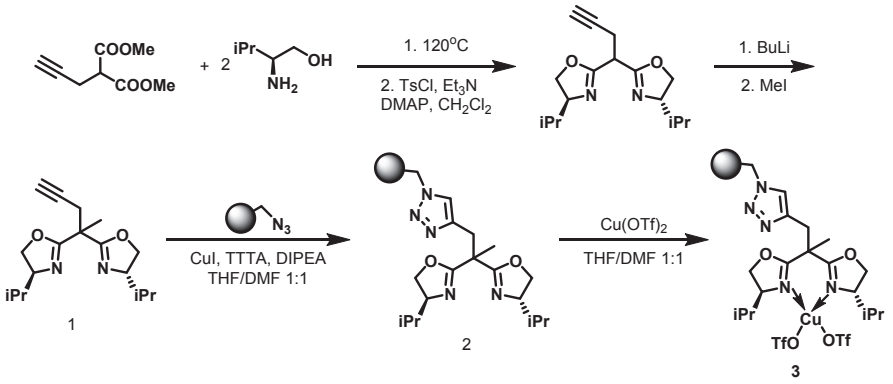
It is shown that surfactant nature, cation size as well as hydrophobic group structures in a dissolving component play an important role in the forms of the crown-containing Pc existence (aggregate, dimer or monomer) in aqueous environments. Monomerization of crown-containing Pc achieved only in micellar solutions of anionic surfactants with Na^+ as counterion. In microheterogeneous medium, e.g., aqueous solution of SDS, $Mgcr_8Pc$ is present in monomeric and dimeric forms at concentrations of SDS $\geq$ *cmc* (critical micelle concentration) and SDS < *cmc*, respectively. A similar result is obtained for the system $Mgcr_8Pc$-SDBS. At the same time, introduction of NaCl produces a decisive effect on the state of $Mgcr_8Pc$ in the SDC solutions: phthalocyanine is disaggregated under the co-presence and a certain concentration ratio of SDC and NaCl. This fact illustrates the role of structural differences of anionic surfactants in solubilization and assembly of crown containing Pc. In all cases, the $Mgcr_8Pc$ existence as micelle-bound monomer in the surfactant solutions has been confirmed the increase in the fluorescence intensity since H-dimers of Pc do not fluoresce.

Using UV-vis absorption spectroscopy and ^1H NMR spectroscopy, involving two-dimensional ^1H-^1H correlation NOESY, the behavior of $Mgcr_8Pc$ in the SDS and SDBS micellar solutions has been studied. Interactions of the Pc aromatic protons with protons of the surfactant aliphatic chain observed suggest finding $Mgcr_8Pc$ in hydrophobic environments in organized microheterogeneous systems. So, crown-containing phthalocyanines are solubilized in aqueous environments provided synergism of various non-covalent interactions, namely, interactions of *guest-host* for the crown-fragments and Na^+ (the simplest supramolecular complex), electrostatic and hydrophobic interactions of the polar *head* with complex-bound Na^+ and the alkyl “tail" of surfactant with Pc macrocycle, respectively.

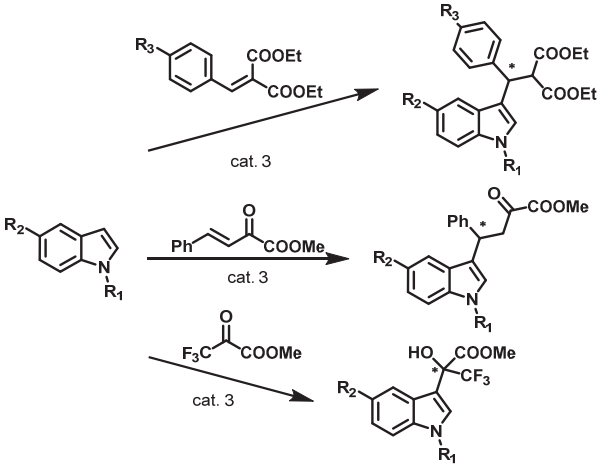
PREPARATION OF THE OXAZOLINE-FUNCTIONALISED MERRIFIELD RESIN AS CATALIST FOR FRIEDEL-CRAFTS REACTION

Desyatkin V.G., Anokhin M.V., Beletskaya I.P.
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
desyatkinv@gmail.com

In this study bisoxazolines (BOX) contained a proporgil moiety **1** have been attached to polymer matrix and its copper(II) complexe was obtained and tested for catalitic activity.



As the polymer matrix, we chose commercially available Merrifield resin. The of BOX-ligand **1** immobilization on the polymer matrix was performed using the «click»-reaction. After the treatment the polymer BOX-ligand **2** by copper (II) triflate catalyst **3** was obtained.

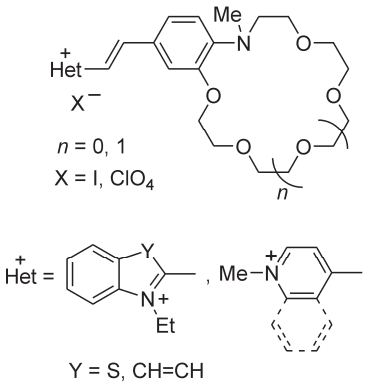


Polymeric catalyst **3** was used for asymmetric Friedel-Crafts reaction indoles and different Michael acceptors (arylidenemalonates, arylidenepyruvate) and methyl 3,3,3-thrifluoropyruvate. Products of reactions were obtained with high yields (up to 99%) and high enantiomeric excess (up to 99%). The catalyst **3** was recycled of several times.

NEW TYPE OF CHROMO(FLUORO)IONOPHORES WITH CATION-TRIGGERED EMISSION BASED ON *N*-METHYLAZACROWN-ETHER STYRYL DYES

Dmitrieva S.N.,[1] Ushakov E.N.,[1,2] Vedernikov A.I.,[1] Kurchavov N.A.,[1] Kuz'mina L.G.,[3] Sazonov S.K.,[1] Strelenko Yu.A.,[4] Alfimov M.V.,[1] Howard J.A.K.,[5] Gromov S.P.[1]
[1] *Photochemistry Center of the RAS, Moscow, Russia*
[2] *Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow Region, Russia*
[3] *N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia*
[4] *N. D. Zelinskiy Institute of Organic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia*
[5] *Chemistry Department of Durham University, Durham, UK*
dmitrieva@photonics.ru

Novel 2-benzothiazole-, 4-pyridine-, and 2- and 4-quinoline-based styryl dyes containing an *N*-methylbenzoaza-15(18)-crown-5(6)-ether moiety were synthesized. Dyes were prepared in high yields (up to 89%) by condensation of *N*-methyl(formylbenzo)aza-15(18)-crown-5(6) ethers with quaternary salts of heterocyclic bases in the presence of an organic base.
A detailed electronic spectroscopy study revealed high performance of these compounds as optical molecular sensors for alkali and alkaline-earth metal cations.



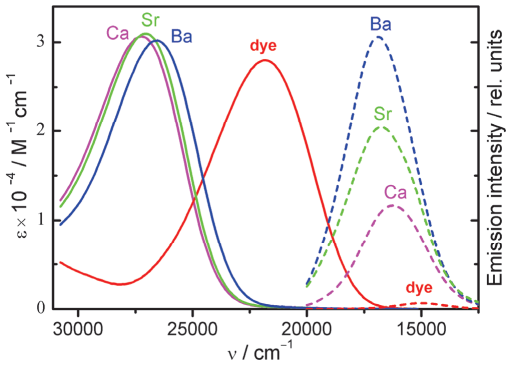


Fig. 1. Absorption and emission spectra of dye (Het = 4-PyMe, X = ClO_4, n = 1) and its complexes with Ca^{2+}, Sr^{2+}, and Ba^{2+} in MeCN.

They were shown to considerably surpass analogous chromoionophores based on *N*-phenylazacrown ethers regarding both the ionochromism and the cation-binding ability. In addition, they act as fluorescent sensors for the metal cations by demonstrating cation-triggered emission. Upon complexation with Ba^{2+}, the fluorescence enhancement factor reaches 61. The structural features of dyes and their metal complexes were studied by NMR spectroscopy and X-ray diffraction. The high degree of macrocycle pre-organization was found to be one of the factors determining the high cation-binding ability of the sensor molecules based on *N*-methylbenzoazacrown ethers.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, the Presidium of the Russian Academy of Sciences, the Ministry of Science and Education of Russian Federation, and the Royal Society of Chemistry.

SELECTION OF STABILIZING SYSTEM FOR MODEL COSMETIC EMULSION

A. Dremuk, N. Makhova, K. Kienskaya, G. Avramenko
D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
125480 Moscow, Panfilovcev street, 20, Russia
dremuk-alena@mail.ru

The micellization in mixed solutions of nonionic and anionic surfactants have been investigated.The interaction parameters in surfactant mixtures have been calculated, the compositions of mixed micelles have been determined. The synergistic behavior in involved surfactant mixtures was observed. The composition of mixed stabilizing system for model emulsion was selected.

The colloid-chemical behavior of mixed surfactant solutions was studied in order to determine for model cosmetic emulsion the optimum composition of mixed stabilizing system based on nonionic surfactant *Plantacare 810 UP* (Caprylyl/Capryl Glucoside, BASF) and anionic surfactant *Texapon K 12 G* (Sodium Lauryl Sulfate, BASF).

The CMC values were obtained through surface tension isotherms obtained by means of DSA 20E KRUSS equipment using and weight-volume of the drop method. CMCs values of binary surfactant mixtures are lower than CMCs of individual surfactant solutions.

In all investigated cases the interaction parameters in mixed micelles are negative and comparatively high absolute values what proves the synergistic effect. It appears that adding of nonionic surfactant promotes anionic surfactants inclusion to the micelles since massive glucoside fragments diminish electrostatic repulsion of ionic groups. Moreover the hydrogen bound formation between hydroxyl groups of nonionic surfactants and sulfate-anions of anionic surfactants could also be the probable reason. It is known from literature data [1] that the synergism of micelle formation in surfactant mixtures takes place when two conditions are fulfilled: $\beta^m < 0$; $|ln (C_1^m / C_2^m)| < |\beta^m|$. In our case all ratios meet the requirements above ($|ln (C_1^m / C_2^m)|$= 0.22).

Results of preliminary experiments showed that the higher stability was characteristic for the emulsions containing 6% w/w polar oil phase *Myritol 318 (Caprylic/Capric Triglyceride, BASF)* and 3% w/w consistency giving factor *Lanette O (Cetearyl Alcohol, BASF)* . It should be noted that even in the absence of consistency giving factor all the investigated systems kept the stability but the viscosity levels didn't match the consumer properties of cosmetic product. It was found that 3% w/w of cetearyl alcohol are enough to build the desired viscosity level.

By means of rheology investigations it was found that the emulsions are pseudoplastic, thixotropic systems with 12 hours time period of full structure recovery.

Therefore carried out investigations showed that all examined binary mixtures behave more effective than individual surfactants and can be recommended as cosmetic emulsion stabilizing systems.

References

1. Li F., Rosen M. J., Sulthana S. B. Surface properties of cationic gemini surfactants and their interaction with alkylglucoside or -maltoside surfactants // Langmuir, 2001. V. 17. № 4. P. 1037-1042.

EFFECT OF CUCURBIT[7]URIL ON THE PHOTOPROCESSES OF ALKYL *MESO*-THIACARBOCYANINE DYES

Zakharova G.V., Sazonov S.K., Avakyan V. G., Gromov S.P., Chibisov A. K.

Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences, Moscow119421, Russian Federation
gvzakharova@gmail.com

The effects of cucurbit[7]uril (CB[7]) on the photophysical processes of 3,3′-diethyl-9-methylthiacarbocyanine iodide (**1**), 3,3′-dihydroxyethyl-9-methylthiacarbocyanine chloride (**2**) and 3,3′-diethyl-5,5′-dichloro-9-ethylthiacarbocyanine *p*-toluene sulfonate (**3**) were studied in aqueous solution (phosphate buffer, KH_2PO_4, Na_2HPO_4, 12 mM, pH 6,86) at room temperature by means of spectrophotometry, spectrofluorimetry and quantum chemistry. Without CB[7] the cationic dyes are present as equilibrated mixtures of monomers and dimers. Absorption spectra of dimers are blue shifted in respect to that of the monomers. The monomers of **1-3** are mostly composed from *trans*-form. In contrast to nonfluorescent *cis* monomers the *trans* monomers exhibits fluorescence. In the presence of CB[7] the principal absorption band is characterized by bathochromic shift of 2 nm and its decrease. Moreover fluorescence intensity is increased by a factor of 5-15. Addition of alkaline metal cations or ammonium ions to a mixture of cyanine dyes and CB[7] in air-saturated aqueous solution resulted in the formation of *trans* dimeric inclusion complexes, which show both phosphorescence and E-type delayed fluorescence with lifetimes of 0.07, 0.1, 0.25 ms for **1**, **2** and **3** in phosphate buffer, respectively. The intensity of delayed fluorescence of **3** is dependent on the size of monocations of Li^+, Na^+, K^+ and Cs^+. The fluorescence intensity decrease twice on passing from Cs^+ as the largest ion to Li^+ as the smallest one. In contrast to monovalent metal ions, the addition of doubly (Mg^{2+}) and triply (Tb^{3+}) charged cations results in a decrease of both delayed fluorescence and phosphorescence due to replacing of the positively charged dye by metal ions. Metal ions play a double role: (i) they stimulate dimerization process of cyanine dyes; (ii) the binding of positive metal ions at carbonyl oxygen of CB[7] results in the formation of a specific kind of a plug which closes the cucurbit[7]uril cavity thus preventing or hindering oxygen to penetrate into the cavity. Neither delayed fluorescence nor phosphorescence were observed for none *meso*-substituted thiacarbocyanine dyes in the presence of monovalent cations in aqueous solution that clearly exhibits the specificity of cyanine dye structure. Carrying out the calculations the following considerations were guided. (i) Spectral experiments indicate that the dye **3** dimer stabilized by two CB[7] molecules is a photoactive species. At the same time, a relative size of **3** and CB7 cavity implies that only one dye molecule would be inserted in the cavity. Therefore, one can expect that in the dimer where dye **3** and CB[7] are bound by π–stacking shifted relatively to each other by some angle thereby each monomer can be situated in the cavity of its 'own' CB[7]. (ii) Since the dye monomer is a cation, an addition of counter-ion is required to minimize a mutual repulsion of chromophores of dye **3**. Hence, ion pair $\mathbf{3}^+TsO^-$ was chosen as dye dimer components. On the basis of quantum-chemical calculations the proposed structure of *trans* dimeric inclusion complexes is characterized by near parallel orientation of two π–stacking chromophores whereby each of them is partly inserted into the CB[7] inner cavity.

The study was partially supported by RFBR, research projects No 12-03-00107-a and No 12-03-00491-a.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF SYMMETRICAL CROSS-CONJUGATED DIENONES BASED ON CYCLIC KETONES AND BENZALDEHYDES

Zuzkevich F.S.[1], Nuriev V.N.[2], Vatsadze S.Z.[2], Moiseeva A.A.[2], Gavrilova G.V.[2], Kuzmina L.G.[3], Churakov A.V.[3], Vedernikov A.I.[1], Gromov S.P.[1]

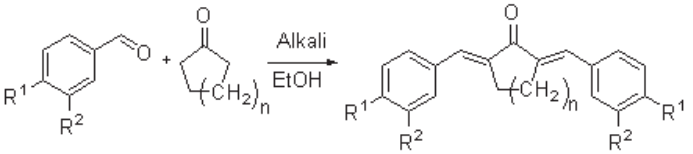
[1]*Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences, Novatorov str., 7a, Moscow, 117421.*

[2]*Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991.*

[3]*N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 31 Leninskiy prosp., Moscow, 119991.*

Harmless_harm@mail.ru

Design and synthesis of new polyfunctional ligands for constructing of supramolecular systems is an actual task. Cross-conjugated dienones of cyclic ketones with a small ring-size present convenient and available group of substances [1]. They have fluorescent properties and can be involved into photochemical processes, which allows us considering them as a perspective base for constructing photoactive receptors.



Cross-conjugated dienones were synthesized by condensation of mono- and disubstituted benzaldehydes with cyclic ketones in the presence of alkali. A structure of products was established by of UV-, IR-, NMR-spectroscopy and RSA technique, as well as compositions were confirmed by mass-spectrometry and elemental analysis.

For a group of dienones redox potentials were obtained by CVA method. The dependence of redox potential value from position, nature and number of substitutes in benzene-ring was found. It is developed, that obtained dienones can be used for self-assembly of supramolecular systems as well due to formation of complexes with metal cations or involving hydrogen bonds.

This work was supported by the Russian Academy of Sciences and since 2014 with the Russian Science Foundation.

1. S.Z. Vatsadze, A.G. Golikov, A.P. Krivenko, N.V. Zyk. *Russ. Chem. Rev.,* 2008, **77**, 661-681.

THE SELF-ORGANIZATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF HIGHLY DILUTE SODIUM DICLOFENAC SOLUTIONS

Mishina O.A., Kiseleva Yu.V., Ryzhkina I.S., Litvinov A.I., Kadirov M.K., Konovalov A.I.
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation
kiselevayu@iopc.ru

Sodium diclofenac (SD) is a widely used non-steroidal and anti-inflammatory drug of a group of phenylacetic acid derivatives[1]. SD at therapeutic concentrations (10^{-2}-10^{-1} M) is often accompanied by contraindications. In connection with this at the present time the biological activity of SD solutions is studied at more low concentrations [2]. It was shown that the bioeffect under the influence of SD solutions completely disappears at concentration range from 10^{-8} to 10^{-12} M ("dead zone"), and it reappears and changes nonmonotonically at concentration range from 10^{-12} to 10^{-15} M [2]. However, the physicochemical explanation of reasons of these phenomena practically absent. On the grounds of experimental data obtained by a set of physicochemical methods the formation nanosized molecular assemblies (nanoassociates) was discovered in aqueous solutions of low concentrations prepared by successive serial dilutions [3]. The formation and concentration rearrangements of nanoassociates may be responsible for physicochemical and biological properties of highly dilute aqueous solutions. The aim of our work is study relationship between the self-organization, physicochemical properties and biological activity of highly diluted SD solutions (10^{-4} - 10^{-18} M). It was shown by the dynamic light scattering that the concentration range of SD solutions can be divided into two intervals. In the interval 10^{-4}-10^{-8} M supramolecular domains are formed analogy with [4]. In the concentration range of 10^{-9}-10^{-12} M the particle size cannot be reliably determined. However, nanoassociates are formed in the 10^{-13}-10^{-15} and 10^{-17}-10^{-18} M concentration ranges. The concentration range 10^{-9}-10^{-12} M, where the particles cannot formed, corresponds to "dead zone" of biological effects [2]. Concentration dependences of conductivity and pH of the solutions changes nonmonotonically. The values of the physicochemical parameters extremely increase at concentration interval 10^{-13}-10^{-14} M, where the biological effect is found [2]. SD solutions of 10^{-5}-10^{-14} M concentration were studied by ESR using the nitroxide probe (TEMPO). It was shown by ESR that the concentration dependence of the rotation diffusion correlation time (τ_0) of the probe is nonmonotonic, the pattern of dependence being parallel to the concentration dependence of the particle size in SD solution. The τ_0 values in the 10^{-13} M concentration in which nanoassociates are formed are comparable with the values in the 10^{-7} M in which supramolecular domains exist. The results indicate that the nanoassociates formed in a SD solution in the concentration of 10^{-13} M have enhanced viscosity, probably, due to limited mobility of water molecules and orientation of water dipoles. The set of obtained experimental data provides the conclusion that formation of nanoassociates determines the physicochemical and, quite likely, biological properties of dilute aqueous solutions.

This work was supported by the RFBR (project no. 13-03-00002) and RAS Program no. 28.

1. M.D. Mashkovsky, Lekarstvenyie sredstva, Novaya Volna, Moscow, 2010, p. 89.
2. Yu.D. Denisov. *VI International congress "Low and Superlow Fields and Radiations in Biology and Medicine",* 02-06.07.2012, Saint-Petersburg, p. 72-73.
3. A.I. Konovalov,I.S. Ryzhkina. *Russ. Chem. Bull.*, 2014, **1**, 1-14.
4. M. Sedlak, D. Rak. J. Phys. Chem. B., 2006, **110**, 4329-4338.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ag(I), Cd(II) и Co(II) с 2-АМИНО-4-МЕТИЛПИРИМИДИНОМ.

Ковалев В.В., Горбунова Ю.Е., Козюхин С.А., Кокунов Ю.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Москва, Россия
E-mail: kovavlad@igic.ras.ru

При заимодействии $AgReO_4$, $AgCH_3SO_3$, $CoCl_2•6H_2O$ и $Cd(NO_3)_2•4H_2O$ с 2-амино-4-метилпиримидином (L = Ampym) синтезированы соединения $[AgL_2(ReO_4)]$ (**I**), $AgL_2(CH_3SO_3)]$ (**II**), $[CoL_2Cl_2]$ (**III**) и $[CdL_2(H_2O)_2(NO_3)_2]$ (**IV**) и изучена их структура. В структуре **I** реализуются катионные комплексы $[AgL_2]^+$. Ион Ag^+ связан с двумя атомами азота лиганда L и имеет практически линейную координацию (Ag–N 2.156 Å, угол NAgN 174.7°). Комплексы $[AgL_2]^+$ связаны между собой посредством водородных связей N-H…N в супрамолекулярные зигзагообразные цепочки. Анионы $[ReO_4]^-$ являются акцепторами протонов в водородных связях (**ВС**) N–H**…**O, объединяя цепочки в 2D супрамолекулярные слои. В структуре **II** ион Ag^+ координирован двумя лигандами L, координация искаженная линейная (угол NAgN 157.2°). Анионы $CH_3SO_3^-$ слабо связаны с ионами Ag^+ (Ag…O 2.72 Å) и участвуют в ВС с комплексами $[AgL_2]^+$, объединяя их в супрамолекулярные ленты. В **III** реализуются дискретные комплексы $[CoL_2Cl_2]$. Атом кобальта тетраэдрически координирован атомами азота лиганда L и двумя атомами хлора. За счет ВС N–H**…**N и N–H**…**Cl комплексы объединяются в зигзагообразные супрамолекулярные цепочки. В структуре **IV** ион Cd^{2+} связан попарно с атомами азота лиганда L, атомами кислорода $O(NO_3^-)$ и $O(H_2O)$. Координация иона Cd^{2+} искаженная октаэдрическая. Посредством ВС N-H…N комплексы связаны в супрамолекулярные цепочки. Последние объдиняются в супрамолекулярный каркас с помощью ВС O-H…O между молекулами воды и NO_3-группами.

Сопоставление данных ИК спектров и РСА позволяет провести точное отнесение полосы поглощения ν(C=N) в спектрах Ampym и комплексов **I-IV**, что для аминонопиридинов, как известно, является проблематичным. В нашем случае в ИК спектре свободного L присутствует полоса при 1562 $см^{-1}$, которая расщепляется в спектрах **I-IV** на две компоненты. Последнее отражает факт неэквивалентности гетероциклических атомов азота в комплексах в связи с установленной монодентатной координацией Ampym, что позволяет отнести полосу лиганда при 1562 $см^{-1}$ к валентным колебаниям ν(C=N).

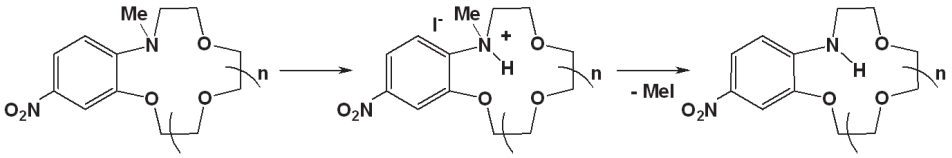
Спектры фотолюминесценции твердых образцов Ampym и комплексов **I**, **II** и **IV**, измеренные при комнатной температуре, показывают, что все соединения обладают люми-несценцией в синей области. В случае **III** эмиссия в области 350–600 нм не наблюда- лась. В целом есть основания считать, что в **I**, **II** и **IV** не реализуется ни механизм эмиссии MLCT, связанный с переносом заряда от металла к лиганду, ни механизм типа LMCT, при котором перенос заряда происходит от лиганда к металлу. Эмиссия комплексов в значительной степени обусловлена процессами внутрилигандных $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в L и, по-видимому, в данном случае ионы металла не оказывают заметного сенсибилизирующего воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследование структуры веществ и материалов».

SYNTHESIS, STRUCTURE AND COMPLEXING CAPACITY OF NITROBENZOAZACROWN ETHERS

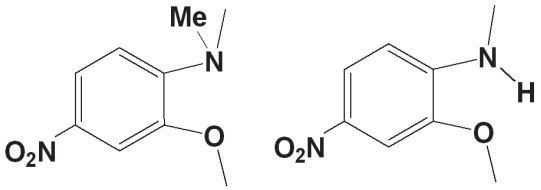
Kurchavov N.A.[1], Vedernikov A.I.[1], Dmitrieva S.N.[1], Kuz'mina L.G.[2], Gromov S.P.[1]
[1] *Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
[2] *N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
kurch@photonics.ru

N-Demethylated nitrobenzoazacrown ethers with nitrogen atom conjugated with benzene ring are synthesized. The compounds are synthesized from *N*-methylnitrobenzoazacrown ethers by exposure to ammonium iodide under heating in MeCN with a 90–100% yield.



n = 1 – 3

The spatial arrangement of atoms near the macrocycle nitrogen is found by NMR spectroscopy. It is found that, unlike *N*-alkyl analogs, hydrogen atom points inward the crown ether crown ether cavity.



The crystal structure of nitrobenzoaza-18-crown-6 ether is found by X-ray diffraction. The complexing capacity of the synthesized compounds with ammonium, alkali and alkaline earth cations, and F^- anion is studied by NMR titration. The complexing capacity of the studied ligands is compared with that of *N*-alkyl analogs, phenylazacrown ethers, and model compounds without crown ether moiety. The regularities of complexation in these compounds are determined. It is found that the stability of the complexes with cations is much lower than in similar *N*-alkylbenzoazacrown ethers and is comparable to the stability of phenylazacrown ether complexes. The stability of complexes with fluoride only slightly depends on the macrocycle size.

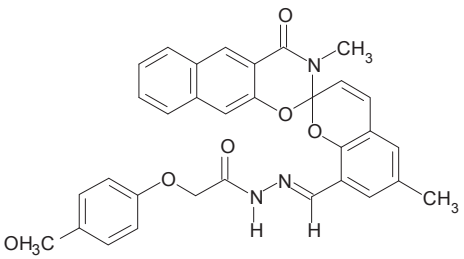
This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ХЕМОСЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕНТАНТНОГО ЛИГАНДА, ДОПИРОВАННОГО ФОТОХРОМНОЙ КОМПОНЕНТОЙ

Лукьянова М.Б., Лукьянов Б.С., Ожогин И.В., Комиссарова О.А., Панина А.П.
НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
lab811@ipoc.sfedu.ru

В связи с необходимостью мониторинга содержания солей металлов в окружающей среде, существует актуальная проблема поиска новых эффективных высокочувствительных катионселективных аналитических реагентов, пригодных для качественного и количественного определения катионов тяжелых металлов.

В качестве потенциального фотодинамического хемосенсора для этих целей нами была получена новая гибридная лигандная система, содержащая гидразоновый фрагмент, являющийся эффективной координационноактивной составляющей, и спиропирановую часть, представляющую собой фотохромный компонент.



6,7-бензоаннелирование в бензоксазиноновом фрагменте лигандной системы приводит к исчезновению фотохромных свойств по сравнению с аналогичным соединением, не имеющим аннелирования в гетареновом фрагменте. При облучении УФ светом 365 нм в стационарном режиме при комнатной температуре этого спиропирана наблюдается эффективная реакция деградации.

Добавление соли цинка к раствору лиганда приводит к образованию комплексного соединения на основе мероцианинового изомера. Молекулярная система на основе этого комплексного соединения является фотохромной с термической обратимостью. Обратная реакция может проходить как спонтанно, так и при облучении светом с длинной волны, соответствующей максимуму длинноволновой полосы поглощения молекулы спиропирана.

Работа выполнена при финансовой РФФИ (грант 13-03-0631, грант 13-03-90437), ДФФД Украины (грант 53.3/006), а также в рамках Базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (НИИ физической и органической химии ЮФУ) (М.Б.Лукьянова, И.В.Ожогин).

COORDINATION AND SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY OF COMPLEX GERMANIUM(IV), TIN(IV) ANIONS WITH COMPLEXONS AND HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS

Martsinko E.E., Seifullina I.I.
I.I. Mechnikov Odessa National University, Ukraine

lborn@ukr.net

The formation of anionic complexes of germanium(IV), tin(IV) with complexons and hydroxycarboxylic acids, the possibility of their use as metalotektons for the synthesis of 140 new mono-, di-, oligo- or polymeric coordination compounds with the ions of s-, d-, f-metals and organic molecules (exogenous ligands) are studied.

For the first time a comparative analysis of the structure of germanium (IV) and tin (IV) with mono- and diaminokarboxylic complexons. It was selected conditions (pH, ligand concentration, etc.) and first time held complexation reaction GeO_2, $GeCl_4$ and $SnCl_4$ with hydroxycarboxylic acids (citrate, tartaric and xylaric) in water, eliminated and characterized the products of their interaction. Found that hydroxycarboxilicgermanium (tin) anions compared to complexons ones are more variety of structures. Similarity of complex anions observed only in case bis (citrates).

First observed the formation of binuclear anions dimerised without conjugated metallocycles based on tartaric and xylaric acids, which implemented trigonal-bipyramidal polyhedron with complexing germanium $Ge(OH)^{3+}$ ions. It is founded first of all germanium and tin are conjugated with hydroxyl groups. Then with carboxyl groups of ligand and, if they are free, they are coordinated by other metals. It is shown the formation of hexa - and polymeric complex anions with 1-hydroxyetilendiphosphonic acid, tartaric and xylaric acids occurs with bridging ligands, hydroxo-and oxo- groups.

It is shown that the complex anions germanium(IV), tin(IV) with complexones and hidroxycarboxylic acids are receptors for binding exogenous ligands and metal ions with different electronic structure, and the formation of supramolecular ensembles structure which determines the nature of component interactions: covalent, coordination, covalent (cation-anion, ion-dipole, hydrogen, van-der-waals) and combined. It is founded hydrogen bonds X-H --- O (X = N, O), are implemented in all the synthesized compounds belonging to the middle and strong interactions, their length slightly shorter than for compounds with hydroxycarboxylic acids. Significant role in the formation of supramolecular ensembles play a molecules of crystallization and coordinated water.

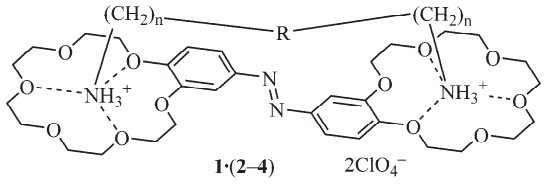
Patented compound with 1-hydroxyetilendiphosphonic-, tartaric-, xylaric- and bis(citrate)germanium (tin) anions as effective pharmaceutical agents.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PHOTOCHEMICAL BEHAVIOR OF THE SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF BIS(18-CROWN-6)AZOBENZENE WITH DIAMMONIUM COMPOUNDS

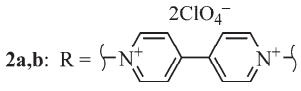
Martyanov T.P.[1], Vedernikov A.I.[2], Efremova A.A.[2], Ushakov E.N.[1,2], Gromov S.P.[2]
[1]*Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka, Russia*
[2]*Photochemistry Center, Moscow, Russia*
martyanov89@yandex.ru

The development of supramolecular methods for controlling the photochemical behavior of organic compounds is a topical research area. Previously we have reported the synthesis of supramolecular donor(D)–acceptor(A) complexes between bis(18-crown-6)stilbene and diammonium derivatives of viologen and its analogs [1,2]. Due to the ditopic coordination macrocycle–ammonium cation, the supramolecular DA complexes have very high thermodynamic stability and can be used as convenient models to study ultrafast electron transfer reactions [3]. In addition, they can act as fluorescent sensors for metal cations [2].

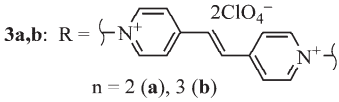
In order to evaluate the effect of the nature of the photochromic fragment in the biscrown compound on the properties of the supramolecular DA complexes, we synthesized bis(18-crown-6)azobenzene **1** having weaker electron-donor properties in comparison with the stilbene analog. The structure, thermodynamic stability and photochemical behavior of the complexes of azobenzene **1** with diammonium compounds **2**–**4** were comprehensively studied.



1·(**2**–**4**) $2ClO_4^-$



2a,b: R = n = 2 (**a**), 3 (**b**)



3a,b: R = n = 2 (**a**), 3 (**b**)

4a,b: n = 3, R = $-(CH_2)_3-$ (**a**), R = $-(CH_2)_6-$ (**b**)

This work was supported by the Russian Academy of Sciences.

1. E.N. Ushakov, S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, E.V. Malysheva, A.A. Botsmanova, M.V. Alfimov, B. Eliasson, U.G. Edlund, J.K. Whitesell, M.A. Fox. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2020-2023.

2. A.I. Vedernikov, E.N. Ushakov, A.A. Efremova, L.G. Kuz'mina, A.A. Moiseeva, N.A. Lobova, A.V. Churakov, Y.A. Strelenko, M.V. Alfimov, J.A.K. Howard, S.P. Gromov. *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 6768-6779.

3. E.N. Ushakov, V.A. Nadtochenko, S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, M.V. Alfimov, F.E. Gostev, A.N. Petrukhin, O.M. Sarkisov. *Chem. Phys*., 2004, **298**, 251-261.

SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON ELECTROLYTES SOLUTIONS AS A MODEL FOR STUDYING THE EFFECTS OF BIOLOGICAL ACTIVE COMPOUNDS ON BIOSYSTEMS

Murtazina L.I., Ryzhkina I.S., Masagutova E.M., Mishina O.A., Konovalov A.I.
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation.
LIMurt@yandex.ru

Aqueous solutions of electrolytes are representing an integral part of living organisms. Recently there were many publications devoted to studying of self-organization of solutions of electrolytes [1-2]. It has been demonstrated that the formation and rearrangement in aqueous solutions of nanosized molecular ensembles (nanoassociates, D=100-400 nm, ζ=-2÷-14mV) are responsible for the emergence of nonmonotonic changes of physicochemical properties and correlate with bioeffects of highly diluted aqueous solutions of biologically active compounds (BACs) [3-4]. However, the possibility of manifestation of this effect in complex multicomponent systems, modeling the habitat of living organisms remains not clear. For the answer to the question in this work were studied the self-organization and physicochemical properties of physiological solution (**1**) ($16 \cdot 10^{-2}$ M NaCl), the nutrient medium RMPI-1640 (**2**) (a mixture of inorganic salts $1 \cdot 10^{-6}$ -$1 \cdot 10^{-3}$ M, amino acids, vitamins, glucose, etc.) and salt solution (**3**) (NaCl - 7,8 · 10^{-2} M, KCl - 0,45 · 10^{-2} M, $NaHCO_3$ - 0,45 · 10^{-2} M, $MgCl_2$ - 0,67 · 10^{-2} M, $CaCl_2$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M) in the absence and presence of highly diluted solutions of BACs ($1 \cdot 10^{-20}$ -$1 \cdot 10^{-2}$ M) [5-6]. The properties of solutions were studied by a complex of physico-chemical methods (dynamic light scattering (DLS), microelectrophoresis, conductometry, pH-metry). It is shown that the solutions **1-3** and the main components of solutions **2, 3** represent microheterogeneous systems. For example, **2** is a self-organizing system in which the particles by the size of ~ 1.5-2 nm (70%) and 180-200 nm (30%) are detected. ζ-Potential of particles in **2** is negative (-19 mV) (similar to the charge of living cells).The addition of highly diluted solutions of BACs, in which nanoassociates were formed, into solutions **1-3** leads to the formation of new nanoassociates (for system of **2**/BAC D=~100nm, ζ =-5÷-7 mV) that are responsible for the emergence of nonmonotonic concentration dependences of physicochemical properties of mixed salt systems. That is, in solutions of electrolytes to similarly highly diluted aqueous solutions of BACs, occurs the space-time self-organization to formation of the nanoassociates. Thus, solutions of electrolytes **1-3** represent the convenient model for studying the effects of highly diluted solutions of BACs on biosystems.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 13–03–00002) and the program № 28 of the Presidium of RAS.

1. S. Y. Lo, X. Geng, D. Gann. *Physics Letters A*., 2009, **373**, 3872-3876.
2. M. Sedlak, D. Rak. *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 2495-2504.
3. A.I. Konovalov, I.S. Ryzhkina. *Russian Chemical Bulletin*, 2014, **1**, 1-14.
4. I.S. Ryzhkina, L. I. Murtazina, et al. *Chem. Phys. Lett*., 2011, **511**, 247–250.
5. I.S. Ryzhkina, L. I. Murtazina, et al. *Doklady Physical Chemistry*, 2012, **446**, 2, 184–189.
6. L.I. Murtazina, I.S. Ryzhkina, et al. *Biophysics*, 2014, **59**, 4, 717-722.

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ РЕШЕТКИ МЕТАЛЛОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ С ПОМОЩЬЮ МИЦЕЛЛЯРНОГО ШАБЛОНА И АМИНОСИЛАНОВ

Низамеев И.Р.[1], Захарова Л.Я.[1], Мускат Э.[2], Кадиров М.К.[1]
[1]*Институт Органической и Физической Химии им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия*
[2]*Университет Аризоны, Тусон, США*
irek.rash@gmail.com

Металлические кластеры, в особенности металлы платиновой группы, представляет особый интерес из-за возможности использования во многих приложениях, включая катализ, электрокатализ в полимерно-электролитных топливных элементах, датчики и многие другие устройства. В настоящее время известно множество попыток, с различным успехом предпринятых для синтеза наноструктурированных металлических объектов, таких как наночастицы, нанопроволоки, нанослои и прочие. Новые методы получения наноструктур металлов имеют важное значение для обеспечения воспроизводимости и контроля свойствами, необходимыми для передовых технологических приложений.

Когда речь заходит о нанокластерах металлов, вне всякого сомнения, одной из наиболее интересующих современных исследователей групп металлов является платиновая группа. Такой интерес вполне обоснован, поскольку элементы данной группы (особенно платина) являются эффективными катализаторами разложения молекулярного водорода и последующего окисления до протонов и широко используются в водородной энергетике. Топливные элементы на основе полимерных электролитов с каждым днем находят все больше и больше применений в качестве миниатюрных и эффективных источников энергии. А при получении сверхпрецизионных металлических агрегатов часто используют осаждение из жидкой фазы.

В рамках данной работы на твердой поверхности синтезированы одномерные (1-D) тонкие (2-5 нм) параллельные полосы платины и палладия. Синтез реализован на поверхности пиролитического графита и стекла. Для этой цели был разработан новый метод химического осаждения из жидкой фазы. Метод основан на использовании мицеллярного шаблона цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ). Было обнаружено, что морфология шаблона на границе раздела вода/твердое тело является терморегулируемой. Поэтому появляется возможность регулировать морфологию металлических кластеров, полученных с использованием ЦТАБ. Кроме того, способ был усовершенствован, чтобы получить систему параллельных полос платины на поверхности кремния, который является наиболее привлекательным с точки зрения наноэлектроники. Для достижения этого поверхность кремния была модифицирована 3-аминопропил триметоксисиланом (APTMS).

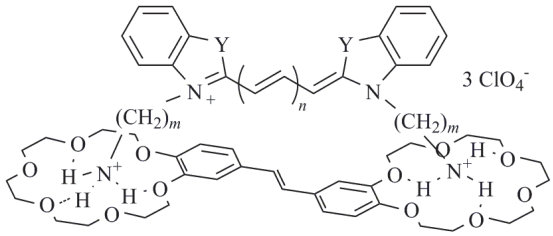
SELF-ASSEMBLY OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES

OF CYANINE DYES CONTAINING TERMINAL AMMONIUM GROUPS

WITH BIS(18-CROWN-6)STILBENE

Nikiforov A.S.[1], Fomina M.V.[1], Vedernikov A.I.[1], Kurchavov N.A.[1], Gromov S.P.[1]
Photochemistry Center of the RAS, Moscow, Russia
2post@inbox.ru

Development of organic electronics and photonics requires the design of photoactive supramolecular systems possessing a specified architecture and diverse properties. In order to elucidate the possibility to construct donor-acceptor systems based on cyanine dyes as acceptors and the influence of their structure on the properties of supramolecular complexes, we synthesized cyanine dyes with terminal ammonium groups in the *N*-substituents of heterocyclic residues [1,2]. The presence of primary ammonium groups capable of hydrogen bonding enables self-assembly of the dye with crown molecules containing electron-donating oxygen heteroatoms to form supramolecular complexes.



Y = S, CMe_2; *m* = 3 - 6; *n* = 0 - 2

We demonstrated for the first time the possibility to construct the supramolecular systems based on cyanine dyes with two ammonioalkyl *N*-substituents using their complexes with bis(18-crown-6)stilbene as an example. It was shown that the components form highly stable bimolecular and relatively unstable trimolecular complexes in which the dye ammonium groups are hydrogen-bonded to the crown ether moieties of stilbene and their π-conjugated moieties are located one above the other. The stability constants for some of these complexes were determined, and the stability of the complexes was shown to depend on the dye structure, in particular, on the geometric matching of components, which is manifested as the distance between the ammonium groups of the dye and the stilbene binding sites. The revealed trends of the formation of donor-acceptor complexes of cyanine dyes with bis(18-crown-6)stilbene can be used for the design of photoactive supramolecular systems.

This study was financially supported by the Russian Academy of Sciences and since 2014 the Russian Science Foundation.

1. S.P. Gromov, M.V. Fomina, A.S. Nikiforov. *RU Patent* 2472822, 2013 (*Chem. Abstr.*, 2013, **158**, 189495).
2. S.P. Gromov, M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, A.I. Vedernikov, L.G. Kuz'mina, J. A. K. Howard. *Tetrahedron*, 2013, **69**, 5898-5907.

GELATION IN LOW CONCENTRATION AQUEOUS SOLUTIONS OF L-CYSTEINE, ITS DERIVATIVES AND SILVER SALTS

P.M. Pakhomov[1], S.D. Khizhnyak[1], M.M. Ovchinnikov[2], P.V. Komarov[1]

[1]Tver State University, Tver, Russia
[2]Tver State Medical Academy, Tver, Russia
sveta_khizhnyak@mail.ru

Sulfur-containing amino acids are interesting candidates for gelation as they can be self-assembled using various non-covalent interactions in water including H-bonding, electrostatic and hydrophobic interactions. Novel gel-forming supramolecular systems based on aqueous solutions of amino acid L-cysteine and various silver salts are discovered by the authors. L-cysteine is a unique amino acid having three functional groups – thiol, carboxyl and amino. Peculiarities of the systems are gelation at the low concentrations of the initial components (~0,01%), high antimicrobial activity, compatibility with the substances of another nature, that gives an opportunity to create highly efficient pharmaceutical preparations. On the basis of numerous experimental and theoretical data mechanism of gelation is suggested. It is supposed that silver mercaptide molecules, obtained on the first stage of reaction between L-cysteine and silver salt (nitrate), form linear supramolecular chains due to non-covalent bonding. The self-organization process occurs only in definite concentration range of the initial components. The linear supramolecular chains can be considered as molecular precursors for building up the gel-network. Role of "binders" for joining of the chains belongs to electrolyte anions in a case of cysteine-silver nitrate systems. In dependence on a type of the electrolyte, structure and properties of the hydrogels are varied, that is confirmed by means of viscometry and transmission electron microscopy (TEM). Moreover, it is found out that N-acetyl-L-cysteine (NAC) and silver nitrate also form hydrogels at low concentrations. In a NAC molecule in contrast to L-cysteine a hydrogen atom of the amino group is substituted with an acetyl group that changes acidic-base properties of the molecule and charge distributions of the functional groups. As a result, gelation in the NAC system takes place in a narrow range of pH at molar ratio of the initial components 1:1. The NAC based gel samples are weaker and less stable over time in comparison to the gels based on L-cysteine. TEM data showed that three-dimensional network of the NAC gel consists of nanofibers with high aspect ratio. To clarify a role of each L-cysteine functional group in the gelation process, self-organization in aqueous systems of L-cysteine derivatives such as cysteamine (CA) – $AgNO_3$, 3-mercaptopropionic acid (MPA) – $AgNO_3$ and their mixture is studied by dynamic light scattering (DLS), UV-vis spectroscopy and TEM. It was stated that there are aggregation and formation of supramolecular chains –Ag-S(R) –Ag-S(R)– for the cases of CA and MPA systems. It was also found that gelation of L-cysteine is possible with other silver salts such as nitrite and perchlorate, but the process occurs in different concentration and molar ratio regions. Thus, to elucidate in details mechanism of self-organization and gelation in the systems, it is necessary to vary the structure of thiol containing substances and a type of silver anion. The study of L-cysteine derivatives and L-cysteine based gel-forming systems will be continued.

The work is financially supported by Ministry of Education and Science of Russian Federation in the frame of the State tasks in the field of scientific activity

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЗА СЧЕТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ

Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
katrin-vv@mail.ru

Одним из способов получения высокодисперсных частиц оксидных и гидроксидных систем является электрохимический синтез в основе которого лежат процессы формирования на электродах и в объеме раствора комплексных катионов и анионов. Дисперсность таких систем, можно регулировать путем введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимеров, так как введение стабилизатора способствует, как правило, понижению поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости и оказывает влияние на размер, морфологию и пространственную ориентацию получаемых структур [1-3]. Одним из этапов формирования гидроксидно-оксидной структуры является образование комплексов алюминия (III).

Превращение продуктов в случае анодного растворения алюминия является многостадийным процессом и начинается с ионизации алюминия, образования моноядерных комплексов, появлением полиядерных комплексов, из которых далее образуются зародыши твердой фазы. Эти частицы обладают полимерной структурой с большим молекулярным весом. Направление процесса поликонденсации зависит от природы аниона и концентрации катиона. После образования комплексов начинается процесс старения, заключающийся в перестройке полимерной структуры, оксоляции и т.д. На стадии поликонденсации образуется ограниченный набор полиядерных комплексов.
Очевидно, что изменение pH и ξ- потенциала твердой фазы, формирующейся в процессе трансформации комплексов, способствует изменению агрегативной устойчивости коллоидной системы. Введение ПАВ или полимеров в раствор также вносит свой вклад в это состояние.

Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS, Malvern было исследовано влияние введения модифицирующей добавки на размер частиц образцов системы Al^{3+}- OH^-- HOH.
В результате исследований установлено, что введение ПАВ и полимеров в количестве 3-5 % мас. позволяет, в конечном итоге, уменьшить агрегирование частиц гидроксида алюминия в 15-20 раз. Показано, что величина ξ- потенциала уменьшается, а размеры частиц увеличиваются с ростом pH. Наименьшие значения размеров частиц наблюдаются в диапазоне pH 4,8-6,5. Отмечена связь данной зависимости с удельной электрической проводимостью раствора. В результате проведенных исследований установлено, что введение модифицирующей добавки ПЭГ-6000 в количестве 0,5% масс. и регулирование кислотности среды при электролизе за счет добавления кислоты, позволяет управлять процессом комплексообразования и, соответственно, дисперсностью системы Al^{3+}- OH^- - HOH.

1. А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, М.А. Цыганова *Ж. физ. химии*, 2010, **84**, 727-732.
2. Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, А.В. Винокуров *Вестник Казанского технол. ун-та,* 2011, № 6, 306-308.
3. G. Tepper, N. Levit *Ind. Eng. Chem. Res,* 2000, №39, 4445-4449.

ИММОБИЛИЗУЮЩИЙ МАТРИКС ДЛЯ ФЕРМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ

Сафиуллин Р.А.[1,2], Муравьев А.А.[1], Кочетков Е.Н.[3], Мельникова Н.Б.[3], Соловьева С.Е.[1], Кадиров М.К.[1], Антипин И.С.[1]

[1]*Институт органической и физической химии Российской академии наук, Казань, Россия*

[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

[3]*Нижегородская государственная медицинская академия, Нижний Новгород, Россия*

saffromer@gmail.com

Предорганизованные мономолекулярные слои в последние десятилетия эффективно применяются для иммобилизации ферментов при создании различных типов сенсоров. Иммобилизация позволяет улучшить стабильность и срок службы ферментов, что делает возможным их применение в качестве катализаторов и рабочих элементов сенсоров. Иммобилизованные ферменты широко применяются в медицине, аналитической химии и промышленности. Однако, несмотря на широкий спектр методов иммобилизации и иммобилизующих агентов, разработка новых методов иммобилизации является актуальной задачей физической химии и биотехнологии. При иммобилизации в супрамолекулярных ансамблях, таких как мономолекулярные слои Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), за счет контролируемой организации центров связывания в таких слоях возможно осуществление более эффективного и селективного взаимодействия с молекулами и ионами в субфазе.

С точки зрения получения супрамолекулярных ансамблей для иммобилизации ферментов особый интерес представляют макроциклические платформы, такие как каликсарены, обладающие широкими возможностями модификации молекул различными функциональными группами.

Молекулы ферментов преимущественно содержат полярные группы и являются водорастворимыми. Поэтому для иммобилизации ферментов особое значение имеет наличие у иммобилизующих агентов полярных групп, доступных для взаимодействия. Из всех доступных конформеров каликсаренов форма *1,3-альтернат* представляет наибольший интерес с точки зрения иммобилизации белковых молекул. В случае данной конформации функциональные группы расположены по обеим сторонам макроциклической платформы. Таким образом, с одной стороны макроцикла имеются функциональные полярные группы, способные связываться с белковыми молекулами в субфазе, с другой стороны есть полярные группы, способные обеспечить связывание с поверхностью твердой подложки.

Таким образом, 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетра(3-цианоопропокси)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен и 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,27-ди(3-тиоацетопропокси)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен-монокраун-5, находящиеся в конформации *1,3-альтернат* являются перспективными иммобилизующими агентами, так как способны образовывать пленки ЛБ и по обеим сторонам макроцикла имеют функциональные группы, способные к связыванию как с ферментом, так и с подложкой.

ФОРМИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ *КЛОЗО*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С СИЛИКАТАМИ НАТРИЯ ЖИДКОГО СТЕКЛА (ЖС), ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

В.К. Скачкова, Л.В. Гоева*, А.В. Грачев, Е.А. Малинина*, А.Ю. Шаулов, А.А. Берлин, Н.Т. Кузнецов*

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова, РАН, Москва

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

Известны полимеры с органическими цепями, содержащие производные икосаэдрических карборанов, образованные за счет химических связей между атомами углерода карборанового кластера и органическими группами полимерных цепей. В литературе описаны карборансодержащие полимеры с силоксановыми цепями, а так же с такими атомами в основной цепи, как Si, Ge, Pb, Hg и др. [1]. Обширный класс полиэдрических кластерных анионов бора $B_nH_n^{2-}$ (n = 10, 12), остов которых целиком состоит из атомов бора, вносит свою специфику в неорганическую и координационную химию. Анионы $[B_nH_n]^{2-}$, являясь активными донорами-комплексообразователями, в водных растворах проявляют способность к образованию пространственно-разветвленных супрамолекулярных структур, например, с растворимыми силикатами натрия или ионами металлов. Получение и исследование неорганических полимерных материалов, в которых в качестве сшивающего компонента выступают кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$, позволяет расширить область их практического применения.

Методом ИК-спектроскопии исследованы системы ЖС/$(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$ в широком концентрационном диапазоне компонентов от 95/5 до 26/74 масс. %. Установлено, что введение аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в раствор натриевого жидкого стекла приводит к образованию пространственно-разветвленной структуры за счет многоцентровых связей (B-$H^{\delta-}$….$H^{\delta+}$-O- $H^{\delta+}$….$O^{\delta-}$-Si), и, как следствие, к формированию полимерной силикатно-силоксановой матрицы, в которой распределен анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ [2]. Найдено оптимальное соотношение компонентов (70/30-40/60 масс. %), при котором формируется структура, обеспечивающая деформационную устойчивость выше 600 °С по данным ТМА.

Продукты взаимодействия ЖС/$B_{10}H_{10}^{2-}$ в данном диапазоне концентраций были исследованы методами ТГА, ДСК на воздухе и в аргоне. Определены процессы, протекающие в системе ЖС/$B_{10}H_{10}^{2-}$ при нагревании и их температурные интервалы: удаление адсорбированной воды (50-200°С); поликонденсация силикатов, содержащих силанольные группы (200-300°С); окисление аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ в силикатной матрице (300-600°С). Выявлена зависимость этих процессов от концентрации аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$.

Установлено, что в изученных системах экзотермический процесс термоокислительной деструкции аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ имеет T_{max}= 344-358°С, что ~ на 90°С ниже, значения для индивидуального соединения $Na_2B_{10}H_{10}$ (T_{max} = 430°С). Данный показатель можно считать теплофизической характеристикой супрамолекулярной структуры ЖС/$B_{10}H_{10}^{2-}$. Показано, что в процессе термоокисления на поверхности образца формируется структура, препятствующая диффузии кислорода в объем образца, что обеспечивает высокие термические и термомеханические свойства.

1. E. L. Muetterties, Boron Hydride Chemistry. United Kingdom Edition published by Academic Press, INC. LTD. p.337.

2. L.V. Goeva, V.K. Skachkova, E.A. Malinina и др. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014, Vol. 59, No. 2, pp. 107.

Работа выполнена при поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе»

ИЗУЧЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ МЕЖДУ КОМПЛЕКСАМИ МЕДИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Сурсякова В.В.[1], Бурмакина Г.В.[1, 2], Рубайло А.И. [1, 2]
[1]*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

[2]*Сибирский федеральный университет, химический факультет, Красноярск, Россия*

viktoria_vs@list.ru

Циклодекстрины (ЦД) – природные макроциклы, построенные из остатков α-1,4 связанных D-глюкопираноз. К наиболее распространенным соединениям относятся ЦД с шестью (α-ЦД), семью (β-ЦД) и восьмью (γ-ЦД) фрагментами глюкозы. Отличительной особенностью ЦД является наличие внутренней гидрофобной полости, благодаря которой они образует комплексы включения с разнообразными «гостями». Асимметричные атомы углерода и хиральная полость обуславливают применение ЦД в качестве хиральных селекторов в методах хроматографии и капиллярного электрофореза. ЦД катализируют некоторые химические реакции. Комплексы ЦД со связанными ионами металлов могут активировать и функционализировать различные субстраты [1].

Комплексы ЦД, содержащие металлы, можно классифицировать на три группы в зависимости от того, каким образом металл соединяется с ЦД: через кислород гидроксильной группы ЦД; с группами, привитыми к ЦД; комплекс металла образует ассоциат с ЦД. Первые два типа комплексов изучаются с 70-80-х гг. XX века. Супрамолекулярные ассоциаты комплексов металлов с β-ЦД относительно малоизученны из-за сложности интерпретации полученных данных. Однако они имеют важное практическое значение, например, срок службы катализатора увеличивается за счет образования ассоциата 1,5-циклооктадиенплатины с β-ЦД [2].

Небольшое число исследований, касающихся ассоциатов комплексов металлов с ЦД, может быть связано с тем, что для изучения таких равновесий необходимо, чтобы метод измерения позволял регистрировать не аддитивные свойства системы, а свойства, обусловленные частью форм комплексных частиц. Таким методом является метод капиллярного электрофореза (КЭ). В настоящее время КЭ и родственные электромиграционные методы широко используются для определения констант устойчивости, ассоциации, образования или связывания металлов и других веществ с различными лигандами. Преимущества КЭ – экспрессность, низкая стоимость реагентов, высокая эффективность. Комплексообразование с различными лигандами часто используется в КЭ для улучшения селективности разделения неорганических и органических аналитов.

Целью данной работы являлось исследование супрамолекулярных ассоциатов между комплексами меди с органическими кислотами (H_2L) и β-ЦД с использованием метода капиллярного электрофореза. Все измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН – системе КЭ с диодноматричным детектором Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Учтены следующие равновесия: $Cu^{2+} + L^{2-} \leftrightarrow [CuL]$, $Cu + 2L^{2-} \leftrightarrow [CuL_2^{2-}]$, $Cu + 3L^{2-} \leftrightarrow [CuL_3^{4-}]$, β-$CD + L^{2-} \leftrightarrow [L^{2-} \subset$ β-$CD]$, β-$CD + [CuL] \leftrightarrow [CuL \subset$ β-$CD]$, β-$CD + [CuL_2^{2-}] \leftrightarrow [CuL_2^{2-} \subset$ β-$CD]$.

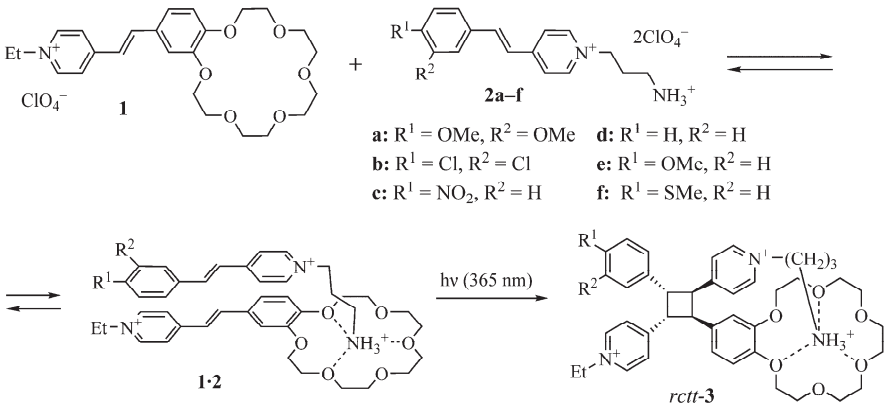
1. Ж.-М. Лен. Супрамолекулярная химия: Концепция и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
2. A.R. Hedges. *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2035-2044.

SUPRAMOLECULAR [2+2]-PHOTOCYCLOADDITION OF 4-STYRYLPYRIDINE DERIVATIVES

Ushakov E.N.[1,2], Sazonov S.K.[2], Vedernikov A.I.[2], Gromov S.P.[2]
[1]*Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka, Russia*
[2]*Photochemistry Center, Moscow, Russia*
en-ushakov@mail.ru

It has been previously demonstrated that the complexation of the crown-ether derivative of 4-styrylpyridine **1** with the ammoniopropyl derivative **2a** in solution initiates stereospecific [2+2]-photocycloaddition (PCA) reaction that generates cyclobutane *rctt*-**3** [1]. Stereospecificity of this photoreaction is explained by the fact that the styrylpyridinium cations in the bimolecular complex **1·2a** are arranged one above the other due to π-π stacking.

In order to explore the role of electronic factors in the supramolecular PCA, we synthesized the ammoniopropyl derivatives of 4-styrylpyridine **2b-f** that differ from each other by the substituents in the benzene ring. The quantum yields of *trans*-*cis* and *cis*-*trans* photoisomerization reactions and the fluorescence quantum yields for compounds **1** and **2a-f**, as well as the stability constants and the PCA quantum yields for complexes **1·2** were measured in acetonitrile solutions. It was found that the stability of complexes **1·2** weakly depends on the substituents R^1 и R^2 in **2**, whereas the quantum yield of the supramolecular PCA is varied in a wide range (from 0.001 to 0.016). The presence of electron-donating substituents in the benzene ring of **2** facilitates this photoreaction.



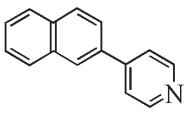
This work was supported by the Russian Academy of Sciences.

1. A.I. Vedernikov, S.K. Sazonov, P.S. Loginov, N.A. Lobova, M.V. Alfimov, S.P. Gromov. *Mendeleev Commun.*, 2007, **17**, 29-31.

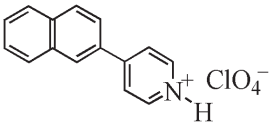
AN EFFECT OF ADDING CYCLODEXTRIN ON DEPROTONATION/PROTONATION REACTION OF BOTH NAPHTHYLPYRIDINIUM AND NAPHTHYLPYRIDINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Fomina M.V.[1], Nazarov V.B.[2], Vedernikov A.I.[1], Avakyan V.G.[1], .Gromov S.P.[1]
[1]*Photochemistry Center of the RAS, Moscow, Russia*
[2]*Institute of Problems of Chemical Physics, of the RAS, Chernogolovka, Russia*
fomina@photonics.ru

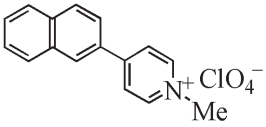
Earlier, we have demonstrated that 4-(2-naphthyl)pyridine (**1**) in the excited state in aqueous solution adds a water proton to the N atom, which gives rise to an intense fluorescence band of the protonated form **1**·H^+ (λ_{max} = 475 nm) [1]. The addition of β-cyclodextrin (β-CD) or 2-hydroxypropyl-b-cyclodextrin (HP-β-CD) to an aqueous solution of compound **1** results in the fluorescence of the protonated form of compound **1** and also the fluorescence of the nonprotonated form (λ_{max} = 375 nm). This indicates that the formation of inclusion complexes of **1** with cyclodextrins impedes the protonation of compound **1** in the excited state. For a more detailed study of the deprotonation/protonation of **1**·H^+/**1** in the presence of cyclodextrin, we were synthesizing ionic derivatives of **1**, viz., 4-(2-naphthyl)pyridinium perchlorate (**2**) and 1-methyl-4-(2-naphthyl)pyridinium perchlorate (**3**).



1



2



3

The stoichiometry and stability of the inclusion complexes of compounds **1** and its protonated **2** and quaternized **3** forms with a series of cyclodextrins differed in the size and hydrophobicity of the cavity were studied by ^{1}H NMR titration (log$K$ = 1.5—2.7). The processes resulting in the appearance of fluorescence of the unprotonated form of naphthylpyridine **1** upon the addition of cyclodextrins to an aqueous solution of its protonated form **2** were studied by electronic absorption and fluorescence spectroscopy. The structure and energy of formation of inclusion complexes **2**@CD and the influence of complex formation on the deprotonation of compound **2** were studied by quantum chemical simulation. Electronic absorption and fluorescence spectroscopy showed that the addition of 2-hydroxypropyl cyclodextrin derivatives (HP-α-CD, HP-β-CD, and HP-γ-CD) to an aqueous solution of 4-(2-naphthyl)pyridinium perchlorate (**2**) results to its partial deprotonation and formation of an inclusion complex of 4-(2-naphthyl)pyridine (**1**) with the cavitand. The regularities established for the thermal (dark) and photoinduced proton transfer in the pseudorotaxane complexes of cyclodextrins can be used for design of molecular devices based on these compounds.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Presidium of the Russian Academy of Sciences.

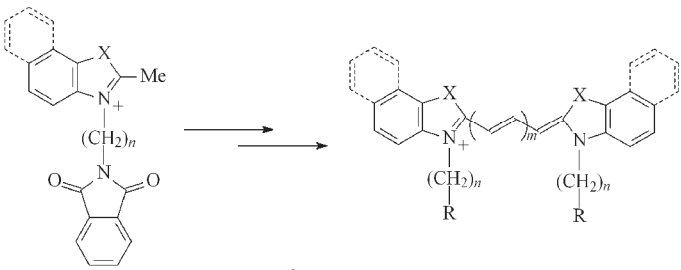
1. V.B. Nazarov, V.G. Avakyan, S.P. Gromov, M.V. Fomina, T.G. Vershinnikova, M.V. Alfimov. *Russ. Chem. Bull.* (*Int. Ed*.), 2004, **53**, 2525-2531 [*Izv. Akad. Nauk*, *Ser. Khim*., 2004, 2420-2425].

SYNTHESIS OF SYMMETRICAL CYANINE DYES WITH TERMINAL NITROGEN-CONTAINING GROUPS IN N-SUBSTITUTES OF HETEROCYCLIC RESIDUES

Fomina M.V.[1], Nikiforov A.S.[1], Vedernikov A.I.[1], Kuz'mina L.G.[2], .Gromov S.P.[1]
[1]*Photochemistry Center of the RAS, Moscow, Russia*
[2]*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia*

fomina@photonics.ru

Cyanine dyes are well-known for their wide use in photographic materials; however, the interest in this class of compounds persists because they have found use as luminophores, luminescence labels in biology and medicine, and components of supramolecular structures. Methods for the preparation of cyanine dyes are now well developed, and are based on the condensation of quaternary salts of heterocyclic bases containing an active methyl group in position 2 or 4 with *C*-electrophiles. The condensation is performed in the presence of bases. Cyanine dyes containing terminal ammonium groups in *N*-substituents cannot be prepared by direct condensation of quaternary heterocyclic salts containing ammonioalkyl groups due to side reactions. The use of a protecting group makes it possible to avoid undesirable processes. In our investigations, phthalimide protection, which is stable against the bases and electrophilic reagents used, proved to be most suitable. Fluorescent symmetrical cyanine dyes containing phthalimide groups were obtained by reacting a quaternary salt of a 2-Me derivatives of a heterocyclic base with an electrophilic agent which is a donor in central fragments of a polymethine chain of high purity with yield up to 93%.



X = S, Me_2; R = , NH_3^+; *n* = 3-6; *m* = 0-3

The phthalimide group was removed by treatment with hydrazine monohydrate or a solution of methylamine in ethanol. Cyanine dyes with ammonioalkyl substituents at the heterocyclic nitrogen atoms were prepared with yield up to 51%. Structure obtained dyes was determined by NMR-, IR-, UV spectroscopy, X-ray diffraction data, and elemental analysis. These cyanine dyes with terminal ammonium groups on the N-substituents of heterocyclic residues can be employed as components for the design of light-sensitive supramolecular systems.

This study was financially supported by the Russian Academy of Sciences and since 2014 the Russian Science Foundation.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИПА «ХОЗЯИН-ГОСТЬ» НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА С b-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ.

Шарапов К.С., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т.

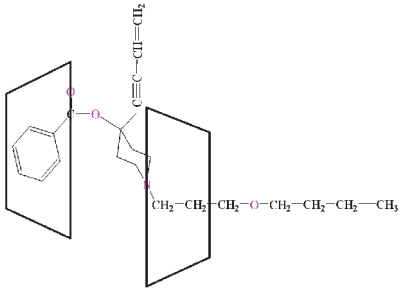
Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Sharapov_KS@mail.ru

Нами изучены молекулярные комплексные соединения типа «хозяин-гость», где в качестве «хозяина» выступает b-циклодекстрин (b-CD), а в качестве «гостя» 4-этинил-1-метил-пиперидин-4-ол, 1-(3-н-бутоксипропил)-4-винилацителен-4-бензоилоксипиперидин и 1-(2-этоксиэтил)-4-4этинил-4-бензоилоксипиперидин.

Проведено полное отнесение сигналов в ЯМР спектрах ^{1}H и ^{13}C, что позволило сделать вывод о составе и структуре комплексов. Образование комплексов включения привело к изменению химических сдвигов как притонов H-3 и H-5 b-CD, так и «гостя». В спектрах ROESY комплексов наблюдаются кросс-пики, соответствующие взаимодействиям протонов H-3 и H-5 с протонами ароматического и пиперидинового колец молекул производных пиперидина, пространственная «вытянутость» которых не исключает образования комплексов как 1:1, так 1:2.

С помощью молекулярного моделирования проведена оптимизация равновесной геометрии комплексов различного состава и различным взаимным расположением колец b-циклодекстрина. Результаты моделирования показывают, что наиболее вероятным является образование комплексных соединений состава 1:2 между одной молекулой «гостя» и двумя молекулами b-CD, расположенными симметрично по отношению друг к другу:



СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ БИС И ТРИС-(2,4-БИС-(ТРИХЛОРМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗАПЕНТАДИЕНАТОВ)-

M (II, III) [M = Ni , Cu, Pd, Zn, Fe, Co, Mn]

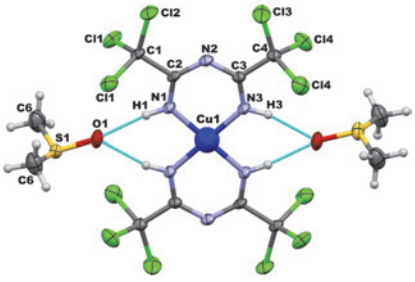
Магеррамов А.М.[1], Шихалиев Н.Г[1]., Курбанов А.В.[1], Ненайденко.В.Г.[2]
[1]*Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан*
[2]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*
namiqst@gmail.com

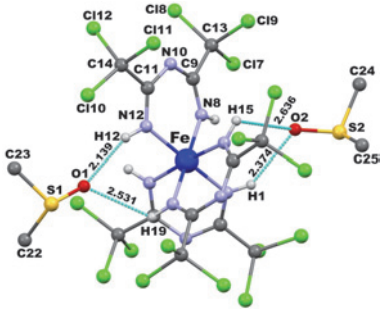
В последнее время особое внимание уделяется синтезу комплексов на основе 1,3,5-триазапентадиенов, которые содержат атомы галогенов, поскольку такие соединения обладают повышенной термической и химической стабильностью, специфической летучестью и высокой растворимостью в углеводородах. Комплексы с галогенированными лигандами часто используются в супрамолекулярной химии в качестве скрепляющих узлов благодаря возможности образовывать водородные связи и связи галоген-галоген. Учитывая широкие синтетические возможности 1,3,5-триазапентадиенов и их производных в координационной химии, нашей научной группой было изучено взаимодействие солей переходных металлов с трихлорацетонитрилом в присутствии аммиака в ДМСО и было установлено, что данная реакция протекает мгновенно и приводит с высоким выходом в одну стадию к образованию бис и трис-(2,4-бис(трихлорметил)-1,3,5-триазапентадиенато)-M (II, III) комплексов (1-7).

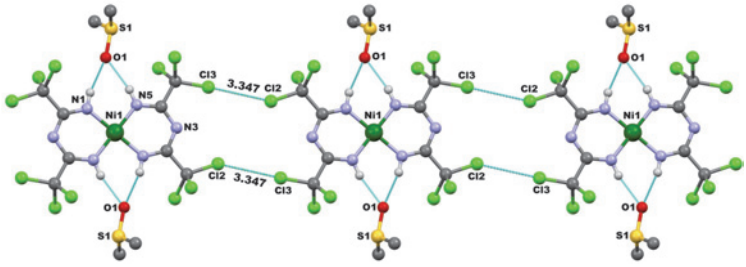
$$CCl_3CN + NH_4OH \xrightarrow[DMSO]{M^{II},\ M^{III}} Me[NH{=}C(CCl_3)N{=}C(CCl_3)NH]_n \cdot 2\ DMSO$$

n = 2 (Ni, Cu, Zn, Pd) ; n = 3 (Co, Mn, Fe) 1-7

Методом РСА было доказано структура этих комплексов, и установлено что в формировании кристаллической упаковки участвуют молекулы растворителя (ДМСО) и Cl…Cl контакты.







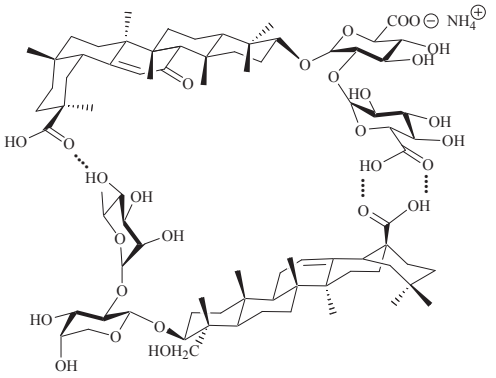
NEW SUPRAMOLECULAR COMPLEX OF MONOAMMONIUM GLYCYRRHIZINATE WITH ALPHA-HEDERIN

Yakovishin L.A.[1], Grishkovets V.I.[2], Korzh E.N.[1]
[1]*Sevastopol National Technical University, 33, Sevastopol, Russia*
[2]*V.I. Vernadsky Taurida National University, Simferopol, Russia*
chemsevntu@rambler.ru

One possible method for reducing therapeutic doses of drugs, increasing their solubility, and expanding the spectrum of biological activity is to form molecular complexes with plant triterpene glycosides. This approach has already been examined for glycyrrhizic acid (the main triterpene saponin of licorice roots *Glycyrrhiza glabra* L.), and its monoammonium salt (monoammonium glycyrrhizinate, glycyram, GC). Triterpene glycoside alpha-hederin (hederagenin 3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-O-α-L-arabinopyranoside, Hed) is suggested as perspective complexing agent. Hed was discovered in representatives of most species of the ivy genus *Hedera* L.

The molecular complex of GC with Hed was prepared for the first time. Using a method of spectrophotometry, the complexation in aqueous solutions at pH 7.2 (phosphate buffer) was investigated. The glycosides form complex in the 1:1 molar ratio. Absorption spectra of isomolar series for mixtures of GC with Hed have isobestic point at 291 nm. The presence of isobestic point is indicates on forming only of one type of complex. Stability constant for the complex K_s=4.82·10^4 M^{-1} was determined.

The allelopathic activity and ichthyotoxicity of the molecular complex were considered. The complex of GC with Hed is less ichthyotoxic than Hed. Ichthyotoxicity was tested on *Poecilia reticulate*. The complex did not inhibit of seeds germination *Avena sativa* L. The decrease in the toxicity of Hed within the complex may be explained by the implication of its COOH group into the formation of hydrogen bonds with GC.



The changes in the IR spectra confirmed by intermolecular interaction between glycosides by formation of hydrogen bonds. Obviously, the hydrogen bonds are formed between carboxyl groups of the carbohydrate and aglycon parts of GC, and carboxyl group of aglycone and hydroxyl group of carbohydrate part of Hed.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

III Международной молодёжной конференции-школы “Физико-химические методы в химии координационных соединений”

КОМПЛЕКСЫ Re(I), Rh(II), Ir(II) И Pd(II) С БИС-[N-(2,6-ИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕНОМ

Абрамов П.А.[1,2]
[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
abramov@niic.nsc.ru

Исследование комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами (диазабутадиены, полипиридины, катехолаты, дитиолены) является актуальным и активно развивающимся направлением современной координационной химии. Интерес к таким соединениям обусловлен их способностью к обратимому многоэлектронному окислению/восстановлению и возможностью стабилизации необычных степеней окисления металлов, а также способностью переходить в долгоживущие возбужденные состояния, связанные с переносом заряда от металла на лиганд. Одним из наиболее интересных лигандов такого типа является бис-[N-(2,6-изопропилфенил)имино]аценафтен (bian-dipp), комплексы с которым могут последовательно принимать до 4х электронов [1].
Взаимодействие bian-dipp и $[Re(CO)_5Cl]$ приводит к образованию комплекса рения (I) $[(bian\text{-}dipp)Re(CO)_3Br]$, который был полностью охарактеризован. Анализ электрохимического поведения этого комплекса в ячейке ЦВА/ЭПР показывает наличие 4х волн окисления/восстановления, которые имеют различную природу — лиганд- или металл-центрированную.
Реакция bian-dipp и $[(cod)MCl]_2$ (cod = 1, 5 циклооктадиен, M = Rh, Ir) приводит к получению [(cod)M(bian-dipp)Cl], в которых платиновый металл имеет кч =5 и степень окисления +2. ЦВА исследование [(cod)Ir(bian-dipp)Cl] показывает наличие обратимой пары Ir^{2+}/Ir^{3+}.
Взаимодействие bian-dipp и $[(PhCN)_2PdCl_2]$ приводит к образованию $[(bian\text{-}dipp)PdCl_2]$, который оказался удобным исходным соединением для синтеза пуш-пульного $[(bian\text{-}dipp)Pd(C_3S_5)]$ или полиядерных сульфидных производных.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 12-03-33028.

1. I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Chudakova, G.K. Fukin. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 3294–3298.

NEW HYBRID BIO FLOCCULANTS FOR BIOLOGY AND MEDICINE

Proskurina V.E., Tukhvatullina R.Z., Galyametdinov Yu.G.
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
rumiushka666@mail.ru

Given the increasing demand for environmentally pure materials for use in the coagulation and flocculation processes in biology and medicine increases the need to introduce into the hybrid materials of natural polymers in various combinations thereof with inorganic substances. Such hybrid bio flocculants should have polar highly hydrophilic and hydrophobic groups, which will use them to change the properties of disperse systems, adsorption of compounds of organic and inorganic nature and attachment of biologically active substances by various types of bonds. In this article provides a comparative analysis of systems containing the synthetic and biopolymer.
Hybrid polymer – inorganic systems are samples based on colloidal sols of $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, a cationic copolymer of AA and sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC). Colloidal sols were prepared by chemical condensation reactions:
$2AlCl_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3CO_2$ (stabilizer $AlCl_3$) and
$2NaOH + MgCl_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2\ NaCl$ (stabilizer $MgCl_2$).
These hybrids were characterized by IR spectroscopy and elemental analysis.
The influence of hybrid flocculants to sedimentation stability in the modes of free and constrained sedimentation on model disperse systems - suspensions of TiO_2 ($R_{av.}=1{,}5\cdot10^{-6}$ м, $\rho=3{,}59\cdot10^3$ кг/м^3) and $Mg(OH)_2$ ($R_{av.}=27{,}5\cdot10^{-6}$м, $\rho=1{,}89\cdot10^3$кг/м^3). The average particles size of the dispersed phase in the suspensions was determined by a sedimentation analysis.
High binding selectivity resulting in a colloidal sol micelles of metal hydroxides with macrocation of AA copolymer and macroanion of Na-CMC has been demonstrated. The growth of flocculation of hybrid samples relative effectiveness of individual polymer additives has been established [1]. Adsorption of polymer samples on the particles of the dispersed phase is determined by the secondary flocculation.
Comparative analysis of flocculation parameters of the individual polymer additives - cationic AA copolymer and anionic biopolymer of Na-carboxymethylcellulose showed that the sedimentation of the model DS is implemented neutralization mechanism of flocculation. The correlation of parameters on stage flocculation and precipitation seal has been established.

The authors are grateful for the financial support of the Russian Federation Ministry of Science and Education grant № 4.323.2014 / K.

1. V.E. Proskurina, R.Z. Tukhvatullina, D. Lerche, T. Zobish, Yu.G. Galyametdinov. *Journal of Applied Chemistry*, 2013, **86**, 1837–1842.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ СЕРЕБРО(I)-1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛ - H_20 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ СИЛАХ

Абдурахмонов Б.Ф., Сафармамадов С.М., Аминджанов А.А.
Таджикский национальный университет

Методом потенциометрического титрования при 273 К исследован процесс комплексообразования серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом при различных ионных силах. Установлено, что потенциал серебреного электрода при потенциометрическом титровании раствором 1-метил-2-меркаптоимидазола уменьшается в зависимости от ионной силы раствора на 373 - 459 мВ. Изменение потенциала серебреного электрода при потенциометрическом титровании в зависимости от равновесной концентрации 1-метил-2-меркаптоимидазола дало возможность; во первых определить характер процесса комплексообразования, а во вторых, установить максимальное число молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола присоединенных серебром (I). График зависимости ΔE от - Lg[L] при всех ионных силах раствора, имеет нелинейный характер, что свидетельствует о ступенчатом характере комплексообразования между серебром (I) и 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Угол наклона зависимости ΔE от - lg[L] при избытке 1-метил-2-меркаптоимидазола в растворе для изученных ионных сил равняется 0,16-0,18 мВ·л·моль$^{-1}$, что соответствует присоединению трёх молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола к серебру(I).

Общую константу нестойкости трехзамещенного комплекса рассчитывали по формуле:

$$\mathrm{LgK} = \frac{\Delta E}{0{,}059} + 3\mathrm{Lg}[L]$$

Значение общих констант устойчивости 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов Ag(I) при 273К (I=0,1-1моль/л)

I,моль/л	β_1	β_2	β_3
0,1	$1{,}6\cdot10^{8}$	$1{,}48\cdot10^{11}$	$1{,}15\cdot10^{14}$
0,25	$4.57\cdot10^{8}$	$6.61\cdot10^{11}$	$0{,}85\cdot10^{14}$
0,5	$3{,}20\cdot10^{8}$	$2{,}95\cdot10^{11}$	$2{,}19\cdot10^{14}$
0,75	$0{,}37\cdot10^{8}$	$0{,}17\cdot10^{11}$	$0{,}07\cdot10^{14}$
1,0	$21{,}7\cdot10^{8}$	$3{,}39\cdot10^{11}$	$2{,}09\cdot10^{14}$

Ступенчатые константы нестойкости образующихся комплексов находили методом Яцимирского К.Б. и по их значениям вычисляли общие константы нестойкости. Одновременно экспериментальные данные обрабатывали методом Ледена и определяли значение общих констант устойчивости образующихся комплексов. В таблице приведены усредненные значение общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом при различных ионных силах.

Проведенные исследования показали, что ионная сила раствора по-разному влияет на значение общих констант устойчивости. Показано, что величины ступенчатых констант устойчивости 1-метил-2-меркаптоимидазолных комплексов с возрастанием количества координированных молекул органического лиганда закономерно уменьшаются. Для всех комплексных форм построены диаграммы распределения и найдены области доминирования в зависимости от концентрации лиганда.

Сравнение процесса комплексообразования серебра (I) с имидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом показало, что серебро (I) с имидазолом образует в водных растворах две комплексные частицы, а с 1-метил-2-меркаптоимидазолом три. Для имидазолных комплексов общая константа устойчивости β_2 равна $8{,}51\cdot10^{6}$, что в несколько раз меньше общей константы устойчивости 1-метил-2-меркаптоимидазолного комплекса при ионной силе 0,5 моль/л. Анализ литературных источников показал, что по устойчивости имидазолидин-тионные комплексы серебра (I) близки 1-метил-2-меркаптоимидазолным комплексам.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОХРОМНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Абросимова Л.Ф., Шакирова О.Г.
Комсомольский-на-Амуре Государственный Технический университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия
Liliya-abrosimova@yandex.ru

Комплексные соединения железа(II), в которых наблюдается спин-кроссовер $^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$, сопровождающийся термохромизмом, представляют интерес в качестве элементной базы для молекулярной электроники и как термохромные материалы. *Трис*(пиразол-1-ил)метан (**$HC(Pz)_3$**) является перспективным лигандом для получения комплексов с такими свойствами.

Ранее авторами синтезированы новые координационные соединения гидрофталата, нафталинсульфоната и лаурилсульфата железа(II) с **$HC(Pz)_3$** состава $[Fe(HC(Pz)_3)_2](C_8H_5O_4)_2 \cdot C_8H_6O_4$ (**I**), $[Fe(HC(Pz)_3)_2](C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (**II**), $[Fe(HC(Pz)_3)_2](C_{12}H_{25}SO_4)_2$ (**III**). Соединения изучены методами ИК- и электронной спектроскопии. Методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура I-III. Термическое исследование I–III в интервале 390–500 К показало, что они обладают высокотемпературным обратимым спиновым переходом и термохромизмом (изменение цвета пурпурный ↔ белый). Температуры перехода составляют 380 К, 440К и 420 К для I-III соответственно.

Однако нанесение порошков на поверхность изделий весьма затруднительно, поэтому данные координационные соединения были введены в состав лакокрасочных материалов (ЛКМ) с целью получения термохромных лакокрасочных покрытий (ЛКП). Изучено влияние введения координационных соединений железа (II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном на физико-химические свойства ЛКМ и ЛКП.

Оптимальные массовые доли комплексов в термохромном ЛКМ на основе ДЕКСД-АК-Ф с содержанием рутила TiO_2 6 % составляют более 1,5%. Термохромные ЛКП розового цвета легко наносятся на подложку, высыхают в течение 24 ч. ЛКП с содержанием пигмента менее 1% цвета не имеют. При увеличении содержания пигмента (> 15%) интенсивность цвета термохромного материала усиливается, но состав его становится неоднородным (образуются комочки), масса быстро загустевает, нанесение пленки становится затруднительным. Оптимальные массовые доли пигмента на основе алкидной белой эмали составляют 7-10%.

Образцы ЛКП наносили на зачищенную металлическую пластину и нагревали. Отметили следующие изменения: ЛКП, содержащий 1,5 % **II**, имеет термохромный переход при 423-433 К. Наблюдается незначительное окисление только поверхностного слоя покрытия. Окисление поверхностного слоя ЛКП, содержащего 1,5 % **I**, под воздействием температуры происходит интенсивнее, чем в системе с ЛКП **II**, а окисления ЛКП, содержащий 1,5 % **III**, не происходит при нагревании до 450 К. Термохромного перехода в ЛКП **I**, **II** не происходит.

Для придания теплостойких свойств в ЛКП вводили также стеклянные микросферы (до 13 % масс.). При введении стекломикросфер окраска комплексов исчезает, ЛКП имеют белый цвет. При нагревании образцы ЛКП со стекломикросферами окисляются сильнее аналогичных ЛКП I-III без с них.

Также показано, что термохромные ЛКП, помещенные в виде капли между двумя листочками скотча, могут быть использованы как термоиндикаторы при указанных температурах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Алексеева Е.В., Левин О.В.
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет
Сантк-Петербург, Россия
alekseeva_ev@yahoo.com

Комплексы никеля с основаниями Шиффа на основе салицилового альдегида и этилендиамина способны формировать стабильные полимерные плёнки, которые могут обратимо окисляться и восстанавливаться, запасая тем самым электрическую энергию. Это делает перспективными использование таких комплексов для модификации электродов энергозапасающих устройств. Целью данной работы стал сравнительный анализ электрохимических свойств металлсодержащих проводящих полимерных пленок с различной структурой лиганда. Это позволило провести отбор веществ, пригодных для создания материалов энергозапасающих устройств с оптимальными характеристиками.

Были произведены оценки окислительно-восстановительной ёмкостим, скорости переноса заряда и стабильности электрохимического отклика для шести различных комплексов никеля. Эффективный коэффициент диффузии заряда в пленке определялся методом спектроскопии импеданса с предварительным вычислением толщины пленок на основе данных кварцевой микрогравиметрии. Следует отметить, что обработка данных, полученных методом спектроскопии электрохимического импеданса, проводилась как давно известным методом Матиаса-Хааса [1], так и новым редуцированным методом [2]. Стабильность полимеров оценивалась методом циклической вольтамперометрии в модельных растворах, имитирующих возможные негативные факторы, возникающие в процессе работы энергозапасающих устройств.

Из проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. При обработке результатов спектроскопии импеданса использование редуцированного метода в сравнении с классическим позволяет получить воспроизводимые результаты и значительно снизить ошибку обработки данных.
2. При сравнении по типу моста самую меньшую скорость переноса заряда (коэффициент диффузии) показывают полимеры, не содержащие заместителей в структуре лиганда.
3. Наиболее стабильными являются полимеры, содержащие объёмные заместители в диаминовом мосте лиганда.
4. По совокупности свойств оптимальным для использования в энергозапасающих устройствах является полимер на базе 2,3-диметил-N,N'-бис(салицилиден)бутил-2,3-диаминатоникеля(II).
5.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты # 12-03-00560-а, 13-03-00843-а) и Санкт-Петербургского Государственного Университета (грант # 12.38.77.2012).

1. M.F. Mathias, O. Haas. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 3174-3185.
2. O.V. Levin, M.P. Karushev. A.M. Timonov, E.V. Alekseeva, Shuanghua Zhang, V.V. Malev. Electrochim. Acta, 2013, **109**, 153-161.

SYNTHESES, STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF POROUS LITHIUM BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AND PHOTOLUMINESCENCE STUDY

Aliev S.B.[1], Samsonenko D.G.[1,2], Fedin V.P.[1,2]
[1] *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*
[2] *Natural Science Department, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*
aliev@niic.nsc.ru

Crystalline porous materials (CPM), and metal−organic frameworks (MOF) in particular, have been extensively explored for various applications [1]. MOFs are supramolecular compounds composed of metal ions and clusters connected by polytopic organic ligands (linkers). Unlike other types of porous materials, MOFs can be made from a large selection of inorganic and organic building blocks. One of the most significant successes is the use of the lightweight elements such as B^{3+}, Mg^{2+} and Al^{3+}. However porous MOFs based on the most lightweight metal lithium are still present by just several examples [2−4]. Such compounds should demonstrate high gravimetric capacity necessary for creation sorbents. Also porous lithium MOFs must have luminescence properties because of π-electron transfer from ligand to metal ions. It makes them interesting as detectors of dangerous compounds.

In the current work, we describe four new 3D lithium−organic frameworks with different robust carboxylate ligands: $[Li_2(H_2pml)]\cdot C_4H_8O_2$ (1), $[Li_2(H_2pml)]$ (2), $[Li_{11}(H_3O)(H_2O)_5(Html)_6)]\cdot 8C_4H_8O_2$ (3) and $[Li\{Li(nmp)\}\{Li(H_2O)(nmp)\}\{Li(nmp)_2\}_2(H_2tms)(Htms)_2]\cdot NMP\cdot EtOH$ (4), where H_4pml = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic or pyromellitic acid, H_3tml = 1,2,4-benzenetricarboxylic or trimellitic acid, H_3tms = 1,3,5-benzenetricarboxylic or trimesic acid, and nmp = 1-methyl-2-pyrrolidinone. Compounds **1**, **3** and **4** have open framework structures. **2** is a non porous material and has the same composition of framework as **1** but with absolutely different structure. Compound **3** consists of unique undecanuclear Li−carboxylate units and features relatively wide 7 Å channels allowing the facile exchange of solvent molecules. The framework luminescence was found to be highly dependent on the nature of guest molecules: toluene enhances the light emission intensity almost 3 times, while nitrobenzene completely quenches it upto zero. Such guest-dependent behavior of porous coordination polymers makes it possible to create sensor devices for detection aromatic pollutants.

This work is supported by grant of the Government of the Russian Federation (PN 14.Z50.31.0006, leading scientist M. Schröder)

1. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2004, **43**, 2334−2375 .
2. Zhao, X.; Wu, T.; Zheng, S.-T.; Wang, L.; Bu, X.; Feng, P. *Chem. Commun.,* 2011, **47**, 5536−5538.
3. Guo, Y.; Zhang, J.; Jiang, L.; Shi, X.; Yang, L.; Fang, Q.; Fang, H.; Wang, K.; Jiang, K. *Chem. Commun.,* 2012, **48**, 10639−10641.
4. Abrahams, B. F.; Grannas, M. J.; Hudson, T. A.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 1087−1089.

THE PECULIARITIES OF TRI(*O*-TOLYL)ANTIMONY REACTIONS WITH CYCLOHEXANONEOXIME IN THE PRESENCE OF PEROXIDES. THE STRUCTURE OF *o*-$Tol_3Sb(ON{=}C_6H_{10})_2$ AND *o*-$Tol_3Sb(ON{=}C_6H_{10})_2{\cdot}(o\text{-}Tol_3SbO)_2$

Artemyeva E.V., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Makerova M.S.
South Ural state university, Chelyabinsk, Russia
katriona-art@yandex.ru

It has been found out that the interaction of tri(*o*-tolyl)antimony with cyclohexanoneoxime in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide or hydrogen peroxide in diethyl ether, irrespective of the mole ratio of the reactants (1:2:1 or 1:1:1), leads to the formation of tri(*o*-tolylantimony) *bis*(cyclohexanoneoximate) *o*-$Tol_3Sb(ON{=}C_6H_{10})_2$ **(1)**:

o-$Tol_3Sb + 2HON{=}C_6H_{10} + t\text{-}BuOOH \rightarrow$ *o*-$Tol_3Sb(ON{=}C_6H_{10})_2$ **(1)** + *t*-BuOH + H_2O.

If the mole ratio is 1:1:1, the second product of the reaction is tri(*o*-tolyl)antimony oxide *o*-Tol_3SbO, which dimerizes or polymerizes. As it has been found out, the compound **1** can crystallize with the dimeric oxide as the adduct *o*-$Tol_3Sb(ON{=}C_6H_{10})_2{\cdot}(o\text{-}Tol_3SbO)_2$ **(2)** (Fig. 1).

According to X-ray diffraction analysis data, the axial OSbO angle and the equatorial CSbC angles in the compound **1** are equal to 168.61(7)° and 112.4(1)–124.2(1)º. The Sb–C, Sb–O bonds are 2.123(3)–2.126(2) Å, 2.062(2), 2.068(2) Å. The intramolecular Sb···N distances are 2.894(2), 2.957(2) Å.

The geometrical parameters of tri(*o*-tolyl)antimony dioximate molecule in the adduct **2** are close to the analogous characteristics of the compound **1**, which crystallizes individually. In the centrosymmetric binuclear complex the antimony atoms have a distorted square-pyramidal coordination. The Sb(1)–O(1) and Sb(1)–O(1a) bond lengths are 1.974(3) and 2.017(3) Å. The equatorial bonds Sb(1)–C(11) (2.174(6) Å) and Sb(1)–C(21) (2.178(5) Å) are longer than the axial bond Sb(1)–C(1) (2.123(5) Å). The Sb(1)···Sb(1a) distance in the cycle is 3.1394(6) Å. In the crystal **2** the molecules of each type form stacks, the structure forms due to C–H···π interactions and dispersion interactions between parallel aromatic cycles.

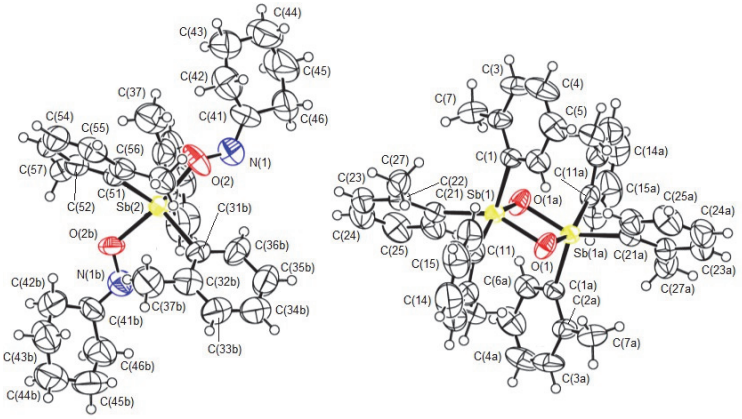


Fig. 1 – The structure of the molecules in the crystal **2**

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRI(*O*-TOLYL) AND TRI(*M*-TOLYL) ANTIMONY DIOXIMATES

Makerova M.S., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Artemyeva E.V.
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
marina.mms74@mail.ru

Our group pioneered in studying the reactions of tri(*o*-tolyl) and tri(*m*-tolyl) antimony with oximes in the presence of an oxidizing agent and we revealed the peculiarities of these interactions. It was found that the structure of the product of the reaction tri(*m*-tolyl) antimony with oximes depends on oxime and oxidizing agent nature. Thus, the reaction of tri(*m*-tolyl) antimony with furfuraloxime in the presence of hydrogen peroxide, irrespective of the mole ratio of the reactants (1:2:1 or 1:1:1), leds to the formation of μ_2-oxo-*bis*[(furfuraloximato)tri(*m*-tolyl) antimony] (*m*-$Tol_3SbONCHC_4H_3O$-2)$_2$O, whereas using *tert*-butil hydroperoxide as an oxidizing agent, *bis*(furfuraloximato)tri(*m*-tolyl) antimony *m*-$Tol_3Sb(ONCHC_4H_3O$-2)$_2$ (**1**) is formed under the same conditons:

2 *m*-Tol_3Sb + 2 $HONCHC_4H_3O$ + 2 H_2O_2→ (*m*-$Tol_3SbONCHC_4H_3O)_2O$ + 3 H_2O;

m-Tol_3Sb + 2$HONCHC_4H_3O$ + *t*-BuOOH→*m*-$Tol_3Sb(ONCHC_4H_3O$-2)$_2$+ *t*-BuOH + H_2O.

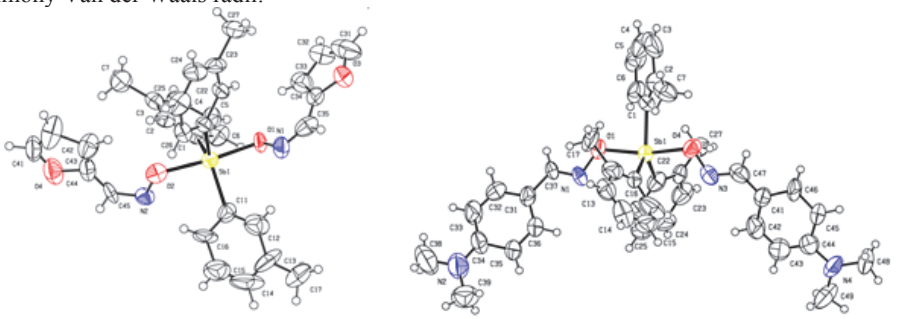
Bis(acetophenoneoximato)tri(*o*-tolyl)antimony *o*-$Tol_3Sb[ONC(Me)Ph]_2$ (**2**) *bis*(*p*-dimethylaminobenzaldoximato)tri(*o*-tolyl)antimony *o*-$Tol_3Sb[ONCHC_6H_4NMe_2$-4$]_2$ (**3**) are the products of the reactions of tri(*o*-tolyl) antimony with acetophenoneoxime and *p*-dimethylaminobenzaldoxime respectively, irrespective of the mole ratio of the reactants (1:2:1 or 1:1:1) and the oxidizing agent nature:

o-Tol_3Sb + 2 HONCRR' + *t*-BuOOH→*o*-$Tol_3Sb[ONCRR']_2$ + *t*-BuOH + H_2O;

2*o*-Tol_3Sb+2HONCRR'+ 2*t*-BuOOH→*o*-$Tol_3Sb[ONCRR']_2$+*o*-Tol_3SbO+2*t*-BuOH + H_2O;

R = Me, R' = Ph (II); R = H, R' = $C_6H_4NMe_2$-4 (**3**).

Molecular structures of complexes **1–3** were established by X-ray analysis. Antimony atoms have trigonal-bipyramidal coordination with the oximate ligand oxygen atoms in axial positions (Fig. 1). The axial OSbO (173.8(1)°, 172.5(1)°, 168.9(1)°) angles and the equator CSbC (111.9(1)–125.5(1)°, 114.6(2)–125.9(2)°, 118.8(1)–127.0(3)°) angles are different from theoretical data. The Peculiarities of the structures **1–3** are: the axial Sb–O bonds are shorter than the equator Sb–C bonds and the intramolecular s Sb···N distance are 1 Å shorter the sum of nitrogen and antimony Van der Waals radii.



1 **3**

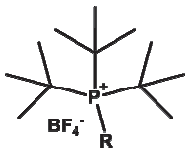
Fig. The molecular structures of complexes **1** and **3**

PALLADIUM NANOPARTICLES STABILIZED BY PHOSPHONIUM IONIC LIQUIDS: FACTORS THAT DETERMINES CATALYTIC ACIVITY

Arkhipova D.M., Ermolaev V.V., Miluykov V.A., Gainanova G.A., Zakharova L.Ya., Nigmatullina L.Sh., Sinyashin O.G.
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan,Russia
arkhipova-daria@mail.ru

Palladium nanoparticles are widely used as a catalyst in cross-coupling reactions [1-3]. The problem of nanoparticles aggregation could be successfully solved by using sterically hindered phosphonium salts (Scheme 1) as stabilizing agents.

Catalytic system was obtained *in situ* by stirring palladium acetate in ethanol in phosphonium salt presence. The particle formation was proved by the method of electron microscopy (TEM) (Fig. 1). The average size of palladium nanoparticles was about 2-3 nm. Interactions of various components of the tri-*tert*-butyl-R-phosphonium-based salts with a Pd atom and palladium nanoparticles were studied both experimentally and computationally.



R = CH_3 - $C_{20}H_{41}$

Scheme 1. Phosphonium salt.

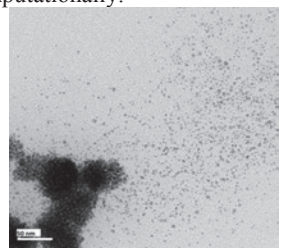


Figure 1. Palladium nanoparticles.

A number of obtained phosphonium salts was used for palladium nanoparticles stabilization in Suzuki cross-coupling of 1,3,5-tribromobenzene **(1)** and phenylboronic acid. The dependence of the conversion degree on phosphonium salt/palladium ratio was observed for the first time.

Besides the influence of ionicity and supromolecular organization of sterically hindered phosphonium salt on the catalytic activity of palladium nanoparticles was demonstrated.

Authors are grateful for the financial support to the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (8451, MK 4440.2013.3) and the Russian Foundation for Basic Research (13-03-12170).

1. F. Alonso, I.P. Beletskaya, M. Yus. *Tetrahedron*, 2008, **64,** 3047-3101.
2. A. Balanta, C. Godard, C. Claver. *Chem. Soc. Rev*., 2011, **40**, 4973-4985.
3. J. D. Scholten, B. C. Leal, J. Dupont. *ACS Catal*., 2012, **2**, 184−200.

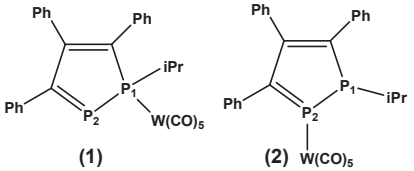
ELECTRON AND SPATIAL STRUCTURE AND ABSORPTION SPECTRA OF COMPLEX OF 1-*ISO*PROPYL-3,4,5-TRIPHENYL-1,2-DIPHOSPHOLE WITH $W(CO)_5$

Burganov T.I.,[1] Zagidullin A.A.,[1] Grimme S.,[2] Katsyuba S.A.,[1] Miluykov V.A.,[1] Ganushevich Y.S.,[1] Sinyashin O.G.,[1] Hey-Hawkins E.[1]

[1] *A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Arbuzov Str. 8, Kazan, Russia*
[2]*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut fur Physikalische und Theoretische Chemie, Universitat Bonn, Beringstr. 4, 53115 Bonn, Germany*
Burganov@iopc.ru

π-conjugated materials based on phospholes represent a valuable addition to the pool of building blocks for molecular electronics. As has been shown elsewhere [1] the photophysical properties of 1-R-3,4,5-triphenyl-1,2-diphospholes (DPs) can be influenced both by variation of R moiety and by introduction of substituents into *para*-position of phenyl rings. Coordination of metals to phosphorus atoms opens additional opportunities for tuning of optical absorption of DPs.

The title compound was synthesized according to route proposed in [2]. X-ray analysis revealed structure (**2**) of the crystalline complex. A possibility of existence of structure (**1**) in



solutions of the complex was studied by means of optical spectroscopy in combination with quantum-chemical DFT and TD-DFT computations. B3LYP/6-31+G*/LanL2DZ simulated absorption spectrum of (**2**) matched the experimental UV-vis spectrum of the complex solution in n-hexane at room temperature much better than the theoretical spectrum of (**1**), which suggests that the former structure dominates in the solution. In full agreement with the spectroscopic experiment the computations demonstrate that coordination of the DP to $W(CO)_5$ moiety causes substantial batochromic shift of longest-wavelength absorption band related with HOMO-LUMO electron transition. It mostly occurs owing to a pronounced stabilization of LUMO and slight destabilization of HOMO relative to the parent DP resulting in narrowing of HOMO-LUMO energy gap. HOMO of the complex is composed of both the ligand and $W(CO)_5$ orbitals, whereas LUMO is mainly localized on the ligand antibonding π*-orbitals, which suggests that both variation of the metals and structural modifications of the ligand allows tuning of optical properties of the DP complexes.

This work was supported by RFBR 14-03-00920 A, RFBR 14-03-31796.

1. E. Zvereva, S. Grimme, S. Katsyuba, T. Burganov, A. Zagidullin, V. Milyukov O. Sinyashin, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 6827 – 6834.
2. V.Milyukov, A.Zagidullin, E.Hey-Hawkins, O.Sinyashin. *Russ. J. Coord. Chem.,* 2010, **36**, 903-908.

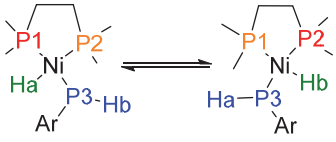
СТРУКТУРА И ДИНАМИКА НИКЕЛЬ ГИДРИД ФОСФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ [NiH{P(Ar)(H)}(dtbpe)] В РАСТВОРАХ

Полянцев Ф.М., Латыпов Ш.К., Ганушевич Ю.С., Милюков В.А., Синяшин О.Г.
Институт физической и органической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
polyancev@iopc.ru

Комплексы переходных металлов, в особенности никелевой группы, широко используются в органической химии как катализаторы ряда важных реакций. Особенно интересны среди них комплексы, которые катализируют перенос целых фрагментов, например, фосфиниденовые комплексы Ni(II) [1]. Это стимулировало работы по получению и изучению структуры новых фосфидо и фосфиниденовых комплексов никеля [2]. Эти системы в растворах, видимо, находятся во внутримолекулярных обменных процессах, хотя их природа осталась не ясной.

В этой связи интересно проследить за особенностями геометрии и внутримолекулярной динамики таких систем в растворах. С этой целью были получены Ni комплексы с терминальными фосфиниденовыми лигандами - Ni комплексы трех-координированного первичного фосфина (dtbpe)Ni(H){P(Ar)(H)} (Ar = DMP, Mes). Факт образования комплекса между (dtbpe)Ni и $H_2P(Ar)$ следует из данных ЯМР, однако имелось два противоречивых факта: малая величина КССВ между P_3 и протонами, и отсутствие сигнала PH_2 протонов, хотя "триплетность" сигнала P_3 в ^{31}P ЯМР спектре без развязки от протонов свидетельствует о связи с двумя эквивалентными протонами, т.е. реализации (dtbpe)NiPH_2Ar таутомера. Причины указанных противоречий могли быть обусловлены наличием внутримолекулярных обменных процессов.

На основании данных ДЯМР экспериментов и квантово-химических расчетов нами установлено, что Ni комплексы первичного фосфина (dtbpe)Ni(H){P(Ar)(H)} в растворе реализуется в форме гидридного таутомера, который при комнатной температуре находится в быстром обмене (в шкале ЯМР) с сопряженной таутомерной формой. Переход из одной формы в другую происходит поэтапно через (dtbpe)NiPH_2Ar форму. В результате такого процесса магнитные окружения двух фосфоров (P_1 и P_2) и двух протонов (H_a и H_b) инвертируются [3].



Авторы выражают благодарность фонду РФФИ (грант №13-03-00169-а и №14-03-31952 мол-а) за финансовую поддержку работы.

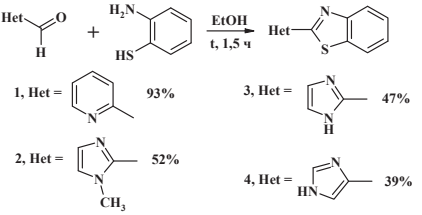
1. R. Melenkivitz, D.J. Mindiola, G.L. Hillhouse. *JACS*, 2002, **124**, 3846.
2. V.M. Iluc, G.L. Hillhouse. *JACS*, 2010, **132**, 15148.
3. Y.S. Ganushevich, V.A. Miluykov, F.M. Polyancev, Sh.K. Latypov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, D.G. Yakhvarov, O.G. Sinyashin. *Organometallics*, 2013, **32**, 3914.

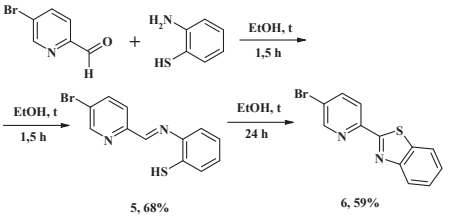
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu^{2+} и Co^{2+} С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ОРТОАМИНОТИОФЕНОЛА И ГЕТАРИЛКАРБАЛЬДЕГИДАМИ

Барская Е.С., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Юдин И.В., Зык Н.В.
Химическия факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
elenakovaleva2010@gmail.com

Ранее в нашей научной группе был синтезирован бидентатный органический N,N-лиганд 2-(2-пиридил)бензотиазол и установлено, что его взаимодействие с гексагидратом перхлората меди (II) приводит к образованию координационного соединения с квадратно-пирамидальной геометрией координационного окружения меди, представляющего собой низкомолекулярный аналог природного металлофермента супероксид дисмутазы [1].

Нами были изучены реакции серии гетарилкарбальдегидов с 2-аминотиофенолам, дающие в качестве продуктов соответствующие 2-гетарил-бензотиазолы **1-4** с выходами от 39 до 93%.





При введении в реакцию с 2-аминотиофенолом 5-бром-2-пиридинкарбоксальдегида в аналогичных условиях образуется иминотиофенол **5**, который далее окисляли до целевого бензотиазола **6** кипячением на воздухе в этаноле в течение суток.

Полученные 2-гетарилбензотиазолы (**1-3**,**6**) вводились в реакции комплексообразования с перхлоратами меди (II) и кобальта(II). В результате были получены координационные соединения состава $ML_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**7**-**10**, **12**, **13**), состав которых подтвержден данными ИК-спектроскопии и элементного анализа, а в случае комплекса **7** - данными рентгеноструктурного анализа. Комплексное соединение **11** также охарактеризовано данными рентгеноструктурного анализа, однако состав данного координационного соединения $ML_3(ClO_4)_2 \cdot H_2O$.

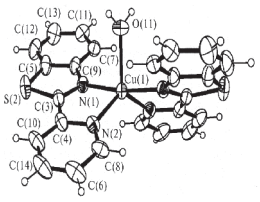
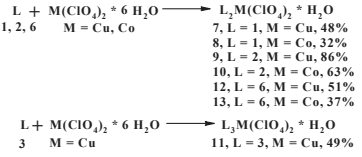


Рис. 1. РСА комплекса **7**



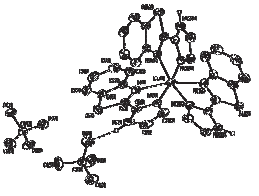


Рис. 2. РСА комплекса **11**

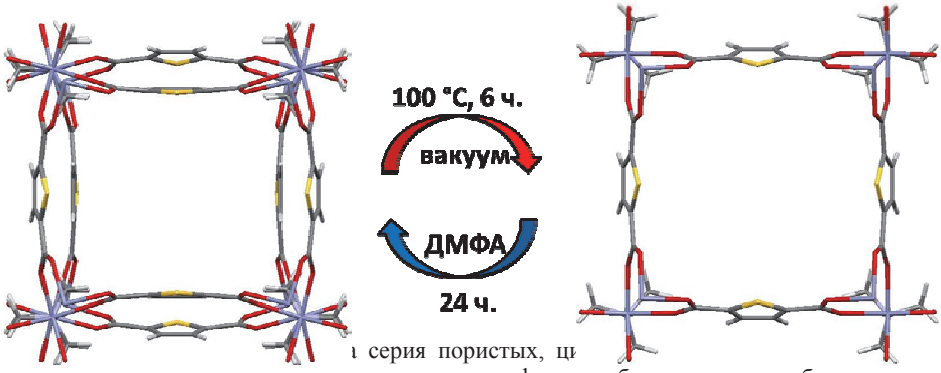
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-00399-а).

1. Е.К. Белоглазкина, И.В. Юдин, А.Г. Мажуга, А.А. Моисеева, А.И. Турсина, Н.В. Зык. *Известия РАН. Сер. хим.,* 2006, **10**, 1738-1744.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ТИОФЕНДИКАРБОКСИЛАТОВ

Болотов В.А.
Институт неорганической химии им. А.В.Николаева., Новосибирск, Россия
niic@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры построены из катионов или кластеров металлов соединенных между собой органическими лигандами в регулярную 1-, 2- или 3-х мерные кристаллические структуры. Широкий интерес к таким структурам вызван необычайно богатыми возможностями дизайна геометрии, химической функционализации каркаса МОК и пустот, высокой удельной площадью поверхности и связанную с этим высокую сорбционную способность к различным газам. Особенно богатой в этих отношениях является химия цинксодержащих каркасов.



ı серия пористых, ци к координационных полимеров на основе тиофендикарбоноксилата и бидентантного азотсодержащего лигандов. Полученные координационные полимеры были исследованы и представлены анализами: РСА, РФА, ТГА и CHN. Исследование сорбционных свойств указывает на наличие большой удельной площади поверхности данных каркасов. Кроме того поверхность полученных пористых каркасов декорирована атомами серы тиофендикарбоксилатных групп, что задает определенный потенциал для исследования этих материалов на наличие сродства к ионам тяжелых металлов и предпочтительной сорбции некоторых промышленно – важных газов. У полученных пористых каркасов также наблюдается определенные динамические структурные изменения вызванные изменением окружения каркаса молекулами гостей, что также представляет научный интерес.

ОКСАЛАМИДНЫЕ ДИАМИДОФОСФИТЫ КАК ИНДУКТОРЫ ХИРАЛЬНОСТИ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

Бочелюк М.С.[1], Чучелкин И.В.[1], Максимова М.Г.[1], Гаврилов В.К.[1], Гаврилов К.Н.[1], Замилацков И.А.[2], Тафеенко В.А.[3], Чернышев В.В.[3]

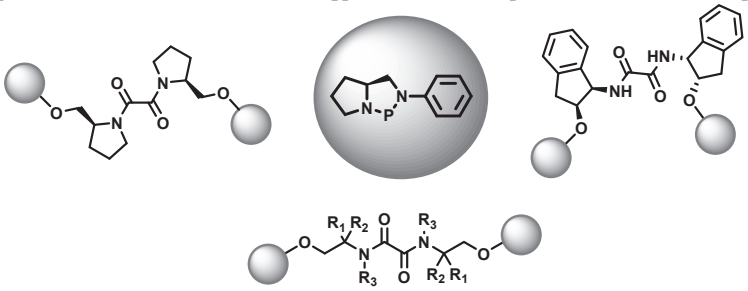
[1] *Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, Рязань, Россия*

[2]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

[3]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

levkina.marina@mail.ru

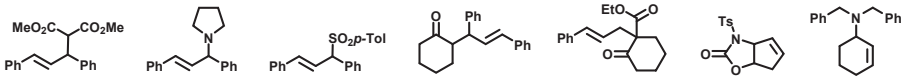
Впервые получены и охарактеризованы данными ЯМР ^{31}P, ^{1}H и ^{13}C спектроскопии, мягкой масс-спектрометрии, рентгеноструктурного и элементного анализа диамидофосфитные лиганды, располагающие оксаламидным фрагментом и стереогенными атомами фосфора:



R_1, R_2 = H, Me, *sec*-Bu, *t*-Bu

R_3 = H, Me

Новые лиганды были использованы в качестве асимметрических индукторов в катализируемых палладием реакциях аллилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата различными нуклеофилами, алкилирования циннамилацетата этил 2-оксоциклогексанокарбоксилатом, десимметризации бискарбаматного производного *мезо*-циклопент-4-ен-1,3-диола и аллильного аминирования (циклогекс-2-ен-1-ил)этилкарбоната дибензиламином. При этом получены соответствующие продукты, характеризующиеся следующей энантиомерной чистотой:



up to **97% *ee*** up to **96% *ee*** up to **92% *ee*** up to **82% *ee*** up to **85% *ee*** up to **78% *ee*** up to **97% *ee***

Некоторые из указанных выше продуктов представляют собой ключевые предшественники в синтезах лекарственного препарата для лечения распространенного урологического заболевания – инконтиненции, ингибитора гликопротеиновых процессов Mannostatin A, алкалоида (–)-Swainsonine и ингибитора киназ, обладающего антипролиферативным действием.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00396-а и Минобрнауки России в рамках НИР по заданию № 2014/378.

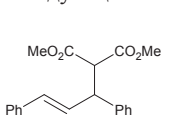
Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ НЕИЗВЕСТНЫХ РАНЕЕ АМИДОФОСФИТОВ

Гаврилов В.К., Новиков И.М., Максимова М.Г., Гаврилов К.Н.
Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, Рязань, Россия
samurayb@yandex.ru

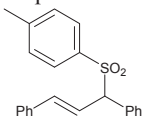
На основе (S_a)-3-SiMe$_3$-BINOL (3-(триметилсилил)-[1,1'-бинафтален]-2,2'-диола), (*S,R*)-semi-TADDOL (5-(гидроксиметил)-2,2-диметил-1,3-диоксалан-4-ил)дифенилметанола), и (*R,R*)-TADDOL (2,2-диметил-1,3-диоксалан-4,5-диил)бис(дифенилметанола)) получены новые монодентатные амидофосфиты, в том числе располагающие *P**-стереоцентрами:

Их состав и строение установлены с привлечением данных спектроскопии ЯМР ^{31}P, ^{1}H и ^{13}C, масс-спектрометрии с ионизацией методом лазерной десорбции (MALDI TOF/TOF) и элементного анализа.

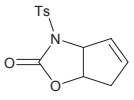
С участием этих лигандов в Pd-катализируемых процессах асимметрического аллилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата и десимметризации бискарбаматного производного *мезо*-циклопент-4-ен-1,3-диола получены соответствующие продукты, характеризующиеся следующей энантиомерной чистотой:



up to 92% *ee*



up to 90% *ee*



up to 50% *ee*

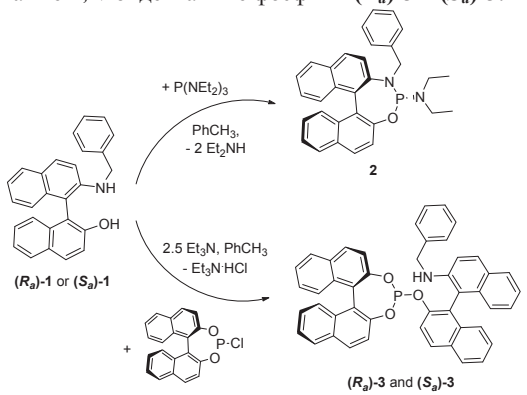
Рассмотрено взаимодействие новых хиральных монодентатных амидофосфитов с металлопорфиринами за счет координации этих лигандов с ионом переходного металла внутри порфиринового цикла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 14-13-01383.

НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ ФОСФИТНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ NOBIN

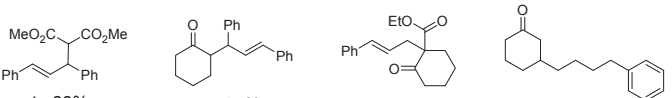
Луговский В.В.[1], Гаврилов К.Н.[1], Волов А.Н.[2], Тафеенко В.А.[3], Чернышев В.В.[3],
[1] *Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, Рязань, Россия*
[2]*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*
[3]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
vinfield1992@mail.ru

Прямым фосфорилированием энантиочистого *N*-Bn-NOBIN (2'-(бензиламино)-[1,1'-бинафтален]-2-ола) (**(R_a)-1** или **(S_a)-1**)) получены неизвестные ранее *P**-монодентатный диамидофосфит **2**, а также *P,N*-бидентатные фосфиты **(R_a)-3** и **(S_a)-3**:



Данные спектроскопии ЯМР ^{31}P, ^{1}H и ^{13}C, масс-спектрометрии с ионизацией методом лазерной десорбции (MALDI TOF/TOF) и элементного анализа соединений **2**, **(R_a)-3** и **(S_a)-3** находятся в полном соответствии с предложенной для них структурой. Лиганд **2** дополнительно охарактеризован методом РСА.

С участием **2**, **(R_a)-3** и **(S_a)-3** в асимметрических реакциях Pd-катализируемого алкилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом и 1-циклогексенилпирролидином, циннамилацетата этил 2-оксоциклогексанокарбоксилатом, а также Cu-катализируемого сопряженного присоединения алкилциркониевого реагента к циклогексенону достигнута следующая энантиомерная чистота соответствующих продуктов:



Показано, что предварительное добавление к лигандам **(R_a)-3** и **(S_a)-3** (5,10,15,20-тетрафенилпорфирината)цинка(II) может приводить к существенному росту конверсии и энантиоселективности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 14-13-01383.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ BH_3NH_3

Бутлак А.В., Тимошкин А.Ю., Кондратьев Ю.В.
Институт химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
a.v.butlak@gmail.com

Амминборан BH_3NH_3 (далее **АВ**) представляет собой простейшее донорно-акцепторное комплексное соединение, которое имеет высокое содержание водорода (19.6 масс. %) и является перспективным материалом для водородной энергетики [1]. Разложение **АВ** было изучено методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [2-4], масс-спектрометрии [5], термогравиметрии [5]. Однако данные методы не позволяют проводить исследования в равновесных условиях и при постоянной температуре.

Целью настоящей работы явилось прямое калориметрическое измерение тепловых эффектов разложения амминборана. Для определения оптимальных условий калориметрического опыта было проведено тензиметрическое исследование **АВ**, которое показало, что термическое разложение **АВ** с выделением водорода и образованием полимерного $[BH_2NH_2]_n$ начинается при температуре выше 321К и протекает медленно. Энергия активации для данного процесса составила 94±11 кДж/моль (327-351К). При температуре выше 363К наблюдается выделение второй молекулы H_2.

Тепловые эффекты разложения амминборана определяли дроп-калориметрическим методом при 357К на приборе ДАК-1а. При низких давлениях (высокий вакуум) регистрировали эндотермический эффект. В холодной части трубки был обнаружен возгон - кристаллы белого цвета, их ИК – спектр согласуется со спектром чистого **АВ**. Таким образом, тепловой эффект отвечает процессу сублимации **АВ**:

$$BH_3NH_{3(тв)} = BH_3NH_{3(г)},\ (1)l;\ \Delta_1H°_{357} = 74.8\pm1.2\ кДж/моль.$$

В опытах при атмосферном давлении доминировало термическое разложение АВ с выделением водорода:

$$BH_3NH_{3(тв)} = \frac{1}{n}(BH_2NH_2)_{n(тв)} + H_{2(г)},\ (2);\ \Delta_2H°_{357} = -27.6\pm0.6\ кДж/моль.$$

В области промежуточных давлений (1-5 мм рт. ст.) одновременно протекали процессы сублимации и разложения; измеренный тепловой эффект является суммой тепловых эффектов процессов 1 и 2.

Таким образом, в данной работе были впервые калориметрическим методом измерены энтальпии термического разложения и сублимации **АВ**; тензиметрическим методом определена энергия активации процесса разложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 14-13-00151).

1. P. Jena. *J. Phys. Chem. Lett*., 2001, **2**, 206-211.
2. F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, et al. *Thermochim. Acta*, 2002, **391**, 159–168.
3. J. Baumann, F. Baitalow, G. Wolf. *Thermochim. Acta,* 2005, **430**, 9–14.
4. G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, F.P. Hoffmann. *Thermochim. Acta*, 2000, **343**, 19-25.
5. П.А. Стороженко, Р.А. Свицын, В.А. Кецко, А.К. Буряк, А.В. Ульянов. *Ж. Неорг. Хим.*, 2005, **50**, 1066-1071.

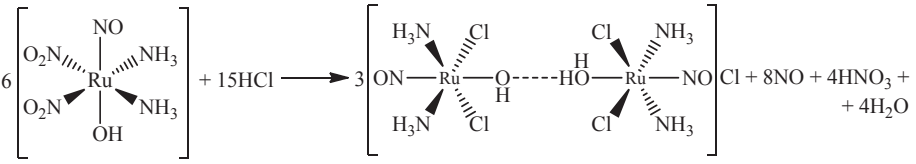
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРНОГО ЦИС-ДИАММИНОКОМПЛЕКСА НИТРОЗОРУТЕНИЯ $[RuNO(NH_3)_2(H_2O)Cl_2][RuNO(NH_3)_2Cl_2(OH)]Cl$

Валуев И.А.[1], Воробьев В.А.[1,2], Емельянов В.А.[1,2], Алферова Н.И.[2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
xumuk207@yandex.ru

Устойчивый интерес к химии нитрозокомплексов рутения обусловлен открывшимися в последние десятилетия перспективами их использования в качестве биологически активных препаратов, а также предшественников полифункциональных материалов, полиметаллических сплавов и оксидных композитов. Из всего многообразия нитрозокомплексов рутения амминокомплексы занимают особое место благодаря их низкой токсичности и высокой устойчивости в водных растворах.

В литературе описан метод синтеза транс-дихлородиамминокомплекса $[RuNO(NH_3)_2(H_2O)Cl_2]Cl\cdot 2H_2O$ [1], структура которого была показана методом РСА [2]. Для цис-изомера состава $[RuNO(NH_3)_2(H_2O)Cl_2]Cl\cdot H_2O$ также имеются структурные данные, полученные с небольшого количества монокристаллов [3]. Метода синтеза этого комплекса с заметным выходом в литературе нет, однако упоминается, что в ходе попыток его разработки были получены монокристаллы соединения состава $[RuNO(NH_3)_2(H_2O)Cl_2][RuNO(NH_3)_2Cl_2(OH)]Cl$, которое, согласно РСА, содержит короткую водородную связь между лигандами H_2O и OH двух комплексных частиц [1]. Других сведений об этом соединении в литературе нет.

Целью настоящей работы являлись разработка метода синтеза и исследование соединения $[RuNO(NH_3)_2(H_2O)Cl_2][RuNO(NH_3)_2Cl_2(OH)]Cl$. Комплекс получали следующим образом. Взвесь цис-$[RuNO(NH_3)_2(NO_2)_2OH]$ в 1 М HCl (соотношение реагентов 1:2,5) перемешивали при комнатной температуре до полного растворения исходного соединения. Полученный раствор красного цвета оставляли испаряться до минимального объема при комнатной температуре. В ходе испарения из него выделялся осадок целевого продукта. Выход составил 70-80%.



Состав и строение полученного продукта были подтверждены методами РФА и элементного анализа. ИК-спектр комплекса содержит следующие полосы ($см^{-1}$): 3288 с, 3259 пл, 3186 с, 3155 пл (νNH, νH_2O, νOH), 1898 ос, 1871 ос (νNO), 1632 ср (δH_2O), 1541 ср, 1317 пл, 1310 ср, 1294 сл (δNH), 1145 ср ш (δOH), 788 ср ш ($\rho_r NH$), 684 сл ш (νRu–OH), 623 сл (νRu–NO), 588 сл (δRu–NO), 480 с (νRu–NH_3, νRu–O).

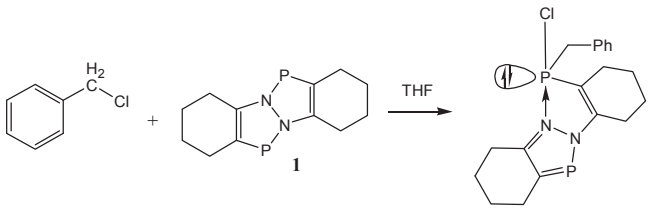
Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 14-03-31314 мол_а.

1. В.А. Воробьев, В.А. Емельянов, Н.И. Алфёрова, И.А. Байдина. *XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Тез. докл.,* 2010, 89.
2. М.А. Ильин, В.А. Емельянов, И.А. Байдина. *Журнал структурной химии*, 2008, **49**, 1128-1136.
3. V.A. Emel`yanov, I.A. Baidina, M.A. Il`in, S.A. Gromilov. *Журнал структурной химии*, 2006, **47**, 385-387.

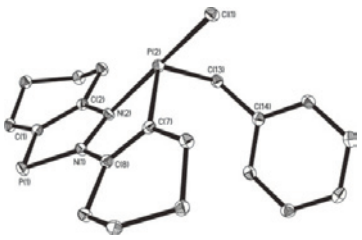
ТРЕХВАЛЕНТНЫЙ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННЫЙ ФОСФОР В ПРОИЗВОДНЫХ 3a,6a-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНА

Гальперин В.Е., Сущев В.В., Корнев А.Н.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
г. Нижний Новгород, Россия
vgal91@mail.ru

3a,6a-Диаза-1,4-дифосфапентален (**1**) [1], содержащий двухкоординационный и формально двухвалентный фосфор, проявляет необычные свойства в реакциях присоединения галогеналкилов. Вместо неподеленной электронной пары атом фосфора предоставляет высоколежащую π-орбиталь, переходя в гипервалентное состояние.



Другой атом фосфора при этом становится обычным трехвалентным, входя в состав 6π-электронного диазафосфола. Несмотря на значительное удаление атомов фосфора друг от друга, между ними имеется спин-спиновое взаимодействие с константой 14 Hz.



Согласно NBO-анализу, донорно-акцепторная связь N→P (2.191 Å) образуется за счет взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота и вакантной молекулярной орбиталью σ*(P-Cl). Свойства данного соединения, а так же взаимодействие **1** с галогенами и другими галогеналкилами будут рассмотрены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-97096 а-Поволжье-рег), и программы президента РФ «Ведущие научные школы», грант 7065.2010.3.

1. A.N. Kornev, V.V. Sushev, Y.S. Panova, et al. *Inorg. Chem*. **2014**, *53*, 3243−3252.

THE FORMATION OF P_4^{2-} IN THE REACTION OF ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF WHITE PHOSPHORUS

Gorbachuk E.V.[1a], Sinyashin O.G.[2], Yakhvarov D.G.[3b]
[1]*Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Russia*
[2]*A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia*
gorbachuk__elena@mail.ru

The search for new convenient methods for phosphorus compounds preparation from white phosphorus P_4 is important for chemical industry [1]. Different electrochemical processes involving P_4 have proved to be efficient. Electrochemical reactions of white phosphorus can lead to formation of new recently unknown elusive species. Thus, phosphane oxide H_3PO, which we observed recently in electrochemical synthesis [2,3], is one of the most reactive compounds with phosphorus at lower oxidation state. This compound may be a highly reactive intermediate of different industrial processes involving white phosphorus as the starting reagent.

In the present work we studied electrochemical generation of P_4^{2-} dianion during the electrochemical reduction of white phosphorus. The reduced form of P_4 tetrahedron, P_4^{2-} dianion, was electrochemically generated in situ from P_4 in the single (undivided) electrochemical cell supplied with metal anodes. With use of sacrificial anodes made from different metals anodically generated metal cations can appear as counter ions for this P_4^{2-} intermediate. The influence of the nature of the sacrificial metal anodes on the electrochemical process was investigated, and the most suitable anode material for P_4^{2-} generation was chosen.

Selective preparation of P_4^{2-} anion can be achieved by addition of organic mediator - terephthalic aldehyde (p-$(CHO)_2C_6H_4$) to reaction mixture.

We detected P_4^{2-} intermediate by NMR ^{31}P spectroscopy. It should be noted that the same signal was also observed previously in the reaction of Pd(0) complexes with white phosphorus where Pd(0) reacts as two electron reducing reagent [4].

Thus, elusive P_4^{2-} dianion was shown to be easily generated in the undivided electrochemical cell supplied with sacrificial electrodes served as the anodes, and the best results can be obtained with the addition of organic substrate to reaction mixture.

This work was supported by RSF, grant No. 14-13-01122.

1. V.A. Milyukov, Yu.G. Budnikova, O.G. Sinyashin, *Russ. Chem. Rev*. 2005, **74**, 781–805.
2. D.G. Yakhvarov, E.V. Gorbachuk, O.G. Sinyashin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 4709.
3. D.G. Yakhvarov, E.V. Gorbachuk, R.M. Kagirov, O.G. Sinyashin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2012, **61**, 1300–1312.
4. R.M. Kagirov, A.V. Voloshin, M.K. Kadirov, I.R. Nizameev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov, *Mendeleev Communications,* 2011, **21**, 201.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ BI(III) С ТИОЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ КИСЛОТАМИ В ПЕРХЛОРАТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Дергачев И.Д., Петров А.И., Головнев Н.Н.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

idergachev@gmail.com

Серосодержащие биолиганды являются жизненно важными участниками и продуктами биохимических процессов, протекающих в живых системах. Они могут вступать в различные реакции с ионами металлов: так, висмут(III) взаимодействует в организме с серосодержащими белками, пептидами и аминокислотами, его соединения находят широкое применение в фармакологии, медицине и материаловедении. Это является причиной повышенного интереса исследователей к проблемам влияния структуры и свойств органических тиолов и дисульфидов, электронной конфигурации ионов металлов на состав и строение образуемых ими комплексов.

Работа посвящена систематическому экспериментальному и теоретическому исследованию состава и устойчивости комплексов Bi(III) с гомологическим рядом тиол-замещенных кислот: 2-меркаптоэтансульфоновой (H_2MES), 3-меркаптопропионовой (H_2MPA) и 3-меркаптопропансульфоновой (H_2MPS).

Методом UV-Vis-спектроскопии при избытке металла впервые определены константы устойчивости монокомплексов Bi(III) с перечисленными кислотами в перхлоратных водных растворах (C_{H^+} = 0.5 – 2.0 М). Повышенная устойчивость комплекса $Bi(H_2O)_3(HL)^{2+}{\cdot}H_2O$ объяснена образованием S,O-хелатного цикла. Устойчивость комплексов ($\log\beta_{M(HL)}$) возрастает в ряду H_2MPS (10.1) < H_2MES (11.7) < H_2MPA (13.1).

Дополнительно проведены квантовохимические расчеты электронных структур (TD-DFT/PBE0) и термодинамических параметров изучаемых монокомплексов с использованием различных сольватационных моделей (C-PCM, COSMO, SMD) и функционалов плотности (PBE0, M06, M06-L, M11 и M11-L) с целью верификации экспериментальных данных и нахождения наиболее оптимального протокола расчета.

Были синтезированы новые твердофазные комплексы состава $H[Bi(MPA)_2]$ и $[Bi(HMPS)_2ClO_4]^0$. Оба соединения растворялись при избытке лиганда с образованием трилигандных комплексов. Высшие комплексы охарактеризованы методами ^{1}H-ЯМР-, КР- и EXAFS спектроскопии. Экспериментальные и *ab initio* рассчитанные длины связей Bi-S и Bi-O согласуются между собой и с известными литературными значениями.

В ходе работы были установлены следующие закономерности:

1. В сильнокислых средах координация лиганда происходит с отщеплением одного протона от атома серы тиольной группы с образованием S,O-хелатного комплекса;
2. Согласно квантовохимическим расчетам, образование твердого билигандного комплекса можно объяснить высокой энергией сольватации. Отношение $\beta_1 > \beta_2 < \beta_3$ согласуется как с экспериментальными данными, так и с результатами квантовохимических расчетов;
3. Модель SMD/M06/def2-TZVPP обеспечивает согласование экспериментальной и рассчитанной констант устойчивости с расхождением не более одной логарифмической единицы;
4. Исследования TD-DFT/PBE0/SMD/Def2-TZVPP показали, что максимумы поглощения всех возможных форм $Bi(HL)_n$ в области 267 нм в ЭСП относятся к $\pi\rightarrow\pi^*$ переходу с переносом заряда с атома серы тиольной группы на висмут(III).

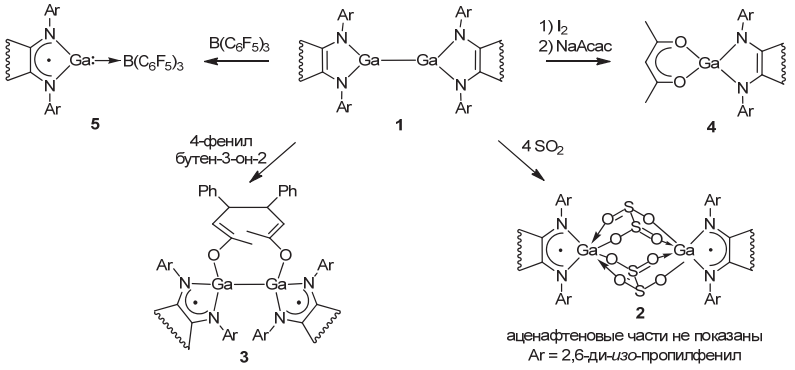
Работа выполнена в рамках г/б ГХ-3.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕСКА ГАЛЛИЯ ((dpp-BIAN)Ga)$_2$ С O-, S-, B-СОДЕРЖАЩИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Додонов Вл.А., Федюшкин И.Л., Скатова А.А.
Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия.
dodonov@iomc.ras.ru

Металлокомплексы на основе бис(арилимино)аценафтеновых (BIAN) лигандов обладают уникальными свойствами, что связано с их пространственным строением. Недавно было показано, что комплексообразование редокс-неактивных металлов главных подгрупп (Mg, Ca, Ga, Al, Si, Ge) с BIAN лигандами делает возможным реакции типа «окислительное присоединение» и «восстановительное элиминирование», в целом характерные для производных переходных металлов. Это позволило использовать такие комплексы в качестве катализаторов реакций гидроаминироования и гидроарилирования [1].

Окисление (dpp-BIAN)Ga–Ga(dpp-BIAN) (dpp-BIAN = 1,2-бис[(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-имино]аценафтен (**1**) SO_2 приводит к дитионитному комплексу **2**, характеризующемуся сдвоенными по связи S-S молекулами SO_2. Окислительное присоединение бензилиденацетона к **1** дает (dpp-BIAN)GaOC(CH_3)=CH–CH(Ph)]$_2$ (**3**) и сопровождается образованием новой C–C связи. Нагревание толуольного раствора соединения **3** вызывает его необратимый распад до моногаллиевого анион-радикального соединения и изомера dpp-BIAN [2]. Гетеролигандный комплекс галлия **4**, содержащий ацетилацетонатный и дииминовый лиганды, получен путем окисления **1** иодом с образованием [(dpp-BIAN)GaI]$_2$ и последующей обменной реакцией с ацетилацетонатом натрия. Взаимодействие **1** с $B(C_6F_5)_3$ приводит к переносу электрона с дианиона BIAN лиганда на связь M–M с образованием комплекса **5**.



1. I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, A.G. Morozov, A.A. Skatova, A.V. Cherkasov, G.A. Abakumov. *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**(1), 255–266.
2. I.L. Fedushkin, A.A. Skatova; V.A. Dodonov, V.A. Chudakova, N.L. Bazyakina, A.V. Piskunov, S. Demeschko, G.K. Fukin. *Inorg. Chem.,* 2014, **53** (10), 5159–5170

SYNTHESIS, STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF ZN(II) AND CD(II) CARBOXYLATE COMPLEXES WITH CHELATE N-DONOR AROMATIC LIGANDS

Evstifeev I.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Gogoleva N.V., Nikiforov A.S., Nguyen H.F., Kozyukhin S.A., Eremenko I.L.

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

i.evstifeev@gmail.com

Coordination complexes of d^{10}-metals of group 12 with N-donor heterocyclic ligands are promising for photoluminescent material preparation and as precursors for synthesis d-f-heterometallic compounds with sensitization of f-metal luminescence by ligand containing d-block [1-4]. Structure and properties of these homometallic complexes are determined by different factors including electronic structure of metal ion, structure of organic ligand, M : L ratio, presence of stacking interactions, hydrogen bonds etc.

Here we present the results of synthesis, structure, physical and chemical properties of Zn(II) and Cd(II) carboxylate complexes with chelating N-donor heterocyclic ligands. Carboxylic acids with bulky substituents (RCO_2H, R = ^{t}Bu, 3,5-(^{t}Bu)$_2C_5H_3$) and bis- and tris-chelate N-donor ligands were used.

The reactions of Zn(II) and Cd(II) carboxylates with substituted 1,10-phenantroline led to formation mononuclear complexes [$ML(RCO_2)_2$] (R= ^{t}Bu**:** L= 2,9-dimethyl- and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenantroline, M= Zn, Cd; R= 3,5-(^{t}Bu)$_2C_5H_3$: L= 1,10-Phenantroline, M= Zn) and binuclear complexes [$M_2L_2(RCO_2)_4$] (R= ^{t}Bu: L = 1,10- phenantroline, M = Zn, Cd; L = 4,7-diphenyl-1,10-phenantroline, M = Cd; R= 3,5-(^{t}Bu)$_2C_5H_3$: L = 4,7-diphenyl-1,10-phenantroline, M =Zn). Mononuclear complexes [$ML(^tBuCO_2)_2$] were obtained for L = 2,2'-bipyridine, M = Zn and L = 2,2';6',2''-terpyridine, M = Zn, Cd. The difference in nuclearity of obtained complexes is caused not only by ligands and/or metal ions features but also by crystal packing effects.

X-ray crystal structures determination as well as UV-Vis and luminescence spectroscopy measurements were performed.

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects nos. 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-90423), the Council on Grants of the President of the Russian Federation (grants NSh-4773.2014.3, MK-5522.2014.3), and Russian academy of Science.

1. Wai-Kwok Wong, Hongze Liang, Wai-Yeung Wong, Zongwei Cai, King-Fai Lib, Kok-Wai Cheah. *New J. Chem*., 2002, **26**, 275–278.
2. Xiaoping Yang, Richard A. Jones, Vince Lynch, Michael M. Oyeb,d Archie L. Holmes. *Dalton Trans.*, 2005, 849-851.
3. Hai-Bing Xu, Hui-Min Wen, Zhong-Hui Chen, Jia Li, Lin-Xi Shi, Zhong-Ning Chen. *Dalton Trans.,* 2010, **39**, 1948-1953.
4. Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, J. Jin. *Inorg. Chim. Acta,* 2009, **362**, 3821-3828.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ РЯДА КАРКАСНЫХ NI-СОДЕРЖАЩИХ СИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Еськова М.А., Корлюков А.А., Ялымов А.И., Биляченко А.Н.
Институт элементоорганических соединений ИНЭОС РАН, Москва, Россия.
marinaeskovskaya@gmail.com

Нами синтезирован и изучена структура ряда из четырех каркасных фенилсилсесквиоксанов, содержащих 2, 5 и 6 атомов никеля. Изменение условий синтеза гексаядерных продуктов приводит к изменению природы частицы, инкапсулируемой полостью каркаса (Cl^- либо H_2O).

Пентаядерный Ni-фенилсилсесквиоксан **(1) (рис.1)** относится к каркасам сэндвичевого типа и представляет собой первый пример сэндвичевого силсесквиоксана с нечетным количеством атомов металла.

В свою очередь, биядерный Ni,Na-фенилсилсесквиоксан **(2) (рис.1)** представляет собой первый пример каркаса, содержащего гептафенилциклосилоксанолятные лиганды. Редкой особенностью этого соединения также является необычная инкапсулированная частица – карбонат ион. Также примечательна супрамолекулярная упаковка этого соединения, реализованная за счет повторяющихся контактов ионов натрия каркаса с атомами кислородами мостиковых молекул диоксана. Металлосилоксановые каркасы, включающие 6 атомов Ni, аналогичны ранее описанным соединениям. При этом нам удалось выделить как каркас содержащий инкапсулированный ион хлора, так и каркасную структуру без данного иона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 14-03-31772 и 14-03-00713) и Совета президента РФ по поддержке ведущих молодых ученых (грант МД-3589.2014.3).

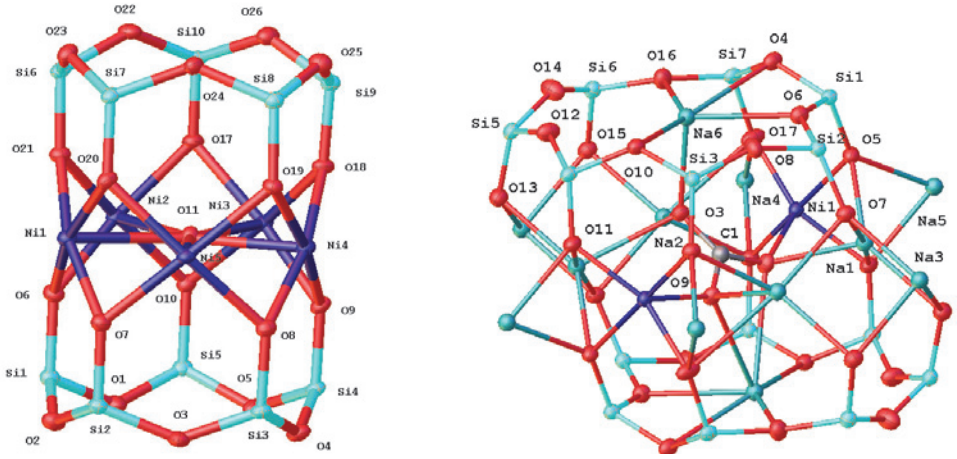
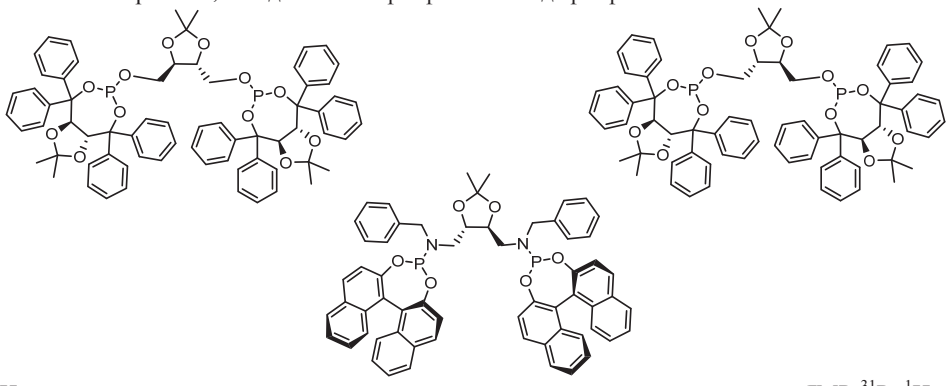


Рис. 1 Общий вид металлосилсесквиоксанового каркаса соединений **1** и **2**

P,P-БИДЕНТАТНЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ ФОСФИТНОЙ ПРИРОДЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ВИННОЙ КИСЛОТЫ

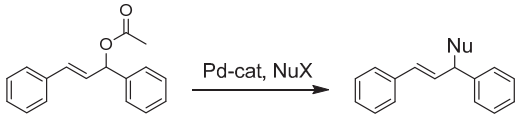
Захаров С.И. , Ширяев А.А., Грошкин Н.Н., Жеглов С.В.
Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, Рязань, Россия
zakharov177@mail.ru

С привлечением в качестве исходных соединений (*R,R*)-TADDOL (2,2-диметил-1,3-диоксалан-4,5-диил)бис(дифенилметанола)), (S_a)-BINOL ([1,1'-бинафтален]-2,2'-диола), а также энантиочистых 1,4-диола и 1,4-диамина из винной кислоты синтезированы неизвестные ранее *P,P*-бидентатные фосфиты и амидофосфит:

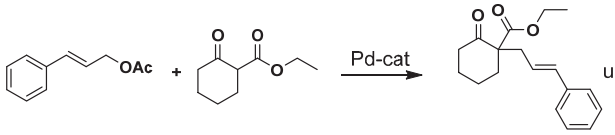


Их состав и строение установлены с привлечением данных спектроскопии ЯМР ^{31}P, ^{1}H и ^{13}C, масс-спектрометрии (MALDI TOF/TOF) и элементного анализа.

Они использованы в катализируемых палладием реакциях энантиоселективного аллильного сульфонилирования и алкилирования:



Nu = $CH(CO_2Me)_2$, X = H up to **73% *ee***
Nu = SO_2pTol, X = Na up to **78% *ee***



up to **64% *ee***

Отметим, что каталитический синтез соединений, содержащих четвертичные асимметрические атомы, представляет собой достаточно непростую задачу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00396-а и Минобрнауки России в рамках НИР по заданию № 2014/378.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ ФОСФИНА И ПИРИДИНА

Иванов А.А.[1,2,3], Хлесткин В.К.[1], Шестопалов М.А.[1,2,3], Миронов Ю.В.[1,2,3]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*
[3]*Научно-исследовательский институт клинической и экспериментальной лимфологии, Новосибирск, Россия*
jiuc_13@mail.ru

Октаэдрические кластерные комплексы рения являются перспективными объектами исследования благодаря сочетанию различных физико-химических свойств, а именно окислительно-восстановительному потенциалу, способности к люминесценции и рентгеноконтрастным свойствам. Особый интерес представляют комплексы с функциональными органическими лигандами, за счет которых возможно расширение области применения таких соединений. Так, рентгеноконтрастные свойства кластерного ядра открывают перспективу использования данных соединений в рентгенографии, люминесцентные свойства - в биовизуализации клеточных структур, а лигандное окружение может отвечать за биосовместимость и биодоступность комплексов

Начальный этап данной работы включал в себя получение кластерных комплексов рения с простыми органическими лигандами – трифенилфосфин (PPh_3), 4-аминопиридин (4-NH_2-py), пиразин (pyz). Таким образом, мы получили кластерные комплексы: *транс*-$[\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_4X_2]$, $[\{Re_6Q_8\}(4\text{-}NH_2\text{-}Py)_6]Br_2$, *транс*-$[\{Re_6Q_8\}(pyz)_4I_2]$ (Q = S, Se, X = Cl, I) посредством взаимодействия халькогенидных кластерных комплексов $Cs_4[\{Re_6S_8\}X_6]$ и $Cs_3[\{Re_6Se_8\}X_6]$ (X = Cl, Br, I) с расплавом трифенилфосфина, 4-аминопиридина и пиразина соответственно. Все полученные соединения охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Для комплексов с трифенилфосфином и 4-аминопиридином были записаны спектры люминесценции. Обнаружена зависимость люминесцентных свойств от лигандного окружения в кластерном комплексе. Полученные соединения растворимы в ДМФА, но не растворимы в воде, поэтому нам не удалось изучить их рентгеноконтрастные свойства.

Для расширения спектра растворимых кластерных комплексов рения были получены соединения с производными изоникотиновой кислоты и фосфина. Взаимодействие кластерных комплексов с функциональными органическими лигандами - изоникотиновой кислотой (4-py-COOH), изоникотинамидом (4-py-$CONH_2$) и 3-(дифенилфосфин)пропионовой кислотой ($PPh_2(CH_2)_2COOH$) - привело к образованию кластерных комплексов: $[\{Re_6Se_8\}(4\text{-py-}COOH)_4Br_2]$, $[\{Re_6Se_8\}(4\text{-py-}CONH_2)_4Br_2]$, $[\{Re_6Q_8\}(PPh_2(CH_2)_2COOH)_6]Br_2$ (Q = S, Se). Комплексы с изоникотиновой кислотой и изоникотинамидом охарактеризованы методами ПМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Комплексы с 3-(дифенилфосфин)пропионовой кислотой охарактеризованы методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии и элементного анализа. В настоящий момент ведется работа по изучению свойств полученных соединений.

Данная работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты № 13-03-90402 и № 14-04-01816).

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ТИОКОЛОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ДИОКСИДОМ МАРГАНЦА И НАПОЛНЕННЫХ ДИБУТИЛФТАЛАТОМ И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ

Кадиров Д.М.[1], Кадиров М.К.[1,2] Нефедьев Е.С.[1]
[1] ФГБОУ ВПО «КНИТУ», *Казань, Россия*
[2] ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, *Казань, Россия*
daniskadirov@gmail.com

В настоящее время наблюдается неуклонный переход от электрических нагревателей с резистивными материалами на металлической основе к нагревателям на основе электропроводящих полимерных композиционных материалов (ЭПКМ). Основное преимущество полимерных материалов по отношению к металлическим при использовании в качестве электронагревателей – это поверхностная распределенность выделяемого тепла, что уже сама по себе снижает перепад температур между обогреваемым телом и нагревателем на конкретном участке], являясь причиной большей надежности и меньших энергетических потерь. Возможность регулирования величин удельного электрического сопротивления полимерных композитных нагревателей в существенно более широком диапазоне по сравнению с металлическими аналогами позволяет создать нагреватели для широкого спектра народно-хозяйственных задач. Объемная плотность ЭПКМ в среднем в 5 раз меньше, чем плотность металлических материалов, что дает возможность соответственно уменьшить массу нагревателя. Еще одним преимуществом ЭПКМ является их эластичность, что важно при использовании готовых нагревателей для обогрева объектов с разным профилем поверхности. Текучесть ЭПКМ во время полимеризации позволяет создать электронагреватели с идеальным прилеганием к сложным обогреваемым поверхностям.

По электрофизическим свойствам саженаполненные композиционные материалы на основе полисульфидных олигомеров являются полупроводниками, их удельное сопротивление 100-1000 Ом·м. Комбинированное механическое, тепловое и электрическое взаимодействие между частицами наполнителя через их электрические контакты и полимер окружения определяет свойства таких материалов. Упругие свойства полимерной матрицы оказывают сильное влияние на электрическую проводимость состава при изменении внешних механической и тепловой нагрузок. Нано- и микроструктура частиц углеродного наполнителя – их размер, твердость, форма, а также электро- и теплопроводность – также влияют на итоговые свойства композиций.

Для уменьшения вязкости отверждаемых тиоколовых герметиков в качестве наполнителя применяется дибутилфталат (ДБФ). Для регулирования вязкости в процессе отверждения и улучшения адгезии готового композита может быть использована также и эпоксидная смола(ЭС). В данном докладе приводятся результаты влияния ДБФ и ЭС в качестве наполнителей на электропроводность и физико-механические свойства электропроводящих тиоколовых композитов. Обсуждаются возможные механизмы такого воздействия.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β-ИМИНОКЕТОНАТОВ НИКЕЛЯ(II)

Караковская К.И.[1,2], Доровских С.И.[1], Стабников П.А.[1], Жаркова Г.И.[1]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
red_garden@mail.ru

β-иминокетонаты переходных металлов являются интересным объектами с точки зрения координационной химии и представляют практическую ценность в качестве летучих соединений-предшественников в процессах химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Метод MOCVD находит широко используется для формирования покрытий и тонких слоев различного назначения. Функциональные слои на основе Ni используются в различных областях науки и техники в качестве защитных покрытий электродов, пленочных контактов с низким электросопротивлением, барьерных и проводящих слоев в ячейках памяти МДМ («металл-диэлектрик-металл»). Химия предшественников играет ключевую роль в MOCVD, поскольку параметры процесса осаждения и некоторых характеристики осаждаемых покрытий напрямую зависят от физико-химических свойств предшественников.

Целью нашей работы является получение и физико-химическое исследование ряда β-иминокетонатов Ni(II) с различной комбинацией терминальных групп и заместителей при донорных атомах азота.

С выходами до 90% синтезировано 8 β-иминокетонатов Ni(II) с общей формулой $Ni(R^1COCHCN(R^3)R^2)_2$, где R^1=R^2=Me, ^{t}Bu или R^1= Me, ^{t}Bu, R^2= CF_3, а R^3=H, Me. Все соединения были выделены и очищены методом зонной сублимации и исследованы методами РСтА, элементного анализа и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. По данным РСтА обнаружено, что существенное влияние на величины хелатных длин связей и типов упаковки молекул комплексов в кристаллах оказывает заместитель при донорном атоме азота.

Термогравиметрический анализ показал, что β-иминокетонаты Ni(II) переходят в газовую фазу конгруэнтно. Для ряда комплексов методами тензиметрии измерены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические параметры процесса сублимации ($\Delta_{субл.}H$, $\Delta_{субл.}S°$). Методом дифференциально сканирующей калориметрии определены параметры процесса плавления для 4 β-имикетонатов никеля(II) и показано, что в исследуемых температурных интервалах комплексы не претерпевают иных фазовых переходов, кроме плавления.

Полученная информация может быть использована для разработки процессов осаждения Ni-содержащих покрытий методом MOCVD.

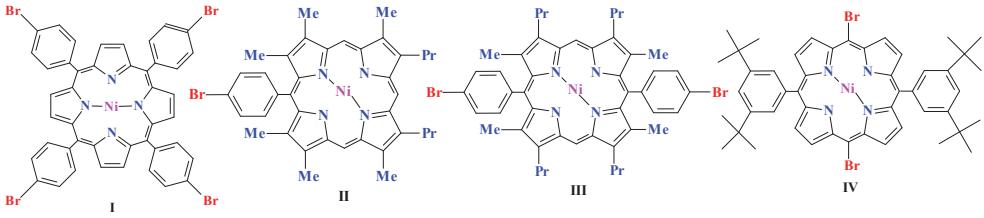
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЙ- И НИКЕЛЬ-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОРФИРИНОВ

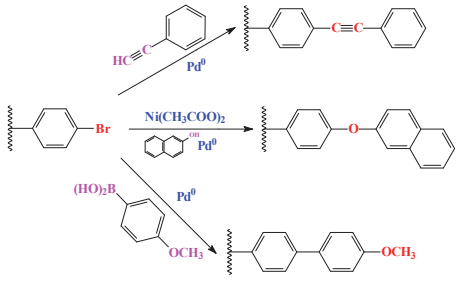
Киселёв А. Н, Сырбу С. А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
Scatol@yandex.ru

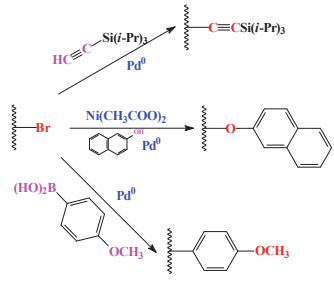
В настоящее время активно изучаются синтетические порфирины, которые находят применение в качестве перспективных препаратов фотодинамической терапии, эффективных катализаторов восстановления и окисления, преобразователей световой энергии, материалов, обладающие нелинейными оптическими свойствами и др. Модификация периферии порфириновых молекул позволяет получать соединения с заранее заданными полезными свойствами. Широкие возможности для такой модификации реализуются с помощью часто используемых в последнее время реакций кросс-сочетания.

Нами проведены металл-катализируемые (палладий, никель, медь) реакции в фенильных кольцах *мезо*-бромфенилпорфиринов (I – III) (схема 1) и в *мезо*- положениях *мезо*-бромпорфиринов (IV) (схема 2). Подобраны оптимальные условия реакций. Исходные *мезо*-*п*-бромфенилпорфирины с различным числом фенильных фрагментов были получены. конденсацией *пара*-бромбензальдегидов с α-незамещенными пирролами или их линейными аналогами (2-карбэтокси-3,5-диметил-4-пропилпирролом, 4,4’-диметил-3,3’-*ди*-*н*-пропилдипирролил-метаном-2-2’ и 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-*ди*-*н*-пропилбиладиен-а,с-дигидробромидом), которые также были получены нами. *мезо*-Бромпорфирины также были синтезированы из незамещённых пирролов и их линейных аналогов.

Все полученные соединения охарактеризованы спектральными методами (ЭСП, ИК-, ЯМР-, масс-), их чистота и индивидуальность доказаны методами ТСХ и данными элементного анализа.







Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-10343а)

ТРИДЕНТАТНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ В СТАБИЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ π-ТИПА

Колпакова Е.В., Курамшин А.И., Черкасов Р.А, Галкин В.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. Бутлерова, Казань, Россия
argironet@gmail.com

Ранее нами было обнаружено, что замещение трех карбонильных лигандов на хелатирующий триазациклогексановый лиганд увеличивает стабильность гетеродиеновых комплексов.

Для развития начатой работы мы решили изучить более липофильные тридентатные азотсодержащие лиганды, потенциально способные повысить растворимость наших металлоорганических соединений в органических растворителях умеренной полярности, а также получить полидентатные азотсодержащие лиганды, потенциально полезные для дизайна координационных полимеров.

Мы изучили новый класс тридентатных азотсодержащих лигандов – трис(пиррол-α-метил)амин. В литературе это соединение было описано как аналог трис-пиразолборатных производных, стабилизирующих ряд металлорганических производных p и d-элементов. Лиганд был синтезирован и вовлечен в реакцию с гексакарбонилметаллами группы хрома.

В связи с тем, что мы впервые получали комплексы металлов группы хрома с подобным лигандом, мы предварительно провели теоретический анализ реакционной способности получаемых веществ.

Полученные комплексы были затем вовлечены в реакцию с азометином. В результате реакции нами были выделены металлорганические соединения, представляющие собой продукты замещения двух молекул моноксида углерода на молекулу гетеродиена, при этом реализуется η^4-координация через π-систему кратной связи C=C и π-систему кратной связи C=N.

Кроме того, перспективной в настоящее время является задача синтеза полидентатных азотсодержащих лигандов, сочетающих в своей структуре одновременно относительно мягкие и жесткие донорные центры. Получение и изучение свойств таких лигандов может решить задачу дизайна полиметаллических координационных соединений, в том числе и координационных полимеров.

Нами был синтезирован 1,3,5-Трициан-[1,3,5]триазациклогексан (триазинан), симметричный C_{3V} лиганд, содержащий потенциально шесть центров координации, был синтезирован с помощью реакции конденсации цианамида с параформом в соответствии с разработанной ранее нами методикой синтеза триазациклогексановых соединений.

Для изучения координационной способности полученного лиганда было исследовано его взаимодействие с гексакарбонилвольфрамом(0), гексакарбонилмолибденом(0), а также с катионными комплексами хлорида никеля(II) и хлоридом меди(I).

Полученные координационные соединения были вовлечены в реакцию с 1,3-дифенилпропеном (тиохалконом). В результате реакции с α-ентионом были получены металлоорганические соединения, представляющие собой продукты замещения двух молекул моноксида углерода на молекулу гетеродиена. Мы наблюдали бидентатное связывание тиохалкона с металлоцентром через π-систему связи C=C и НЭП атома серы.

СВЕТОТРАНСФОРМИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА ПММА И МЕЗОГЕННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ (III) И ТЕРБИЯ (III)

Крупин А.С., Урюпина Ю.А., Молостова Е.Ю., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
krupin_91@mail.ru

Координационные соединения лантаноидов хорошо зарекомендовали себя в качестве источников монохроматического света. Их использование в качестве компонентов различных светотрансформирующих и светоизлучающих материалов на полимерной основе является весьма многообещающим. Одним из наиболее распространенных полимеров для создания таких материалов является полиметилметакрилат (ПММА) благодаря хорошей светопропускающей способности, легкости обработки и дешевизны.

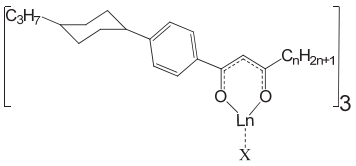


Рис. 1. – Структурная формула комплексов

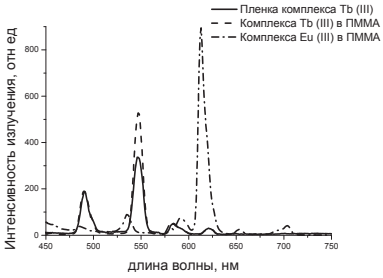


Рис. 2 – Спектр излучения пленок

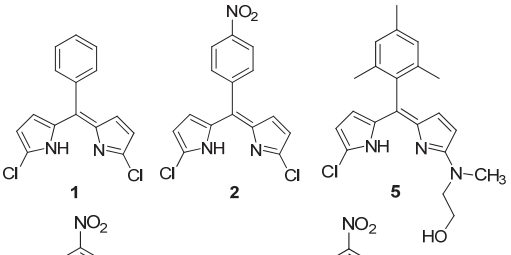
В работе исследована возможность получения светотрансформирующих пленок на основе полимерной матрицы ПММА и мезогенных комплексов Eu(III) и Tb(III) (рис.1), способных преобразовать УФ-излучение в видимое (рис.2). Свойства мезогенных комплексов позволяют получать прозрачные высокоэффективные светопреобразующие пленки различной толщины при сравнительно малых концентрациях комплексов Eu и Tb в ПММА методами полимеризации *in situ* и *spin coating* (напыления при вращении). Исследованы оптические свойства пленок с различным содержанием комплексов Eu и Tb в полимерной матрице и установлен механизм преобразования УФ-излучения в данных композитах. При изучении спектров пропускания обнаружено, что пленки практически полностью поглощают УФ-излучение и обладают высокой степенью пропускания (70-80%) видимого света. Для пленок ПММА допированных мезогенным комплексом Tb отмечено увеличение интенсивности излучения в 2 раза по сравнению с индивидуальным комплексом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №12-03-97070-р_поволжье_а.

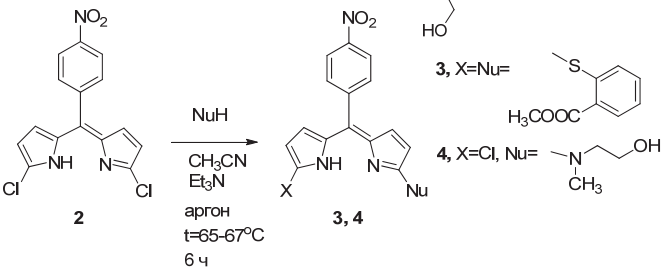
1,9-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ДИПИРРИНЫ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ КООРДИНИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ И ИХ КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛАМИ

Леушина Е.А., Хорошутин А.В., Чураков А.В., Анисимов А.В.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
eleushina@gmail.com, khorosh@petrol.chem.msu.ru

Синтез новых дипирриновых лигандов с различными функциональными группами с помощью реакции нуклеофильного замещения является актуальной задачей. Соединения, полученные таким образом, являются перспективными для использования в качестве сенсоров, а также для получения комплексов с металлами, применимых в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций.



Получены гомолептические цинковые комплексы *мезо*-фенил-1,9-дихлордипиррина **1** и *мезо*-(4-нитрофенил)-1,9-дихлордипиррина **2** [1, 2], исследовано их строение методом РСА и комплексообразование методом спектрофотометрического титрования.



С помощью реакции нуклеофильного замещения в ядре 1,9-дихлордипирринов **1**, **2** с использованием S- и N-нуклеофилов синтезированы производные **3**, **4, 5**, содержащие дополнительные координирующие группы [3].

Исследовано протонирование синтезированных лигандов **1-5** методом спектрофотометрического титрования, найдены константы комплексообразования с Zn^{2+} в ацетонитриле.

1. Jonathan S. Lindsey et al. *Organic Process Research & Development*, 2003, **7**, 799-812.
2. C. Bruckner et al. *Canadian Journal of Chemistry*, 1996, **72**, 2182-2193.
3. Lingling Li et al. *The Journal of Organic Chemistry*, 2008, **73**, 1963-1970.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ РЕНИЯ $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ

Литвинова Ю.М.[1], Куратьева Н.В.[1], Миронов Ю.В.[1,2]
[1]*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
litvjm@gmail.com

Соединения на основе четырехъядерных халькоцианидных кластерных анионов рения $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) изучаются последние два десятилетия. Интерес, в частности, вызван тем, что такие анионы могут выступать в качестве строительных блоков для синтеза координационных полимеров. Структура кластерных анионов представляет собой тетраэдр из атомов рения, к граням которого координированы μ_3-мостиковые атомы Q, в результате чего образуется псевдокубическое ядро $\{Re_4Q_4\}^{8+}$. Каждый атом Re дополнительно связан с тремя CN-лигандами. Образование координационных полимеров возможно благодаря тому, что терминальные цианогруппы способны координировать катионы переходных и постпереходных металлов, выступая в качестве мостиковых лигандов.

Целью данной работы является синтез и изучение строения соединений на основе кластерных халькоцианидных кубановых анионов рения и катионов РЗЭ (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+}) координированных N-донорными лигандами (1,10-фенантролин (phen) и 4,4'-бипиридил (bipy)). Реакции между солями кластерных анионов с катионными комплексами РЗЭ проводились преимущественно в кислых водных растворах, при этом были получены как полимерные, так и ионные соединения. Для всех синтезированных соединений строение было определено методом рентгеноструктурного анализа.

Были получены полимерные соединения с цепочечной $([Nd_2(OH)_2(H_2O)_4(phen)_3Re_4S_4(CN)_{12}]\cdot nH_2O)$ **(1)** и слоистой $[\{Nd_4(phen)_2(H_2O)_3\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}_3][Nd(H_2O)_6]\cdot nH_2O$ **(2)** структурами. Соединение **1** было получено методом гидротермального синтеза. Кристаллографические данные: триклинная сингония, a = 12,8818 Å; b = 14,1219 Å; c = 22,0347 Å; α = 98,168°; β=93,518°; γ=95,734°; пр. гр. $P\bar{1}$. Соединение **2** было получено наслаиванием водного раствора соли кластерного аниона на водно-спиртовой раствор хлорида неодима с фенантролином в пробирке с перетяжкой. Кристаллографические данные: моноклинная сингония, a = 18,3962 Å; b = 13,8078 Å; c = 26,0133 Å; β = 103,593°; пр. гр. $P2_1/c$. Соединение имеет слоистую структуру, где каждый слой представляет собой зигзагообразные цепочки, соединенные группой $[Nd(H_2O)_6]^{3+}$.

Были получены соединения, структура которых состоит из димерных анионных фрагментов с катионами 4,4'-бипиридилия $[Re_4Te_4(CN)_{12}Gd(H_2O)_6]_2(bipyH_2)$ **(3)** и $[Re_4Te_4(CN)_{12}Er(H_2O)_6]_2(bipyH_2)$ **(4)**.Соединения **3** и **4** получены сливанием раствора соли кластерного аниона и раствора хлорида гадолиния (хлорида эрбия для **4**) при pH~2. Кристаллографические данные: триклинная сингония, a = 12,2125 Å; b = 14,0181 Å; c = 23,0100 Å; α = 96,651°; β = 94,302°; γ = 105,299°; пр. гр. $P\bar{1}$.

Также была получена соль кластерного аниона с катионом 1,10-фенантролиния $(PhenH)_4[Re_4Te_4(CN)_{12}]\cdot 4H_2O$ **(5)**. Соединение **5** было получено методом гидротермального синтеза в присутствии хлорида гадолиния при pH~2. Соединение **5** кристаллизуется в орторомбической сингонии, *a* = 23.1780 Å, *b* = 50.009 Å, *c* = 11.4274(3) Å; пр.гр. *Fdd*2.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00013).

ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (III) ПРИ ДУБЛЕНИИ

Гюльханданьян Е.М.[1], Никольский В.М.[2], Логинова Е.С.[2], Яковлев А.А.[2]
[1]*Московский государственный университет технологий и управления им.К.Г. Разумовского, филиал в Твери, Россия*
[2]*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*
elena-guyl@yandex.ru

Различные дубители придают коже разные свойства, однако многолетний опыт дубления голья оснóвными солями сульфата хрома (III) показал неоспоримые преимущества таких соединений хрома перед другими дубителями.

Применение теории кристаллического поля [1] позволяет объяснять строение комплексного иона в зависимости от условий получения раствора сульфата хрома (III). Внесение в такой раствор лигандов формирует определенную структуру комплексного соединения, а также изменяет коэффициент молярного погашения растворов содержащих хром (III) [2]. Исследовано изменение отношения реальной концентрации хрома (III) к теоретической при разбавлении. Установлен различный механизм образования оснóвной соли хрома под воздействием гидроксида натрия и карбоната натрия [3].

В работе изучен механизм протекания реакций аминокислоты с раствором сульфата хрома (III) и аминокислоты с раствором оснóвной соли сульфата хрома. Показано, что растворы сульфата хрома (III) не обладают дубящими свойствами. Предложено строение дубящего соединения хрома (III).

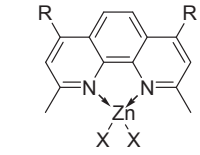
1. Ю.Д. Третьяков, А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. Неорганическая химия, т.3, кн.1, М.: Академия, 2007.
2. Е.М. Гюльханданьян, В.М. Никольский, В.М. Панов. *Вестник ТвГУ. Серия «Химия»*, 2013, **вып. 16**, С. 27-32
3. Е.М.Гюльханданьян. *Кожевенно-обувная пром.*, 2012, **2**, С. 46-47.

ZINC COMPLEXES BASED ON PHENANTHROLINE LIGANDS: SYNTHESIS, STRUCTURE AND APPLICATION

Mankaev B.N.[1], Zaitsev K.V.[1], Churakov A.V.[2], Lermontova E.Kh.[2], Zaitseva G.S.[1], Karlov S.S.[1]
[1]*Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2]*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*
mankaev.badma@gmail.com

Nowadays materials based on aliphatic polyesters attract much attention due to their biodegradation and biocompatibility. The ring opening polymerization (ROP) of cyclic esters using metal complexes as initiators is the most used method for synthesis of such materials due to reproducibility and reaction control. Development of new catalysts of such process is the actual problem for modern coordination chemistry.

In the course of this work we obtained a series of zinc complexes based on substituted phenanthroline ligands (Figure 1). The series of novel heterocyclic ligands were prepared via nucleophilic substitution of one or two of chlorine atoms in 4,7-dichloro-2,9-dimethyl[1,10]phenanthroline. The target complexes were synthesised by mixing of equimolar amounts of ligand and zinc salt (acetate or trifluoroacetate). The structure of target compounds was investigated in solution by NMR spectroscopy and in solid state by X-ray analysis.



R = Cl, OMe, OPh, OTol-*p*
X = OAc, OTf

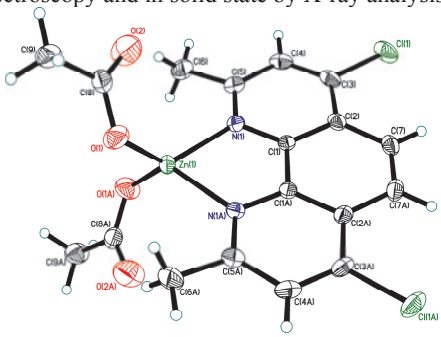


Figure 1.

The complexes obtained were tested as initiators for ring-opening polymerization of cyclic esters (ε-caprolactone, *D*,*L*-lactide) and exhibited high catalytic activity (M_n = 25000 – 43000, PDI 1.20 – 2.00).

This work is supported by the RFBR (12-03-00206-a).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $[Ru(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$

Мартынова С.А.[1], Юсенко К.В.[2],Шелудякова Л.А.[1,3], Асанова Т.И.[1], Плюснин П.Е.[1,3], Асанов И.П.[1,3], Коренев С.В.[1,3]

[1] *Институт Неорганической Химии им. А.В. Николаева, г. Новосибирск, Россия*

[2]*Universitetet i Oslo, Norway*

[3] *Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия*

svetlanamartynova84@gmail.com

Метод термического разложения двойных комплексных солей (ДКС) является одним из возможных для получения би- и полиметаллических наноразмерных порошков [1]. Преимуществами ДКС в качестве предшественников перед другими монометаллическим солями считают: 1) возможность получения биметаллических порошков с заданным соотношением металлов за счет строго заданной стехиометрии комплекса; 2) высокую степень "перемешанности" на атомном уровне, что позволяет получать как стабильные, так и метастабильные металлические системы; 3) возможность получения твердых растворов тугоплавких металлов при относительно низких температурах. Однако проведенные исследования ДКС в ИНХ СО РАН показывают многообразие конечных продуктов: по составу, структуре, морфологии и размерам [3]. Это указывает на необходимость более детального исследования процесса термического разложения ДКС и влияния промежуточных продуктов на конечный биметаллический нано-порошок.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса термического разложения $[Ru(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ совокупностью физико-химических методов таких, как термогравиметрия (ТГ), средняя и дальняя ИК, in-situ FT-IR[1], XAFS и рентгено-фотоэлектронная (РФЭ) спектроскопии. Данная соль была выбрана из-за наличия на начальной стадии экзоэффекта.

Согласно данным термического анализа, на кривой потери массы можно выделить две плохо разделенные ступени. На первой ступени (290ºС) наблюдается экзоэффект, сопровождаемый незначительной потерей массы (3-5%). При этом образец меняет свой цвет с коричневого на темно-зеленый, что характерно для соединений Ir(III). По данным РФЭ и XANES на Ir L_3-крае Ir(IV) восстанавливается до Ir(III). Результаты EXAFS для продукта данной стадии показывают, что в ближайшем окружении Ir находятся 3,6(4) атома N и 2,4(4) атома Cl. В средней области ИК появляется новая полоса при 1404 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний NH_4^+. Косвенно, это указывает на обмен лигандами с образованием отрицательно заряженной фазы, где аммоний служит противоионом для одного из промежуточных продуктов. Таким образом, на первой стадии происходит обмен лигандами с последующим распадом ДКС. На второй ступени идет постепенное восстановление Ru(III) и Ir(III) до металлов.

На основании проведенных исследований был предложен механизм термического разложения $[Ru(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ в инертной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-02-00354а. Благодарим доктора С. Флоке и проф. Э. Кадо за экспериментальные данные по FT-IR –спектроскопии, полученные в Институте Лавуазье, Версаль, Франция.

1. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин, Ю.В. и др. *Ж. Структ. Химии, 2003,* ***44,*** *1, 58-73.*

2. *Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В. и др. Ж. неорг. Химии, 2007,* ***52,*** *11, 1842-1848*

3. *Коренев С.В., Филатов С.В., Шубин, Ю.В. и др. Ж. неорг. Химии, 2009,* ***41,*** *5, 770 – 776.*

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРИАЗАЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА С ПОМОЩЬЮ DFT

Мирзаянов И.И., Курамшин А.И., Черкасов Р.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. Бутлерова,
ildar4016@mail.ru

На точность расчетов геометрических и энергетических параметров комплексов переходных металлов методом функционала плотности большое влияние оказывает учет корреляционного члена. Вместе с тем, вклад корреляционной составляющей достаточно сильно отличается для различных групп металлов, что позволяет рассматривать проблему подбора наиболее точной пары функционал-базисный набор, как достаточно индивидуальную и важную.

В рамках настоящей работы был проведен анализ применимости наиболее широко распространенных функционалов и базисных наборов для расчета геометрических и энергетических характеристик комплексов металлов группы хрома с полидентатными лигандами.

Была подобрана оптимальная расчетная модель (функционал/базис) для геометрической оптимизации координационных соединений молибдена с карбонильными, P и N-координирующимися лигандами, превосходящая по эффективности традиционные квантово-химические методы, основанные на применении фунционала B3LYP.

Так, быструю и эффективную оценку геометрического строения металлоорганических производных молибдена можно произвести, используя пару функционал PBE и базисный набор DZPP; наиболее точные релевантные результаты расчеты можно получить, проводя исследования гибридным функционалом PBE0 при помощи базисного набора QZVP с эффективным потенциалом ядра на металле; оптимальное же соотношение по точности результатов к затраченному на исследование времени может быть достигнуто при использовании гибридного функционала PBE0 и базисных функций TZVPP. Кроме того, точность расчетов также увеличивается с введением поляризованных орбиталей 2d2p, 3df3pd, а также с введением в базис диффузных орбиталей p, pp, ppp соответственно.

Подобранная расчетная модель была использована для термодинамической оценки благоприятности протекания взаимодействия триазациклогексана, ацетонитрила диэтилфосфита и 1,3-дифенилпропенона (халкона) с гексакарбонилмолибденом(0), а также ацетонитрила диэтилфосфита и халкона – с карбонилтриазациклогексановыми или ацетонитрилкарбонильными комплексами молибдена.

Результаты расчетов позволяют утверждать, что $\sigma^4\lambda^4$-координация диэтилфосфита с металлоцентром и стабилизация гидрокси-таутомерной формы диалкилфосфористой кислоты всегда более выгодна по сравнению с координацией через фосфорильный кислород и окислительного внедрения металла по связи P–H независимо от лигандного окружения металла. Также обнаружен относительный рост эндотермичности образования комплексов с диэтилфосфитом для триазациклогексанкарбонильных комплексов молибдена по сравнению с гексакарбонилмолибденом, взаимодействие диэтилфосфита с ацетонитрилкарбонильными комплексами, напротив, экзотермичнее по сравнению с реакцией гексакарбонилметалла. Аналогичный характер зависимости обнаружен для взаимодействия халкона с координационными соединениями молибдена различного строения.

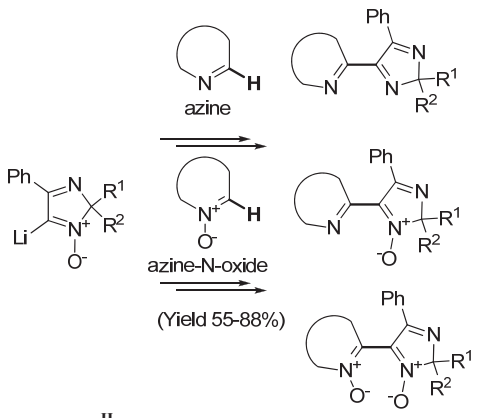
DIRECT C-H BOND FUNCTIONALIZATION APPROACH TO THE SYNTHESIS OF POLYDENTATE LIGANDS

S.V. Mikhaylov,[1] M.V. Varaksin,[1,2] I.A. Utepova,[1,2] O.N. Chupakhin,[1,2] V.N. Charushin[1,2]
[1]*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*
[2]*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russia*
chupakhin@ios.uran.ru

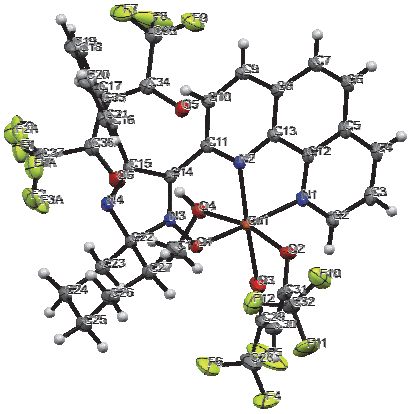
The C–H bond activation strategy is known to be a promising synthetic tool for functionalization of nitrogen-containing heterocyclic compounds which could be of interest as polydentate ligands in coordination chemistry. The methodology of nucleophilic substitution of hydrogen (S_N^H) being a part of C-H activation concept is an atom-effective, and environmental benign approach to functionalize arenes and heteroarenes [1,2].

It has been found that the S_N^H methodology can be successfully applied to the synthesis of novel bi- and tridentate ligand systems. The lithium derivative of cyclic aldonitrone has been shown to reacts with various azines and their N-oxides to result in the C-C coupling products formation, the structure of them depends on the used reaction conditions [3].

The heterocycles obtained were tested as ligands for the synthesis of metal complexes. In particular, ligand (**L**) based on phenanthroline moiety possesses the properties of tridentate N,N,O-ligand system. The latter is able to react with $Cu(hfac)_2$ to form [**L·Cu(hfac)$_2$MeOH]** complex.



S_N^H Coupling Scheme



[L·Cu(hfac)$_2$MeOH]

The central Cu atom in **[L·Cu(hfac)$_2$MeOH]** complex is confirmed to be in a six-coordinated state of the distorted octahedral structure and to link with both the phenanthroline and imidazoline residues.

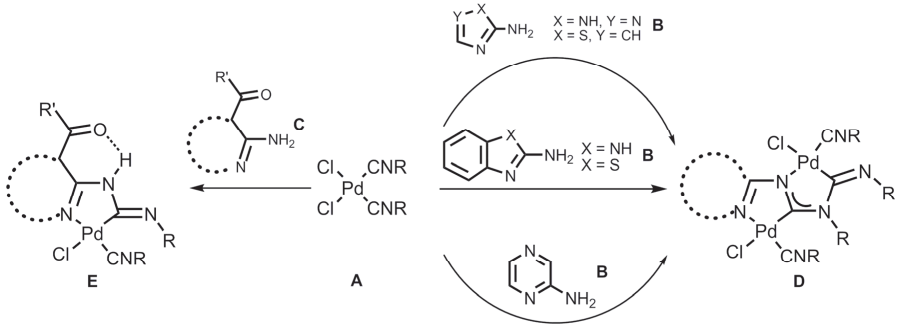
1. O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, H. C. van der Plas. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen. New York: Academic Press, 1994, 368 pp.
2. V.N. Charushin, O.N. Chupakhin. Metal Free C-H Functionalization of Aromatics. Topics in Heterocyclic Chemistry, 2014, Vol. 37.
3. M.V. Varaksin, I.A. Utepova, O.N. Chupakhin. *Chem. Heterocycl. Comp*., 2012, **48**, 1213.

СОЧЕТАНИЕ *БИС*ИЗОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С *α*-АМИНОАЗОГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Михердов А.С., Кинжалов М.А., Лузянин К.В., Боярский В.П., Кукушкин В.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет,Санкт-Петербург,Россия
asm93@yandex.ru

Координация изоцианидов к металлоцентру приводит к сильному изменению их реакционной способности. В результате открывается возможность присоединения к тройной связи CN достаточно слабых *NH*-нуклеофилов, которые в обычных условиях в реакцию с изоцианидами не вступают.

Ранее в нашей научной группе установлено, что сочетание изоцианидных комплексов Pd(II) с α-аминоазогетероциклами приводит к образованию карбеновых комплексов, которые сами являются нуклеофилами и способны атаковать еще один изоцианидный комплекс с образованием биядерных соединений. Это повлекло за собой необходимость изучения причин такого различия и круга α-аминоазогетероциклов, способных образовывать необычные биядерные комплексы.



Мы показали, что сочетание изоцианидного комплекса Pd(II) (**A**) с α-амино-азагетероциклами, содержащими *свободную аминогруппу* (**B**) приводит к образованию биядерных комплексов (**D**). Во всех случаях реакция одинаково протекает по фрагменту NCNнуклеофила и не зависит от типа гетероциклического кольца. При использовании аминоазагетероциклов, в которых *аминогруппа вовлечена во внутримолекулярную водородную связь* (**C**), реакция останавливается на образовании *C,N*-хелатных моноядерных комплексов (**E**).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 14-03-31204 мол_а и 14-03-00297а), СПбГУ (грант на проведение НИР 12.38.225.2014).Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАННЫЕ СЕРЕБРА (I) С 1,2,4-ТРИАЗОЛОМ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 288-318К

Мудинов Х.Г., Сафармамадов С.М., Хусайнов А.Д.
Таджикский национальный университет

В продолжение наших исследований по изучению комплексообразования серебра (I) с гетероциклическими лимандами в настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия серебра (I) с 1,2,4-триазолом в интервале температур 288-318К потенциометрическим методом при ионной силе раствора 0,25 моль/л. Проведённые исследования показали, что при титровании раствора серебра (I) 1,2,4-триазолом в интервале температур 288-318К потенциал системы в целом изменяется от 112-156мВ. Для определения характера комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолом и количества присоединённых молекул лиганда ионом серебра строили зависимость ΔЕ от - lg[L] в интервале температур 288-318К (рис.).

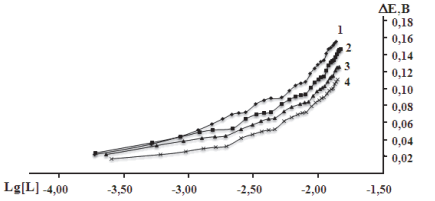


Рис. Зависимость ΔЕ от - lg[L] для 1,2,4-триазолных комплексов серебра (I) при ионной силе раствора равной 0,25моль/л: 1-288, 2-298, 3-308, 4-318 К.

Из кривых приведённых на рисунке видно, что между серебром (I) и 1,2,4-триазолом протекает ступенчатое комплексообразование. Угол наклона зависимости ΔЕ от - lg[L] в интервале температур 288-318К при избытке 1,2,4-триазола изменяется от 0,169-0,178 мВ/моль/л, что соответствует присоединению трёх молекул 1,2,4-триазола ионом серебра. В связи с тем, что в системе серебро(I)-1,2,4-триазол-H_2O протекает ступенчатое комплексообразование общие константы устойчивости образующихся комплексов определяли методом Ледена. Найденные методом Ледена величины общих констант устойчивости при температуре 298 оказались следующими: $\beta_1=2{,}75\cdot10^3$; $\beta_2=2{,}95\cdot10^5$; $\beta_3=2{,}29\cdot10^7$. В таблице представлены данные ступенчатых констант устойчивости комплексов рассчитанные из общих констант(табл.).

Таблица *Значение ступенчатых констант устойчивости 1.2.4-триазольных комплексов Ag (I) при 288-318К и ионной силе 0.25моль/л*

Т,К	K_1	K_2	K_3
288	$4.46\cdot10^3$	$1.62\cdot10^2$	97
298	$2.75\cdot10^3$	$1.07\cdot10^2$	77
308	$1.86\cdot10^3$	70	43
318	$1.02\cdot10^3$	53	35

Из данных таблицы видно, что с возрастанием температуры значение констант устойчивости всех комплексных форм уменьшается. Определенная закономерность обнаружена и в изменение ступенчатых констант с увеличением количества координированных молекул 1,2,4-триазола во внутренней сфере комплекса. Методом температурного коэффициента рассчитаны термодинамические функции процесса комплексообразования. Показано, что величина энергии Гипса с возрастанием количества координированных молекул 1,2,4-триазола становится более положительной.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ «ГАДОЛИНИЙ (III) – /КАЛЬЦИЙ (II)/ - 1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА (HEDP)» В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мусин Д.Р., Девятов Ф.В.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
musindelus@gmail.com

1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (HEDP) относится к классу бисфосфонатов и находит свое применение в медицине в виде калиево-натриевой соли (ксидифон) и двунатриевой соли (этидронат) для предупреждения чрезмерного выхода кальция из костей, патологической кальцификации мягких тканей, кристаллообразования, роста и агрегации кристаллов оксалата кальция и фосфата кальция в моче.

Использование в медицине предусматривает детальное знание физико-химических свойств HEDP. Это касается, прежде всего, её кислотно-основных и комплексообразующих свойств. Вместе с тем эти сведения до сих пор противоречивы и недостаточны. Считается [1,2], что ионы лантаноидов способны практически изоморфно замещать двухзарядные ионы металлов.

С физико-химической точки зрения схожесть поведения ионов кальция и гадолиния соотносится с введенным в [3], а затем развитым в [4,5] представлении о комбинированном параметре $P\alpha$ [P(сила поляризации) • α(поляризуемость)] как мере силы взаимодействия катионов с окружением при преимущественно ионном типе связи. Таким образом, при равном КЧ в одинаковом лигандном окружении энергии химического связывания для Gd(III) и Ca(II) должны быть близки.

Параметр Pα задает энергетику электростатического взаимодействия между ионом и донорными атомами лиганда; при этом учитывает поляризуемость центрального иона, но не включает возможность поляризации лиганда (поскольку считается, что «жесткие» донорные атомы поляризуются слабо).

В данной работе изучены системы кальций (II) – HEDP и гадолиний (III) – HEDP. Определены константы образования комплексов и ПР осадковых форм с разной степенью депротонизации лиганда. Показано, что общими для обоих катионов являются лишь 4 комплексных формы $Me(H_2L)_2$, MeH_3L_2, Me_2L, $Me_2(HL)_2$. Отмечена существенно бóльшая (> 20 порядков) устойчивость гадолиниевых комплексов по сравнению с кальциевыми для форм $Me(H_2L)_2$ и MeH_3L_2, что обсуждено с позиции параметра $P\alpha$, а также непригодность использования ионов гадолиния в качестве редкоземельного зонда при исследований кальциевых систем с HEDP. Использованы методы: pH-потенциометрия и протонная магнитная релаксации в сочетании с методом математического моделирования, а также (для исследования осадковых форм) совмещенный метод дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и масс- спектрометрического анализа отходящих газов.

1. Н.М.. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. *М.: Химия*, 1988. 544-546
2. В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева. *Редкоземельный зонд в химии и биологии,*. 1980. 140-150
3. Ahrens L.H. *Nature*. 1954, **174**, 644-645.
4. H.Murray, A Max. *J. Chem. Phys*. 1973, **58**, 12, 5319-5320.
5. W.Mikenda *J.Monatshefte Chem*.1986, **117**, 977.

ИЗУЧЕНИЕ ГОМО- И ГЕТЕРОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ "1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА (HEDP) - ЭРБИЙ(III)" И "1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА (HEDP) - ЭРБИЙ(III) – КАЛЬЦИЙ(II)" В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Мусин Д.Р., Девятов Ф.В.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия.
musindelus@gmail.com

Редкоземельное зондирование бисфосфонатов, в том числе 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (HEDP), представляет не только теоретический, но и практический интерес. С одной стороны интерес обусловлен способностью HEDP селективно связываться с кальцием и подавлять разрушение костной ткани [1]. С другой стороны лантаноиды [2] также подавляют развитие клеток (остеокластов), отвечающих за резорбцию костной ткани. Способность лантаноидов подражать функциям ионов кальция позволяет не только моделировать поведение последних, но и использовать лантаноиды для терапии заболеваний костной ткани.

Схожесть ионов лантаноидов и кальция объясняется близостью значения параметра P•α [P(сила поляризации), α(поляризуемость)] как меры силы взаимодействия катионов с окружением при преимущественно ионном типе связи. Рассчитанные нами значения Pα для координационных чисел (КЧ) 6, 7, 8, 9 составляют (величины ионных радиусов и ионизационных потенциалов взяты из [3]) 2.75, 3.13, 3.52, 3.96 и 2.52, 2.93, 3.42 и 3.92 соответственно для Ca(II) и Er (III) при указанных КЧ. Таким образом, при равном КЧ в одинаковом лигандном окружении энергии химического связывания для Er(III) и Ca(II) должны быть достаточно близки. Большой интерес представляет не только изучение систем Er(III) –HEDP и Ca(II) – HEDP, но и гетероядерной системы Er (III) – Ca(II) – HEDP, а также сравнение комплексообразования внутри лантаноидного ряда.

Нами были изучены системы Er(III) – HEDP и Ca(II) – Er (III) – HEDP. Показано, что в системе Er(III) – HEDP образуется разнообразный набор комплексных форм – с разной степенью депротонизации лиганда, моно- и биядерные комплексы состава 1:1 и 2:1, а также моноядерные бискомплексы.

Установлено, что гетероядерные комплексы, образующиеся в системе Er(III) – Ca(II) – HEDP по составу не совпадают ни с кальциевыми, ни с эрбиевыми формами. По-видимому, вариативность КЧ обоих ионов и достаточно гибкая конфигурация лиганда приводят к новым сочетаниям (формам), обладающим повышенной устойчивостью по сравнению с исходными комплексами.

Сравнение систем Er(III) – HEDP и ранее изученной в нашей группе системы Gd(III) – HEDP [4] показало, что состав комплексов Gd(III) и Er(III) совпадает, однако относительная устойчивость комплексов различается как в одну, так и в другую сторону. Это можно объяснить реализацией в них различных КЧ (т.е. отличий ионных радиусов) и, как следствие, различным значениям параметра Pα (т.е. различиям в устойчивости).

Использованы методы: pH-потенциометрия и протонная магнитная релаксации в сочетании с методом математического моделирования.

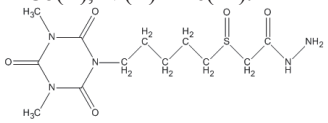
1. P.A. Meyers, J.H. Healey, J. Alexander. *New Engl. J.* Med., 2012. 87.
2. C.A. Barta, K. Sachs-Barrable, J. Jia, K.M. Wasan. *Dalton Trans*. 2007. **43**. 5019.
3. J.E. Huheey, A. Ellen, R.L. Kaiter *Inorganic Chem*.. 1993. 1052.
4. Ф.В. Девятов, Д.Р.Мусин. *ЖОХ*, 2013. **83**. 11. 1788-1795.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА 1-[5-(ГИДРАЗИДОМЕТИЛСУЛЬФИНИЛ)ПЕНТИЛ]-3,5-ДИМЕТИЛИЗОЦИАНУРАТА

Неклюдов В.В.[1], Боос Г.А.[1], Фаттахов С.Г.[2], Чмутова Г.А.[1], Шулаева М.М.[2], Сальников Ю.И.[1]

[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*
Jura.Salnikov@kpfu.ru

В водно-диметилсульфоксидном растворе (60 об. % ДМСО) методами спектрофотометрии, pH-метрического титрования (T = 25 ^{0}C; переменная ионная сила, создаваемая за счет компонентов раствора) и математического моделирования (программа CPESSP, учитывающая ионную силу при определении активности реагентов по уравнению Девис-Васильева) исследованы комплексообразующие свойства противотуберкулезного препарата 1-[5-(гидразидометилсульфинил)пентил]-3,5-диметилизоцианурата, $C_{12}H_{21}N_5O_5S$ (L) [1, 2] в отношении Co(II), Ni(II) и Fe(III).



Оптимизация геометрии (минимизация потенциальной энергии E) всех исследованных структур проводилась с помощью метода молекулярной механики ММ2 (программный пакет ChemOffice 12.0), успешно используемого для решения структурных задач координационной химии [3].

Результаты исследования комплексообразующих свойств в растворе, полученные обоими методами, хорошо согласуются. Ni(II) и Co (II) образуют катионные комплексы состава 1:1. В спектрофотометрическом эксперименте (pH ≈ 5): $[NiL]^{2+}$ (3.79, 0.93, 3.70), $[CoL]^{2+}$ (2.97, 0.52, 5.23). Цифры в скобках (в порядке перечисления) означают – лог. константы равновесия образования комплекса, его максимальную долю накопления (α_{max}) при pH_{max}. Соотношение констант устойчивости однотипных комплексов Co(II) и Ni(II) согласуется с последовательностью Ирвинга – Уильямса. Лиганд в комплексах $[NiL]^{2+}$ (E = 196.0 ккал/моль) и $[CoL]^{2+}$ (E = 92.9 ккал/моль) координируется через гидразидный фрагмент в амидной форме с образованием пятичленного металлоцикла. Не обнаружены хлоридные либо разнолигандные хлоридные (второй лиганд – L) комплексы Co(II) и Ni(II). Для системы $FeCl_3$ - L найдены концентрационные условия, позволяющие исключить сопутствующие окислительно-восстановительные взаимодействия. В координационную сферу железа(III) входят одна и две молекулы лиганда (pH ≈ 5): $[FeL]^{3+}$ (6.84, 0.98, 3.36, E = 52.3 ккал/моль), $[FeL_2]^{3+}$ (9.75, 0.39, 3.98, E = 176.7 ккал/моль). В координации лиганда участвуют атомы кислорода карбонильной группы гидразидного фрагмента и сульфоксидной группы. Вакантные места в координационной сфере Co(II) и Ni(II) могут быть заняты молекулами растворителя, а в случае Fe(III) еще и хлорид-ионами.

1. А. с. 2424235 РФ, *Бюлл. изобрет.*, 2011, 20.
2. M.M. Shulaeva, S.G. Fattakhov, L.F. Saifna, R.V. Chestnova, R.Sh. Valijev, D.N. Mingaleev, A.D. Voloshina, V.S. Reznik. Eur. *J. Med. Chem., 2012*, **53**, 300-307.
3. P.V. Bernhardt, P. Comba. *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2638-2644.

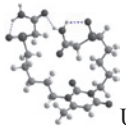
ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТИЛУРАЦИЛА, СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФОКСИДНЫЙ И АМИДНЫЙ (ГИДРАЗИДНЫЙ) ФРАГМЕНТЫ. СТРОЕНИЕ И ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Неклюдов В.В.[1], Боос Г.А.[1], Фаттахов С.Г.[2], Чмутова Г.А.[1], Шулаева М.М.[2], Сальников Ю.И.[1]

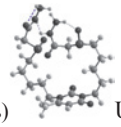
[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
[2]Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия
Jura.Salnikov@kpfu.ru

Методами pH-метрии в водно-диметилсульфоксидном растворе (60 об. % ДМСО, T = 25 ^{0}C; переменная ионная сила, создаваемая за счет компонентов раствора) и математического моделирования (программа CPESSP) исследованы протолитические свойства двух соединений 1,3-бис[5-(амидокарбонилметилсульфинил)пентил]-6-метилурацила (U^1) и 1,3-бис[5-(гидразидокарбонилметилсульфинил)пентил]-6-метилурацила (U^2), проявляющих противотуберкулезную активность.

Получены (с помощью метода молекулярной механики ММ2



U^1 (E = -4.38 ккал/моль)



U^2(E = -2.37 ккал/моль)

В боковых цепях соединения U^1 формируются неплоские шестичленные циклы за счет водородных связей с участием атома водорода амидного и атома кислорода сульфоксидного фрагментов. Водородная связь между двумя амидными группами обоих заместителей благоприятствует стабилизации «свернутой» и замкнутой конфигурации. Соединение U^2 также имеет свернутую конфигурацию. В одной из боковых цепей образуется семичленный цикл при участии атомов водорода первичной аминогруппы гидразидного и кислорода сульфоксидного фрагментов. Второй – пятичленный цикл– реализуется в самом гидразидном заместителе. Водородная связь между вторичными аминогруппами объединяет оба гидразидных фрагмента. Вычисления в предположении, что один из гидразидных фрагментов либо оба находятся в имидольной форме, приводят к структурам с более высокими значениями энергий (E = 3.18 и 5.37 ккал/моль соответственно).

В растворе выявлена одна протонированная форма $[(U^1)H]^+$ (2.34, 0.26, 2.77). В скобках в порядке перечисления даны лог. константы протонирования, максимальная доля накопления частицы $[(U^1)H]^+$ при pH_{max}. В монокатионе протонирован атом азота амидного фрагмента (E = -38.0 ккал/моль). Протонирование атома кислорода менее предпочтительно (E = -5.2 ккал/моль). Сам урацильный фрагмент не протонируется [1]. Соединение U^2 образует протонированные димерные формы $[(U^2)_2H]^+$ (5.66, 0.39, 3.13), $[(U^2)_2H_2]^{2+}$ (8.45, 0.58, 2.28) и мономерную $[(U^2)H_2]^{2+}$ (4.58, 0.13, 2.28). Значение лог. константы образования частицы $[(U^2)H_2]^{2+}$ – величина того же порядка, что и константа образования (в лог. ед.) соответствующей формы бис(гидразинокарбонилметил)сульфоксида (4.86) в водном растворе [2]. Можно полагать, что в этих сопоставляемых соединениях центры протонирования одинаковы, а именно – первичные атомы азота гидразидных заместителей.

1. З.А. Шабарова, А.А. Богданов. *Химия нуклеиновых кислот и их компонентов*, М.: Химия, 1978. 584 с.
2. В.В. Неклюдов, Г.А. Боос, С.Г. Фаттахов, Г.А. Чмутова, М.М. Шулаева, Ю.И. Сальников. *Журн. общ. химии*, 2014, **84**, 508-513.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛХРОМТРИКАРБОНИЛА

Немытов А.И.[1], Утепова И.А.[1,2], Чупахин О.Н.[1,2]
[1] *Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[2] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*
chupakhin@ios.uran.ru

Ранее на основе методологии нуклеофильного замещения водорода был разработан эффективный синтетический прием для прямого C-C сочетания литийпроизводных ферроцена [1] и цимантрена [2] с различными π-дефицитными азагетероциклами в отсутствие катализа металлами.

Было установлено, что литийбензолхромтрикарбонил **1** также легко вступает в S_N^H реакции с азагетероциклами **2a-g** с образованием соответствующих гетероциклических производных бензолхромтрикарбонила **3a-g** (Схема 1).

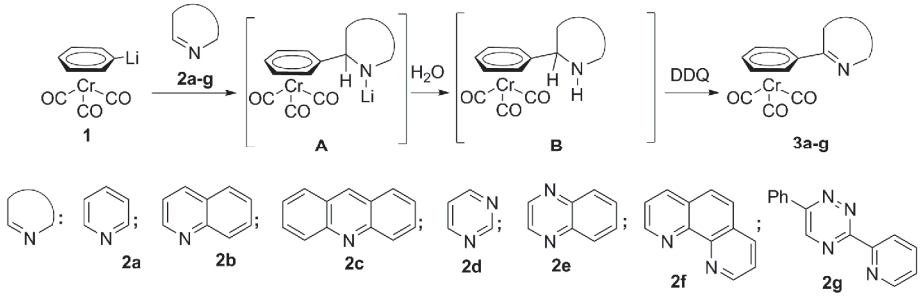


Схема 1

Строение всех полученных производных было подтверждено при помощи ЯМР, ИК спектрометрии, масс-спектрометрии, данных элементного анализа. Для изучения молекулярного и кристаллического строения полученных производных **3** был использован метод рентгеноструктурного анализа (рис.1).

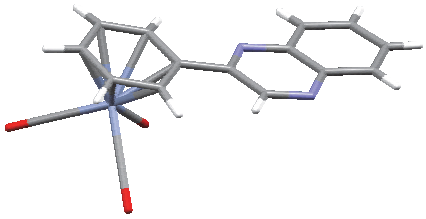


Рис. 1. Молекулярная структура 1-(хиноксалин-2-ил)-бензолхромтрикарбонила (**3d**)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01177), а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-01271).

1. O.N. Chupakhin, I.A. Utepova, I.S. Kovalev, V.L. Rusinov, Z.A. Starikova. *Eur. J. Org. Chem.,* 2007, **5**, 857-862.
2. I.A. Utepova, A.A. Musikhina, O.N. Chupakhin, P.A. Slepukhin. *Organometallics,* 2011, **30**, 3047-3053.

ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОАННЕЛИРОВАННЫХ 2,2'-БИПИРИДИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРИНОВ*

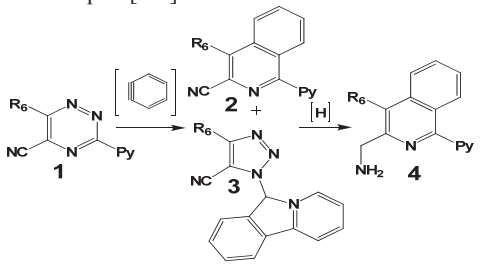
Никонов И.Л.[1], Копчук Д.С.[1,2], Хасанов А.Ф.[1], Ковалев И.С.[1], Зырянов Г.В.[1,2], Чупахин О.Н[1,2], Чарушин В.Н.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия*

[2]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20,Екатеринбург 620219, Россия*

gvzyryanov@gmail.com

В свете последних событий надежное и точное обнаружение взрывчатых веществ является вопросом национальной и международной безопасности. Кроме того, учитывая широкое применение и огромное распространение взрывчатых составов на основе 1,3,5-тринитротолуола и его производных, анализ взрывчатых веществ также представляет интерес в области криминалистики, обнаружении следовых количеств ВВ, и в исследовании экологических проблем, связанных с мониторингом взрывоопасных смесей. Перспективным выглядит применение для визуального обнаружения ВВ металлокомплексов поли(гетеро)ароматических соединений, в связи с их улучшенными фотофизическими и координационно-химическими (по отношению к нитросоединениям) свойствами [1]. Например, известно применение производных хинолина и металлокомплексов 2,2' – бипиридинов для обнаружения ТНТ и его производных [2]. Нами разработан метод получения бензаннелированных аналогов 2,2'-пиридина с использованием генерированных *in-situ* аринов. Так, взаимодействие активированных введением цианогруппы as-триазинов **1** с 1,2-дигидробензолом с высокими выходами приводит к образованию продуктов **2** и побочных продуктов трансформации **3**. Селективным восстановлением были получены аминопроизводные **4**. При титровании соединений **2**,**4** растворами нитроароматических соединений были получены значения констант тушения Ksv от 10^3 до 10^4, что соответствует значениям полученным для наиболее перспективных сенсоров [1-2].



**Выполнено при поддержке программы № 211 Правительства РФ (Соглашение № 02.A03.21.0006)*

1. Г.В. Зырянов, И.С. Ковалев, Д.С. Копчук, О.Н. Чупахин. *Издательство УрФУ*, Екатеринбург, 2011. С. 84.
2. Г.В.Зырянов, Д.С.Копчук, И.С.Ковалев, Э.В. Носова, В.Л. Русинов, О.Н.Чупахин *Успехи химии*, 2014, в печати

ПИЛЛАР[n]АРЕНЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ФИКСАЦИИ NO+, А ТАКЖЕ NOx-ГАЗОВ*

Павлюк Д.Е.[1], Зарипов В.А.[1], , Зырянов Г.В.[1,2], Ковалев И.С.[1], Копчук Д.С.[1,2], Чупахин О.Н[1,2], Чарушин В.Н.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия*

[2]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20,Екатеринбург 620219, Россия*

gvzyryanov@gmail.com

Соединения N_xO_y (N_2O,NO,NO_2,N_2O_3 и т.д.) являются основными загрязнителями окружающей среды, в первую очередь связанные с техногенными факторами. В связи с этим остро встают вопросы утилизации NO_x путем их абсорбции или адсорбции с использованием неорганических пористых материалов (цеолитов, активированного угля и т.д) или органических контейнеров (карцерандов, циклофанов, синтетических нанотрубок и т.д.), а так же химической фиксации путем перевода в малоактивные соединения или инкапсулирования.

С точки зрения супрамолекулярной химии для химический фиксации NOx особенно привлекательным выглядит использование молекулярных контейнеров, например каликс[4]аренов, резорцин[4]аренов и т.д.. Ранее нами было показано что, каликс[4]арены могут быть использованы как для визуального обнаружения NO_2 и катионов NO+ (в результате происходит образование интенсивно окрашенного комплекса с переносом заряда (КПЗ) «каликсарен-NO+»), а также для химической фиксации NO_2/N_2O_4 [1].

На настоящем этапе нами было установлено, что пиллар[n]арены (n =5,6) способны визуально реагировать на присутствие NO+ в органических растворах при взаимодействии с донорами NO+ или при пропускании NO_2/N_2O_4. Подобно каликс[4]аренам и резорцин[4]аренам происходит интенсивное окрашивание раствора (по данным УФ-спектроскопии, $\lambda_{мах}$ = 480-520 нм). Образование КПЗ обратимо – при добавлении воды, алифатических спиртов или аминов наблюдается разрушение КПЗ с выделением свободных пиллар[n]аренов. Длительное выдерживание реакционной массы приводит к образованию продуктов нитрования/нитрозирования.

Таким образом, нами предложены новые молекулярные контейнеры для химической фиксации NOx-газов и инкапсулирования NO+.

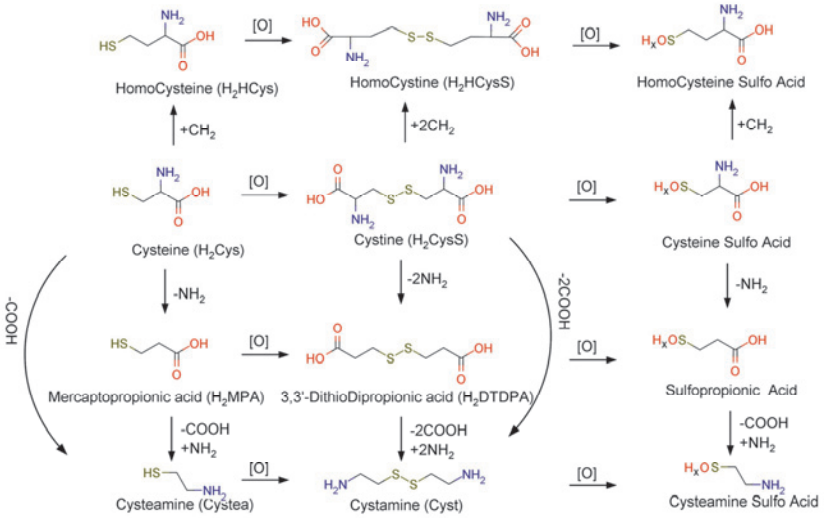
**Выполнено при поддержке программы № 211 Правительства РФ (Соглашение № 02.A03.21.0006)*

1. Y. Kang, G.V. Zyryanov, D.M. Rudkevich *Chem. Eur. J.* 2005, **11**, 1924-32,.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТИОЛОВ И ДИСУЛЬФИДОВ С $[PDCL_4]^{2-}$ В СОЛЯНОКИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Петров А.И., Дергачев И.Д., Головнев Н.Н.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
sfupetrov@gmail.com

Палладий и его комплексные соединения находят широкое применение в химической промышленности, медицине, материаловедении. Процессы, протекающие при взаимодействии ионов металлов платиновой группы (МПГ) и серосодержащих молекул играют важную роль в метаболизме противораковых препаратов, а также в аффинаже. Тиолы и дисульфиды (R-SH ↔ RS-SR) являются важными участниками биохимических процессов в живых системах. Целью исследования является установление закономерностей взаимодействия $[PdCl_4]^{2-}$ в водных растворах с представленными ниже лигандами.



Специфика взаимодействия ионов МПГ с органическими дисульфидами практически не изучена, и в ходе работы стал очевидным тот факт, что рассмотрение химии дисульфидов в отрыве от химии тиолов и сульфокислот не позволяет корректно описать их состояние и превращение в растворах. Исследуемые тиолы образуют прочные комплексы со многими ионами металлов, а дисульфидные лиганды проявляют высокую селективность к ионам палладия(II) и платины(II).

Устойчивость и механизм образования комплексов зависят от стерической доступности дисульфидной связи. При разрыве дисульфидной связи протекает реакция:

$$2[PdCl_4]^{2-} + RS\text{-}SR + H_2O = [PdCl_3SR]^{2-} + [PdCl_3(SO_xH)R]^{-} + 2Cl^{-} + H^{+}.$$

В противном случае дисульфидные лиганды образуют биядерные комплексы, с монодентатной координацией через атом серы:

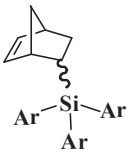
$$2[PdCl_4]^{2-} + RS\text{-}SR = [Pd_2Cl_6(RS\text{-}SR)]^{2-} + 2Cl^{-}.$$

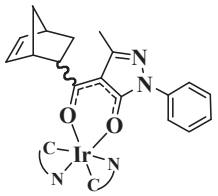
Работа выполнена в рамках г/б ГХ-3.

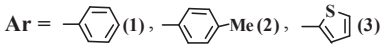
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИНОРБОРНЕНЫ С КОМПЛЕКСАМИ ИРИДИЯ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

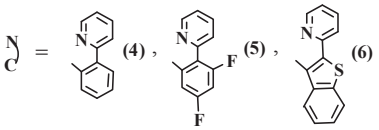
Платонова Е.О., Бочкарев Л.Н., Беганцова Ю.Е., Басова Г.В., Ильичев В.А.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
platonova@iomc.ras.ru

Синтезированы и структурно охарактеризованы новые кремнийорганические и иридийсодержащие норборненовые мономеры:

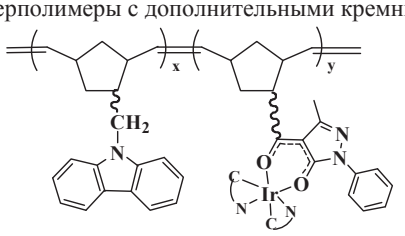




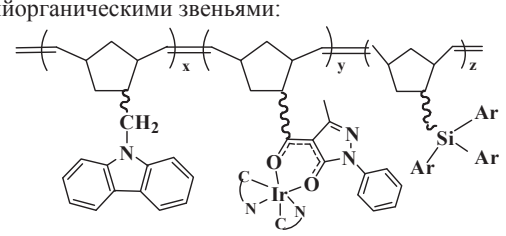




На основе полученных мономеров методом метатезисной полимеризации синтезированы иридийсодержащие сополимеры с карбазольными группами в боковых цепях и терполимеры с дополнительными кремнийорганическими звеньями:



x : y = 8 : 1



x : y : z = 4 : 1 : 4

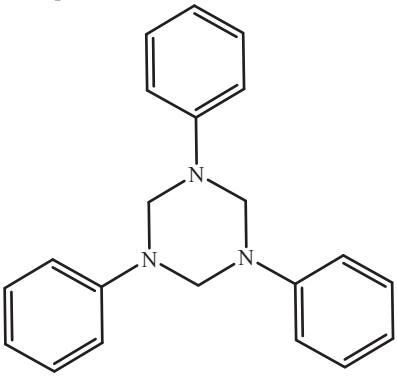
Полученные полимерные эмиттеры проявляют интенсивную фототолюминесценцию (ФЛ) и электролюминесценцию (ЭЛ) в зеленой и красной областях спектра. Найдено, что эффективность ФЛ и ЭЛ терполимеров с фенилпиридильными заместителями у атомов иридия значительно превосходит аналогичные характеристики соответствующих сополимеров, а также зависит от природы заместителей у атомов кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97051).

КООРДИНИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ 1,3,5-ТРИФЕНИЛ-[1,3,5]ТРИАЗАЦИКЛОГЕКСАНА

Плотникова А.В., Курамшин А.И., Черкасов Р.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. Бутлерова,
anezka_93@mail.ru

Для изучения координационных способностей потенциально гексадентатного 1,3,5-трифенил-[1,3,5]триазациклогексана (tphtach), симметричного C_{3V} лиганда, нами изучено его взаимодействие с рядом неорганических соединений.



Гексакарбонилметаллы(0) подгруппы хрома реагируют с tphtach, замещая три карбонильных лиганда на молекулу tphtach. Связывание происходит с участием НЭП атомов азота триазациклогексанового кольца. Комплексы (tphtach)$M(CO)_3$ были вовлечены в реакцию с тиохалконом. В результате этого процесса получены металлоорганические соединения, представляющие собой продукты замещения двух молекул моноксида углерода на молекулу гетеродиена. Наблюдается бидентатное связывание тиохалкона с металлоцентром через π-систему связи C=C и НЭП атома серы.

По иному протекает взаимодействие триазинана с хлоридами олова(IV), никеля(II) и меди(I), а также сульфатом меди(II). На основании данных спектроскопии ИК мы можем предполагать, что комплексообразование tphtach с ионами Cu^{2+}, Cu^{+}, Ni^{2+} и оловом осуществляется способствует формированию координационного каркаса, образованного лигандами tphtach и ионами d-элементов, анионы, входившие в состав исходных соединений, связаны с этим каркасом ионными связями и свободно переходят в раствор. Детальная структура координационных полимеров исследуется.

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ И ПЛЕНКИ ТРИСУЛЬФИДА ТАНТАЛА TaS_3

Полтарак П.А.[1], Артемкина С.Б.[1,2], Фёдоров В.Е[1,2]
[1]*Новосибиирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*

Трисульфид тантала – химическое соединение, обладающие интересными физическими свойствами. TaS_3 является квазиодномерным соединением, он построен из цепочек атомов тантала, находящихся в тригонально-призматическом окружении из атомов серы. При определенных условиях рассматриваемое соединение претерпевает Пайерлсовский переход. Суть его заключается в небольшом изменении структуры, приводящее к образованию волн зарядовой плотности. Вследствие этого изменяются такие физические свойства, как электропроводность, теплопроводность.

Компактный трисульфид тантала представляет собой кристаллы в виде длинных нитей или тонких игл, которые не технологичны для дальнейшего использования. Поэтому необходимо научиться создавать из них структуры малого размера (10-1000 нм), в частности, получать тонкие пленки вещества. Перспективным способом в этой области является получение коллоидного раствора путем диспергирования с применением ультразвука с последующим центрифугированием для осаждения крупных частиц. Более мелкие частицы можно осадить на подложку с образованием пленки для их дальнейшего изучения и использования. Преимуществом данного метода диспергирования перед другими является то, что для его осуществления не требуется дорогих реактивов и устройств. Данным методом можно получать отдельные частицы, состоящие из нескольких слоев (меньше 10), толщина их в таком случае может быть порядка 5-10 нм, что представляет большой интерес, ибо структуры такого размера могут проявлять физические и химические свойства, сильно отличные от свойств компактного образца.

В данной работе была изучена способность трисульфида тантала к диспергированию в различных органических соединениях под действием ультразвука. Подобраны оптимальное время, подходящие дисперсионные среды. Полученные золи были охарактеризованы различными методами: электронной спектроскопией поглощения, фотон-корреляционной спектроскопией. Из коллоидных растворов были получены пленки. Они были охарактеризованы методами порошковой дифрактометрии и спектроскопией комбинационного рассеяния.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) В КАЧЕСТВЕ РЕТАРДАНТА

Проценко А.Н. [1], Шакирова О.Г.[1]
[1]*Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия*
Protsenko.chem@gmail.com, Shakirova_Olga@mail.ru

В настоящее время проявляется большой интерес к азотсодержащим гетероциклическим соединениям, в частности, к производным 1,2,4-триазола. Данный класс соединений применяется в производстве пестицидов, активаторов роста растений, лекарственных препаратов [1]. Но производители препаратов для борьбы с болезнями сельскохозяйственных культур не учитывают тот факт, что азотсодержащие соединения способны взаимодействовать с ионами металлов, находящихся в почве, с образованием достаточно прочных комплексных соединений. Процессы комплексообразования ионов металлов с азотсодержащими лигандами могут привести либо к увеличению их биологической активности, либо полностью подавить данный процесс. Поэтому, синтез новых гетероциклических соединений, изучение возможностей их комплексообразования с ионами меди(II), исследование биологической активности полученных соединений и их влияние на рост и развитие растений являются актуальной задачей.

Нами осуществлен синтез нового соединения, полученного по реакции конденсации 4-амино-1,2,4-триазола и формальдегида общей формулой $C_9H_{14}N_{12}O$ (L). На его основе получен комплекс с нитратом меди(II) состава $(CuOH)_2L(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Новые соединения изучены с помощью ИК-спектроскопии.

Эксперимент по идентификации биологической активности выполняли на семенах огурцов сорта «Мазай». Семена огурцов проращивали в 0,025 %-ом растворе полученного лиганда, его комплекса, а также в растворе известного активатора роста растений «Энерген» (ЗАО «ТПК Техноэкспорт», Россия) [2]. В качестве контроля использовали семена огурцов, замоченные в дистиллированной воде. На 4-е и 8-е сутки подсчитывали число проросших семян и измеряли длину корня у каждого проростка. На 15-е сутки измеряли длину стебля, корня и площадь поверхности листа взрослого растения.

Эксперимент показал, что прирост длины корня проростков в растворе L относительно контрольного опыта составил 21 %, а взрослого растения 19,6 %. Для «Энергена» эти показатели 8 % и 38 % соответственно. Раствор комплекса проявляет противоположные свойства – длина корня проростков относительно контрольного ниже на 72 %, взрослого растения на 89 %.

Площадь поверхности листа в опытах с L больше относительно контрольного на 16,8 %, а длина стебля ниже на 36 %. Площадь поверхности листа в опытах с комплексом практически не отличается от контрольного, а длина стебля взрослого растения ниже на 72 %, такие же показатели наблюдаются в опыте с «Энергеном».

Полученные данные указывают на то, что синтезированное соединение $C_9H_{14}N_{12}O$ проявляет ярко выраженные свойства активатора роста растений. А полученное на его основе комплексное соединение меди(II) проявляет свойства ретарданта, т.е. приводит к замедлению роста растений и препятствует их полеганию.

1. А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, А. Ле Туан. *Пестициды и регуляторы роста: прикладная органическая химия*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013, 139-145.
2. Т.С. Колмыкова, А.С. Лукаткин, П. Духовскис, Н.Н. Куликова. *Сельскохозяйственная биология*, 2012, **1**, 86-92.

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА, ДОПИРОВАННОГО КОМПЛЕКСАМИ ОЛОВА(IV)

Пушкарев А.П., Малеев А.А., Трофимова О.Ю., Пискунов А.В., Бочкарев М.Н.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
pushkarev@iomc.ras.ru

Одной из важнейших задач современной науки является разработка альтернативных источников энергии. Наиболее перспективной стратегией развития энергетики будущего представляется конверсия солнечного излучения в электричество, осуществляемая фотовольтаическими устройствами. С целью поиска новых эффективных фотоактивных материалов для органических фотовольтаических ячеек методом темплатного синтеза нами получены комплексы **Cl_2SnONNNO(H) (1)** и **Cl_2SnONNNO(Me) (2)** (Рис. 1), обладающие интенсивным поглощением в диапазоне длин волн от 330 до 700 нм.

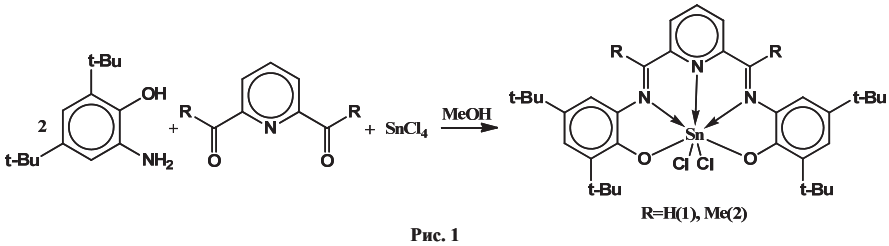


Рис. 1

Фотовольтаические свойства синтезированных соединений исследовались на двухслойных недопированных и допированных ячейках конфигурации ITO/**Complex** (45 нм)/C_{60} (50 нм)/Yb и ITO/PVK:**Complex** (5%, 10%; 45 нм)/C_{60} (50 нм)/Yb, соответственно. Недопированные устройства на основе **1** и **2** проявили близкие по величине напряжения открытой цепи (V_{OC}≈0.35 В), что свидетельствует о схожих донорных свойствах комплексов. Низкая плотность тока короткого замыкания (I_{SC}≈1×10^{-3} мА/см^2) для тех же образцов обусловлена, по-видимому, высоким сопротивлением донорного слоя.

Известно, что поливинилкарбазол (PVK), являющийся органическим полупроводником p-типа с высокой подвижностью зарядов, может применяться в качестве матрицы для электронодонорных допантов при изготовлении активного слоя в фотовольтаических ячейках с гетеропереходом.[1,2] На ячейке сравнения состава ITO/PVK/C_{60}/Yb нами получены V_{OC}=1.03 В и I_{SC}=2.5×10^{-2} мА/см^2 при освещении лампой Ocean Optics LS-1-CAL (50 мВт). Введение в PVK комплекса **1** (5%) приводит к увеличению V_{OC} до 1.11 В и уменьшению I_{SC} до 2.3×10^{-2} мА/см^2. При увеличении концентрации **1** до 10% на устройстве той же конфигурации получено напряжение открытой цепи V_{OC}=1.3 В, что сопоставимо с рекордными значениями, опубликованными в открытой печати для органических фотовольтаических устройств.

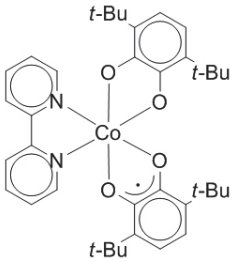
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-97046).

1. S. Dkhil, R. Ebdelli, R. Bourguiga, J. Davenas, D. Cornu. *Synth. Met.*, 2012, **162**, 1120-1125.
2. T. Oku, A. Takeda, A. Nagata, H. Kidowaki, K. Kumada, K. Fujimoto, A. Suzuki, T. Akiyama, Y. Yamasaki, E. Ösawa. *Mater. Tech.*, 2013, **28**, 21-39.

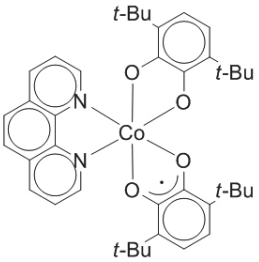
РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ (BPY)Co(3,6-DBSQ)$_2$ И (PHEN)Co(3,6-DBSQ)$_2$

Самсонов М.А., Фукин Г.К.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
max@iomc.ras.ru

На данный момент комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами привлекают значительное внимание исследователей с точки зрения применения их в области микроэлектроники, молекулярных переключателей, устройств памяти и т.д. С этой точки зрения, одним из самых хорошо изученных примеров таких соединений являются бис-семихиноновые комплексы кобальта, демонстрирующие феномен, который известен как окислительно-восстановительная изомерия. Примерами таких комплексов являются комплексы (bpy)Co(3,6-DBSQ)$_2$ (**1**) и (phen)Co(3,6-DBSQ)$_2$ (**2**).



Комплекс 1



Комплекс 2

В них обнаружен обратимый переход семихинон-катехолатной (низкая температура) формы комлекса в бис-семихиноновую (высокая температура).

$$(N_N)Co^{3+}(Cat^{2-})(SQ^{\cdot-}) \rightleftharpoons (N_N)Co^{2+}(SQ^{\cdot-})_2$$

Co(III), d^6, low spin Co(II), d^7, high spin

Нами были проведены рентгенодифракционные исследования комплексов 1 и 2, а также их сокристализатов 1:1, 1:4, 1:8, 1:16 (комплекс **1** : комплекс **2**) при различных температурах в интервале от 100К до 375К. Определены основные геометрические параметры для этих соединений. Показано, что в момент начала фазового перехода (234К) в кристалле **2** наблюдается смещение атома Co вдоль направления оси *b*. Данное смещение также наблюдается для сокристализатов с высокой долей комплекса **2** – 1:8, 1:16 и не наблюдается для 1:1, 1:4. Кроме того было обнаружено, что при повышении температуры происходит изменение пространственной группы с $P2_1/c$ в $C2/c$. Данное изменение пространственной группы наблюдается при 212 К и является обратимым.

Финансовая поддержка этой работы оказана РФФИ проектами № 14-03-31115, 13-03-00891.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ МЕТАЛЛ–ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2,5-ТИОФЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Сапарбаев Э.С., Сапченко С.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П.
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
eriksaparbayev@gmail.ru

Металл-органическими координационными полимерами называют соединения, построенные из металлических центров, объединенных с помощью мостиковых лигандов в одно-, дву- или трехмерные периодические структуры. Существенный интерес к таким объектам связан с наличием у них ряда ценных функциональных свойств, таких как сорбция и селективное разделение газовых смесей, каталитические, люминесцентные, магнитные свойства и др.

2,5-Тиофендикарбоновая кислота является одним из важных лигандов, используемых для синтеза координационных полимеров. Стерическая жесткость обусловленная наличием пятичленной ароматической системы tdc^{2-}, и угловое расположение карбоксилатных групп (144°) позволяет получать структуры с необычной топологией.

Так, нами был разработан метод синтеза координационного полимера $[Zn_2(Nmp)_2(tdc)_2]\cdot 2Nmp\cdot 0.5H_2O$ (**1**), состоящий во взаимодействии нитрата цинка с 2,5-тиофендикарбоновой кислотой в присутствии уротропина в N-метилпирролидоне. Методом РСтА установлено строение полученного соединения, изучены его термические и люминесцентные свойства [1].

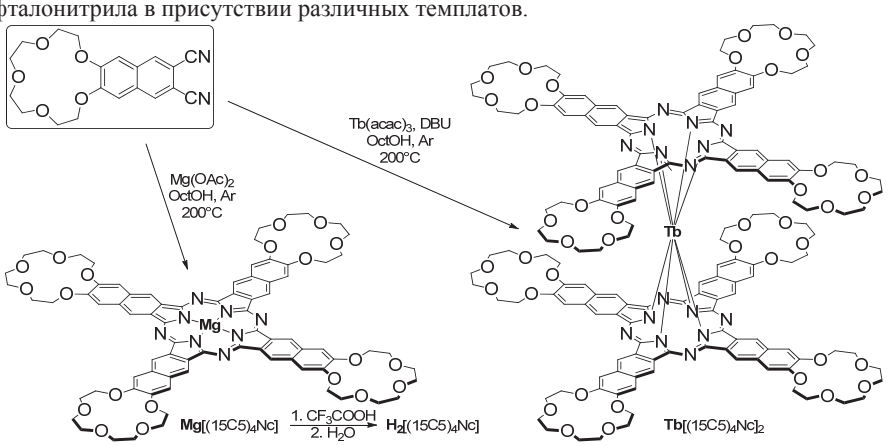
Изменив растворитель на ДМФА, нам удалось получить координационный полимер $[Zn_6(H_2O)_3(dmf)_6(ur)_2(tdc)_6]\cdot 4H_2O$ (2), также заменив нитрат цинка на аналогичную соль кадмия удалось получить его изоструктурный аналог $[Cd_6(H_2O)_3(dmf)_6(ur)_2(tdc)_6]\cdot 2H_2O$. Они обладают сложной каркасной структурой, содержащей уникальный вторичный строительный блок $\{M_2(dmf)(\mu_2\text{-}H2O)(\mu_2\text{-}RCOO)_2(RCOO)\}$ (M^{2+} = Zn^{2+}, Cd^{2+}), геометрически схожий с цинксодержащими активными центрами некоторых ферментов. В структуре каркаса имеются изолированные поры, содержащие включенные молекулы воды. Оба координационных полимера демонстрируют высокую термическую стабильность и, благодаря изоляции молекул H_2O в полостях, способны удерживать воду при температурах, значительно превышающих 100°C.

1. С.А. Сапченко, Э.С. Сапарбаев, Д.Г. Самсоненко, Д.Н. Дыбцев, В.П. Федин. *Коорд. химия*, 2013, **8**, 451-455.

СИНТЕЗ ТЕТРА-15-КРАУН-5-НАФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Андреянов Ф.А. [1], Мартынов А.Г. [1], Сафонова Е.А. [1], ГорбуноваЮ.Г. [1,2], Цивадзе А.Ю.[1,2]
[1] *ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, стр. 4,*
[2] *ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31,*
Martynov.Alexandre@gmail.com, yulia@igic.ras.ru

С целью получения новых фотосенсибилизаторов с поглощением в ближней ИК-области были исследованы реакции сборки нафталоцианинов из 15-краун-5-замещенного нафталонитрила в присутствии различных темплатов.



Было показано, что использование ацетата магния позволяет получить тетра-15-краун-5-нафталоцианинат магния $Mg[(15C5)_4Nc]$ с выходом 35%, который может быть деметаллирован с образованием тетра-15-краун-5-нафталоцианина, $H_2[(15C5)_4Nc]$, выделенного с выходом 50%. Использование в качестве темплата изоамилата лития приводит к образованию смеси продуктов с раскрытыми краун-эфирными макроциклами.
Использование ацетилацетоната тербия в качестве темплата приводит к образованию двухпалубного нафталоцианината $Tb[(15C5)_4Nc]_2$. Показано, что переход от бис-фталоцианината $Tb[(15C5)_4Pc]_2$ к бис-нафталоцианинату $Tb[(15C5)_4Nc]_2$ приводит к смещению максимума поглощения в ЭСП растворов в хлороформе из видимой (674 нм) в ближнюю ИК-область (770 нм) за счет расширения ароматической системы. Вместе с тем, бис-тетра-15-краун-5-нафталоцианинат $Tb[(15C5)_4Nc]$ характеризуется меньшей устойчивостью в условиях хроматографического разделения на Al_2O_3 по сравнению с фталоцианиновым аналогом $Tb[(15C5)_4Pc]_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов МК-1606.2013.3 и РФФИ 13-03-12473 офи_м2.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Серебренникова П.О.[1,2], Утепова И.А.[1,2], Мусихина А.А.[1],Стрельцова М.С.[1], Садретдинова Л.Ш.[2], Чупахин О.Н.[1,2], Чарушин В.Н.[1,2]
[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
chupakhin@ios.uran.ru

В настоящее время азинилферроцены находят все большее применение в различных областях химии. В большинстве случаев такие соединения получают с помощью реакций кросс-сочетания (Схема 1, Метод 1). Другим, не менее эффективным, путем является методология нуклеофильного замещения водорода (S_N^H). S_N^H Реакции позволяют получать соединения **5** напрямую, путем взаимодействия промежуточного литийпроизводного **2** с азинами **7** (Схема 1, Метод 2), а также увеличить как стереоселективность (с 20-96% до 100%), так и выходы (с 40-60% до 70-90%). Такой эффект можно объяснить более мягкими условиями проведения S_N^H процесса в сравнении с кросс-сочетанием по Негиши.

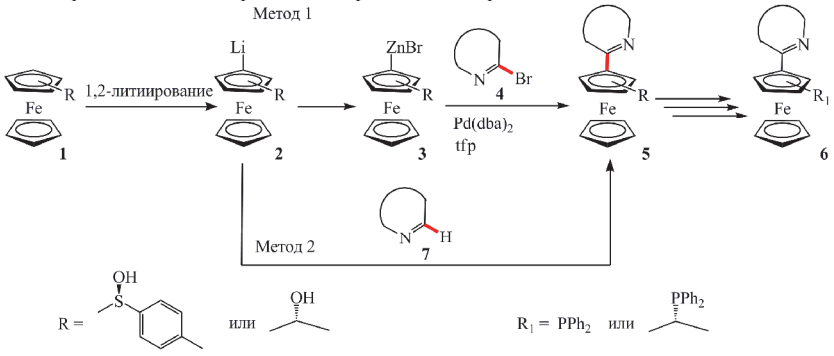


Схема 1. Синтез азинилферроценов

На основе (*S*)-ферроценил-*n*-толилсульфоксида [1, 2] и (*R*)-*α*-гидроксиэтилферроцена [3] нами были синтезированы азинилферроцены, обладающие планарной хиральностью. Полученные производные ферроцена **6** могут выступать в качестве высокоэффективных лигандов для получения катализаторов асимметрического синтеза.

Все полученные соединения были охарактеризованы при помощи ЯМР и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА. Оптическая чистота соединений, обладающих хиральностью, была подтверждена при помощи ВЭЖХ на колонке с оптически активным сорбентом Chiralcel OD-H.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01177), а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-01271).

1. A.A. Musikhina, I.A. Utepova, P.O. Serebrennikova, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin. *Russ. J. Org. Chem.,* 2008, **49(8)**, 1191-1194.
2. R.J. Kloetzing, P. Knochel. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, **17(1)**, 116-123.
3. R.J. Kloetzing, M. Lotz, P. Knochel. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2003, **14(2)**, 255-264.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Fe(III), Cu(II) И Zn(II) С *L*-3-(3,4-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)АЛАНИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Солодов А.Н., Амиров Р.Р., Зиятдинова А.Б., Журавлева Ю.И.
sanya.solodoff@yandex.ru

Полиядерные комплексы в растворах является простейшими моделями координационных полимеров, обладающих рядом важных и интересных свойств. Одним из требований к лиганду для формирования полиядерных комплексов является наличие фрагментов, способных независимо друг от друга хелатировать катионы металлов. Подобным требованиям отвечает биологически важное соединение *L*-3-(3,4-дигидроксифенил)аланин (DOPA, H_3L). Как и другие производные пирокатехина, DOPA может координироваться с железом(III) посредством фенольных атомов кислорода, последовательно образуя как минимум три комплекса металл:лиганд состава 1:1, 1:2 и 1:3. Высокая прочность катехолатного связывания железа(III) исключает его переметаллирование после добавления других ионов металлов (например, цинка(II) и меди(II)), которые координируются по оставшимся функциональным группам. Наличие хромофорной катехолатной группировки позволяет контролировать состав комплексов железа(III) и определять их прочность спектрофотометрически. Благодаря достаточно высокому парамагнетизму комплексов железа(III) с лигандами, содержащими диоксибензольные фрагменты, возможно их исследование методом ЯМР-релаксации на протонах воды.

В работе приведены результаты исследования гетероядерных комплексов на основе DOPA. В качестве основного «строительного блока» гетероядерных комплексов использовали бис-комплекс $[Fe(HL)_2]^-$, устойчивый к окислению в области pH 5-8. Изменения в релаксивности и спектрах поглощения раствора комплекса $[Fe(HL)_2]^-$ при добавлении к нему ионов цинка в соотношения Fe:Zn 1:1 и 1:2 объяснены образованием гетероядерных комплексов с координацией по аминокислотному фрагменту лиганда. Эффект от добавления ионов меди(II) к бислигандному комплексу железа зависел от соотношения Fe:Cu и кислотности среды. Удвоение содержания ионов меди(II) и подщелачивание среды вызывает сильную трансформацию спектров в результате конкуренции между ионами меди и железа за катехолатный узел DOPA. Предложены структуры простых и гетерополиядерных комплексов, образующихся в изученных системах.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ГАДОЛИНИЯ(III) И ЖЕЛЕЗА(III) С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Солодов А.Н., Амиров Р.Р., Носова Е.А., Журавлева Ю.И.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, г. Казань, РТ, Россия
ramirov@kpfu.ru

Выявление общих закономерностей комплексообразования в растворах полимеров необходимо для решения многих практических задач. В настоящее время для очистки технологических сточных вод от катионов высокозарядных ионов металлов активно используется метод полимер-усиленной ультрафильтрации.

Метод ядерной магнитной релаксации позволяет с высокой точностью диагностировать связывание полимеров с комплексами парамагнитных ионов металлов. Для выяснения роли лиганда и полимера, концентраций компонентов, а также pH среды и оптимизации условий проведения процесса полимер-усиленной ультрафильтрации оценены термодинамические параметры комплексообразования Fe(III) и Gd(III) с лимонной кислотой и определены релаксационные характеристики образующихся форм. Установлено влияние добавок ионов натрия и водорастворимых катионных полимеров полиэтиленимина (ПЭИ) и хлорида полидиаллилдиметиламмония (ПДМАХ) на равновесия реакций образования комплексов Fe(III) и Gd(III) с лимонной кислотой).

В системе Fe(III) - лимонная кислота - вода даже при пятикратном избытке лиганда зафиксированы комплексы только состава 1:1 различной степени протонирования. При введении ПЭИ наблюдается небольшое смещение кривой спин-спиновой релаксации в кислую область, что свидетельствует о начале комплексообразования в более кислой области pH.

В системе Gd(III) - лимонная кислота в избытке лиганда образуются комплексы состава не выше 1:2, а влияние полимера оказалось гораздо сильнее. При избытке лиганда на кривой спин-спиновой релаксации образуется максимум, который выходит на предел при соотношении металл-лиганд 1:3. Это свидетельствует об образовании в полимерном растворе достаточно прочного *трис*-комплекса ($Gd(HL)_3^{3-}$) уже в кислой области pH. В отличие от ПЭИ присутствие ПДМАХ не привело к заметному увеличению релаксации. Это подтверждает выявленную ранее [1] важность роли головной группы полимера в стабилизации комплексов, поскольку катионная функция в ПЭИ обусловлена наличием аммонийных групп азота, способных к образованию водородных связей, у ПДМАХ - наличием четвертичных атомов азота, не способных к образованию водородных связей.

Варьирование содержания солевого фона и содержания ПЭИ показало, что комплекс продолжает существовать даже в присутствии 150 мМ NaCl, и что для образования такого *трис*-комплекса достаточно содержания ПЭИ 10 ммоль/л.

Таким образом, для успешного проведения ультрафильтрации раствора, содержащего ионы Gd(III) необходимо наличие трехкратного избытка лимонной кислоты, ПЭИ в количестве не менее 10 ммоль/л и поддержание pH среды в диапазоне 3.5-5.0.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

1. Е.А. Бурилова, А.Б. Зиятдинова, Ю.И. Зявкина, Р.Р. Амиров. *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки*, 2013, **155,** 10-25.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ P,N-СОДЕРЖАЩИХ ВОСЬМИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ И ИХ ПЛАТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ

Стрельник А.Г., Латыпов Ш.К., Балуева А.С., Спиридонова Ю.С., Карасик А.А., Синяшин О.Г.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
nikanna@iopc.ru

В настоящее время активно развиваются технологии, ориентированные на превращение химической энергии в электрическую. Одним из способов запаса большого количества энергии является использование водорода. В связи с этим возникает необходимость поиска эффективных катализаторов для процессов получения и дальнейшего применения H_2. Поэтому большой интерес стал проявляться к молекулярным катализаторам с дешевыми и доступными металлами. И как следствие стали развиваться исследования комплексов, содержащих аминовую группу во второй координационной сфере, так как позиционированные основания являются переносчиками протонов и облегчают процессы разрыва/образования H-H связи.

Таким образом P,N-содержащие гетероциклы и их металлокомплексы представляют особый интерес – циклические дифосфиновые лиганды $P^R_2N^R_2$ (P_2N_2 - производные 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана) являются легко координирующимися, что позволяет получать большое разнообразие металлокомплексов. Был разработан ряд $[Ni(P^R_2N^{R'}_2)_2]^{2+}$ катализаторов для окисления или получения H_2. На основании экспериментальных и теоретических исследований данных комплексов авторы выявили некоторые факторы влияющие на этот тип соединений [1, 2]. Также было сделано предположение, что каталитическая активность зависит от конформационной кинетики, а именно лимитирующей стадией внутримолекулярного переноса протона является **CB-CW** превращение. Однако существует всего несколько статей связанных с анализом внутримолекулярной кинетики подобных комплексов, в частности в растворах [4, 5, 6].

В нашей работе мы попытались определить ключевые факторы, определяющие конформационное равновесие и динамику гетероциклов и их платиновых комплексов. Нами было проанализировано влияние типа заместителей при гетероатомах на конформационные характеристики гетероцикла. Была рассмотрена зависимость конформационной предпочтительности в платиновых комплексах в зависимости от природы заместителя. Затем были проанализированы различия в моно и билигандных комплексах. Теоретические данные были подтверждены экспериментами по ДЯМР.

Авторы выражают благодарность фонду РФФИ (грант №13-03-00169-а и №14-03-31952 мол-а) за финансовую поддержку работы.

1. S.E. Smith, J.Y. Yang, D.L. DuBois, R. Morris Bullock. *Angew. Chem. Int. Ed,* 2012, **51**, 3152-3155.
2. J.Y. Yang, S.E. Smith, T.Liu, W.G. Dougherty, W.A. Hoffert, W.S. Kassel, M. Rakowski DuBois, D.L. DuBois, R. Morris Bullock. *JACS,* 2013, **135**, 9700-9712.
3. M. O'Hagan, W.J. Shaw, S. Raugei, Sh. Chen, J.Y. Yang, U.J. Kilgore, D.L. DuBois, R.M. Bullock. *JACS*, 2011, **133**, 14301-14312.
4. S.N. Ignatieva, A.S. Balueva, A.A. Karasik, Sh.K. Latypov, A.G. Nikonova, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin. *J. Inorg. Chem*., 2010, **49**, 5407-5412.
5. Sh.K. Latypov, A.G. Strelnik, S.N. Ignatieva, E. Hey-Hawkins, A.S. Balueva, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 3182-3193.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАДОВ НА ОСНОВЕ ЦИМАНТРЕНА

Чупахин О.Н.[1,2], Тресцова М.А.[1], Утепова И.А.[1,2], Мусихина А.А.[1,2], Квашнин Ю.А.[2], Русинов Г.Л.[2]

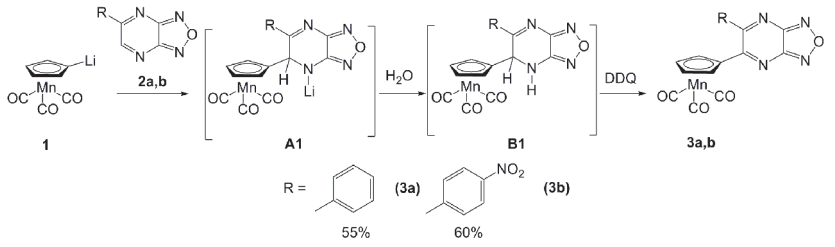
[1] *Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

[2] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

chupakhin@ios.uran.ru

В настоящее время для получения гетероциклических производных металлоценов чаще всего используются катализируемые палладием реакции кросс-сочетания, дающие возможность построения разнообразных C–C и C–X (X = гетероатом) связей. Однако, для синтеза молекулярных ансамблей цимантрена с π-дефицитными гетероциклами может быть успешно использована синтетическая стратегия окислительного нуклеофильного замещения водорода в азинах по схеме «присоединение – окисление» [S_N^H(AO)] [1]. При помощи данной реакции могут быть получены гетероциклические производные цимантренов с моно-, ди- и триазинами, используемые в качестве компонентов инициирующих систем для свободно-радикальной полимеризации виниловых мономеров. Также было обнаружено, что 5-(гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразины легко вступают в S_N^H реакции с образованием продуктов **3** (Схема 1) [2], которые могут быть ценными лигандами для построения различных металлокомплексных катализаторов.

Схема 1



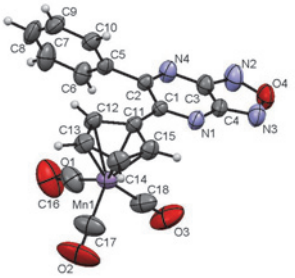


Рис.1. Молекулярная структура **3a** в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01177), а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-01271).

1. O.N. Chupakhin, V.N. Charushin. *Topics in Heterocyclic Chemistry*, 2014 (in press).
2. И.А. Утепова, А.А. Мусихина, Ю.А. Квашнин, М.А. Щербакова, П.О. Серебренникова, Г.Л. Русинов, О.Н. Чупахин. *Изв. АН., сер. Хим.,* 2011, **12**, 2482-2486.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ МЕДЬ(II) – *L*-ГИСТИДИН – ДИГИДРАЗИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Трошанин Н.В., Габдрахманова Н.Р., Гилязетдинов Э.М., Бычкова Т.И., Штырлин В.Г.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Tamara.Bychkova@ksu.ru

Методами pH-метрии и спектрофотометрии с привлечением математического моделирования по программе STALABS [1] изучены процессы комплексообразования в системах медь(II) – *L*-гистидин (HisH) – дигидразид малоновой (адипиновой) кислоты (L) в водных растворах на фоне 1.0 M KNO_3 при 25ºC. Предварительно в условиях эксперимента определены константы диссоциации лигандов. Установлено, что протонированные формы дигидразида малоновой кислоты являются более сильными кислотами по сравнению с дигидразидом адипиновой кислоты.

В гомолигандных системах медь(II) – дигидразиды кислот обнаружены комплексы состава 1:1, 1:2, 2:1, 2:2, содержащие в координационной сфере протонированную (LH^+) и молекулярную (L) формы дигидразидов. Константы устойчивости комплексов, полученные независимыми методами (pH-метрия, спектрофотометрия), хорошо согласуются между собой. Комплексные соединения меди(II) с дигидразидом адипиновой кислоты более устойчивы, чем с дигидразидом малоновой кислоты, что согласуется с повышенными электронодонорными свойствами дигидразида адипиновой кислоты. Отношения логарифмов ступенчатых констант устойчивости *моно*- и *бис*-комплексов меди(II) с формой LH^+ дигидразидов адипиновой и малоновой кислот, а также с формой L дигидразида малоновой кислоты соответствуют статистически ожидаемым значениям для координации бидентатных лигандов. В случае дигидразида адипиновой кислоты отношение логарифмов ступенчатых констант устойчивости комплексов состава CuL^{2+} и CuL_2^{2+}, $\lg(K_1/K_2)$, превышает статистически ожидаемую величину, что может свидетельствовать о тридентатном связывании первого лиганда и необходимости вытеснения одного из его координированных атомов азота при присоединении к CuL^{2+} второго лиганда, при этом реализуется бидентатная координация обоих лигандов в комплексе CuL_2^{2+}.

В гетеролигандных системах медь(II) – *L*-гистидин – дигидразид малоновой (адипиновой) кислоты выявлены комплексы состава $Cu(HisH)L^{2+}$ и $Cu(His)L^+$. Показано, что устойчивость гетеролигандных комплексов одинакового состава увеличивается при переходе от дигидразида малоновой кислоты к дигидразиду адипиновой кислоты. С помощью программы STALABS из экспериментальных электронных спектров поглощения растворов реконструированы спектры индивидуальных комплексных форм, на основе параметров которых сделаны структурные заключения.

Квантово-химическими расчётами методом DFT по программе GAMESS оптимизированы структуры различных изомеров выявленных гетеролигандных комплексов. Показано, что *цис*-структуры комплексов с обоими дигидразидами оказываются энергетически более выгодными, чем соответствующие *транс*-структуры, что объясняется проявлением трансвлияния. Последнее впервые обнаружено для гетеролигандных комплексов меди(II) с гистидином и гидразидами карбоновых кислот.

1. A.A. Krutikov, V.G. Shtyrlin, A.O. Spiridonov, N.Yu. Serov, A.N. Il'yin, M.S. Bukharov, E.M. Gilyazetdinov. *Journal of Physics: Conf. Ser.*, 2012, **394**, 012031 (1-6).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-(2-ПИРИДИЛ)-5-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНА С ЛИТИЕВЫМИ СОЛЯМИ АЦЕТИЛЕНОВ*

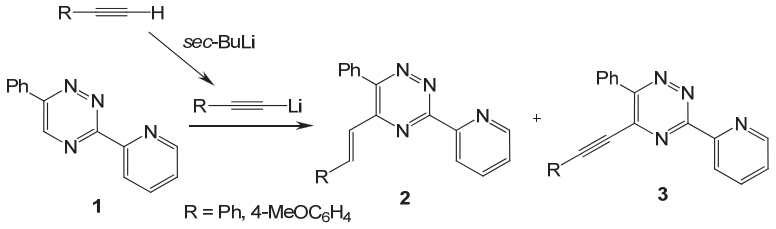
Хасанов А.Ф.[1], Копчук Д.С.[1,2], Зырянов Г.В.[1,2], Ковалев И.С.[1], Никонов И.Л.[1], Чупахин О.Н[1,2], Чарушин В.Н.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия*

[2]*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20,Екатеринбург 620219, Россия*

dkopchuk@mail.ru

Различные гетероциклы, в особенности азины, содержащие остатки ацетиленов, представляют значительный интерес, в частности для получения полимерных материалов, с точки зрения настройки фотофизических свойств и т.д. Целью настоящей работы была разработка метода прямого введения остатков ацетиленов в 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазины для дальнейшего получения функционализированных лигандов 2,2'-бипиридинового ряда. Однако, неожиданно нами было обнаружено, что основным продуктом реакции литиевой соли ацетилена с триазином **1** является стильбен **2**, а ожидаемый этинилтриазин **3** был обнаружен лишь в следовых количествах. Вероятно, продукт **2** образуется в результате внутримолекулярной ароматизации промежуточного σ-аддукта с переносом двух атомов водорода на ацетиленовый фрагмент.



Полученные стильбены имеют *транс*-конфигурацию (согласно данным спектров ЯМР ^{1}H). Эти соединения представляют интерес как мономерные звенья для получения полимерных и металлополимерных материалов различного назначения, в т.ч. для обнаружения полинитроароматических (взрывчатых) веществ [1].

**Выполнено при поддержке программы № 211 Правительства РФ (Соглашение № 02.A03.21.0006)*

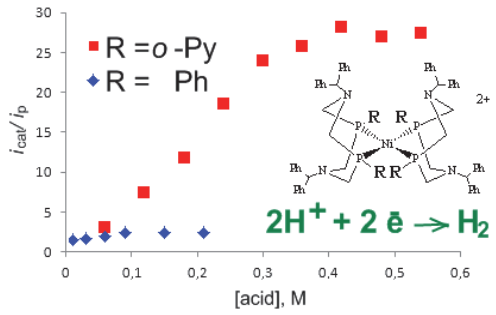
1. Зырянов Г.В., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Чупахин О.Н. Визуальное и электрохимическое обнаружение нитросодержащих взрывчатых веществ. Екатеринбург: *Издательство УрФУ*, **2011**. –85 с.

HIGH CATALYTIC ACTIVITY OF THE NEW NICKEL ELECTROCATALYSTS WITH 1,5-DIAZA-3,7-DIPHOSPHACYCLOOCTANES IN HYDROGEN EVOLUTION

Khrizanforova V.V.,[1] Morozov V.I.,[1] Musina E.I.,[1] Karasik A.A.,[1] Sinyashin O.G.,[1] Budnikova Y.H.[1]

[1]*A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*

Khrizanforovavera@yandex.ru



Recent advances in Ni-based bio-inspired catalysts, such as $[Ni(P^{R}_2N^{R'}_n)_2]^{2+}$, demonstrated the possibility of cleaving H_2 or generating H_2 heterolytically with turnover frequencies comparable or superior to those of hydrogenase enzymes. In these catalysts the transformation between H_2 and protons proceeds via an interplay between proton, hydride and electron transfer steps, and involves the interaction of a dihydrogen molecule with both a Ni(II) center and pendent amine bases incorporated in six-, seven or octa-membered rings, which function as proton relays.

We report new data on the unexpectedly high activity of nickel complexes with 8-membered ring 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ligands with the ortho-pyridyl substituents vs. phenyl at the phosphorus atoms. The catalytic current increased up to 12 times for complexes with o-Py vs. Ph in the presence of acid. It appears that the presence of substituent with an additional basic nitrogen center at phosphorus leads to a new channel for protons addition to the catalyst during the catalytic cycle, what fundamentally changes the process scheme and increases the rate and efficiency of the catalyst. The distinction between the efficiency of complexes with Ph and *o*-Py substituents is probably due to the change in the one-electron rate-limiting step of the catalytic cycle, which is manifested in the behavior of catalysis at the potentials of different stages of reduction, such as at the $Ni(II)L_2$ reduction potential for the first complex and at that for $Ni(I)L_2$ for the second one. It was discovered that the EPR spectra intensity of the obtained $Ni(I)L_2$ complexes remains unchanged for a long time. The characteristic time for twice reducing of EPR spectrum intensity is a few hours or more for all compounds.

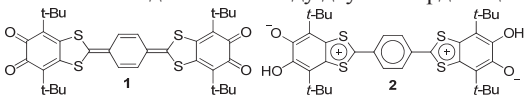
It is interesting to note that at adding acid to the complexes after their exhausting electrolysis and processing of all the added acid we observed complete regeneration of both the initial peak of Ni(I) complex and its corresponding EPR signal with the same intensity. That means that complexes can process significant excesses of acid (we checked conditions up to 100-fold excess) without loss in activity.

Thus, catalytic platforms based on the new nickel complexes $[Ni(P^{o\text{-}Py}_2N^{R'}_n)_2]^{2+}$ are well designed in that when protons are correctly positioned toward the metal center, catalysis proceeds at very high rates. So, new proposals are frequently useful for thinking, even they seem to be speculative at first sight.

НОВЫЙ РЕДОКС-АКТИВНЫЙ ЛИГАНД СОДЕРЖАЩИЙ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ДИ-О-ХИНОН С π-РАСШИРЕННЫМ ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНОВЫМ МОСТИКОМ

Чалков Н.О.[1], Куропатов В.А.[2], Черкасов В.К.[1,2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
n.chalkov@iomc.ras.ru

Объединение в одной молекуле акцепторных *о*-хиноновых и донорного π-расширенного тетратиафульваленового фрагментов позволило получить новый бифункциональный ди-*о*-хинон **1**, обладающий рядом особенностей. Одной из таких особенностей является наличие четырех атомов водорода в центральном *п*-фениленовом кольце, способных визуализировать обменные взаимодействия между двумя координационными центрами.



Постадийное одноэлектронное химическое восстановление амальгамой щелочных металлов (**схема 1**) служит оценкой поведения ди-*о*-хинона **1** в качестве лиганда. Образующиеся в результате данного процесса анион-радикальные частицы были охарактеризованы методом ЭПР спектроскопии.

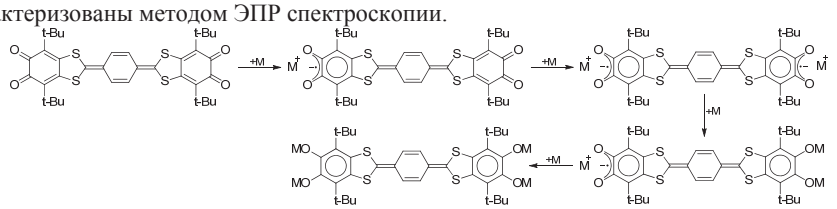


Схема 1.

Соединение **2**, выделенное на одной из стадий синтеза ди-*о*-хинона **1**, также способно выступать в роли лиганда. Так, взаимодействие **2** с амальгамой меди в присутствии бидентантного фосфина (dppe = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан) приводит к образованию сольвато-разделенной ионной пары (**схема 2**). В спектрах ЭПР анион-радикала $\mathbf{2}^{\cdot-}$ наблюдается расщепление на четырех эквивалентных протонах центрального кольца и двух протонах, находящихся при хиноновом центре. Таким образом наблюдается полная делокализация неспаренного электрона по всей частице $\mathbf{2}^{\cdot-}$, что свидетельствует о способности π-расширенного тетратиафульваленового мостика играть роль проводника между двумя редокс-активными центрами.

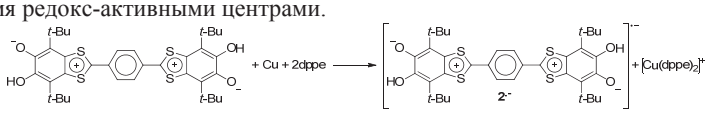


Схема 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-01000 А, РФФИ 13-03-97103 р_поволжье_а и Программы поддержки ведущих научных школ НШ-271.2014.3.

ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРИСТЫХ И МЕЗОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Чеплакова А.М.[1], Коваленко К.А.[2], Пономарева В.Г.[3], Мороз Н.К.[2], Федин В.П.[2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[3]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
cheplakova.anastasya@gmail.com

Металл-органическими каркасами (МОК) называются соединения, в которых катионы металлов координированы мостиковыми органическими лигандами с образованием цепочек, слоёв или каркасов. Особый интерес представляют собой пористые МОК.

В лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН был предложен подход для создания высокоэффективных протон-проводящих материалов на основе пористых МОК, заключающийся в пропитке каркасов растворами сильных кислот [1, 2]. Протонная проводимость материала определяется числом и подвижностью протонов в материале. Таким образом, включение в каналы пористого материала сильных, малолетучих кислот должно привести к материалам с высокой протонной проводимостью. С другой стороны, использование сильных кислот существенно ограничивает выбор пористых МОК. Одними из лучших с точки зрения гидролитической стабильности являются МОК на основе карбоксилатов хрома(III): микропористый Cr(OH)(bdc) (MIL-53) и мезопористые $Cr_3O(H_2O)_2F(btc)_2$ (MIL-100) и $Cr_3O(H_2O)_2F(bdc)_3$ (MIL-101), где H_2bdc и H_3btc – терефталевая и тримезиновая кислоты, соответственно.

Данная часть исследования посвящена исследованию зависимости протон-проводящих свойств пористых МОК, пропитанных фосфорной кислотой, от структуры каркаса и количеств внедрённой кислоты.

Полученные вещества охарактеризованы набором необходимых физико-химических методов и демонстрируют неплохие протон-проводящие свойства. Так, достигается значение проводимости $\sigma \sim 1 \cdot 10^{-2}$ См·см$^{-1}$ при невысоких температурах (~60 ºС) и умеренной влажности 2 мол. % для H_3PO_4@Cr-MIL-100.

При уменьшении содержания фосфорной кислоты (от 3,6 до 0,4 молекул на формульную единицу), включённой в полости MIL-101 происходит существенное уменьшение величины протонной проводимости. Также значительное влияние на протон-проводящие свойства оказывает структура МОК.

Протон-проводящие материалы на основе цинксодержащих каркасов являются интересными объектами для изучения, обладая рядом преимуществ, таких как возможность применения твердотельного ЯМР, крупный размер и качество кристаллов, пригодных для РСА. Существенным недостатком является неустойчивость к действию атмосферной влаги. Нами были получены соединения включения гидрохинона ($C_6H_6O_2$) и 1,4-бензохинона ($C_6H_4O_2$) в микропористый каркас Zn-ndc-ur $Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4$ (dmf – N,N-диметилформамид, ur – уротропин, H_2ndc – 2,6-нафталиндикарбоновая кислота) и изучена подвижность протонов в этих соединениях методом ЯМР ^{1}H на широких линиях.

1. V.G. Ponomareva, K.A. Kovalenko, A.P. Chupakhin, D.N. Dybtsev, E.S. Shutova, V.P. Fedin. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15640−15643.
2. D.N. Dybtsev, V.G. Ponomareva, S.B. Aliev, A.P. Chupakhin, M.R. Gallyamov, N.K. Moroz, B.A. Kolesov, K.A. Kovalenko, E.S. Shutova, V.P. Fedin. *ACS Appl. Mater. Interfaces,* 2014, **6**, 5161-5167.

ПЕРСПЕКТИВЫ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Шестопалов М.А.[1,2,3], Красильникова А.А.[2], Зубарева К.Э.[1], Брылев К.А.[1,2,3], Миронов Ю.В.[1,2,3]

[1]*Научно-исследовательский институт клинической и экспериментальной лимфологии, Новосибирск, Россия*

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

[3]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*

shtopy@niic.nsc.ru

Кластерные комплексы с ядром $\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}^{2+}$ проявляют ряд перспективных с точки зрения потенциальных приложений в области биологии и медицины свойств, таких как фосфоресценция в красной/ближней инфракрасной областях спектра и как следствие способность выступать в качестве фотосенсибилизатора в процессах генерации синглетного кислорода, а также наличие высокой рентгеновской контрастности за счет высокой локальной концентрации тяжелых атомов в кластерном ядре. Такой набор свойств делает данные комплексы перспективными диагностическими и, в некоторой степени, терапевтическими агентами в биологии и медицине. Так, например, люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов рения могут использоваться в качестве клеточных люминесцентных красителей, а высокая рентгеноконтрастность позволяет дополнительно исследовать биологические объекты на просвечивающем электронном микроскопе. Кроме того одним из перспективных направлений является исследование возможности создания рентгеноконтрастных сред для ангиографии. Очевидно, что для применения в диагностике и терапии ключевыми свойствами препаратов (кластерных комплексов) являются водорастворимость, биосовместимость и отсутствие токсичности.

В настоящей работе представлены водорастворимые кластерные комплексы $K_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(BTA)_6]$ и $Na_2H_8[\{Re_6Se_8\}(P(CH_2CH_2CONH_2)(CH_2CH_2COO)_2)_6]$ (Q – S, Se; BTA^- – 1,2,3-бензотриазолат анион). Для исследования возможности применения данных комплексов в области биологии и/или медицины были изучены их цитотоксичность и внутриклеточное распределение.

Было показано, что кластерные комплексы $K_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(BTA)_6]$ проникают сквозь клеточную мембрану и локализуется в эндоплазматическом ретикулуме, в то время как $Na_2H_8[\{Re_6Se_8\}(P(CH_2CH_2CONH_2)(CH_2CH_2COO)_2)_6]$ не проникает внутрь клетки.

Кроме того методом ^1H ЯМР было продемонстрирована способность $K_4[\{Re_6(\mu_3\text{-}Q)_8\}(BTA)_6]$ генерировать синглетный кислород. В качестве сенсорной молекулы использовался 2,3-дифенил-*пара*-диоксен.

Методом компьютерной томографии на лабораторной крысе была продемонстрирована возможность использования $Na_2H_8[\{Re_6Se_8\}(P(CH_2CH_2CONH_2)(CH_2CH_2COO)_2)_6]$ в качестве потенциальной рентгеноконтрастной среды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-14-00192).

НОВЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАДОЛИНИЯ(III)

Шурыгин И.Д., Иванова В.Ю., Чевела В.В.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия
Vladimir.Chevela@kpfu.ru

Соединения РЗЭ с оксикислотами в последнее время представляют особый интерес в связи с описанием некоторых биологических систем [1-2], так как некоторые оксикислоты, и в частности лимонная кислота, являются компонентами крови. Имеются данные [3], что лимонная кислота снижает токсикологический свойства РЗЭ, за счет образования прочных хелатных комплексов и препятствует замещение ионов Ca^{2+} ионами РЗЭ. Так же, перспективным направлением является использование комплексов РЗЭ, в особенности комплексов гадолиния(III) из-за большого коэффициента релаксационной эффективности, в качестве релаксационных реагентов.

В данной работе объектами исследования были выбраны гадолиний(III) и лимонная кислота. Комплексообразование в данной системе изучалось методами pH-метрического титрования и ядерной магнитной релаксации при эквимолярном соотношении реагентов (1:1) и в избытке лиганда (1:2 и 1:3). Обработку экспериментальных данных проводили с использованием математического моделирования в программе CPESSP [4].

Изучение системы было проведено в интервале pH 1.5–10 в диапазоне концентраций металла 0.0013–0.0200 моль/л. Была предложена наиболее оптимальная модель, описывающая систему гадолиний(III)–лимонная кислота, удовлетворяющая обоим методам. Модель включает формы состава металл:лиганд 1:1 и 2:2, а также формы состава 2:3, 1:2, 1:3 и 2:4 (при избытке лиганда). Для всех комплексов получены константы устойчивости и коэффициенты релаксационной эффективности (КРЭ) комплексных соединений.

Впервые были найдены гексаядерные комплексы состава $Gd_6(OH)_2Cit_6^{8-}$ (ñ = 4.33) и $Gd_6(OH)_3Cit_6^{9-}$ (ñ = 4.5), существующие в щелочной области, которые сохраняются даже в двукратном избытке лиганда. Образование подобных форм объясняется ассоциацией димерных фрагментов. Существование данных форм хорошо подтверждается обоими использованными методами. Подобные формы являются типичными для систем M^{3+} (Ln^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+} [5, 6], In^{3+} [7]) – лимонная кислота.

1. Ю.И.Сальников, Ф.В. Девятов. *Ж. неорг. химии*, 1980, **25**, 1216–1222.
2. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. *М: Мир*, 1969, **2**, 590.
3. K.A. Gschneidner, L. Eyring. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1979, **4**, 554.
4. Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятов. *Казань: КГУ*, 1989, 288.
5. В.В. Чевела, В.Ю. Иванова, Ю.И. Сальников, С.Г. Безрядин, В.Э. Семенов, Г.А. Шамов. *Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Естественные науки*, 2010, **152**, 60–70.
6. В.В. Чевела, В.Ю. Иванова, Ю.И. Сальников. *Ученые записки Казанского Университета. Сер. Естественные науки*, 2011, **153**, 61–69.
7. В.Ю. Иванова, В.В. Чевела, Е.Н. Мураткина, С.Г. Безрядин, И.Д. Шурыгин. *Инновационные процессы в области химико-педагогического и естественнонаучного образования: материалы II Всероссийской научно-практической конференции,* 2012, 99–102.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИМИНОКЕТОНАТОВ МЕДИ (II)

Шушанян А.Д., Викулова Е.С., Стабников П.А.
[1] *ФБГУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
shushart@yandex.ru

Слои металлической меди характеризуются значительной устойчивостью по отношению к электромиграции, высокими теплоемкостью и тепло- и электропроводностью, в связи, с чем рассматриваются как возможный материал для использования в качестве электродов в конденсаторных ячейках памяти, контактов, барьерных и затравочных слоев в ячейках памяти «Металл-Диэлектрик-Металл». Химическое осаждение из газовой фазы с использование металлорганических и координационных соединений (**MOCVD**) является одним из перспективных методов синтеза металлических слоев. Химия прекурсоров играет ключевую роль в процессах осаждения, так как параметры экспериментов и конструкции узлов MOCVD установок определяются физико-химическими свойствами используемых соединений. Для успешной реализации процессов осаждения необходимы прекурсоры, обладающие такими свойствами, как летучесть, термическая стабильность в конденсированной и газовой фазах, стабильность при хранении, и т. д. Целью нашей работы является синтез прекурсоров Cu(II) и исследование их термических характеристик, поскольку это является необходимым для методик осаждения металлических слоёв.

По оригинальной методике с высокими выходами синтезировано 6 иминокетонатов Cu(II) с различными типами терминальных заместителей: производные ацетилацетона, трифторацетилацетона и дипивалоилметана; и заместителей при донорных атомах азота. Все соединения исследованы методами РСтА, элементного анализа и ИК-спектроскопии. В газовой фазе иминокетонаты Cu(II) являются мономерами. По данным РСтА обнаружено, что существенное влияние на величины хелатных длин связей и типов упаковки молекул комплексов в кристаллах оказывает заместитель при донорном атоме азота.

Термогравиметрический анализ показал, что иминокетонаты Cu(II) переходят в газовую фазу конгруэнтно. Для ряда исследуемых комплексов Cu(II) методами тензиметрии измерены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические параметры процесса сублимации ($\Delta_{субл.}H$, $\Delta_{субл.}S°$). Установленные взаимосвязи в ряду «прекурсор –структура – термические свойства» могут быть использованы при выборе прекурсоров и оценке параметров MOCVD процесса осаждения.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 140331732 мол_а

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИМИНОДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНО-ЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩЕГО

Яковлев А.А., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Симонова М.В.
Тверской Государственный Университет, Тверь, Россия
Alekseich_45@mail.ru

Уникальные свойства комплексонов образовывать прочные водорастворимые комплексы с ионами металлов, простота модифицирования их молекулы с целью создания лигандов с заданными свойствами, значительная изученность этого класса соединений обусловили возможность применения комплексонов в самых различных областях науки.

Комплексоны, производные янтарной кислоты, способные замедлить скорость гидратации кальциевых вяжущих - это аддукты взаимодействия соли малеиновой кислоты с алифатическими диаминами или аммиаком. Простота технологии применения комплексонов, доступность и невысокая стоимость исходных реагентов для синтеза выгодно отличают подобный класс соединений от других.

Для определения влияния комплексона ИДЯК на свойства ячеистого бетона осуществлялся контроль изменения пластической прочности массивов после заливки вплоть до резки в зависимости от изменения рецептуры ячеисто-бетонной смеси в присутствии комплексона и без него. Прочностные характеристики ячеистого бетона после автоклавирования служили основными оценочными параметрами качества готового ячеистого бетона в зависимости от рецептуры (в том числе и от количества введенного комплексона). Выводы о влиянии ИДЯК на качество ячеистого бетона были сделаны путем сравнения данных (пластическая прочность, прочность бетона на сжатие), полученных для различных рецептур.

Сухой комплексон добавлялся в микроколичествах - из расчета 50 г/м^3 бетона. Для выполнения эксперимента с варьированием 4 параметров составлялось 16 рецептур, для каждой рецептуры проводились неоднократные заливки ячеистого бетона.

В связи с тем, что приоритетной задачей промышленности является экономия вяжущего, при сокращении эксплуатационных характеристик, пристальное внимание было уделено результатам испытаний образцов, содержащих минимальную (половинную) долю цемента.

В двух случаях наблюдается увеличение прочности при замене 0,5 нормы цемента на добавку комплексона, в одном случае наблюдается снижение прочности в присутствии комплексона. Среднее увеличение прочности при замене цемента на замедлитель составляет 3,6 кг/см^2.

Изучая динамику роста пластической (этот параметр характеризует время выдержки массива до резки, то есть позволяет контролировать производительное использование производственных площадей или регулировать скорость поточной линии) прочности массивов образцов с содержанием добавки комплексона после заливки в формы вплоть до резки "сырого" массива и, сравнивая попарно с контрольными образцами, было показано, что добавка комплексона существенно увеличивает пластическую прочность и скорость ее набора.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ: СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Калякина А.С.[1,2], Уточникова В.В.[1], Кузьмина Н.П.[1], Bräse S.[2]
[1]*МГУ имени М.В, Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany*
a.s.kalyakina@gmail.com

Координационные соединения (КС) лантанидов, способные люминесцировать в видимом (Eu, Tb) и инфракрасном (ИК) (Nd, Yb, Er) диапазонах, могут быть использованы для биовизуализации *in vivo* [1]. Для такого применения КС должны совмещать в себе эффективную люминесценцию, длинные времена жизни возбужденного состояния, большой Стоксов сдвиг, высокую стабильность, а кроме того растворимость в воде и нетоксичность. Поиск КС, удовлетворяющих этим требованиям проведен среди соединений лантанидов с анионы галогензамещенных производных бензойной кислоты (рис. 1). Выбор таких лигандов обусловлен тем, что ароматические карбоксилаты лантанидов известны высокой эффективностью люминесценции, а введение галоген-заместителей может позволить получить растворимые КС.

а)б)в) г) д) е)

Рис. 1. Лиганды - анионы ароматических карбоновых кислот: а) пентафторобензойной $(pfb)^-$ б) 2,3,4,5-тетрафторбензойной $(vfb)^-$ в) 2,3,6-трифторбензойной $(2,3,6\text{-}tfb)^-$ г) 2,3,4,5-тетрафтор-6-нитробензойной $(6\text{-}nvfb)^-$ д) 2,4,5-трифторбензойной $(2,4,5\text{-}tfb)^-$ е) 2-хлор-6-фторбензойной $(2,6\text{-}clfb)^-$

Было синтезировано и охарактеризовано более 45 новых координационных соединений лантанидов состава $Ln_2(carb)_6(H_2O)_x$, где carb- – анионы производных бензойных кислот с различным количеством и положениями заместителей в бензольном кольце (рис. 1), а Ln = La, Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Yb, Lu. По данным РСА выявлены особенности строения в зависимости от числа и положения галоген-заместителей в бензольном кольце и от иона лантанида. Исследование фотофизических свойств полученных соединений показало, что $carb^- = (pfb)^-$, $(vfb)^-$, $(2,3,6\text{-}tfb)^-$ способны сенсибилизировать люминесценцию как европия и тербия, излучающих в видимом диапазоне, так и неодима, эрбия и иттербия, излучающих в ближнем ИК диапазоне, значения квантовых выходов видимых излучателей достигают 70%. Кроме того, было установлено, что большинство полученных соединений водорастворимы и нетоксичны, что открывает перспективы биоприменений этих соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№13-03-12453 и 14-03-32052).

1. S.V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189–227

ВЛИЯНИЕ ДЕНТАТНОСТИ ЛИГАНДА НА СТРУКТУРУ И ПРОЦЕССЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ТРИГАЛОГЕНИДОВ AL, GA, IN С АЗОТДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Казаков И.В., Тимошкин А.Ю.
Институт химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
Kazaker@yandex.ru

Донорно-акцепторные (ДА) комплексы, образованные соединениями элементов 13 и 15 групп, представляет широкий интерес в связи с их использованием в качестве прекурсоров для процессов газофазного осаждения полупроводниковых материалов типа $A^{III}B^{V}$ [1]. Метод осаждения из газовой фазы является перспективным для получения различных наноразмерных объектов, пленок композитных полупроводников. Возможность перехода комплексов в пар во многом определяется их структурой в конденсированной фазе. Установление взаимосвязи между структурой комплекса и процессами его парообразования является актуальной задачей [2-4]. На сегодняшний день, влияние дентатности азотдонорного лиганда на процессы парообразования ДА комплексов тригалогенидов металлов 13 группы малоизучено.

Цель настоящей работы - установить влияние дентатности лиганда на структуру, летучесть и термическую устойчивость комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с азотдонорными лигандами на основе пиридина. Объектами исследования являются комплексы тригалогенидов алюминия, галлия, индия с азотдонорными лигандами: пиридином, 2-аминопиридином, 2-аминометилпиридином и терпиридином. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определены молекулярные структуры 10 комплексов с моно-, би- и тридентатными лигандами. Показано, что переход от монодентатных к полидентатным лигандам в комплексах MX_3L сопровождается увеличением длин донорно-акцепторных связей металл-азот. Масс-спектрометрическое исследование состава пара над MX_3L при различных температурах свидетельствует об уменьшении летучести комплексов с увеличением дентатности лиганда.

Таким образом, дентатность лиганда на основе пиридина оказывает определяющее влияние на структуру и процессы парообразования комплексов с тригалогенидами металлов 13 группы. Переход от монодентатных к полидентантным хелатным лигандам сопровождается увеличением длин связей M-N, уменьшением термической устойчивости и летучести. Работа выполнена в рамках темплана СПбГУ № 12.38.255.2014

1. M.A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien. *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4417-4446.
2. A.Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, T.N. Sevastianova, A.S. Lisovenko, E.I. Davydova, M. Scheer, A.V. Butlak. *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 11602-11612.
3. T.N. Sevastianova, M. Bodensteiner, A.S. Lisovenko, E.I. Davydova, M. Scheer, T.V. Susliakova, I.S. Krasnova, A.Y. Timoshkin. *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 11589-11599.
4. I.V. Kazakov, M. Bodensteiner, A.S. Lisovenko, A.V. Suvorov, M. Scheer, G. Balázs, A.Y. Timoshkin. *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13207-13215.

МНОГООБРАЗИЕ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ РУТЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ОЛЕФИНОВ С $Ru_3(CO)_{12}$

Осинцева С.В., Штельцер Н.А., Крейндлин А.З., Устынюк Н.А., Долгушин Ф.М.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской Академии Наук, Москва, Россия, СВЕТА@ineos.ac.ru

Для изучения влияния функциональных групп на координационные свойства оксадиеновой системы был исследован ряд термических реакций $Ru_3(CO)_{12}$ с функционально замещенными олефинами. Продукты превращений и ход реакции сравнивали с исследованными ранее реакциями с оксадиенами.

Жесткие условия проведения реакций приводят к распаду кластера $Ru_3(CO)_{12}$ и образованию моно и биядерных комплексов, как основных продуктов. Они содержат пятичленные оксарутенациклы и дигидропирановые циклы, образованные из двух молекул исходного оксадиена. Поведение органического лиганда при этом подчиняется закономерностям: выступая в роли лиганда, оксарутенациклы и дигидропирановые циклы способны образовывать η^3-комплексы за счет связи C=C и атома Ru, координироваться с другими атомами Ru по неподеленным электронным парам атома O. В минорных количествах получаются конденсированные из распавшихся частиц полиядерные кластеры.

Добавление новых центров координации к оксадиеновой системе (дибензилиденацетон, дибензоилэтилен, β-аминовинилкетоны, амиды) приводит к еще большему разнообразию комплексов в условиях термических реакций с $Ru_3(CO)_{12}$. Все продукты реакций охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА. Описаны возможные пути их образования и взаимопревращения, конкурентность функциональных групп.

В продуктах реакций наблюдаются разнообразные превращения лигандов, включающие восстановление, дегидрирование, димеризацию, изомеризацию и многие другие процессы. Органический лиганд в комплексах реализует различные координационные модели, образуя пятичленные и шестичленные хелатные рутенациклы, η^3-дигидропирановые циклы, η^4-диеновую и η^4-оксадиеновую систему. Не меньшее разнообразие наблюдается в изменении металлоостова.

Проводится сравнение с результатами аналогичных реакций в фотохимических условиях, а также сравнивается поведение карбонилов рутения с карбонилами других металлов VIII группы (железо и осмий).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-01176).

ВЛИЯНИЕ ГЛУТАТИОНА НА ТОКСИЧНОСТЬ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА МЕДИ (II)

Лялина Е.И., Фокина А.И., Олькова А.С., Ашихмина Т.Я.
Вятский государственный гуманитарный университет, Киров, Россия
lyalina.ekaterina@inbox.ru

Изучение процессов комплексообразования металлов с биологически-активными лигандами актуально, так как образующиеся соединения могут обладать новыми полезными свойствами [1], а возможность их образования необходимо учитывать при постановке экспериментов и интерпретации результатов во многих областях исследований, например, при проведении биотестирования различных сред, содержащих ионы комплексообразователей. В качестве комплексообразователя часто выступает медь. Спектр биологически-активных соединений очень широк, одним из них является глутатион. Сведения о составе и структуре медьсодержащих соединений глутатиона восстановленного (GSH) не многочисленные, иногда противоречивые, а данные о роли глутатиона в проявлении токсичности меди (II) в водных растворах практически отсутствуют. Поэтому целью работы было выявить влияние процесса комплексообразования на токсичность раствора сульфата меди (II).

Объектами исследования были растворы сульфата меди (II) с концентрацией иона меди (II) 1,0 мг/дм^3 (ПДК меди в питьевых водах 1 мг/дм^3). К раствору соли токсиканта добавлены порции GSH таким образом, что мольные соотношения меди к пептиду составляли 1:1, 1:2 и 1:4. Все растворы приготовлены на смеси подземной и водопроводной воды, так как она используется для определения токсичности с помощью дафний.

Активность GSH и ионов меди (II) в растворе определяли методом инверсионной вольтамперометрии. Для оценки токсичности использовали экспресс-методику определения токсичности с помощью биотест системы «Эколюм» и методику определения токсичности по смертности и изменению плодовитости дафний.

В растворах со всеми исследуемыми соотношениями металла к пептиду образуются соединения, о чем свидетельствуют данные физико-химического анализа [2]. Кроме того, в ходе инверсионно-вольтамперометрического определения GSH в исследуемых растворах (определение вели в ацетатном буфере при pH=3,4) пик GSH в индивидуальных растворах пептида наблюдается при -100 мВ, а с добавлением меди во всех вариантах эксперимента на вольтамперограммах появляется второй пик при -500 мВ, указывающий на появление в растворе неизвестного соединения. Установлено, что добавление GSH снижает активную концентрацию ионов меди (II) в растворе. Причиной уменьшения концентрации может служить процесс комплексообразования. Связывание ионов меди (II) сопровождается снижением токсичности растворов сульфата меди (II). Данные биотестирования показывают, что добавка GSH полностью нейтрализует токсичное действие меди только в растворе с мольным соотношением ионов меди (II) к глутатиону 1:4. Раствор с соотношением ионов меди (II) к GSH 1:2 в три раза менее токсичен, чем раствор соли меди без добавления GSH. Вариант с мольным соотношением исходных веществ 1:1 обладает высокой токсичностью, равной токсичности раствора $CuSO_4$. Причиной может быть недостаточное для существенного изменения токсичности связывание ионов меди (II).

1. В. Х. Сабиров. Автореф. дис. канд. хим. наук., 1994.
2. А. И. Фокина, Е. И. Лялина, Т. Я. Ашихмина и др. Фундаментальные исследования, 2014, **9 (ч. 4)**, 757-762.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПЛЕКСАХ EU(I-BU_2PS_2)$_3$PHEN И GD(I-BU_2PS_2)$_3$PHEN

Купряков А.С. [1], Брылева Ю.А. [2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия
[2]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
a-kupryakov@mail.ru

Комплексы европия широко используются в качестве источника люминесценции красного света в OLED технологиях. Для поиска новых комплексов с улучшенными характеристиками важным является изучение процессов, которые могут влиять на величину квантового выхода люминесценции Eu^{3+}.

В данной работе исследованы фотофизические свойства комплексов Eu(i-Bu_2PS_2)$_3$Phen и Gd(i-Bu_2PS_2)$_3$Phen. Обнаружено, что Eu^{3+} в Eu(i-Bu_2PS_2)$_3$Phen практически не люминесцирует, хотя возбужденный фенантролин обычно эффективно передает энергию на лантаноиды.

Чтобы объяснить это, методом флеш-фотолиза были исследованы растворы фенантролина в CH_3CN без добавления и с добавлением дитиофосфината. Оптические спектры обоих растворов в начальный момент времени после действия лазерного импульса имеют полосу поглощения триплета фенантролина с максимумом на 420 нм. При добавлении дитиофосфината наблюдалось увеличение константы скорости исчезновения триплета фенантролина и появление двух новых полос с максимумами на 390 и 600 нм. Было установлено, что данные полосы обусловлены появлением анион-радикалов фенантролина и радикалов дитиофосфината. На основании этого был сделан вывод о переносе электрона с дитиофосфината на возбужденную молекулу фенантролина.

Для самих же комплексов Eu(i-Bu_2PS_2)$_3$Phen и Gd(i-Bu_2PS_2)$_3$Phen в CH_3CN после лазерного импульса не было обнаружено никаких полос поглощения. Предположено, что сначала внутри комплекса происходит, как и в случае свободных лигандов, перенос электрона, а после - обратный перенос электрона с анион-радикала фенантролина на радикал дитиофосфината.

Таким образом, показано, что перенос электрона в Eu(i-Bu_2PS_2)$_3$Phen эффективно конкурирует с передачей энергии с возбужденного фенантролина на Eu^{3+}.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА

Черкасов С.А.[1,2], Басова Т.В.[1]
[1]*Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
cherkasov-s_95@mail.ru

Фталоцианины металлов относятся к классу внутрикомплексных соединений с органическими лигандами и являются близкими аналогами природных соединений – порфиринов. В настоящее время особое внимание уделяется исследованию полупроводниковых и люминесцентных свойств фталоцианинов, благодаря которым возможно их использование в «органической» электронике в виде активных слоев в полевых транзисторах, устройствах хранения информации, светоизлучающих диодах и сенсорах [1,2].

Многие фталоцианины металлов проявляют способность к сублимации без разложения в вакууме, что дает возможность получать их пленки методом физического осаждения из газовой фазы. В зависимости от условий осаждения, молекулы фталоцианинов в пленках могут по-разному ориентироваться как относительно поверхности подложки, так и относительно друг друга в элементарной ячейке, что может оказывать заметное влияние на функциональные свойства устройств на основе слоев фталоцианинов. Исследование зависимости структурных особенностей пленок фталоцианинов металлов различного молекулярного строения от условий их осаждения приведет к более полному пониманию закономерностей роста пленок этих соединений. Таким образом, исследование влияния молекулярного строения фталоцианинов на структурные особенности их пленок представляется весьма важной и актуальной задачей.

Целью нашей работы является получение и исследование структурных особенностей и свойств пленок тетра- и гексадекафторзамещенного фталоцианинов цинка и их сравнительный анализ с пленками незамещенного фталоцианина цинка. Пленки были получены методом термической сублимации в вакууме. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии.

Показано, что пленки тетра- и гексадекафторзамещенных фталоцианинов цинка, осажденные на подложки при комнатной температуре, являются неориентированными поликристаллическими. Отжиг пленок при температуре 300 ^{o}C в течение 2-3 часов приводит к увеличению размера кристаллитов. Отжиг незамещенного фталоцианина цинка в аналогичных условиях приводит к получению пленок со структурой β-фазы, состоящих из кристаллитов, преимущественно ориентированных одной гранью относительно поверхности подложки.

1. L. Li, Q. Tang, H. Li, X. Yang, W. Hu, Y. Song, Z. Shuai, W. Xu, Y. Liu, D. Zhu. *Adv. Mater*., 2007, **19** (18), 2613-2617.
2. J.P. Germaina, A. Paulya, C. Maleyssona, J.P. Blanca, B. Schollhorn. *Thin Solid Films*. 1998, **333** (1-2), 235-239.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕЗАМЕЩЕННЫХ И ГЕКСАДЕКАФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Семушкина Г.И.[1], Мазалов Л.Н. [1], Гуляев Р.В.[2], Басова Т.В.[1], Федоренко А.Д.[1]
[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
spectroscopy@mail.ru

Фталоцианины переходных металлов являются синтетическими веществами, физические и химические свойства которых можно варьировать, вводя в состав молекулы фталоцианина различные типы центрального атома металла и периферийных заместителей. В том числе, модифицирование структуры комплексов фталоцианина позволяет направленно изменять магнитные свойства материала. Параметром, характеризующим магнитные свойства фталоцианинов переходных металлов, является величина спиновой электронной плотности, локализованной на атоме металла. Соответствующую величину можно оценить из рентгеновских фотоэлектронных M(3*s*)-спектров (РФЭС) и рентгеновских эмиссионных M(*Ll,Lη*)-спектров (РЭС).

В настоящей работе на основе модели переноса заряда (CT-модель) проведена интерпретация РФЭС M(3*s*)-спектров и РЭС M(*Ll, Lη*)-спектров для незамещенных (MPc) и гексадекафторзамещенных фталоцианинов переходных металлов ($MPcF_{16}$), характеризующих спиновое состояние центрального атома металла.

Общепринятой моделью, используемой для интерпретации РФЭС и РЭС-спектров переходных металлов, является CT-модель. Согласно данной модели в конечном состоянии рентгеновской фотоэмиссии электроны с лигандных орбиталей переходят к ионам 3*d*-металлов, экранируя дырку в 3*s*-оболочке, поэтому основное состояние многоэлектронной системы описывается суперпозицией двух электронных конфигураций $3s^13d^n$ и $3s^13d^{n+1}$, где $\underline{\ }$ – означает наличие дырки, локализованной на орбиталях лиганда. Показано, что в случае MPc с незаполненными 3*d*-состояниями (FePc, NiPc и CoPc), РФЭС M(3*s*)-спектр и РЭС M(*Ll, Lη*)-спектр представляет собой суперпозицию четырех компонент, отвечающих высокоспиновому (ВС) и низкоспиновому (НС) состояниям для каждой из возможных конфигураций системы $3s^13d^n$ и $3s^13d^{n+1}\underline{L}$. В случае CuPc наиболее интенсивная компонента отвечает конфигурации $3s^13d^{10}\underline{L}$, а сателлитная линия характеризует ВС и НС состояния в конфигурации $3s^13d^9$. Сателлитная структура, наблюдающаяся в РФЭС Zn(3*s*)-спектре ZnPc может быть связана с переносом электрона с атомов лигандов на свободные атомные состояния металла (4*s*, 4*p* и т.д). Введение атомов фтора на периферию MPc сохраняет высокоспиновое состояние центрального атома металла.

Таким образом, экспериментально показано, что при анализе спинового состояния металла с помощью методов РФЭС и РЭС необходимо учитывать спин-спиновое взаимодействие дырочных конфигураций. Установлено, что введение заместителей и изменение природы металлоцентра комплексов фталоцианинов не влияет на спиновое состояние центрального атома металла, для которого характерно высокоспиновое состояние.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ КУБАНОВЫХ КЛАСТЕРОВ $\{M_3S_4M'\}$ (M = Mo, W; M' = Ni, Cu, Pd) С БИПИРИДИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ларичева Ю.А.[1,2]
[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
laricheva@niic.nsc.ru

Треугольные кластерные комплексы с ядром $\{M_3Q_4\}^{4+}$ (M = Mo, W; Q = S, Se) с органическими лигандами вызывают интерес благодаря их активности в различных каталитических процессах, например, региоселективного дефторирования пентафторпиридинов, селективного гидрирования нитроаренов, в реакцях выделения водорода и т.д. Кроме того, трехъядерные комплексы $\{M_3Q_4\}$ могут выступать в качестве металлолигандов по отношению к другим переходным металлам M ' с образованием кубановых $\{M_3M'Q_4\}$ кластеров, которые являются моделями некоторыми биологических каталитически-активных центров. А атом гетерометалла в низкойстепени окисления, в свою очередь, тоже демонстрирует каталитическую активность.
В данной работе описывается синтез новых $\{M_3M'S_4\}^{4+}$ (M = Mo, W; M' = Cu, Ni, Pd) кластеров, координированных функционализированными бипиридильными лигандами, такими как 4,4'-динонил-2,2'-бипиридил (dnbpy) and 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридил (dbbpy). Строние полученных соединений показано ниже на примере катиона комплекса $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$:

Таким образом, нами был синтезирован ряд гетерометаллических комплексов общей формулы $[M_3S_4(M'\mathbf{X})Cl_3\mathbf{L}_3]Cl$, где **L** = dnbpy или dtbubpy, **X** = Cl, тиомочевина. Полученные соединения охарактеризованы данными элементрого и рентгеноструктурного анализов, а также ЯМР, ИК и масс-спектрами. Кроме того, в данной работе методами ЦВА и с помощью квантово-химических рассчетов изучаются редокс поведение и электронные свойства полученных комплексов.

Работа была выполнена при финансовой поддерке грантов РФФИ (12-03-00305 и 12-03-33028).

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-2-ГИДРОКСИ-4-ПИРИДИНИЛФЕНОЛЯТА

Пашанова К.И., Пискунов А.В.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, Нижний Новгород, Россия
pashanova@iomc.ras.ru

В ходе работы разработана методика синтеза нового бидентатного лиганда - 3,6-ди-трет-бутил-2-гидрокси-4-пиридинилфенолята прямым взаимодействием пиридина и 3,6-ди-трет-бутил-орто-бензохинона. Синтезирован ряд оловоорганических соединений на основе 3,6-ди-трет-бутил-2-гидрокси-4-пиридинилфенолята с различными заместителями у атома олова: фенильными, этильными, трет-бутильными.

Все соединения выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методами ИК-, ^{1}H, ^{13}C и ^{119}Sn ЯМР-спектроскопии. Для лиганда и производного (**1a**) выполнен рентгеноструктурный анализ (Рис. 1).

Для 3,6-ди-трет-бутил-2-гидрокси-4-пиридинилфенолята и оловоорганических комплексов на его основе выполнены подробные исследования сольватохромного эффекта методом электронной спектроскопии поглощения. Для всех соединений наблюдался сильный гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения. Окраска раствора изменяется от бесцветной в уксусной кислоте и желтой в хлороформе до темно-красной в N,N-диметилформамиде и сине-фиолетовой в хлористом метилене.

Работа выполнена при финансовом участии Гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-271.2014.3).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И АКТИВАЦИЯ С-Н СВЯЗИ В РАСТВОРАХ АЦЕТАТА МЕДИ(II) С ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ И ВОДОЙ

Серов Н.Ю.[1], Исламов Д.Р.[1], Бухаров М.С.[1], Гнездилов О.И.[1], Криволапов Д.Б.[2], Катаева О.Н.[1,2], Конькин А.Л.[3], Штырлин В.Г.[1]

[1]*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Казань, Россия*

[2]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*

[3]*Центр микро- и нанотехнологий технического университета Ильменау, Ильменау, Германия*

Serov.Nikita@gmail.com

Окислительные процессы с участием комплексов меди представляют большой интерес не только для синтетической и фармакологической химии, но и для понимания процессов биохимического окисления, которые играют важную роль в биологических системах. Большие перспективы для окислительного катализа открывает использование ионных жидкостей, свойства которых можно широко изменять путем варьирования природы катионов и противоионов и смешивания с другими соединениями, в особенности с водой. В настоящей работе с использованием в качестве ионной жидкости ацетата 1-этил-3-метилимидазолия ($[C_2C_1im][AcO]$) методами ^{13}C ЯМР, ЭПР, спектрофотометрии, ВЭЖХ и синтетической химии исследованы системы $[C_2C_1im][AcO]$–$Cu(AcO)_2{\cdot}H_2O$–вода–воздух (O_2) при различных температурах [1]. В результате выявлена активация С-Н связи с образованием необычного дикатиона 1,1'-диэтил-3,3'-диметил-2,2'-биимидазолия ($[(C_2C_1im)_2]^{2+}$) при 50 °C и 1-этил-3-метил-1*H*-имидазол-2(3*H*)-она (C_2C_1imO) при 50-85 °C. Оба приведенных соединения включаются в состав двух новых комплексов, $[(C_2C_1im)_2][Cu(AcO)_4]$ и $Cu_2(AcO)_4(C_2C_1imO)_2$, которые выделены из указанных систем и охарактеризованы методом РСА. На основе всей совокупности полученных данных предложены каталитические циклы с участием ацетата меди(II) и кислорода, приводящие к образованию $[(C_2C_1im)_2]^{2+}$ и C_2C_1imO по следующим реакциям (L = H_2O или AcO^-):

$Cu^{II}_2(AcO)_4L_2 + 2[C_1C_2im][AcO] \rightarrow Cu^{I}_2(AcO)_2L_2 + [(C_1C_2im)_2][AcO]_2 + 2AcOH$
$Cu^{I}_2(AcO)_2L_2 + O_2 \rightarrow Cu^{II}_2(O_2)(AcO)_2L_2$

$Cu^{II}_2(O_2)(AcO)_2L_2 + [C_1C_2im][AcO] + AcOH \rightarrow Cu^{II}_2(AcO)_4L_2 + C_1C_2imO + H_2O$

$Cu^{II}_2(O_2)(AcO)_2L_2 + [(C_1C_2im)_2][AcO]_2 \rightarrow Cu^{II}_2(AcO)_4L_2 + 2C_1C_2imO$

Катализ предусматривает образование активного центра $Cu^{II}(O_2)Cu^{II}$ с μ-η^2:η^2-пероксидным мостиком по аналогии с активностью тирозиназы и катехолоксидазы. Такой необычный активный центр, включающий только О-содержащие лиганды, стабилизируется, вероятно, благодаря особым свойствам ионной жидкости.

1. V.G. Shtyrlin, N.Yu. Serov, D.R. Islamov, A.L. Konkin, M.S. Bukharov, O.I. Gnezdilov, D.B. Krivolapov, O.N. Kataeva, G.A. Nazmutdinova, F. Wendler. *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 799-805.

LUMINESCENT POLYNUCLEAR COPPER (I) COMPLEXES OF 1-(PYRIDINE-2-YL)-PHOSPHOLANE - A NEW HYBRID P,N-LIGAND

Shamsieva A.V., Musina E.I., Gerasimova T.P., Karasik A.A., Sinyashin O.G.
A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Arbuzov-str. 8, 420088, RUSSIAN FEDERATION
shamsieva.aliya@mail.ru

Phosphines with pyridyl substituents are an important class of functionalized hybrid ligands. The interest mostly arises from the combination of two donor centers: "soft" phosphorus atom and labile group with "hard" donor atom in one molecule of a ligand, and different donor properties toward the metal center that provide unique reactivity to their metal complexes[1]. Recently, the attention has been focused on P,N-ligands that they have been used very successfully in asymmetric catalytic reactions such as allylic substitution[2], hydrosilylation[3], hydroboration-oxidation[4], hydroboration-amination[5], and transfer hydrogenation reactions[6]. Recent studies also showed unique luminescent properties of PyrPHOS-copper (I) iodide complexes. In addition, the suitability of these materials for OLED applications has been confirmed by the preparing solution-processed devices[7].
We used 1-(pyridine-2-yl)phospholane **1**[8] as a novel perspective ligand containing pyridyl function and phosphorus atom included into the cyclic system where phosphorus atom is less sterically hindered — for the synthesis of new Cu(I) complexes and the examination of their photophysical properties.

The interaction of **1** and CuI led to the formation of binuclear complex **2** with a butterfly shaped Cu_2I_2 core (d Cu…Cu 2.655 Å). An emission spectrum of the neat powder of **2** shows maximum at 545 nm. After the standing in the air **2** underwent an unusual transformation to a cluster **3** with Cu_4I_4 core (d^1 Cu…Cu 2.67 Å, d^2 Cu…Cu 2.55 Å). The emission spectrum of **3** has two maximum peaks at 468 nm and at 615 nm. Density functional theory (DFT) calculations for both complexes showed that their HOMOs are mainly located on the copper (I) halide core, whereas the LUMOs mainly reside on the ligand P^N cores.

Photophysical measurements were performed by SPSU Center for optical and laser materials research. This work was supported by RFBR (No. 14-03-31302 mol_a), and President's of RF Grant for the support of leading scientific schools (No.NSh-4428.2014.3)

1. Jeffrey J.C., Rauchfuss T.B. *Inorg. Chem*. 1979, **18**, 2658-2660.
2. (a) Matt P.von., Pfaltz A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. 1993, **32**, 566-568. (b) Lee S.-G., Lee S.H., Song C.E., Chung B.Y. *Tetrahedron: Asymmetry.* 1999, **10**, 1795-1802. (c) Deng W.-P., Hou X.-L., et.al. *Chem. Commun*. 2000, 285-286.
3. Hayashi T., Hayashi C., Uozumi Y. *Tetrahedron: Asymmetry* 1995, **6**, 2503-2506.
4. (a) Doucet H., Fernandez E., et.al. *Chem Eur J*. 1999, **5**, 1320-1330. (b) Brown J.M., Hulmes D.I., Layzell T.P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. 1993, 1673-1674. (c) Valk J.M., Whitlock G. A., et.al. *Tetrahedron: Asymmetry* 1995, **6**, 2593-2596.
5. Fernandez E., Hooper M.W., et.al. *Chem. Commun*. 1997, 173-174.
6. (a) Gao J.X., Ikariya T., Noyori R. *Organometallics* 1996, **15**, 1087-1089. (b) Jiang Q., Van Plew D., et.al. *Tetrahedron Lett*. 1996, **37**, 797-800. (c) Langer T., Helmchen G. *Tetrahedron Lett*. 1996, **37**, 1381-1384.
7. Volz D., Zink M.D., Bocksrocker T., Friedrichs J., et.al. *Chem. Mater.* 2013, **25**, 3414−3426.
8. Fesenko T. I., Shamsieva A.V., Musina E.I., Strelnik I.D., Karasik A.A., Sinyashin O.G., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. 2013, 188, 63.

КОМПЛЕКС Ni (II) С НОВЫМ ПРЕДСТАВИТЕЛЕМ ПИРИДИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИАЗАДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВ

Шарипов А.Э., Шамсиева А.В., Миронова Д.А., Мусина Э.И., Карасик А.А., Синяшин О.Г.
Институт Органической и физической химии им.А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, ул.Арбузова, 8, 420088, Россия
shartic@yandex.ru

Циклические аминометилфосфиновые лиганды привлекают особое внимание исследователей благодаря наличию двух типов донорных атомов - фосфора и азота - в достаточной близости друг от друга. Недавно была продемонстрирована способность комплексов этих лигандов катализировать реакции сочетания Сузуки-Мияура [1], а также реакции электрохимического окисления водорода/ восстановления протона [2], в которых определяющим фактором эффективности каталитического процесса являются вторичные взаимодействия внутрициклического атома азота амина с субстратом в P,P-бисхелатном комплексе.
Недавно нами был получен новый тип аминометилфосфинов с пиридильными заместителями при атомах фосфора и продемонстрирована высокая каталитическая активность их комплексов никеля (II) в электрохимических превращениях водорода, связанная с введением в молекулу второго основного центра – способного принимать участие во вторичных взаимодействиях с водородом/протоном – атома азота пиридильного фрагмента [3].
В настоящей работе из 6-метил-2-фосфинопиридина **2**, формальдегида и бензгидриламина был получен новый пиридилсодержащий лиганд **3** (Схема 1). Исходный фосфин **2** впервые был синтезирован восстановлением соответствующего фосфоната **1** (Схема 1) .

Взаимодействие лиганда **3** с $Ni(BF_4)_2(CH_3CN)_6$ в соотношении 2:1 привело к образованию нового бисхелатного комплекса **4** (Схема 2).

Важно отметить, что соединение **4** является ближайшим аналогом комплекса диазадифосфациклооктанов, проявившего наибольшую каталитическую активность в реакциях электрохимического превращения водорода [3] . На данный момент проводится изучение его электрохимических и каталитических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-00563-а)

1. Fihri A., Luart D., Len C., Solhy A., Chevrin C., et.al. *Dalton Trans*. 2011, **40**, 3116–3121.
2. а) Karasik A. A., Naumov R. N., Balueva A. S., Spiridonova Yu.S., et.al. *Heteroat. Chem*. 2006, **17**, 499– 513; б) Wiese S., Kilgore U. J., Dubois D. L., Bullock R. M., *ACS Catal*. 2012, **2**, 720 –727; в) Rakowski DuBois M., Dubois D. L., *Chem. Soc. Rev*. 2009, **38**, 62–72.
3. Musina E.I., Khrizanforova V.V., Strelnik I.D, Valitov M.I., Spiridonova Yu.S, Krivolapov D.B. et.al *Chem. Eur. J.* 2014, **20**, 3169 – 3182.

НОВЫЕ БИЯДЕРНЫЕ ДИНИТРОЗИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА

Давидович П.Б., Гарабаджиу А.В., Беляев А.Н.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия
davidovich.pavel@technolog.edu.ru

В настоящее время установлено, что оксид азота(II) обладает различными типами биологической активности. Он играет важную роль в процессах вазолидации, агрегации тромбоцитов, ангиогенеза, передачи нервных импульсов, карциногенеза и апоптоза. Молекула NO легко диффундирует через любые клеточные мембраны, а наличие неспаренного электрона обуславливает ее высокую реакционную способность. Основными клеточными мишенями для NO являются белки (главные регуляторы клеточных процессов). Создание соединений – доноров оксида азота(II) является современной задачей медицинской химии. Среди подобного рода соединений особое место занимают биядерные динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ) $[Fe_2(\mu\text{-}SR)_2(NO)_4]$.

В настоящей работе обсуждаются новые подходы к синтезу ДНКЖ с использованием этил нитрита и пентакарбонила железа.

В докладе приводятся результаты синтеза новых биядерных динитрозильных комплексов железа с мостиковыми тиолятными лигандами $[Fe_2(\mu\text{-S-2-метилтиофен})_2(NO)_4]$ (I) (CCDC 933636) и $[Fe_2(\mu\text{-S-}i\text{Pr})_2(NO)_4]$ (II) (CCDC 991969). Структуры полученных комплексов **I** и **II** подтверждены методом РСА, а также такими структурно-чувствительными методами анализа, как ЯГР, РФЭС, ЯМР и ИК спектроскопия. Показано, что комплексы являются центросимметричными и кристаллизуется в виде *транс*-изомеров.

Параметры кристаллической структуры:

I пр. гр. $P2_1/c$; a=8.1790(3) Å, b=6.4790(2) Å, c=17.2470(7) Å, β=101.841(4)º, V= 894.49(5) $Å^3$, Z=2.

II пр. гр. $P2_1/c$; a= 11.757(12) Å, b= 13.238(12) Å, c= 5.001(5) Å, β=103.934(18)º, V= 687.51 (8) $Å^3$, Z = 2.

Проведен топологический анализ рассчитанной функции распределения электронной плотности комплексов в рамках теории QMAIM для поиска неочевидных критических точек электронной плотности (3,-1) – индикаторов ковалентной связи.

Работа выполнена при поддержке Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований № 14.B25.310013 и программы Президиума РАН "Фундаментальные науки - медицине".

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ *ГРАН*-ТРИАММИНОКОМПЛЕКСА НИТРОЗОРУТЕНИЯ С КООРДИНИРОВАННЫМ НИТРАТ-ИОНОМ

Воробьев В.А.[1,2], Макаров Э.М.[1], Емельянов В.А.[1,2], Байдина И.А.[2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
io19902005@yandex.ru

Фотохромные свойства нитрозокомплексов рутения, обусловленные существованием долгоживущих метастабильных состояний с различной координацией NO-группы, обеспечивают неугасающий интерес к таким комплексам. В литературе описано несколько эмпирических закономерностей между структурой и составом нитрозокомплексов и температурой возврата в стабильное состояние. Для катионных транс-нитрозоаква- и транс-нитрозоамминокомплексов рутения отмечаются температуры, близкие к комнатным, для анионных комплексов – на 70-100 градусов ниже. Присутствует корреляция устойчивости метастабильного состояния с частотой валентного колебания нитрозогруппы: чем выше частота, тем выше температура возврата в стабильное состояние. Отдельно стоит отметить, что наличие координированного нитрат-иона в нитрозокомплексе приводит к значительному повышению частоты колебания NO-группы (до 80 $см^{-1}$).

Целью настоящей работы являлось получение и исследование свойств триамминокомплекса нитрозорутения, содержащего в своем составе координированный нитрат-ион и транс-координату ON – Ru – NH_3.

Комплекс получали взаимодействием $Na[Ru(NO_2)_3(NH_3)_3]*3H_2O$ с 16М HNO_3. Проведение реакции при нагревании привело к образованию моногидрата нитрата динитратотриамминнитрозорутения *гран*-$[RuNO(NH_3)_3(NO_3)_2]NO_3*H_2O$ (**I**, ν(NO) = 1936 $см^{-1}$) с выходом ~ 70 %. Взаимодействие при комнатной температуре приводит к включению в твердую фазу дополнительной молекулы воды и сольватной азотной кислоты, в результате образуется соединение *гран*-$(H_5O_2)[RuNO(NH_3)_3(NO_3)_2](NO_3)_2$ (**II**, ν(NO) = 1948 $см^{-1}$).

Синтезированные соединения охарактеризованы методами РФА, ИКС, ЭА. Строение **II** установлено методом РСА.

Строение II (Пр. гр $Pna2_1$; a = 12,336(3), b = 7,1745(14),c = 16,167(3) Å, R = 0,0260)

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 14-03-31314 мол_а.

ОСОБЕННОСТИ САМОСБОРКИ CU(II)-СОДЕРЖАЩИХ КАРКАСНЫХ СИЛСЕСКВИОКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ N- И P-СОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

Царева У.С, Корлюков А.А, Ялымов А.И., Биляченко А.Н.
Институт элементорганических соединений ИНЭОС РАН, Москва, Россия
ulyatsareva@yandex.ru

Формирование каркасных структур металлосилсесквиоксанов при взаимодействии с различными лигандами малоизученно и описано в литературе в очень ограниченным количестве работ.

Нами были проведены реакции синтеза каркасных Cu(II)-содержащих соединений в присутствии азот- и фосфор-содержащих лигандов (фенантролина и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана соответственно) и изучена кристаллическая структура продуктов.

При взаимодействии с фенантролином образуется соединение сэндвичевого типа (рис. 1), содержащее пентасилоксановые циклы, значительно более редкие, чем классические для химии металлосилсесквиоксанов гексасилоксановые. Строение полученного соединения аналогично описанному ранее в литературе [1]. Продукт содержит 6 атомов меди, при этом два противолежащих иона меди координированы фенантролином.

В свою очередь, продукт, полученный в ходе реакций с участием 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (dppe), не имеет аналогов, поскольку содержит нечетное число атомов меди. Выделенное нами соединение содержит девять атомов меди в составе анионного каркасного Cu,Na-силсесквиоксанового фрагмента (рис. 2) и еще два иона – в виде катионных фрагментов [$(dppe_2Cu)^+$]. Следует отметить, что атомы меди в катионном и анионом фрагменте находятся в степени окисления +2 и +1. Наряду с шестичленными циклами $(PhSiO_{1.5})_6$ каркас содержит два редких ациклических лиганда $(PhSiO_{1.5})_4$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 14-03-31772 и 14-03-00713) и Совета Президента РФ по поддержке ведущих молодых ученых (проект 3589.2014.3)

1. Pashchenko, V., Auner, N. et al, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2005, 4617–4625.

КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С НОВЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИФОСФИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Спиридонова Ю.С., Карасик А.А., Синяшин О.Г.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия,
420088, Казань, ул. Арбузова, 8.
aik79@iopc.knc.ru

Фосфиновые лиганды являются прекрасными объектами для создания металлокомплексов с заданными свойствами (водорастворимость, хиральность, люминесценция) [1]. В работах, описывающих гибридные функционализированные дифосфины, в основном показаны линейные соединения. Гетероциклические соединения, в которых атомы фосфора объединены в цикл, а экзоциклические заместители содержат дополнительные донорные атомы, практически не исследованы.
Реакции типа Манниха с различными первичными фосфинами, формальдегидом и аминами с заместителями, содержащими гетеробициклические фрагменты, демонстрируют универсальность метода при создании необычных фосфиновых лигандов такого типа **1**,**2**,**4**,**5**. Кроме того, были впервые получены гибридные лиганды **3**,**6**,**7**, содержащие гетероциклические фрагменты непосредственно при атоме азота.
Интересно отметить, что в случае взаимодействия 2-амино-1,3,4-тиадиазола с бис(гидроксиметил)мезитилфосфином в ^{31}P ЯМР спектрах реакционной смеси были видны сигналы двух продуктов - 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана (**6**) и бис(аминометил)фосфина (**7**), структура которого подтверждена РСА.

Изучение комплексообразующих свойств лигандов **1-5** показало, что при их взаимодействии с $Pt(cod)Cl_2$ во всех случаях образуются P,P-монохелатные комплексы **8-11**, при этом донорные центры гетероцклических фрагментов на атомах азота лигандов **1** и **4** в координации не участвуют, тогда как для лигандов **2** и **5** участие меркапто-групп приводит к образованию координационных полимеров.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ (No.12-03-97083-r_povolzhie_a) и гранта президента РФ для поддержке научных школ (No.NSh-4428.2014.3).

1. J. S. Spiridonova, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon,* 2011, **186**, 764.

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СМЕШАННОКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ 1,1-ЦИКЛОГЕКСАНДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кискин М.А., Ефимов Н.Н., Уголкова Е.А., Минин В.В., Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.
Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия
shmelevma@yandex.ru

Полиядерные карбоксилаты переходных металлов способны проявлять нетривиальные магнитные и фотолюминесцентные свойства [1-2]. На примере смешаннокарбоксилатных систем возможно продемонстрировать влияние изменения даже небольших изменений в геометрии комплекса на его свойства.

Действием тетрабутиламмонийной соли 1,1-циклогександиуксусной кислоты (NBu_4Chda) на пивалат меди(II) [$Cu_2Piv_4(HPiv)_2$] в MeCN в присутствии хелатирующего N-донорного лиганда (2,2'-дипиридила – 2,2'-bpy, 1,10-фенантролина – 1,10-phen) и [$Sm_2(Piv)_6(HPiv)_7$] (соотношение 3:2:2:1) были получены тетраядерные комплексы со сходной структурой [$Sm_2Cu_2(1,10\text{-phen})_2(Chda)_2(Piv)_6$] (**1**·6MeCN), [$Sm_2Cu_2(2,2'\text{-bpy})_2(Chda)_2(Piv)_6$] (**2**·2MeCN). В молекулах **1**·6MeCN и **2**·2MeCN каждый из центральных атомов Sm связан с ближайшим атомом Cu двумя мостиковыми анионами Piv^- и одной из карбоксилатных групп аниона $Chda^{2-}$. Атомы лантанида связаны между собой двумя мостиковыми анионами Piv^- и двумя хелатно-мостиковыми карбоксилатными группами двух $Chda^{2-}$, таким образом формируя линейный металлоостов. Атомы Cu координируют два атома азота хелатно связанной молекулы N-донорного лиганда.

Показана возможность варьирования атомов металлов и хелатирующего N-донорного лиганда при сохранении структуры: [$Ln_2M_2(L)_2(Chda)_2(Piv)_6$] (Ln = Gd (**3**, **4**·2MeCN·5H_2O), Eu (**5**); M = Ni (**3**), Cu (**4**·2MeCN·5H_2O), Zn (**5**); L = 2,2'-bpy (**3**, **4**·2MeCN·5H_2O), nbpy (**5**), где nbpy – 4,4'-динонил-2,2'-дипиридил). Однако кристаллическая упаковка выделенных соединений имеет существенные отличия, связанные в первую очередь с различием расстояния между молекулами, а также системой водородных связей, что может отражаться на их свойствах.

Данные магнетохимии и ЭПР-спектроскопии для **1**·6MeCN, **3**, **4**·2MeCN·5H_2O свидетельствуют о присутствии слабых магнитных взаимодействий между металлоцентрами. Соединения были охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии, C,H,N-анализа и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-01116, 14-03-31292, 13-03-12430, 14-03-90423, 14-03-31580), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3).

1. K. S. Pedersen, G. Lorusso, J. J. Morales, T. Weyhermüller, S. Piligkos, S. K. Singh, D. Larsen, M. Schau Magnussen, G. Rajaraman, M. Evangelisti, J. Bendix, Angew. Chem., Int. Ed., 2014, **126**, 2426.
2. G. Peng, L. Ma, B. Liu, J.B. Cai, H. Deng, Inorg. Chem. Comm., 2010, **13**, 599.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРИАЗАЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА С ПОМОЩЬЮ DFT

Шишлюк Е.О., Курамшин А.И., Черкасов Р.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. Бутлерова
helen.eos@yandex.ru

Впервые произведено теоретическое исследование трис(пиррол-α-метил)аминтрикарбонил-молибдена(0). Расчет проводили в программе Gamess-98 в рамках теории DFT с использованием базиса LANL2DZ в сочетании с модифицированным функционалом BHandHLYP.

Результаты расчета показывают, что в данном комплексе реализуется идеальное октаэдрическое окружение атома молибдена. Это отражается в рассчитанных значениях валентных углов. Расчет показывает эквивалентность всех трех длин связей молибден-карбонильный углерод и молибден-азот. Что может говорить о вырождении сигналов моноксидов в ИК спектре и в спектре ЯМР ^{13}C. Результаты расчета показывают близкие значения энергий верхней занятой и нижней свободной молекулярных орбиталей, обе из которых попадают в энергию связывающих орбиталей. Это в свою очередь позволяет предположить, что данный комплекс должен в равной степени хорошо взаимодействовать как с донорами, так и с акцепторами электронной плотности.

Теоретически изученный комплекс синтезирован, показана его хорошая растворимость в органических растворителях, облегчающая его использование в каталитических и стехиометрических процессах активации. В ИК спектрах исследуемых комплексов, содержащих атом молибдена или хрома, наблюдаются лишь по одной полосе поглощения для карбонильных лигандов, 1990 $см^{-1}$ и 1985 $см^{-1}$, соответственно. Для соединения, содержащего вольфрам, наблюдаются все три полосы карбонильных лигандов связанных с атомом W (1980 $см^{-1}$, 1950 $см^{-1}$,1920 $см^{-1}$). Отсутствие вырождения вероятно обусловлено большим стерическим объемом атома W, по сравнению с Mo и Cr, и, следовательно, отклонением от эквивалентности связей M-CO и M-N.

Изучено взаимодействие диэтилфосфита с трис(пиррол-α-метил)амином и его молибденовым производным, поскольку из литераторы известно о способности трис(пиррол-α-метил)амина селективно связывать дигидрофосфат анион. Показано, что как свободный лиганд, так и комплекс на его основе в спиртовом растворе в присутствии алкоголятного катализатора не вступают в химическое взаимодействие с диалкилфосфитом, происходит лишь водородное связывание протонов пиррольных колец с кислородом фосфорильной группы фосфита, что не должно мешать внутрисферному фосфорилированию непредельных лигандов на платформе этого комплекса. В бензольном растворе в присутствии амина не наблюдается диэтилфосфита с трис(пиррол-α-метил)амином и комплексом на его основе.

Получено производное сопряженного азадиена с трис(пиррол-α-метил)аминкарбонолмолибденовым остовом, продемонстрировано, что внутрисферное гидрофосфорилирование азадиена протекает по двойной связи углерод азот, продуктом взаимодействия являются аминофосфонат и продукт его внутрисферной перегруппировки – амидофосфонат. Оба соединения не покидают координационную сферу металлокомплекса.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АНИОНА $[B_3H_8]^-$ И ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ

Селиванов Н.А.[1,2], Копытин А.В.[1], Политов Ю.А.[1], Быков А.Ю.[1], Жижин К.Ю.[1], Жуков А.Ф.[3], Ильин Е.Г.[1],Кузнецов Н.Т.[1]

[1]*Федеральное государственное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия*

[2]*Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева», Москва, Россия*

goovee@yandex.ru

Разработан метод синтеза безводной литиевой соли аниона $B_3H_8^-$. В основе предложенного подхода лежит взаимодействие алкилгалогенидов ($C_6H_5CH_2Cl$, н-C_4H_9Br) с тетрагидроборатом лития в диоксане. Выбор диоксана в качестве растворителя позволяет достаточно точно поддерживать температуру оптимальную для построения трехатомного борного кластера (101°C) [1].

$$2R\text{-}Hal + 3Li[BH_4] \rightarrow Li[B_3H_8] + 2LiHal + H_2 + 2R\text{-}H,$$

Метод характеризуется высокими (вплоть до количественных) выходами и простотой выделения целевых продуктов ($(н\text{-}C_4H_9)_4N)[B_3H_8]$ и $Cs[B_3H_8]$) минуя все многостадийные этапы очистки от примесей других анионов этого ряда.

Вторая задача, которая была решена в данной работе связана с разработкой экспресс метода количественного определения аниона $[B_3H_8]^-$ в водных растворах. Для этого разработаны новые составы мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного о-нитрофенилоктиловым эфиром для ионоселективных электродов, обратимых к аниону $[B_3H_8]^-$. В качестве электродоактивного компонента использовался ионофор – $\{(C_{10}H_{21})_4N\}[B_3H_8]$, полученный путем ионообменной экстракции.

Показано, что наилучшими параметрами обладали мембраны с содержанием ионофора $5\cdot10^{-3}$М. Определены основные электроаналитические параметры разработанных потенциометрических сенсоров, такие как предел обнаружения (pX = 6), область линейного отклика (не хуже pX = 1 – 5,5), угловой наклон электродной характеристики (S = 57 ± 1,5 мв). Разработанные электроды позволяют определять соединения аниона $[B_3H_8]^-$ в присутствии широкого ряда неорганических анионов (табл.).

Анион	Ac^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	ReO_4^-	SO_4^{2-}
$K_{сел}$	$< 10^{-5}$	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$6{,}2\cdot10^{-2}$	$<10^{-5}$

1. А.Ю. Быков, et al. *Журнал Неорганической Химии,* 2013, **58**, 1474–1477.

Ni(II) COMPLEXES OF NOVEL 14-MEMBERED CYCLIC TETRAPHOSPHINES

Fesenko T.I., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G.
A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Arbuzov-str. 8, 420088, RUSSIAN FEDERATION
fesenko@iopc.ru

The development of phosphorus-containing macrocyclic mixed-donor ligands has emerged as an important subject in coordination chemistry.
The convenient route to macrocyclic polydentate P,N-ligands by the condensation of bis(arylphosphino)alkanes with formaldehyde and amines was developed in our laboratory. The first example of the covalent self-assembly of 14-membered 1,8-diaza-3,6,10,13-tetraphosphacyclotetradecane (**1**) has been reported recently[1,2]. We founded that 14-membered aminomethylphosphine **1** was unstable in the solution and underwent the dissociation on to medium seven-membered heterocycles **2a**, **2b** (Scheme 1). The reason of this transformation is a lability of P-CH_2-N-fragments. We supposed that complexation of 14-membered macrocyclic tetraphosphines with transition metals should stabilize them due to the macrocyclic effect [3].
The macrocyclic complexes **3**, **4** were obtained by the interaction of **1** with Ni (II) complexes (Scheme 1) in acetonitrile. The same reaction in dichloromethane results in complexes **5**, **6** with 7-membered aminomethylphosphines. Complexes **3**, **4** were stable for a long time in acetonitrile. Surprising the standing of **3**, **4** in dichloromethane led to **5**, **6**.

So, the formation of complexes of 7-membered diphosphines could be explained by the dissociation of initial macrocyclic ligand to two medium cycles as well as the unexpected isomerisation of macrocyclic complexes in the solution.
It should be mentioned that obtained complexes **3**, **4** are potential catalysts of electrochemical H_2 production[4].

This work was supported by President's of RF Grant for the support of leading scientific schools (No.NSh-4428.2014.3) and Programmes of Russian Academy of Sciences.

1. E.I. Musina, A.A. Karasik, I.D. Strelnik, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2011,**186**, 761-763.
2. R.N. Naumov, E.I. Musina, T.I. Fesenko et al. *Dalton Trans*., 2014, **43**, 12784 – 12789.
3. C.D. Swor, D.R. Tyler. *Coord. Chem. Rev*. 2011, *255*, 2860.
4. M.L. Helm, M.P. Stewart, D.L. DuBois et al. *Science*, 2011, **333**, 863-866.

НОВЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАДОЛИНИЯ(III)

Шурыгин И.Д., Иванова В.Ю., Чевела В.В.
Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия
Vladimir.Chevela@kpfu.ru

Соединения РЗЭ с оксикислотами в последнее время представляют особый интерес в связи с описанием некоторых биологических систем [1-2], так как некоторые оксикислоты, и в частности лимонная кислота, являются компонентами крови. Имеются данные [3], что лимонная кислота снижает токсикологический свойства РЗЭ, за счет образования прочных хелатных комплексов и препятствует замещение ионов Ca^{2+} ионами РЗЭ. Так же, перспективным направлением является использование комплексов РЗЭ, в особенности комплексов гадолиния(III) из-за большого коэффициента релаксационной эффективности, в качестве релаксационных реагентов.
В данной работе объектами исследования были выбраны гадолиний(III) и лимонная кислота. Комплексообразование в данной системе изучалось методами pH-метрического титрования и ядерной магнитной релаксации при эквимолярном соотношении реагентов (1:1) и в избытке лиганда (1:2 и 1:3). Обработку экспериментальных данных проводили с использованием математического моделирования в программе CPESSP [4].
Изучение системы было проведено в интервале pH 1.5–10 в диапазоне концентраций металла 0.0013–0.0200 моль/л. Была предложена наиболее оптимальная модель, описывающая систему гадолиний(III)–лимонная кислота, удовлетворяющая обоим методам. Модель включает формы состава металл:лиганд 1:1 и 2:2, а также формы состава 2:3, 1:2, 1:3 и 2:4 (при избытке лиганда). Для всех комплексов получены константы устойчивости и коэффициенты релаксационной эффективности (КРЭ) комплексных соединений.
Впервые были найдены гексаядерные комплексы состава $Gd_6(OH)_2Cit_6^{8-}$ (ñ = 4.33) и $Gd_6(OH)_3Cit_6^{9-}$ (ñ = 4.5), существующие в щелочной области, которые сохраняются даже в двукратном избытке лиганда. Образование подобных форм объясняется ассоциацией димерных фрагментов. Существование данных форм хорошо подтверждается обоими использованными методами. Подобные формы являются типичными для систем M^{3+} (Ln^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+} [5, 6], In^{3+} [7]) – лимонная кислота.

1. Ю.И.Сальников, Ф.В. Девятов. *Ж. неорг. химии*, 1980, **25**, 1216–1222.
2. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. *М: Мир*, 1969, **2**, 590.
3. K.A. Gschneidner, L. Eyring. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1979, **4**, 554.
4. Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятов. *Казань: КГУ*, 1989, 288.
5. В.В. Чевела, В.Ю. Иванова, Ю.И. Сальников, С.Г. Безрядин, В.Э. Семенов, Г.А. Шамов. *Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Естественные науки*, 2010, **152**, 60–70.
6. В.В. Чевела, В.Ю. Иванова, Ю.И. Сальников. *Ученые записки Казанского Университета. Сер. Естественные науки*, 2011, **153**, 61–69.
7. В.Ю. Иванова, В.В. Чевела, Е.Н. Мураткина, С.Г. Безрядин, И.Д. Шурыгин. *Инновационные процессы в области химико-педагогического и естественнонаучного образования: материалы II Всероссийской научно-практической конференции,* 2012, 99–102.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА КАК АГЕНТЫ ДЛЯ КЛЕТОЧНОГО БИОИМИДЖИНГА

Чирцова Н.А.[1,2,3], Шестопалов М.А.[1,2,3],Миронов Ю.В.[1,2,3], Брылев К.А.[1,2,3], Еделева М.В.[4], Курская О.Г.[5]

[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*

[3]*Институт клинической и экспериментальной лимфологии СО РАМН, Новосибирск, Россия*

[4]*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия*

[5]*Научно-исследовательский центр клинической и экспериментальной медицины, Новосибирск, Россия*

n.a.chirtsova@gmail.com

В ходе представленной работы получены галогенидные октаэдрические кластерные комплексы молибдена $[\{Mo_6X_8\}Y_6]^n$ (где X – Cl, Br или I, а Y – внешние органические/неорганические лиганды), проявляющие ярко-красную фосфоресценцию. Выявлена склонность соединений с кластерным ядром $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ показывать высокие фотофизические характеристики. Впервые получен и структурно охарактеризован комплекс $[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]^{2-}$ [1], максимальный квантовый выход которого равняется 26%, время жизни – 185мкс. С целью сравнения свойств были синтезированы аналогичные комплексы $[\{Mo_6Cl_8\}(NO_3)_6]^{2-}$, $[\{Mo_6Br_8\}(NO_3)_6]^{2-}$. Интенсивность люминесценции и величины квантовых выходов увеличиваются в ряду Cl < Br < I.

$[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]^{2-}$ удобны в получении и имеют внешние подвижные нитрат-лиганды, что делает их перспективными прекурсорами для синтеза более сложных веществ. Основная цель данной работы – использование кластерных комплексов в качестве агентов клеточного биоимиджинга. Они должны быть устойчивы в биологических системах, растворимы в воде и не обладать токсичностью. Для удовлетворения этих критериев был выбран способ заключения комплексов в органическую матрицу, а именно, модифицированный полистирол. Получены тиол- (PS-SH), карбокси- (PS-COOH) и пиридин- (PS-Py) модифицированные полистирольные микрошарики с включенным в матрицу кластерным комплексом, соответственно, с образованием связей Mo-S, Mo-O, Mo-N. В зависимости от условий синтеза получены материалы со средними диаметрами 0.7-1 мкм. Дополнительно был изучен рост полимерной цепи от концентрации кластерного комплекса и времени. Выявлено, что 10% содержание комплекса по массе по отношению к стиролу полностью ингибирует рост цепи.

В зависимости от лигандного окружения, изменяются люминесцентные характеристики. Так, для $\{Mo_6X_8\}$@PS-Py (X = Cl, Br, I) невозможно детектировать фотофизические показатели, для $\{Mo_6X_8\}$@PS-COOH они более заметны и для $\{Mo_6X_8\}$@PS-SH квантовый выход достигает 4%, время жизни - 47мкс.

Для оценки токсичности полученных материалов был проведен МТТ-тест на клетках Hep-2, который показал, что в концентрациях до 7 мг/мл вещества не оказывают влияния на пролиферацию клеток.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-14-00192).

1 O. Efremova, Michael A. Shestopalov, Natalya A. Chirtsova, Anton I. Smolentsev, Yuri V. Mironov, Noboru Kitamura, Konstantin A. Brylev and Andrew J. Sutherland. *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 6021–6025.

EFFECT OF STRUCTURE OF GLYCOLURIL DERIVATIVES ON SELF-ORGANIZATION AND PROPERTIES OF HIGHLY DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS

[1]Olga A. Mishina, [1]Elvira M. Masagutova, [1]Yuliya V. Kiseleva, [1]Lyaisan I. Murtazina, [1]Alina P. Timosheva, [1]Irina S. Ryzhkina, [2]Angelina N. Kravchenko and [1]Alexander I. Konovalov
[1]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation*
[2] *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*
ryzhkina@iopc.ru

The effect of a structure of number of glycolurile derivatives on the self-organization and properties of highly dilute aqueous solutions was studied by a set of physicochemical methods (dynamic light scattering (DLS), conductometry, pH-metry, dielcometry, polarimetry). Aqueous solutions of urea (**1**), glycolurile (**2**) and its alkyl derivatives 2,4,6,8-tetramethylglycoluril, (**3**, Mebicar), 2,6-dimethyl-4,8-diethylglycoluril (**4,** Albicar) and 2,4,6,8-tetraethylglycoluril (**5**) was investigated. Glycoluriles **1-5** characterized by a broad spectrum of biological activity, for example, **1** and **2** are used as nitrogenous dung, **3** is used in medical practice as a daytime tranquilizer [1,2], **4** has been clinically tested and is also recommended as a tranquilizer [3]. The study of self-organization and physicochemical properties of solutions **1-5** by analogy with [2,4] was showed that the solutions of studied the compounds are disperse systems, in which in different concentration ranges associates (**2-5**), supramolecular domains(**1-5**, 10^{-6-4} – 10^{-2} M) and nanoassociates (**1-5**, 10^{-16-14} – 10^{-7-5} M) are formed. The threshold concentrations are 10^{-6} – 10^{-4} M. below in which nanoassociates are formed in solutions **1-5**. A cyclization **1** to form **2-5** significantly influences on the ability of solutions of these substances to self-organization. In particular solutions of the compounds **2-5**, in contrast to **1** in the range of 10^{-4} – 10^{-2} M are characterized by a bimodal particle size distribution, that is, the simultaneous formation associates and domains. Introduction of methyl substituents (**3** and **4**) has a positive effect on the self-organization process, significantly expanding up to 10^{-18} M concentration ranges in which nanoassociates are detected. Introduction of ethyl radicals (**5**) in molecule of glycolurile greatly complicates the picture of self-organization. The symmetrical spatial arrangement of the alkyl substituents (**3** and **5**) contributes to the appearance of the optical activity of the solutions of **3** and **5** at a concentration 10^{-10} M. The concentration dependences of the physicochemical properties of highly dilute aqueous solutions of **1-5** are nonmonotonic. The extreme values of physicochemical parameters was observed at the 10^{-7} M and 10^{-14} - 10^{-10} M, in which there are nanoassociates. The most pronounced capacity for self-organization and a significant change in the physicochemical properties of solutions possess of highly dilute aqueous solutions of tranquilizers **3** and **4**.

The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project no. 13-03-00002) and the Presidium of the RAS (Program no. 28).

1. M.D. Mashkovsky, *Lekarstvenyie sredstva* (Medicines), Novaya volna, 2010, 89 (in Russian).
2. I.S. Ryzhkina, Y.V. Kiseleva et al., *Mendeleev Commun*., 2013, **23**, 262-264.
3. R. G. Kostyanovsky, G. K. Kadorkina et al., *Mendeleev Commun*., 2002, **12** (1), 6-8.
4. A.I. Konovalov, I.S. Ryzhkina, *Russ.Chem. Bull, 2014* (Izv. Acad. Nauk, Ser.Khim., 2014, **1**, 1-14).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) И КОБАЛЬТА(II) С 2,6-БИС(3-R,5-R'-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИДИНАМИ (R = H, CH_3, C_6H_5, *t*-But; R' = H, CH_3, CF_3)

Гевондян А.Г., Курносов Н.М., Ксенофонтова Т. Д.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
gevondyan46@yandex.ru

Открытие координационных соединений совершило настоящий прорыв в химии и дало повод ученым по-новому взглянуть на природу соединений, выдвинуть новые модели химической связи. Возникли перспективы для открытий новых свойств и удивительных явлений. К одному из таких, которое встречается лишь у некоторых комплексных соединений, относят спин-кроссовер, или спиновый переход, – явление, при котором комплексное соединение находится в равновесии между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями. Уже долгое время спин-кроссовер обращает на себя внимание многих исследователей. В наше время он уже достаточно изучен и продолжает активно изучаться. Соединения, «наделенные» спин-кроссовером, обладают рядом свойств, благодаря которым нашли свое применение в разных отраслях промышленности: в электронной технике, оптических приборах, в электронных протезах.

Цель данной работы – синтез и исследование комплексных солей Fe(II) и Co(II) с различными органическими азотсодержащими лигандами, потенциально способных претерпевать спиновый переход. Исследовались комплексы со следующими лигандами:

- 2,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-пиридином
- 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридином
- 2,6-бис(5-трифторметил-3-фенилпиразол-1-ил)пиридином
- 2,6-бис(3-третбутилпиразол-1-ил)пиридином

В литературе имеются методики синтеза подобных комплексных соединений, центральным атомом в которых обычно выступает Fe(II), с различными органическими, азотсодержащими лигандами [1] и анионами внешней сферы, такими как BF_4^-, PF_6^- и некоторыми другими. Известны также аналоги комплексов Fe(II) с Co(II) [2], Co(III), Fe(III), Mn(II), Mn(III) и Cr(II) [3]. С помощью различных методов анализа была определена склонность данных соединений к спиновому переходу.

Нами была выдвинута гипотеза о проявлении спин-кроссовера у комплексных соединений Fe(II), Co(II) с вышеуказанными лигандами и ClO_4^-, NO_3^- и BF_4^- в качестве анионов. Для этого на первом этапе работы проводился синтез комплексов. Состав полученных комплексов подтвержден с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, рентгеноструктурным анализом выявлены структуры кристаллов. Магнитные измерения показали наличие Fe(II) в составе комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №13-03-00972). Авторы выражают благодарность проф. С. И. Троянову и Ю. М. Киселеву за постоянный интерес и помощь, оказанную в ходе работы.

1. M. A. Halcrow. *Coordination Chemistry Reviews,* 2009, **253**, 2493-2514.
2. S. Brooker, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K. S. Murray. *Angew. Chem. Int. Ed*, 1999, **38**, 408-410.
3. Y. Garcia, P. Gutlich. *Top Curr Chem*, 2004, **234**, 49-62.

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА С 3,6-БИС(ПИРАЗОЛИЛ)-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОМ

Выговский А.А., Курносов Н.М.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
vuhovskiy@gmail.com, nikon.kurnosov@gmail.com

Перспектива использования соединений, содержащих два и более атомов железа в координационном соединение, делает их предметом пристального изучения в последние десятилетия. Одними из важнейших свойств данных соединений, которые могут в последствии быть использованными, являются спин-кроссовер (с разделённым переходом ВС-ВС — ВС-НС — НС-НС, ВС = высокоспиновое состояние, НС = низкоспиновое), возможность получения смешанно-валентных соединений.
В связи с чем, была поставлена цель – синтез биядерных комплексов Fe(II) с производными 2,6-бис(пиразолил)пиридина, фенантролином и 3,6-бис(пиразолил)-1,2,4,5-тетразином, которые потенциально способны претерпевать спиновый переход.
Синтезированы биядерные комплексы железа(II) с 3,6-бис(пиразолил)тетразином в качестве основного мостикового лиганда. Состав и строение комплексных соединение были охарактеризованы и потверждены различными физико-химическими методами исследований. Обнаружено, что часть комплексных соединений (~ 52% $[(BF_4)_2(phen)Fe(bpztz)Fe(phen)(BF_4)_2]$, при T = 50 K) претерпевает спиновый переход ВС-ВС — ВС-НС, другая — нет, что связано, как с дополнительными лигандами, так и с природой противоиона. Для комплекса $[(SCN)_2(phen)Fe(bpztz)Fe(phen)(SCN)_2]$, содержащего фенантролин в качестве дополнительного лиганда, методом циклической вольтамперометрии показана принципиальная возможность стабилизации Fe(II, III) в данном комплексе. Для большинства других синтезированных комплексов характерны кривые ЦВА, соответствующие более стабильному продукту окисления Fe(III, III).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант No13-03-00972).

ИНФОРМАЦИЯ СПОНСОРОВ

ООО Брукер
Пятницкая ул. 50/2, стр. 1
119017 Москва
Тел. +7 495 517 9284
Факс +7 495 517 9286
E-Mail: info@bruker.ru

Innovation with Integrity

SciFinder® – Самая полная информация. Доказанная результативность. Базы данных CAS в программе SciFinder… универсальность… достоверность… надежность
Базы данных CAS, разработанные учеными корпорации CAS и используемые программой SciFinder® содержат самое большое в мире и самое достоверное собрание научной информации по химии и смежным дисциплинам.

Химический синтез

• Более 73 миллионов химических реакций и синтетических приготовлений
• Информация об исследованиях в области синтетических органических веществ, включая металлоорганические соединения, полный синтез натуральных продуктов и биотрансформационных реакций
• Условия реакций, выходы реакций и катализаторы

Вещества

• Более 89 миллионов органических и неорганических веществ и более 65 миллионов биопоследовательностей
• Доступ к базе данных CAS REGISTRYSM, золотому стандарту информации о химических веществах и уникальному комплексному универсальному ресурсу информации по химии, собранной со всех доступных журналов и патентной литературы, а также из Интернета и других авторитетных источников, которые курируются и проверяются учеными компании CAS
• Более 5 миллиардов прогностических и экспериментальных свойств, спектров и информационных блоков

Ссылки

Более 39 миллионов ссылок на журналы, патенты, книги, диссертации, химические каталоги, материалы конференций, издания, предварительно опубликованные в сети, и многие другие надежные источники с начала 1800 годов по настоящее время:

• Статьи из более чем 10,000 крупных научных периодических изданий
• Патенты с более 63 национальных и международных патентных ведомств
• Краткое изложение на английском языке научных трудов из 180 стран мира, написанных на 50 языках
• Ежедневное обновление
• Более 400 миллионов ссылок

Всё для вашей лаборатории

- Аналитические приборы
- Лабораторное оборудование
- Химические реактивы
- Все для хроматографии
- Стандартные образцы
- Наборы для биоанализа
- Все для микробиологии
- Лабораторная мебель

www.galachem.ru
www.hplc.su
www.ilaba.ru

ГАЛАХИМ
ГРУППА КОМПАНИЙ

123100, Москва, Звенигородское ш., д. 3
телефон/факс: (495) 984-42-44
e-mail: galachem@galachem.ru, www.galachem.ru

Компания Waters

Компания Waters, основанная в 1958 году, – всемирно известный производитель аналитического оборудования, которое активно используется в лабораториях более 60 стран мира. В нашу страну она поставляет системы жидкостной хроматографии, масс-спектрометры и лабораторное программное обеспечение уже более 30 лет. В РФ работает представительство фирмы Waters и российская фирма ООО «Уотерс». Наши системы установлены на крупнейших фармацевтических и химических заводах, заводах по производству пищевых продуктов и напитков, в экспертно-криминалистических лабораториях, научно-исследовательских институтах. Все наши приборы сертифицированы Госстандартом РФ.

В 2004 году Waters разработала систему сверхпроизводительной жидкостной хроматографии Acquity UPLC, которая произвела настоящую революцию в хроматографии и открыла перед специалистами новые возможности. Главной причиной блестящего успеха UPLC стал переход к использованию сорбентов из микрочастиц диаметром около 1,7 микрометров. Достижения Waters были отмечены самыми престижными международными наградами, в том числе R&D 100 Award и Pittcon Editors' Gold Award. И вот новый успех. В октябре 2013 года компания объявила о создании масс-спектрометрического детектора для хроматографических систем Acquity QDa. Впервые он был представлен на Питтсбургской международной выставке в марте 2014 года и сразу удостоился высокой награды Pittcon Editors' Silver Award. Также в 2014 году был разработан новый ионный источник – система ionKey/MS. Она объединяет систему жидкостной хроматографии ACQUITY UPLC M-Class с масс-спектрометрами Xevo TQ-S серий Xevo G2 и Synapt G2 компании Waters. Источник представляет собой уникальное решение для жидкостной хроматографии UPLC с масс-спектрометрическим анализом данных, не имеющее аналогов среди продукции других компаний. Главное новшество – интеграция самого процесса хроматографического разделения в ионный источник, что устраняет необходимость соединительных капилляров между колонкой и интерфейсом ионизации.

Компания Waters – это приборы высочайшего качества, сервис и поддержка Вашей работы.

117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая , д. 16/10
тел./факс (495)3367000; 7274490
e-mail:waters@co.ru
Интернет: http://www.waters.com

АНАЛИТ

WWW.ANALIT-SPB.RU

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР

SHIMADZU
Excellence in Science

КОМПАНИЯ «АНАЛИТ» —

генеральный дистрибьютор Shimadzu и партнер многих известных производителей аналитического и вспомогательного оборудования, дополняющего линейку приборов Shimadzu.

С 2004 г. «АНАЛИТ» официально признается Shimadzu в качестве своего лучшего дистрибьютора в России.

Приоритетная задача нашей компании — системный подход при оснащении научных и производственных лабораторий.

Мы оказываем всестороннюю поддержку заказчикам и осуществляем техническое сопровождение проектов.

Нашими клиентами и партнерами являются лаборатории крупнейших университетов, научно-исследовательских организаций и промышленных предприятий, занимающих лидирующие позиции во многих отраслях производства, науки и образования.

СЕРВИСНАЯ СЛУЖБА «АНАЛИТ» состоит из квалифицированных сервис-инженеров и методистов, сертифицированных производителями оборудования. Наши сервис-инженеры регулярно проходят стажировки на фирмах-производителях.

НАЛИЧИЕ СОБСТВЕННОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ позволяет нам проводить аналитические исследования, выполнять рутинные анализы, демонстрировать возможности предлагаемого оборудования, разрабатывать методики и проводить углубленное обучение специалистов-аналитиков.

МЫ УДЕЛЯЕМ БОЛЬШОЕ ВНИМАНИЕ ОБУЧЕНИЮ ПЕРСОНАЛА ЗАКАЗЧИКОВ и регулярно проводим теоретические семинары и практические стажировки на базе нашей лаборатории.

«АНАЛИТ» регулярно организует информационные семинары в Петербурге и других крупных городах РФ для ознакомления клиентов с новинками оборудования.

МЫ ПРЕДОСТАВЛЯЕМ НАШИМ КЛИЕНТАМ КОМПЛЕКСНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ОБЕСПЕЧИВАЕМ ВЫСОКИЙ УРОВЕНЬ ПОДДЕРЖКИ И СЕРВИСА.

НАШИ ПАРТНЁРЫ:

LabTech, SIGMA-ALDRICH, MARKES International, LECO, Retsch Technology, BRADY, CEM, METTLER TOLEDO, LAUDA, nonlinear dynamics, Specac, PKE Technologies, PSS, SINEO, Antec, ZEISS, Anton Paar, MILESTONE Helping Chemists, OA Optical Activity Limited, GE Glass Expansion Quality By Design, PERFINITY, INDEX Instruments

199106, Санкт-Петербург
26-я линия В.О., д. 15, корп. 2, лит. А, офис 9.06
Тел./факс: 8 (812) 325-5502, 8 (812) 325-4008
info@analit-spb.ru

Офис в Москве: (495) 640-7631
Офис в Уфе: (347) 233-8831
Офис в Н. Новгороде: (831) 416-4686
Офис в Казани: (843) 519-4617

Оборудование для высокоэффективной жидкостной хроматографии, UPLC, масс-спектрометрии и программного обеспечения для лабораторий фирмы Waters.

Корпорация Waters является на сегодняшний день признанным мировым лидером в производстве оборудования для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), ультраскоростной хроматографии (UPLC), масс-спектрометрии и программного обеспечения для лабораторий. Независимо от того, занимаетесь ли Вы научными исследованиями, разработкой методов или производством, Вы всегда можете положиться на технологию Waters в отношении высокой надежности, универсальности, точности подачи растворителя, автоматического отбора проб, детектирования и колонок. Если Вы расширяете возможности уже установленной системы или создаете заново систему ВЭЖХ по Вашему собственному усмотрению, то во всех подобных ситуациях мы предлагаем Вам широкий выбор колонок и составляющих компонентов для обеспечения лучших характеристик будущей системы. Наши системы установлены на крупнейших фармацевтических и химических заводах, заводах по производству пищевых продуктов и напитков, в экспертно-криминалистических лабораториях, научно-исследовательских институтах. Все наши приборы сертифицированы Госстандартом РФ.

Представительство фирмы Waters в РФ:
117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 16/10
тел./факс (495)3367000; 7274490
e-mail:waters@co.ru
Интернет: http://www.waters.com

MILLAB

Компания МИЛЛАБ с 1996 года осуществляет поставки современного оборудования для лабораторий и пилотных производств химических, фармацевтических предприятий, сельского хозяйства, научных институтов.

Более 5000 лабораторий стали нашими клиентами и с большинством из них мы сотрудничаем на долговременной основе.

Наша стратегия – предложить покупателю оптимальное техническое решение и качественное сервисное обслуживание, получила заслуженное признание на рынке лабораторного оборудования.

Компания реализует на российском рынке мировые стандарты работы Дистрибьютора – минимальные сроки поставки, лучшая цена, высокий сервис и заслуженно является лидером на рынке – по итогам последних лет постоянно признаётся лучшим дистрибьютором таких производителей как Radleys, Binder, Vacuubrand, Heidolph, Velp, Nabertherm.

Сервисный центр, укомплектованный диагностическим оборудованием, сертифицирован нашими партнерами на проведение всего комплекса услуг по сервисному и гарантийному обслуживанию на территории РФ.

Специалисты сервисного центра проходят обязательное периодическое обучение на заводах-изготовителях и имеют соответствующие сертификаты. Полный комплекс квалифицированных сервисных услуг – от метрологических работ до сложных ремонтов по месту эксплуатации, склад запчастей, оперативность, является нашим серьезным преимуществом.

На складе поддерживается более 2 000 наименований товара – это позволяет обеспечить кратчайшие сроки поставки по большинству позиций нашей программы продаж.

Мы предлагаем:

- Реакторное оборудование.
- Общелабораторное оборудование.
- Аналитическое оборудование.
- Термическое оборудование.
- Вакуумное оборудование.
- Испытательное оборудование.
- Расходные материалы и посуду.
- Лабораторную мебель.

За дополнительной информацией обращайтесь к официальному дистрибьютору - Компании МИЛЛАБ.
Посетите наш официальный сайт: www.millab.ru или обратитесь в один из наших офисов:

г. Москва
Т. +7 (495) 933-71-47
E-mail: info@millab.ru

г. Краснодар
Т. +7 (861) 255-19-76
E-mail: south@millab.ru

г. Санкт-Петербург
Т. +7 (812) 611-10-95
E-mail: spb@millab.ru

г. Нижний Новгород
Т. +7 (920) 061-48-58
E-mail: sb@millab.ru

г. Екатеринбург
Т. +7 (343) 351-71-31
E-mail: ekb@millab.ru

г. Новосибирск
Т. +7 (383) 363-09-00
E-mail: sibir@millab.ru

г. Владивосток
Т. +7 (423) 242-65-78
E-mail: vlk@millab.ru

Группа компаний АНАЛИТ – крупнейший генеральный дистрибьютор SHIMADZU в России

Гринштейн И.Л. (Кортиков В.Е.)
ООО «Аналит Продактс», (представительство в Нижнем Новгороде, kortikov@analit-spb.ru) Санкт-Петербург, grin@analit-spb.ru

Корпорация Shimadzu является основным партнером группы компаний АНАЛИТ. С 2004 г. АНАЛИТ официально признается Shimadzu в качестве своего лучшего дистрибьютора в России. АНАЛИТ сотрудничает, также, с рядом других иностранных и отечественных компаний, дополняющих продукцию Shimadzu.
Shimadzu входит в пятерку крупнейших мировых производителей аналитического и испытательного оборудования. На российском рынке широко представлены и хорошо известны приборы Shimadzu.

Безусловный интерес представляют разработки Shimadzu в области хроматографии: новый жидкостный хроматограф NexeraX2 LC-30 для сверхбыстрой ВЭЖХ высокого разрешения, способный работать при давлениях до 1300 атм. при температурах до 150 °C, сокращающий время анализа до 0.5–1 минуты и реализующий новый аналитический метод i-DReC (патент Shimadzu). Уникальность метода заключается в интеллектуальном расчете удлинения динамического диапазона, что позволяет проводить анализ высококонцентрированных образцов без разбавления и гарантирует точность калибровочной прямой.

Новая серия высокочувствительных быстро-сканирующих жидкостных и газовых хроматомасс-спектрометров, включая ряд систем с тройным квадруполем (LCMS-8040, LCMS-8050, GCMS TQ-8030 и др.). и ряд других новинок.

В группе спектральных приборов интерес представляет новая серия спектрофотометров UV-2600/2700, UV-3600Plus, объединяющая последние технологии для получения уникальных оптических характеристик. Shimadzu разработала первый в мире UV-VIS-NIR спектрофотометр UV-3600 Plus с тремя детекторами, позволяющий получать спектры с высокой чувствительностью во всем спектральном диапазоне 185–3300 нм. ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 характеризуется одним из самых высоких показателей соотношения сигнал к шуму (S/N=60.000:1) в своем классе приборов.

Компания Shimadzu предлагает и ряд уникальных приборов, таких как семейство iDPlus MALDI-TOF масс-спектрометров класса AXIMA и MALDI-7090 с системой визуализации образца высокого разрешения.

Будучи крупнейшим генеральным дистрибьютором Shimadzu в России, АНАЛИТ уделяет особое внимание поддержке своих клиентов, располагая сервисными и методическими центрами в Петербурге, Москве, Нижнем Новгороде, Казани и Уфе. На базе собственной аккредитованной лаборатории в Петербурге АНАЛИТ проводит регулярное обучение персонала аналитических лабораторий.

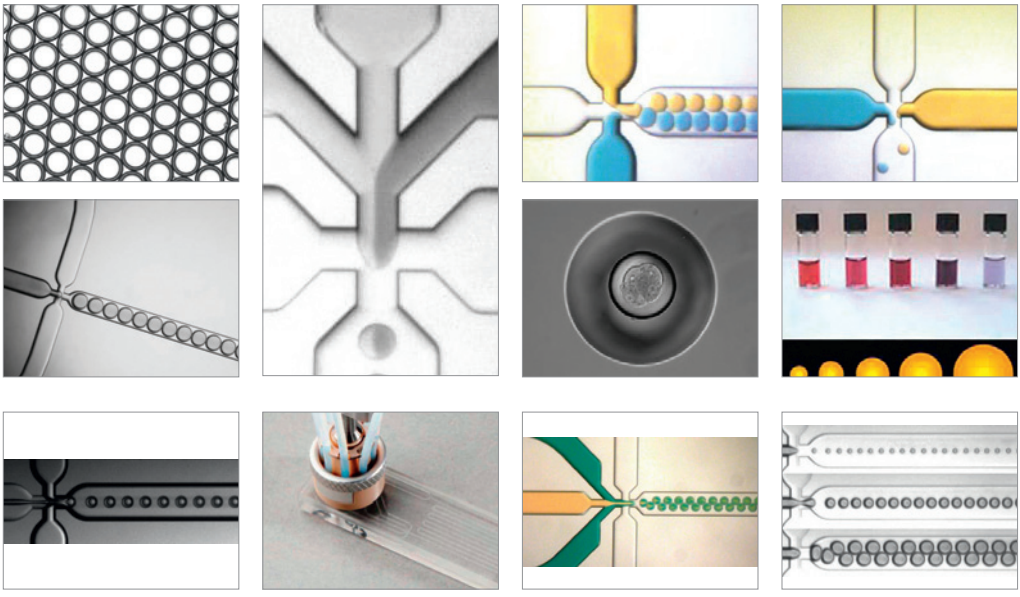
Микрофлюидика

Dolomite

Микрофлюидика **Dolomite** позволяет работать с очень малыми количествами жидкостей, газов, частицами, каплями, клетками животного, растительного и бактериального происхождения с возможностью наблюдать, управлять и контролировать процессы. Это дает возможность проводить «традиционные» исследования в миниатюрном формате, а также проводить исследования, которые ранее были невозможны.

Особенности и возможности микрофлюидики **Dolomite**

- работа с микрообъектами (капли, клетки, частицы);
- работа с микро- и нанообъемами (диаметр канала **от 10 нм**);
- высокая воспроизводимость: точность дозирования – порядка пиколитра;
- точный контроль параметров процесса: температуры, скорости потоков, давления, смешивания;
- большая библиотека «стандартных» чипов;
- чипы произвольной конфигурации и геометрии: многослойные и составные чипы с разными свойствами поверхности каналов, интеграция на одном чипе различных стадий процессов для ускорения и автоматизации методик исследований;
- интеграция с приборами, детекторами, системами пробоподготовки и сенсорами (хроматографами, масс-спектрометрами, лазерами, спектрофотометрами, микроскопами и т.д.);



Технология микрофлюидики **Dolomite** находит применения в таких областях как:

- химический синтез, аналитическая химия, физико-химические исследования;
- разработка лекарственных препаратов, определение эффективности и цитотоксичности;
- биология, диагностика и медицина;
- экология, производство, приборостроение.

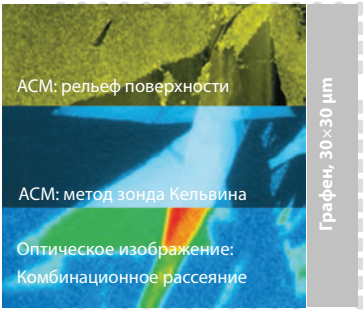
Диаэм – эксклюзивный дилер Dolomite в России | www.dia-m.ru
Офис в Москве: ул. Космонавта Волкова, 10 | **тел.:** (495) 745-0508 | **факс:** (495) 745-0509 | **e-mail:** info@dia-m.ru
Офис в Новосибирске: пр. Ак. Лаврентьева, 6/1 | **тел/факс:** (383) 328-0048 | **e-mail:** nsk@dia-m.ru
Офис в Казани: Оренбургский тракт 20, оф. 217 | **тел/факс:** (843) 277-6040 | **e-mail:** kazan@dia-m.ru

NT-MDT

AFM - Raman - SNOM - TERS

ИНТЕГРА
Спектра

Интегрированная система для проведения одновременных измерений



Атомно-силовая микроскопия (> 30 методик)

Конфокальная КР / Флуоресцентная микроскопия*

Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия

*Зондово-усиленная КР/флуоресцентная спектроскопия (TERS, TEFS)***

* КР — комбинационное рассеяние
** TERS — Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, TEFS — Tip-Enhanced Fluorescent Spectroscopy

Your AFM & Raman Company

АВТОРСКИЙ ИНДЕКС

Абакумов Г.А. 91,196, 254,
Аббасов А.Д. 319
Абдрахманов И.Б. 208
Абдулаева И.А. 479, 480
Абдурахмонов Б.Ф. 613
Абель А.А. 44
Абрамов П.А. 77, 611
Абросимова Л.Ф. 614
Авакян В.Е. 475
Авдеева В.В. 320
Авдиенко О.П. 357
Аверочкин Г.М. 158
Агафонцев А.М. 387
Агеева Е.С. 209
Агеева Т.А. 14, 209-211, 291, 522
Айсувакова О.П. 179, 222
Акопова О.Б. 364
Алдошин С.М. 394
Александров Г.Г. 47, 49, 56, 61, 284, 285, 297, 334, 379, 395
Алексанян Д.В. 63
Алексеева Г.М. 360
Алексеева Е.В. 615
Алиева Р.А. 321, 332, 391
Алиева Ф.С. 321, 332
Алимназаров Б.Х. 465
Алимова А.З. 307
Алферов К.А. 78
Алферова Н.И. 628
Алфимов М.В. 525
Амантаева Г.Ю. 337
Аминджанов А.А. 322, 451, 613
Аминева Н.А. 337
Амиров Р.Р. 31, 212, 668, 669
Андреева Т.Н. 323
Андреянов Ф.А. 666
Андрусенко Е.В. 339
Анисимов А.В. 642
Анпилогова Г.Р. 258
Антипин И.С. 477, 482, 496, 514, 536, 539, 602
Антоненко Т.А. 218, 300
Антонова А.Б. 100, 121
Антонова Ю.И. 357
Анцышкина А.С. 344
Апайчева К.А. 212
Арабова З.М. 106
Аралкина Н.В. 354
Арапова А.В. 214
Ардашева Л.П. 324, 577
Ардашева Л.П.
Артамонова И.В. 325
Артемкина С.Б. 215, 661
Артюшин О.И. 6, 307
Асанов И.П. 646
Асанова Т.И. 646
Аскеров Р.К. 321
Асланов Л.А. 102
Афзалетдинова Н.Г. 207, 208
Ахмадиев Н.С. 259
Ахметова В.Р. 259
Ахунзянова А.С. 477
Ашихмина Т.Я. 684
Бабаев В.М. 170
Бадалов А.Б. 326, 327, 448
Бадалова О.Ф. 438
Бадалян А.М. 187
Бадеева Е.К. 329
Бажина Е.С. 49
Базанов М.И. 336
Базанова О.Б. 170, 539
Байдина И.А. 80, 159, 216, 217, 694
Баковец В.В. 483
Балашова Т.В. 218, 270, 300
Балова И.А. 156
Балуева А.С. 670
Балыкин В.П. 369
Баранов Е.В. 218, 219, 293
Барановская В.Б. 13
Баранчиков А.Е. 434
Баринова Ю.П. 219
Барская Е.С. 622
Барышникова С.В. 91, 183
Басова Г.В. 292, 686, 687, 659
Батыева Э.С. 329
Баулин В.Е. 330, 331, 383, 384, 455, 456
Бахманова Ф.Н. 332
Баходуров Ю.Ф. 451
Бахтиярова Ю.В. 245, 246
Баширов Д.А. 71
Беганцова Ю.Е. 220, 223, 659
Беззубов С.И. 318, 333
Безкишко И.А. 166

Безрядин С.Г. 179, 222
Бейжиев А. 57
Бейрахов А.Г. 334
Бекирова З.З. 76
Бекназарова Н.С. 451
Беликов Н.Е. 579
Белобородов С. С. 273, 274, 297
Белов А.С. 6, 50, 242
Белов Г.П. 78
Белова Н.А. 218
Белоглазкина Е.К. 65, 116, 622
Белоусов Ю.А. 317
Белых Д.В. 444
Беляев А.А. 186
Беляев А.В. 55
Беляев А.Н. 407, 693
Беляева Т.Н. 335
Берберова Н.Т. 91, 94, 298, 468, 469
Березина Н.М. 336
Берестова Т.В. 337
Берлин А.А. 601
Беспалова Г.Н. 211
Биляченко А.Н. 62, 634, 695
Бирин К.П. 479, 480
Богатиков А.Н. 224, 323
Богатырев К.В. 163
Богачев Н.А. 39
Богданов А.В. 481, 527
Богомяков А.С. 37, 227, 290, 537
Богуславский Е.Г. 54
Бокач Н.А. 195, 240, 301, 338, 339, 400
Болотин Д.С. 195, 240
Болотов В.А. 623
Бондарева С.О. 207
Бондарь О.В. 97
Боос Г.А. 653, 654
Борисова Н.Е. 51, 164, 255
Боурош П.Н. 365
Бочелюк М.С. 219, 220, 223, 292, 293, 624
Бочкарев Л.Н. 659
Бочкарев М.Н. 109, 218, 226, 270, 300, 446, 663
Боярский В.П. 167, 649
Бредихин А.А. 170
Бредихина З.А. 170
Бредюк О.А. 340
Брускин А.Б. 331
Брусницын Д.В. 280
Брылев К.А. 103, 175, 677, 702
Брылева Ю.А. 685
Бубнов М.П. 196, 214
Будников Г.К. 230, 247, 280
Будникова Ю.Г. 12, 79, 198, 225, 453
Буквецкий Б.В. 417
Буков Н.Н. 416
Булавченко А.И. 215
Булхак И.И. 365
Бумбина Н.В. 364
Буравлев Е.В. 444
Бурдина Т.А. 402
Бурдуков А.Б. 54
Бурилов В.А. 482, 496, 514
Бурилова Е.А. 31
Бурин М.Е. 226
Бурлов А.С. 227, 228, 229, 344, 379, 380, 395, 297
Бурмакина Г.В. 235, 420, 602
Бурмистров В.А. 442
Буров Д.М. 341
Буслаева Т.М. 82
Бутлак А.В. 627
Бутуханова Е.С. 301
Бухаров М.С. 101, 177, 248, 690
Бухаров С.В. 403
Быков А.Ю. 699
Быков М.А. 554
Бычкова С.А. 342
Бычкова Т.И. 672
Валеева М.С. 471
Валитов М.И. 343, 370, 527
Валуев И.А. 628
Вараксин М.В. 270
Варгафтик М.Н. 231
Вард М.120
Варзацкий О.А. 6, 53
Варламова Р.М. 280
Варфоломеев С.Д. 579
Васильченко Д.Б. 55, 80
Васюкова И.А. 96
Ведерников А.И. 525
Верещагина Я.А. 307
Веролайнен Н.В. 308

Верпекин В.В. 235
Вершинин М.А. 54
Викулова Е.С. 159, 185, 679
Власенко В.Г. 227, 229, 274, 344, 379, 380, 395, 421
Власова Е.А. 345, 346, 405
Вовкотруб Э.Г. 347, 425
Вовна В.И. 33, 115, 176, 309, 377, 441
Войтенко С.И. 418
Войтехович В.С. 239, 348, 351, 408
Волков А.В. 372
Волков В.В. 410
Волков С.В. 53
Волов А.Н. 626
Вологжанина А.В. 6, 40, 50, 320
Волоцкая Д.А. 280
Волошин Я.З. 6, 50, 53, 242
Волошина А.Д. 401
Волынкин В.А. 606
Воробьев В.А. 628, 694
Воробьева С.Н. 55
Воронина Ю.К. 429
Ворончихина Л.И. 308
Воротников Ю.А. 175
Воскобойников А.З. 158
Воскресенская О.О. 349
Выговский А.А. 705
Габдрахманов Д.Р. 266
Габдрахманова Н.Р 672
Габидуллин Б.М. 526
Гавриков А В. 350, 489
Гаврилкин С. Ю. 489
Гаврилов В.К. 624, 625
Гаврилов К.Н. 81,190, 624, 625, 626
Гаврилова Е.Л. 495
Гагиева С.Ч. 335
Гайворонская К.А. 236
Галкин В.И. 245, 246, 640
Гальперин В.Е. 629
Галяметдинов Ю.Г. 241
Галяметдинов Ю.Г. 641
Гамал Абделазиз Хуссейн Абделрахман 322
Гамов Г.А. 34
Ганушевич Ю.С. 621
Гарабаджиу А.В. 693
Гарафутдинов Р.Р. 497
Гариева Ф.Р. 403
Гарифзянов А.Р. 232, 471
Гарновский А.Д. 227
Гарновский Д.А. 228, 229, 273, 344, 379, 395
Гатаулина А.Р. 97, 266
Гафиатуллин Л.Г. 552, 553
Гевондян А.Г. 704
Гедмина А.В. 247
Гейдарова Ф.Ф. 319
Гельфанд Н.А. 176
Герасименко А.В. 236, 362, 366
Германюк Н.В. 353
Гехман А.Е. 7, 373
Гилязетдинов Э.М. 101, 177, 248, 672
Гимазетдинова Г.Ш. 526
Глазкова М.Е. 210
Глинская Л.А. 374, 387
Гнездилов О.И. 245, 246, 690
Гоголева Н.В. 56, 61, 554, 697
Годунов Е.Б. 325
Гоева Л.В. 320, 334, 601
Головнев Н.Н. 180, 631, 658
Голубева Н.Д. 228
Горболетова Г.Г. 342, 397, 398
Горбунов А.О. 39, 174
Горбунова Ю.Е. 590
Горбунова Ю.Г. 66, 278, 479, 480, 666
Горичев И.Г. 325
Горшков Н.Б. 374
Граждан К.В. 154, 354
Грачев А.В. 601
Грачева Ю.А. 249, 300, 402
Григорьев А.Н. 113
Григорьев Г.И. 173
Григорьев Ю.В. 239, 348, 351
Григорьева И.М. 351
Гридчин С.Н. 250, 251, 462
Грицан Н.П. 71
Гришаева Т.Н. 252, 483
Гришин Д.Ф. 105
Гришин Е.И. 495
Гришин И.Д. 105, 270
Гришина Е.С. 352
Громов С.А. 325
Громов С.П. 525
Грошкин Н.Н. 635

Груба О.Н. 353
Груздев М.С. 251
Грязнова Т.В. 198, 225
Губайдуллин А.Т. 526
Губайдуллин Р.Р. 452
Гудумак В.С. 305
Гулюкина Н.С. 190
Гуля А.П. 305
Гуляев Р.В. 687
Гулякин И.Д. 164
Гун Е. 111
Гусев А.А. 96
Гусев А.Н. 57
Гусев С.А. 257
Гусева Е.В. 82, 495
Гуськов В.Ю. 497
Гущин А.Л. 58
Гущин П.В. 244
Гущина А.С. 154, 354
Гюльханданьян Е.М. 644
Давидович П.Б. 693
Давлатшоева Дж.А. 464
Давлетшина Н.В. 232, 471
Давыдов В.В. 359
Давыдова Е.И. 72
Даминова Ш.Ш. 467
Данилова Е.А. 355
Данилюк В.С. 406
Девятов Ф.В. 194, 651, 652
Дегтева М.А. 230
Дегтярева В.В. 316, 426
Дегтярик М.М. 224, 238, 239
Дедков Ю.М. 106
Демакова М.Я. 240
Демина Л.И. 83
Демина О.В. 579
Денисова Е.А. 163
Дергачев И.Д. 180, 631, 658
Деревеньков И.А. 424
Джабиев Т.С. 356, 357
Джабиева З.М. 356, 357
Джабраилова Л.Х. 416
Джардимлиева Г.И. 228
Джемилев У.М. 443, 452
Джунг С.Х. 44
Диваева Л.Н. 379
Диденко Н.А. 236
Дмитриев А.В. 229
До Нгок Минь 336
Доброхотова Е.В. 358
Доброхотова Ж В. 243, 263, 264, 350, 489, 554
Добрун Л.А. 241
Додонов В.А. 92
Додонов Вл.А. 632
Долганов А.В. 6, 242
Долгушин Ф.М. 40, 59, 119, 373, 683
Долженко В.Д. 317, 318, 333
Домонов Д.П.107
Доровских С.И. 638
Доценко А.А. 33
Дресвянников А.Ф. 437, 600
Дружков Н.О. 196
Дудкина Ю.Б. 198, 225
Душина И.К. 354
Душина С.В. 34, 95, 154
Дьячихин Д.И. 105
Егорова Е.Н. 196
Егорова О.А. 359
Еделева М.В. 702
Екимов А.А. 360
Екимовская А.А. 154
Елисеев И.И. 244
Ельцов И.В. 54
Емелина А.Л. 554
Емельянов В.А. 117, 628, 694
Еременко И.Л. 22, 49, 56, 61, 284, 285, 412, 489, 554, 697
Ерофеева О.С. 83
Ершов А.Ю. 361
Ершова И.В. 199
Есина Н.Я. 303
Еськова М.А. 634
Ефанова Н.А. 163
Ефименко И.А. 83
Ефимов Н.Н. 227, 243, 263, 264, 421, 697
Жалдак Э.Р. 247
Жарикова Е.Ф. 61
Жаринова И.С. 317
Жаркова Г.И. 638
Жданов А.П. 269
Жеглов С.В. 81, 635
Жеглова Н.В. 89

Желдакова Р.А. 238
Жерикова К.В. 159
Жижин К.Ю. 9, 269, 393, 400, 537, 699
Жуков А.Ф. 699
Журавлев О.Е. 308
Журавлева Ю.И. 212, 668, 669
Завалишин М.Н. 34
Завельский В.О. 455
Завин Б.Г. 62
Заева А.С. 362
Зайцев А.С. 435
Зайцев С.Ю. 560
Зайцева В.В. 560
Замилацков И.А. 81, 624
Замниус Е.А. 76
Зарипов В.А. 657
Зарипов Р.Р. 208
Заричук Е.А. 305
Зарубин А.А. 168
Захаров А.В. 101
Захаров В.Н. 102
Захаров Н.А. 96, 310
Захаров С.И. 635
Захарова Л.Я. 266, 481, 596
Захарова Т.В. 310
Зейналов Н.А. 438
Зеленина Л.Н. 185
Земнухова Л.А. 276
Зибарев А.В. 71
Зинкичева Т.Т. 495
Зинченко О.Ю. 363
Зиятдинова А.Б. 31, 668
Знойко С.А. 364
Золотарева Н.В. 315, 531
Золотаревский В.И. 66
Золотухин А.А. 196
Зорина-Тихонова Е.Н. 56, 61, 554
Зубавичус Я.В. 344, 395, 421
Зубарева В.Е. 365
Зубарева К.Э. 677
Зык Н.В. 65, 116, 622
Зырянов Г.В. 262, 508, 570, 656, 657, 673
Ибатуллина М.Р. 266
Ибрагимова Н.Д. 471
Ибрагимова Р.Р. 482, 496
Иванов А.А. 636
Иванов А.В. 51,164, 255, 340, 362, 366, 376, 388, 389, 423
Иванов В.К. 434
Иванов В.Т. 429
Иванов Д.А. 168, 525
Иванов Е.Н. 367
Иванов М.А. 366
Иванов С.П. 497
Иванов Ю.В. 107, 296
Иванова В.Ю. 179, 222, 234, 678, 701
Иванова Г.И. 552, 553
Иванова И.С. 330, 383, 384, 456
Иванова Н.А. 83
Иванова Т.А. 552, 553
Ивашкевич Л.С. 348, 351, 368,
Ивашкевич О.А. 224, 348, 351, 368, 408
Ивлев П.А. 424
Игуменов И.К. 159,185,187
Ильин А.Н. 101, 248,
Ильин Е.Г. 334, 699
Ильичев В.А. 219, 223, 292, 293, 446, 659
Ильичева А.И. 219
Ильясов А.В. 245, 246
Илюхин А Б. 243, 263, 264, 350, 489
Илякина Е.В. 91,183, 254
Ионов А.М. 274
Ионычева Н.А. 291
Исаева В.А. 406
Исаева Т.Н. 369
Исламов Д.Н. 443, 452
Исламов Д.Р. 690
Исломова М.С. 326
Исляйкин М.К. 355, 367, 442
Исмаев И.Э. 370
Исмаев Т.И. 343, 370
Ишмаева Э.А. 307
Кабиров Н.Г. 322
Каверин Б.С. 257
Кавун В.Я. 236
Кадиров Д.М. 637
Кадиров М.К. 343, 370, 453, 596, 602, 637
Казаков И.В. 72, 682
Казакова Т.А. 106
Казанцева К.С. 232

Казарина О.В. 157
Казиев Г.З. 256
Каирбеков Ж.К. 436
Калашникова И.П. 331, 455, 456
Калинкин А.В. 173
Калинников В.Т. 96, 310
Кальный Д.Б. 54
Калякина А.С. 681
Камалов Г.Л. 11, 260
Каманина Н.В. 108
Канажевский В.В. 231
Караковская К.И. 638
Карасик А.А. 12, 343, 453, 670, 692, 696
Карпов Ю.А. 13
Касимов Ш.А. 112, 371, 465, 466
Катаева О.Н. 201, 245, 246, 690
Кауль А.Р. 113
Квашнин Ю.А. 671
Кенф Е.В. 51
Кетков С.Ю. 219, 257
Кинжалов М.А. 167, 649
Кираев С.Р. 284
Киселёв А.Н. 639
Киселев Ю.М. 318, 333
Кискин М.А. 49, 56, 227, 284, 285, 697
Климонский С.О. 318
Климочкин Ю.Н. 422
Клягина А.П. 231
Князев А.А. 241
Князев А.А. 641
Ковалев В.В. 590
Ковалев И.С. 262, 508, 570, 656, 657, 673
Коваленко Е.А. 507
Коваленко К.А. 36, 676
Коваль В.В. 42
Коваль И.С. 372
Ковшик А.П. 241
Коган В.А. 160, 273, 274, 297,
Кодина Г.Е. 331, 455
Козицына Н.Ю. 373
Козлов В.А. 63
Козюхин С.А. 590
Койфман О.И. 14, 168, 210, 291, 422, 522
Кокарева Е.А. 277
Кокина Т.Е. 374, 387
Кокозей В.Н. 239
Кокунов Ю.В. 590
Колодяжная А.О. 232
Колодяжный О.И. 232
Колоколов Ф.А. 375
Колпакова Е.В. 640
Коляда М.Н. 94
Комиссаров А.А. 309
Комиссарова О.А. 592
Комова О.В. 404
Комонов А.И. 215
Кондратьев Ю.В. 627
Конник О.В. 76
Коновалов А.И. 70, 477, 481, 482, 526, 539, 544
Конченко С.Н. 71
Конькин А.Л. 690
Копич Н.И. 192
Копчук Д.С. 262, 508, 570, 656, 657, 673,
Копытин А.В. 699
Коренев С.В. 191, 646
Корлюков А.А. 40, 62, 428, 634, 695
Корнев А.Н. 302, 315, 629
Корнеева Е.В. 376
Коровин А.Ю. 161
Корольков И.В. 159, 216, 217, 374
Коротаев Е.В. 536
Коротеев П.С. 243, 263, 264,
Коротков Л.А. 51,164, 255
Короченцев В.В. 33,115, 309, 377
Корышев Н.Е. 447
Косолапов В.А. 396
Костенко В.П. 298
Котлярова И.А. 378
Коцеруба В.А. 260
Кочетков Е.Н. 602
Кочеткова Л.Р. 166
Кочетов А.Н. 261
Кочубей Д.И. 231
Кошкин С.А. 471
Кощиенко Ю.В. 379, 380
Кравцов В.Х. 365
Кравченко Э.А. 381
Краев А.С. 459
Красильникова А.А. 677

Краснов П.О. 382
Краюшкина А.В. 201
Крейндлин А.З. 119, 683
Кремлев К.В. 257
Криволапов Д.Б. 403, 690
Криворотько Е.С. 383, 384
Кривых В.В. 121
Крисюк В.А. 217
Кротова Н.И. 308
Крупеня Д.В. 186, 511
Крупин А.С. 241, 641
Крутиков А.А. 101, 248
Ксенофонтова Т.Д. 704
Кубасов А.С. 393
Кудакина В.А. 158
Кудаярова Т.В. 355, 372
Кудрик Е.В. 209, 352
Кудрявцев К.В. 100
Кузина Л.Г. 337
Кузнецов А.М. 252, 429, 483
Кузнецов М.Л. 400
Кузнецов Н.Т. 9, 269, 320, 393, 433, 537, 601, 699
Кузнецова В.А. 396
Кузьмина К.И. 385
Кузьмина Н.П. 75, 681
Кузяев Д.М. 270
Кузякин Д.В. 179
Куимов А.Н. 113
Кукушкин В.Ю. 167, 195, 240, 244, 400, 649
Култышкина Е.К. 358
Кулябин П.С. 158
Кумеев Р.С. 385, 459
Купряков А.С. 685
Курамшин А.И. 640, 647, 660, 698
Курасова М.Н. 303
Куратьева Н.В. 159, 185, 374, 643
Курбанов А.В. 332, 391, 607
Курносов Н.М. 704, 705
Куропатов В.А. 675
Курская О.Г. 702
Куршева Л.И. 329
Кутырев Г.А. 97
Кутырева М.П. 97, 266
Кучин А.В. 444
Лавренова Л.Г. 64, 270, 536, 537,
Лаврова М.С. 317
Лазарев В.В. 271
Лаптева Л.И. 411
Ларенков А.А. 331
Ларин А.Н. 211
Ларионов С.В. 374, 387
Ларичева Ю.А. 688
Латыпов Ш.К. 181, 621, 670
Латыпова А.Т. 514
Лебедь Е.Г. 50, 242
Лев О. 111
Левданский В.А. 420
Левин О.В. 615
Левицкий М.М. 62
Левченко О.А. 260
Левченков С.И. 227, 273, 274, 297, 344, 379, 395
Леденков С.Ф. 341
Лепина А.В. 163
Лесик Е.И. 331
Лесников М.К. 286
Лесникович А.И. 238, 239, 408
Леушина Е.А. 642
Лидер Е.В. 270
Лисовенко А.С. 275
Литвиненко В.Э. 390
Литвинов И.А. 169
Литвинова Ю.М. 643
Лифинцева Т.В. 344
Логинова В.В. 531
Логинова Е.С. 192, 644
Ложичевская Т.В. 458
Лозинская Е.Ф. 163
Лоиков Б.А. 327
Лосева О.В. 388, 423
Луговский В.В. 626
Лузянин К.В. 167, 649
Лукин А.Ю. 579
Луков В.В. 273, 274
Лукоянов А.Н. 157
Лукьянов Б.С. 592
Лукьянова М.Б. 592
Лукьянчикова И.Д. 163
Луценко И.А. 389
Лыкова Т.Н. 306
Лыпенко Д.А. 229
Лыткин А.И. 390

Львов И.Б. 176, 309, 441
Любимцев А.В. 89, 168,188
Лялина Е.И. 684
Ляхов А.С. 224, 348, 351, 368
Магеррамов А М. 321, 332, 391, 607
Магомадова М.А. 375
Маевский О. В. 297
Мажуга А.Г. 65, 116, 622
Мазалов Л.Н. 173, 687
Майзлиш В.Е. 364
Макаренко Н.В. 276
Макаров Э.М. 694
Макарова А.С. 346, 352, 405
Макотченко Е.В. 216
Максимов Н.Г. 235
Максимова М.Г. 624, 625
Малеев А.А. 109, 663
Малеева А.В. 37
Малинина Е.А. 320, 601
Малкерова И.П. 75
Малышев В.И. 278
Мальцев Е.И. 229
Малясова А.С. 277
Мамардашвили Н.Ж. 14
Мамедова Ф.О. 332
Мамедова Ф.С. 319
Мамин Г.В. 177
Манжелий Е.А. 116
Манонов К.А. 322
Марданова В.И.391
Марков А.А. 231
Мартынов А.Г. 66, 278, 666
Мартынова И.А. 75
Мартынова С.А. 191, 646
Марук А.Я. 331
Марук А.Я. 455
Марцинко Е.Э. 458
Маслий А.Н. 252, 429, 483
Массалимов И.А. 337
Матвеев Е.Ю. 393
Матвеева С.Г. 178
Матросова М.М. 44
Матулис Вит. Э. 408
Махаев В.Д. 394
Махмудов К.Т. 321
Махмутова Г.Ф. 230
Мащенко С.А. 228, 395
Медведев А.Г. 111
Медведева О.И. 97
Медянцева Э. П. 280
Мелешонкова Н.Н. 396, 409
Мельникова И.А. 579, 602
Мерзлякова А.А. 435
Метелица А.В. 229, 380
Метлин А.А. 342, 397, 398
Мещерякова Е.С. 259
Мещерякова И.Н. 399
Милаева Е.Р. 17, 94, 98, 218, 249, 300, 396, 402, 409, 444
Милюков В.А. 166, 201, 401, 621
Минаева Н.А. 412, 434
Мингалиева Л. 553
Мингалиева Л.В. 552
Миндич А.Л. 400
Минзанова С.Т. 401
Минин В.В. 38, 227, 243, 264, 421, 697
Минкин В.И. 41,42
Миняев Р.М. 41, 475
Мирзаянов И.И. 647
Миронов В.Ф. 401, 481, 527
Миронов Ю.В. 103, 175, 636, 643, 677, 702,
Миронова Д.А. 692
Миронова Л.Г. 401
Мирочник А.Г. 33, 417
Мирочник А.Е. 377
Мирсаидов У.М. 448
Михайленко Е.В. 115
Михайлов А.А. 111
Михайлов А.С. 429
Михайлов В.Н. 156
Михайлов Г.П. 271, 281
Михайлов О.В. 572
Михайлов Ю.Н. 334
Михалёв О.В. 402
Михердов А.С. 649
Михин А.А. 489
Мовчан Н.О. 100
Моисеев И.И. 231
Моисеева А.А. 116, 444
Моисеева К.Е. 211
Молостова Е.Ю. 241, 641
Мороз Н.К. 676
Морозов В.И. 453

Морозов А.Н. 297
Морозова Н.Б. 159, 185
Морохина А.К. 211
Москалев М.В. 90,157
Мудинов Х.Г. 650
Музафаров А.М. 62
Мулагалеев Р.Ф. 258
Муравьев А.А. 477, 539, 602
Мураткина Е.Н. 234
Муринов Ю.И. 207, 208
Мусин Д.Р. 651, 652
Мусин Л.И. 481, 527
Мусин Р.З. 403
Мусин Р.Р. 403
Мусина Э.И. 692
Мусихина А.А. 667, 671
Мускат Э. 596
Мустафина А.Р. 544
Муха С.А. 404
Мухамедьярова Л.И. 222
Мухаметшина А.Р. 514
Мухатова Е.М. 94
Мырзак А.В. 365
Мышакина Н.С. 309
Мячина Л.И. 387
Набебина К.А. 224
Набиуллин И.Р. 496
Назаров А.А. 98, 409
Назаров Н.Г. 401
Назарова Г.Г. 321
Найденко Е.В. 346, 405
Наймушина И.В. 436
Насриддинов С.К. 326
Наумов В.В. 406
Наумов Д.Ю. 387
Наумов Д.Ю. 536
Неклюдов В.В. 653, 654
Немытов А.И. 655
Ненайденко.В.Г. 607
Неудачина А.Н. 460
Нефедов С.Е. 11, 231, 260, 373
Нефедьев Е.С. 637
Нецкина О.В. 404
Низамеев И.Р. 596
Никандров Е.М. 407
Никитин Н.А. 544
Никитина З.К. 394
Никитина Т.В. 212
Николаева О.И. 291, 522
Николаевский С.А. 47, 61, 227, 284, 285, 380
Никольский В.М. 192, 644, 680
Никонов И.Л. 262, 570, 656, 673
Ничик М.Н. 238, 408
Новиков В.В. 50
Новиков И.М. 625
Новикова Г.В. 286
Новоторцев В.М. 111, 227, 243, 263, 264, 350, 489, 554, 697
Носикова Л.А. 261
Носова Е.А. 669
Носова Ю.Н. 98, 409
Нугманов Р.И. 482, 496, 514
Объедков А.М. 257
Ованесян Н.С. 394
Овечкина Н.М. 410
Овчаренко В.И. 290
Овчинников В.В. 411
Овчинников И.В. 552, 553
Овчинникова Н.А. 412
Огородникова Н.П. 413
Огородникова Т.Г. 418
Одегова Г.В. 404
Ожогин И.В. 592
Олькова А.С. 684
Орахбаев Д.Т. 414
Орлова И.М. 334
Ортикова Н.Ч. 112, 466
Осин Ю.Н. 572
Осинцева С.В. 119, 683
Осипова В.П. 94, 100
Осьмушко И.С. 377, 415, 441
Павлюк Д.Е. 657
Пак В. В. 203
Палашина А.Н. 375
Палкина К.К. 261
Панина А.П. 592
Панченко В.Н. 44
Панченко П.А. 203
Панюшкин В.Т. 375, 416, 606
Паращук Д.Ю. 527
Пардаев О.Т. 371, 467
Парулава М.Д. 402
Пацаева С.В. 255

Пашанова К.И. 689
Паширова Т.Н. 481
Первухина Н.В. 54
Песарогло А.Г. 458
Петренко П.А. 305
Петров А.И. 180, 631, 658
Петров Б.И. 449
Петров Н.Х. 525
Петрова Е.В. 600
Петроченкова Н.В. 417
Печенюк С.И. 107, 296
Печникова А.С. 294
Печникова Н.Л. 210
Пискунов А.В. 37,109, 165, 182, 199, 399, 663, 689
Платонов И.А. 306
Платонова Е.О. 659
Плотникова А.В. 660
Плюснин В.Ф. 120
Плюснин П.Е. 191, 646
Поддельский А.И. 91,183, 202, 254, 468, 469
Подлипская Т.Ю. 215
Подобедов Р.Е. 83
Подъячев С.Н. 70, 429, 526, 544
Поздняков И.П. 120
Позднякова Ю.А. 62
Полиенко Ю.П. 173
Политов Ю.А. 699
Половняк В.К. 82
Полосарева Н.В. 344
Полтарак П.А. 661
Полушкин А.В. 290
Поляков М.С. 187
Полякова И.Н. 359, 383, 456
Полянцев М.М. 276
Полянцев Ф.М. 621
Поляченок Л.Д. 418
Поляченок О.Г. 418
Помогайло А.Д. 228
Помогайло С.И. 228
Пономарева В.Г. 676
Попов Л.Д. 273, 274, 297, 363
Попова О.В. 420
Попова Т.В. 288, 289, 294, 295
Потапов А.С. 316, 426
Почекутова Т.С. 449
Приходченко П.В. 111
Протасенко Н.А. 91, 202, 469
Проценко А.Н. 662
Пуля А.В. 421
Пуховская С.Е. 188
Пушкарев А.П. 109
Пушкарев А.П. 218, 226, 270, 446, 663
Пушкарев В.Е. 440
Пушкаревский Н.А. 71
Пырэу Д.Ф. 250, 251
Пятова Е.Н. 330, 383, 384, 456
Рагулин В.В. 331
Разгоняева Г.А. 393
Разов Е.Н. 531
Рамш С.М. 407
Распопова Е.А. 297
Рахимова М.М. 464
Рахманова М.И. 387
Рахмонов И.Р. 464
Резник В.С. 429
Резников А.Н. 422
Репина И.Н. 435
Репкин Г.И. 430
Решетова М.Д. 51,164, 255
Родина Т.А. 376, 388, 423
Рожков А.В. 292
Романенко Г.В. 290
Романенко Ю.В. 291
Романова И.П. 527
Ротов А.В. 38
Рочева Т.К. 444
Рубайло А.И. 235, 420, 602
Рудик В.Ф. 305
Рудковская А.С. 412
Рудницкая О.В. 358
Рузанов Д.О. 407
Румянцев Е.В. 528
Русинов Г.Л. 671
Рябухин А.Г. 353
Рябухин Ю.И. 413
Сабанов В.Х. 335
Савин С.Н. 458
Сагдиева Л.М. 212
Садиков Г.Г. 344
Садретдинова Л.Ш. 667
Сайгак Д.В. 427
Сайгак Д.С. 441

Саидов С.С. 327
Салихов Ш.М. 208
Саломатова В.А. 120
Салычева А.А. 286
Сальников Д.С. 424
Сальников Ю.И. 653, 654
Салюлев А.Б. 347, 425
Самсоненко Д.Г. 665
Самсонов М.А. 664
Сапарбаев Э.С. 665
Сапченко С.А. 200, 665
Саттарова Л.С. 403
Сафармамадов С.М. 613, 650
Сафиуллин Р.А. 601
Сафонова Е.А. 66, 666
Сафронова А.В. 293
Сахибуллина В.Г. 246
Свистунова И.В. 427
Севастьянов В.Г. 433
Севастьянова Т.Н. 72
Седакова Т.В. 33
Сейфуллина И.И. 363, 421, 428, 458, 463
Селиванов Н.А. 699
Семейкин О.В. 121
Семенов В.В. 531
Семенов В.Н. 410
Семенов В.Э. 429
Семенов И.М. 430
Семёнов Н.А. 71
Семенов Н.М. 257
Семенов С.А. 412
Семионова В.В. 200
Семушина Ю.П. 296
Семушкина Г.И. 687
Семянников П.П. 187
Сенчурин В.С. 430, 460, 461
Сергеева И.А. 308
Сергиенко В.С. 344, 359
Сергиенко Н.В. 62
Серебренникова П.О. 667
Серебрянская Т.В. 368
Серов Н.Ю. 101, 177, 248, 690
Сибирякова А.Э. 422
Сидоров А.А. 22, 49, 56, 61, 284, 285, 697
Симагина В.И. 404
Симоненко Е.П. 433
Симоненко Н.П. 433
Симонова М.В. 680
Сингин П.В. 442
Синяшин О.Г. 12, 166, 201, 329, 343, 453, 527, 621, 670, 692, 696
Скатова А.А. 92, 632
Скачкова В.К. 601
Скогарева Л.С. 434
Скорик Н.А. 349
Скородумова Н.А. 214
Скороход Л.С. 421
Скрипкин М.Ю. 39
Сладкевич С. 111
Слободюк А.Б. 236
Словеснова Н.В. 508
Сманова З.А. 414
Смирнов А.С. 301
Смирнова Е.Н. 188
Смирнова Н.Н. 214
Смоленцев А.И. 270
Смольяков А.Ф. 40
Смолянинов И.В. 91,165, 399, 468, 469
Снурникова О.В. 161
Соколов М.Е. 435
Соколова В.В. 436
Соловьев А.И. 193
Соловьева С.Е. 477, 496, 536, 539, 602
Солодов А.Н. 668, 669
Соломатина А.И. 511
Сорокина И.Д. 437
Сорокоумов В.Н. 156
Спасов А.А. 396
Спиридонова Ю.С. 670, 696
Стабников П.А. 638, 679
Стабников П.П. 159
Стариков А.Г. 42
Стариков А.С. 209
Старикова А.А. 41
Старкова Н.Н. 413
Старова Г.Л. 39, 244
Степина И.В. 378
Степнова А.Ф. 256
Стрекалова С.О. 453
Стрельник А.Г. 670
Стрельцова М.С. 667
Стужин П.А. 277

Судакова С.Н. 429, 526, 544
Сумянова Ц.Б. 51
Суражская М.Д. 334
Сурнова А.В. 97
Сурсякова В.В. 420, 602
Суслова Е.Е. 459
Сухих Т.С. 71
Сущев В.В. 302, 315, 629
Суяров К.Дж. 464
Сырбу С.А. 168
Сырбу С.А. 89,188, 639
Сякаев В.В. 429, 526, 544
Тания О.С. 508
Тараканов П.А. 277, 440
Тараканова Е.Н. 440
Татарский Д.А. 257
Тафеенко В.А. 190, 624, 626
Тачаев М.В. 303
Ташмухамбетова Ж.Х. 436
Терехова И.В. 385, 459
Тиллаев Х.Р. 112
Тимофеева М.Н. 44
Тимошкин А.Ю. 72, 74, 275, 627, 682
Тихонов С.А. 441
Ткачев А.В. 374, 387
Ткачев А.Т. 310
Ткачев С.В. 55, 80
Ткаченко В.Ю. 356
Ткаченко Л.И. 51
Ткаченко Н. 120
Толкачева Л.Н. 192, 680
Томилова Л.Г. 440
Тресцова М.А. 671
Третьяков Е.В. 173
Третьякова Г.О. 427
Тригуб А.Л. 344
Трипольская Т.А. 111, 434
Трифонова И.П. 442
Трофимова О.Ю. 109, 165, 663
Трошанин Н.В. 672
Трубник В.С. 435
Тукумова Н.В. 447, 457
Туник С.П. 186
Тупикова Е.Н. 306
Тураев Х.Х. 112. 371, 465, 466, 467
Туранов А.Н. 552
Туранова О.А. 552, 553
Тускаев В.А. 335
Туфатуллин А.И. 245, 246
Тюмкина Т.В. 443, 452
Тюрин А.В. 489, 554
Тюрин В.Ю. 444
Тюрина Т.Г. 560
Тютина М.А. 355
Уборский Д.В. 158
Уварова М.А. 231
Угаров В.С. 188
Уголкова Е.А. 38, 421, 697
Удовенко А.А. 276
Улахович Н.А. 97, 266
Ураев А.И. 227, 229, 273, 395
Урюпина Ю.А. 641
Усачева Т.Р. 385, 447, 457, 555
Усольцева Н.В. 364
Устынюк Н.А. 119, 683
Утепова И.А. 270, 655, 667, 671
Уточникова В.В. 681
Фабинский П.В. 445
Фагин А.А. 446
Фам Тхи Лан 385, 447
Фаттахов С.Г. 653, 654
Фатюшина Е.В. 489
Федин В.П. 665, 676
Федоренко А.Д. 173, 687
Федоренко Е.В. 176
Федоров В.А. 445
Федоров В.Е. 215, 661
Федорова О. А. 203
Федюшкин И.Л. 90, 92, 157, 632
Феофанов Д.А. 445
Филатов Е.Ю. 191
Фокин С.В. 290
Фокина А.И. 684
Фомина И.Г. 47, 489
Фукин Г.К. 226, 270, 449, 664
Халитов К.Ф. 45
Халитов Ф.Г. 45
Хамидов Ф.А. 448
Хамитов Э.М. 497
Хамылов В.К. 449
Ханафиева Р.Р. 307
Ханнанов А.А. 97, 266
Харабаев Н.Н. 450
Харчева А.В. 255

Харченко А.В. 113
Хасанов А.Ф. 262, 570, 656, 673
Хасанов Ф.Н. 451
Хатмуллина М.Т. 271
Хаустова Т.А. 331
Хафизова Л.О. 443, 452
Хелевина О.Г. 277
Хисамов Р.М. 430
Хисамутдинов Р.А. 207, 208, 258, 259
Хлесткин В.К. 636
Ходонов А.А. 579
Холбоева А.И. 465, 466
Холин К.В. 401, 453
Хорошутин А.В. 642
Хренова Т.М. 447
Хрусталев В.Н. 256
Хусайнов А.Д. 650
Хусаинова Л.И. 443
Цапков В.И. 305
Царева У.С. 695
Цатурян А.А. 160
Цебрикова Г.С. 455, 456
Цивадзе А.Ю. 66, 278, 330, 383, 384, 455, 456, 479, 480, 666
Цинцадзе Г.В. 332
Цинцадзе М.Г. 321
Цымбаренко Д.М. 75
Цырульников Н.А. 39
Чалков Н.О. 675
Чан Тхи Зьеу Тхуан 457
Чарушин В.Н. 262, 656, 508, 570, 657, 667, 673
Чачков Д.В. 307
Чебаненко Е.А. 458
Чевела В.В. 179, 222, 234, 678, 701
Чегерев М.Г. 182
Челнокова И.А. 230, 247
Чеплакова А.М. 676
Чепрасов А.С. 380
Черкасов В.К. 91, 196, 254, 675
Черкасов Р.А. 232, 245, 246, 471, 640, 647, 660, 698
Черкасов С.А. 686
Черкасова Е.В. 233
Черкасова Т.Г. 233
Черкашина Н.В. 231
Чернов А.С. 390
Чернышев В.В. 190, 624, 626
Чернявская Н.В. 390
Чибунова Е.С. 459
Чижевский И.Т. 27, 105
Чирцова Н.А. 702
Чихичин Д.Г. 260
Чмутова Г.А. 653, 654
Чобанов Н.М. 452
Чубакова Е.Т. 290
Чудин О.С. 121, 235
Чукичева И.Ю. 444
Чуланова Е.А. 71
Чумаков Ю.М. 305
Чупахин О.Н. 262, 270, 508, 570, 655–657, 667, 673, 671
Чураков А.В. 83, 334, 344, 642
Чурусова С.Г. 63
Чучелкин И.В. 190, 624
Чырагов Ф.М. 321, 332
Чырагов Ф.М.391
Шабунин С.А. 168
Шайбакова М.Г. 452
Шайдарова Л.Г. 230, 247
Шайхутдинова Г.Р. 527
Шакирова О.Г. 536, 537, 614, 662
Шамсиева А.В. 692
Шамсутдинова М.Х. 375, 416
Шамсутдинова Н.А. 544
Шапошников Г.П. 364
Шарапов К.С. 606
Шарафутдинова Д.Р. 170, 539
Шарипов А.Э. 692
Шарипов Д.Ш. 326
Шарипов Х.Т. 467
Шарифзаде Н.Ф. 438
Шарнин В.А. 34, 95, 154, 354, 385, 406, 430, 447, 457, 555
Шарутин В.В. 430, 460, 461
Шарутина О.К. 430, 460, 461
Шаулов А.Ю. 601
Шаяхметова Р.Х. 497
Швыдко Т.В. 160
Шевцов П.Н. 249
Шевцова Е.Ф. 249
Шейнин В.Б. 168
Шелудякова Л.А. 191, 270, 646
Шестаков А.Ф. 270

Шестопалов М.А. 103, 175, 636, 677, 702
Шеханов Р.Ф. 462
Шилов Г.В. 356, 394
Шимкин А.А. 107
Шинкарь Е.В. 298
Ширяев А.А. 635
Шитикова О.В. 258
Шихалиев Н.Г. 607
Шишлюк Е.О. 698
Шкляев Ю.В. 359
Шматкова Н.В. 363, 428, 463
Шмелев М.А. 56, 697
Шмырёв К.С. 185
Шпаковский Д.Б. 94, 218, 249, 300, 396, 402
Штельцер Н.А. 119, 683
Штырлин В.Г. 101, 177, 248, 672, 690
Шулаева М.М. 653, 654
Шульгин В.Ф. 57, 76
Шурыгин А.В. 115
Шурыгин И.Д. 678, 701
Шушанян А.Д. 679
Щеглова Н.В. 288, 289, 294, 295
Щеголихина О.И. 62
Щека О.Л. 441
Щелоков А.О. 461
Щербаков И.Н. 160, 273, 274, 297, 297
Эргашева Н.Н. 112, 465, 466
Эшкурбонов Ф.Б. 371, 112, 465, 466
Юдин И.В. 622
Южаков В.И. 255
Юнин П.А. 257
Юсенко К.В. 646
Юсупова Г.Г. 527
Юсуфов Н.З. 464
Якиманский А.А. 167
Яковлев А.А. 644, 680
Якушев И.А. 373
Ялымов А.И. 634, 695
Ямалиева Л.Н. 471
Яхваров Д.Г. 219
Яценко А.В. 102
Яшин В.А. 415
Abramov P.A. 184
Agaguseynova M.M. 386
Ahmetzyanova Z.V. 476
Albegova Diana Z. 99
Aldoshin S.M. 3
Aleksandrova N.A. 575
Alexeeva E.A. 540
Alfimov M.V. 135, 581,582, 585
Aliev S.B. 23, 616
Amanullayeva G.I. 386
Andreyko E.A. 576
Anokhin M.V. 584
Antipin I. 4, 126, 499
Antipin I.S. 136, 476, 490, 515, 521, 541
Anyushin A.V. 48, 213
Arkhipova D.M. 619
Arslanov V.V. 128, 129, 534
Artemyeva E.V. 617, 618
Atabekyan L.S. 581
Avakyan V. G. 587, 604
Avramenko G. 586
Babaev V.M. 485
Babaeva D.T. 439
Bachurin S.O. 139
Bakirov A.V. 128
Balakina M.Yu. 141, 516, 533
Balázs G. 237
Basalov I.V. 93
Bashkirtseva N.Yu. 569
Baskin I. 126, 328
Baskin I.I. 578
Baukov Yuri I. 99
Baulin V.E. 583
Baumgaertel T. 501
Beletskaya I.P. 584
Belinsky M.I. 5
Belkova N.V. 32, 46, 510
Belushenko A.O. 580
Berdnikova D.V. 478
Beschastnova T. N. 561
Bessmertnykh-Lemeune A. 486, 557
Bezkishko I. 221
Bilalov A.V. 513
Binyukov V.I. 518
Boar P.C., Hoy R. 25
Bobritskaya E.V. 500, 501
Bodensteiner M. 237
Bokach N.A. 87, 265, 419
BoyarskiyV.P. 304
Bräse S. 681

Bregadze V.I. 52
Bronshtein M.D. 153
Brylev K.A. 73
Budnikova Y.H. 114, 674
Bukvetskii B.V. 110
Bulach V. 134, 519
Burganov T.I. 494, 620
Burilov A.R. 568
Burilov V.A. 485
Bykov A.G. 142
Вьchner B. 171
Caminade A.M. 504
Caminade A.-M. 506
Chachkov D.V. 137, 571, 573
Charushin V.N. 648
Chekalin S.V. 104
Cherepakhin V.S. 60
Cherkasov R.A. 265, 503
Chernikova E.Yu. 140
Chernova E.F. 136
Chernyak A.V. 583
Chernyshev V.V. 312
Chibisov A. K. 581, 587
Chiumakov Yu. 253
Chupakhin O.N. 648
Churakov A.V. 60, 189, 311, 588, 645
Chvalun S.N. 128
David E. Lewis 16
Davydov N.A. 162, 520
Davydova E.I. 237
Dechert S. 283
Demeshko S. 283
Demidova A.S. 484
Desyatkin V.G. 584
Dmitrieva S.N. 574, 585, 591
Dobrokhotova Zh.V. 502
Dolgushin F.M. 547
Domrachev G.A. 392
Dovshenko N.A. 548
Dremuk A. 586
Dybtsev D.N. 23, 132, 529
Efremova A.A. 594
Egea M.A. 523
Elistratova J.G. 485
Emelina T.B. 110
Enakieva Yu.Yu. 486, 557
Epstein L.M. 32, 46
Epstein L.M. 46
Eremenko I.L. 633
Ermakova A.M. 487, 546
Ermolaev V.V. 619
Evstifeev I.S. 633
Evtugyn G.A. 127
Ezhov A.A. 129
Faggio C. 524
Fedin V.P. 23, 313, 485, 529, 616
Fedorenko E.V. 110
Fedorenko S.V. 488
Fedorov V.E. 67
Fedorov Yu. V. 140, 478
Fedorova O.A. 128, 140, 150, 478
Fedushkin I.L. 24, 283
Fel'dman E.B. 3
Ferlay S. 130, 136, 476
Fesenko T.I. 700
Filippov O.A. 32 , 46, 510, 547
Fomina M.V. 597, 604, 605
Fominykh O.D. 141, 516, 533
Fonari M.S. 498
Furer V.L. 504, 506
Furman M.A. 314
Gabdrakhmanov D.R. 562, 564
Gabdulkhaev M.N. 491
Gainanova G.A. 619
Gaiphylin Y.M. 67
Gak V.Yu. 583
Galieva F.B. 490, 521
Galjaldtvinov Sh.F. 131
Galkin V.I. 265
Galkina I.V. 564
Galyaltdinov S.F. 491
Galyametdinov Y.G. 530, 551, 612
Ganushevich Y.S. 620
Garcia M.L. 523
Garifzyanov A. R. 503
Gatiatulin A.K. 131, 492
Gavrilova E.L. 138, 566
Gavrilova G.V. 588
Gaynanova G.A. 564, 568, 569
Gaysin N.K. 567
Gelman D. 32
Gerasimova T. 171
Gerasimova T.P. 68, 493, 494, 691
Glebov E.M. 104, 150

Glukhov D.V. 153
Gnezdilov O.I. 567
Godovikov I.A. 140
Gogoleva N.V. 633
Gogoleva S.D. 500
Goldshleger N.F. 583
Gonçalves A.S. 523
Gorbachuk E.V. 131, 162, 491, 492, 520, 630
Gorbunova Y.G. 129
Gorbunova Yu.G. 8, 486, 519, 534, 557
Grachova E.V. 43
Grigoryan S. 128
Grimme S. 620
Grishkovets V.I. 608
Gromov S.P. 135, 574, 575, 580, 581, 582, 585, 587, 588, 591, 594, 597, 603, 604, 605,
Gubaidullin A.T. 491, 504
Guilard R. 486, 557
Gulea A. 253
Gumienna-Kontecka E. 509, 512
Gun J. 282
Guseva E.A. 547
Gushchin A.G. 184
Hairova R. 221
Haliullina L.F. 484, 535
Hans-Jörg Schneider 20
Hasanova G.R. 535
Heiko Ihmels 478
Hey-Hawkins E. 25, 84, 221, 620
Horvath D. 126
Hosseini M. W. 26, 130, 134, 136, 476, 519
Howard J.A.K. 585
Humbatov S.F. 439
Ilyukhin A.B. 502
Islamov D. 171
Islamov D.R. 521
Ivanov D.A. 581
Jonusauskas G. 146
Kadirov M.K. 488, 532, 541, 545, 589
Kadyrov M.T. 143
Kalashnikova I.P. 583
Kalchenko O.I. 491
Kalchenko V.I. 10
Kalinina M.A. 129
Kalinovskaya I.V. 110
Kalyakina A.S. 556
Kamalov G.L. 498
Kapitanov I.V. 563
Karasik A.A. 43, 68, 674, 691, 700
Karlov S.S. 60, 189, 311, 645
Karpichev Y.A. 563, 565
Kashapov R.R. 566
Kaskel S. 171
Kataev V. 171
Kataeva O. 171, 221
Kataeva O.N. 521
Katsyuba S. 171
Katsyuba S.A. 494, 620
Kazakova E.Kh. 143, 487, 538, 546
Kazymova M.A. 137, 571
Ketkov S.Yu. 35, 392
Khamatgalimov A.R. 504, 505
Kharlamov S.V. 147, 545
Khizhnyak S.D. 599
Khrizanforov M.N. 114
Khrizanforova V.V. 114, 674
Khusnutdinova J. R. 454
Kienskaya K. 586
Kinzhalov M.A. 304
Kiseleva Y.V. 703
Kiseleva Yu.V. 589
Kiskin M.A. 633
Kleshnina S. 499
Klimchuk O. 126, 578
Knyazeva I.R. 568
Kochetkov E.N. 541
Kochetkova L. 221
Koifman O.I. 148, 500, 501
Komarov P.V. 599
Konkina I.G. 139
Konovalov A. 4, 499
Konovalov A. I. 125, 136, 143 , 147, 162, 476, 485, 487, 488, 490, 515, 520 521, 532, 538, 541, 545, 546, 563, 564, 567, 568, 589, 595, 703
Konstantinovski L. 86
Korenev V.S. 118
Korlyukov Alexander A. 99
Kornev A.N. 85
Korolev V.V. 150
Koroteev P.S. 502

Korshin E.E. 86
Korzh E.N. 608
Kosenko I. D. 52
Koshkin S. A. 503
Kostin G.A. 149
Kovalenko V. 171
Kovalenko V.I. 504, 505, 506
Kovalska V.B. 509, 512
Kozinets E.M. 510
Kozlov I. G. 99
Kozlov V.N. 139
Kozyukhin S.A. 633
Kramarova Evgeniya P. 99
Krasnova E.G. 545
Kravchenko A.N. 703
Kravtsov V.Ch. 498
Kritchenkov A.S. 87, 265
Krivolapov D. 171
Krupskaya Y. 171
Kryuchkova N.A. 149
Kuchuk E.A. 189
Kukushkin V. Yu. 15, 87, 88, , 265, 266, 304
Kuperman M.V. 509, 512
Kuramshin A.I. 265
Kurchavov N.A. 585, 591, 597
Kuropatov V.A. 392
Kuryashov D.A. 569
Kushnikovskiy D.I. 513
Kuz'mina L.G. 135, 574, 581, 582, 585, 591, 605, 588
Kuzmina N.P. 550, 556
Kuznetsov M.L. 266
Kuznetsov N.T. 509
Kyritsakas N. 130, 136, 476
Lapka J.L. 164
Latypov E.I. 515
Latypov Sh. K. 562, 546
Lavrenova L.G. 493
Lebedev-Stepanov P.V. 580
Leitus G.M. 86
Lepnev L.S. 556
Lermontova E.Kh. 60, 189, 311, 645
Lev O. 279, 282
Levitskaya A.I. 141, 516
Lindqvist-Reis P. 174
Litvinov A.I. 589
Lobanova I. A. 52
Lobov A.N. 139
Lobova N.A. 574, 575, 580, 581, 582
Lodochnikova O.A. 517
Loglio G. 142
Lönnecke P. 25, 221
Lopatin M.A. 392
Losytskyy M.Yu. 509, 512
Lubov D.M. 93
Luchaj K.V. 131
Lukashenko S.S. 562, 563, 567
Lukoyanov A.N. 24
Luzyanin K.V. 88, 304
Madzhidov T. 126
Maiorova-Valkova L.A. 148
Majoral J.P. 504
Majoral J.-P. 506
Makerova M.S. 617, 618
Makhova N. 586
Malakhova Yu. N. 534
Mamedov V. A. 561
Mammedov H.M. 470
Mammedova S.M. 470
Mankaev B.N. 189, 645
Marcou G. 126
Marets N. 134
Marfin Yu.S. 155, 172
Markin G.V. 392
Martsinko E.E. 593
Martyanov T.P. 594
Martynova I.A. 550
Masagutova E M. 595, 703
Maskevich S.A. 500
Matienko L.I. 518
Mazalov L.N. 149
Medved'ko A.V. 145
Medvedev A.G. 279, 282
Melnikova N.B. 541
Merkushev D.A. 172
Meshkov I.N. 129, 519
Meyer F. 283
Mihailov M.A. 73
Mikhailov M. 485
Mikhailov O.V. 137, 571, 573
Mikhaylov A.A. 279, 282
Mikhaylov S.V. 648
Mil E.M. 518

Milaeva I.V. 548
Milekhin A.G. 501
Miller R. 142
Milstein D. 86
Miluykov V. 171, 221
Miluykov V.A. 84, 619, 620
Minkin V.I. 18
Mirgorodskaya A. B. 561, 563
Mirochnik A.G. 110
Mironov Y.V. 67
Mironova D.A. 538
Mishina O A. 589, 595, 703
Mkhize N.C. 278
Moiseeva A.A. 588
Morozov A.G. 283
Morozov V.I. 674
Morozova Ju.E. 143, 487, 546
Morozova Yu.E. 538
Mosolova L.A. 518
Mukhametshina A.R. 162, 520
Mukhitova R.K. 532, 545
Muravev A.A. 490, 515, 521
Murinov J.I. 139
Murtazina L.I. 595, 703
Musa S. 32
Mushlaikina L. A. 566
Musina E.I. 43, 68, 674, 691, 700
Mustafina A.R. 133, 162, 204, 485, 488, 520
Muthitova R.K. 147
Nasiyyati E.F. 439
Nasybullina G.R. 147, 545
Nazarov V.B. 604
Nazmutdinov R.R. 153
Nefedov S.E. 557
Negrebetsky Vadim V. 99
Nguyen H.F. 633
Nigmatullina L.Sh. 619
Nikiforov A.S. 597, 605, 633
Nikolaevskii S.A. 633
Nikolin A.A. 99
Nizameev I.R. 143, 162, 488, 520, 545
Noskov B.A. 142
Novotortsev V.M. 279, 502
Nuriev V.N. 145, 588
Nyokong T. 278
Oprunenko Y.F. 60, 189, 311
Ott I. 432
Ovcharenko V. I. 19
Ovchinnikov M.M. 599
Ovsyannikov A.S. 136, 476
Padnya P.L. 576
Paholnitskaia A. 253
Pakhomov P.M. 598
Pashirova T.N. 523, 524, 567
Pasynskii A.A. 69
Paulenova A. 164
Paululat T. 478
Pavlova A.V. 69
Pavlova I.V. 287
Peregudov A.S. 140
Petrenko P. 253
Petrochenkova N.V. 110
Petrov N.Kh. 581
Pluzhnik-Gladyr S.M. 498
Podyachev S.N. 204
Poirier D. 253
Poleshchuk O.Kh. 311
Polovnjak V.K. 287
Popov A.F. 563
Popova E.A. 419
Popova E.V. 541
Potocki S. 512
Pozdnyakov I.P. 104
Prikhodchenko P.V. 279, 282
Proskurina V.E. 551, 612
Pudova D.I. 314
Quinones S.Hoiguin 256
Quliyeva Z.E. 386
Ramsh S.M. 314
Rizvanov I.Kh. 204, 485, 504
Rogachev A.V. 184
Roodt A. 265
Rumyantsev E.V. 155, 172
Rusakova N.V. 540
Ryzhkina I.S. 125, 543, 589, 595, 703
Safiullin R.A. 541
Saifutdinova M.N. 138
Samsonenko D.G. 23, 529, 616
Sanina N.A. 3
Santini A. 524
Sapchenko S.A. 23, 529
Savinkina E.V. 312
Sazonov S.K. 582, 585, 587, 603

Schmidt C. 513
Schmied A. 25
Schröder M. 21
Sedakova T.V. 110
Seifullina I.I. 593
Selektor S.L. 128, 534
Selikhov A.N. 93
Selivanov S.I. 419
Selivanova N.M. 530
Semina I.I. 138
Senkovska I. 171
Serebryanskaya T.V. 419, 432
Sergeeva T.Yu. 147, 532
Shabunin S.A. 500, 501
Shakirova O.G. 493
Shalaeva Ya.V. 143, 538
Shamsieva A.V. 68, 691
Shamsutdinova N.A. 133, 204
Shapovalov S.S. 69
Sharipova A.V. 141, 533
Sharutin V.V. 617, 618
Sharutina O.K. 617, 618
Shavyrin S.A. 392
Shcherbina M.A. 128
Sheinin V.B. 500, 501
Shekurov R. 171
Shimon L.J.W. 86
Shipov A. G. 99
Shishov A.S. 110
Shitikova O.V. 139
Shokurov A.V. 128, 534
Shubina E.S. 32, 46, 547
Silantyev G.A. 32, 510
Sinyashin O. 171, 221
Sinyashin O. G. 43, 68, 84, 494, 561, 562, 566, 619, 620, 630, 674, 691, 700
Sitdikov R.R. 484, 535
Sitnikov G.V. 328, 578
Sivaev I.B. 52
Skabitsky I.V. 69
Skatova A.A. 24
Sladkevich S. 282
Smol'yakov A.F. 547
Smolentsev A.B. 150
Snurnikova O.V. 540
Sokolov M.N. 73, 184, 485
Sokolov V.G. 24
Sokolova V.I. 568
Solov'eva S.E. 521
Solovieva S. 4, 499
Solovieva S.E. 136, 476, 479, 490, 515, 541
Solovyeva D.O. 542, 543
Souto E.B. 523, 524
Starikov A.G.18
Stepanov A.S. 488
Stern C. 486, 557
Stoikov I.I. 127, 484, 535, 576
Streitberger M. 25
Strekal N.D. 500
Strelenko Yu.A. 585
Strelnik I.D. 43
Stretovich M.A. 314
Sudakova S.N. 204
Sultanova E.A. 147
Sultanova E.D. 532, 545
Syakaev V.V. 143, 204, 546, 562
Tafeenko V.A. 311
Tapdiqov Sh.Z. 470
Tarasevich B.N. 311
Tarasova R.I. 138
Timofeeva S.A. 304
Timosheva A.P. 703
Timoshkin A.Y. 237
Titov A.A. 547
Tkachenko N.V. 104
Tkachenko S.V. 140
Torgov V.G. 149
Torubaev Yu.V. 69
Tretyakova G.O. 110
Trifonof R.E. 419
Trifonov A.A. 93
Tripol'skaya T.A. 279, 282
Trofimova E.D. 494
Tsapkov V. 253
Tsarkova M.S. 548, 549
Tseimur M. Aliyeu 478
Tsivadze A. Yu. 534
Tsivadze A.Y. 8, 129, 312, 486, 519, 557
Tsymbarenko D.M. 550
Tukhvatullina R.Z. 551, 612
Tunik S.P. 43
Tzivadze A.Yu 583
Ushakov E.N. 135, 574, 582, 585, 594, 603

Utepova I.A. 648
Utochnikova V.V. 556
Uvarov V. 282
Vagapova G.I. 564, 568
Valeeva F. G. 561, 562, 567
Valishina E.A. 304
Vandyukov A.E. 493, 504, 506
Varaksin M.V. 648
Varnek A. 126, 328, 578
Varzatskii O.A. 509, 512
Vatsadze S.Z. 145, 588
Vazzana M. 524
Vedernikov A.I. 135, 574, 575, 580, 582, 585, 588, 591, 594, 597, 603, 604, 605
Vicic D.A. 198
Voloshin Y.Z. 509, 512
Volostnykh M.V. 557
Volov A.N. 312
Voronina J.K. 558
Vulpe E.
Weisz K. 32
Yackevich E.I. 563
Yakhvarov D.G. 494, 630
Yakovishin L.A. 608
Yanilkin V.V. 147, 545
Yarmoluk S.M. 509
Yinnon T.A. 125
Zagidullin A.A. 84, 620
Zahn D. 501
Zaikov G.E. 518
Zairov R.R. 133
Zaitsev I.S. 549
Zaitsev K.V. 60, 189, 311, 645
Zaitsev S.Yu. 144, 542, 543, 548, 549, 559
Zaitseva G.S. 60, 189, 311, 645
Zakharova G.V. 587
Zakharova L. Ya. 147, 523, 524, 545, 561, 562, 563, 564, 565, 567, 568, 569, 566, 619
Zamilatskov I.A. 312
Zarudnaya E.N. 548
Zavakhina M.S. 313
Zaytseva A.V. 534
Zenkevich E.I. 500, 501
Zeynalov N.A. 439, 470
Zhamoytina A.I. 129
Zhikhareva P.A. 110
Zhilkin M.E. 133
Zhiltsova E.P. 567, 568
Zhizhin K.Yu. 509
Zhokhova N.I. 328
Zhukova N. A. 561
Ziganshin M.A. 131, 491, 492
Ziganshina A.Y. 147, 532, 545
Ziminov A.V. 314
Zinkicheva T.T. 153
Zuzkevich F.S. 588

XXVI МЕЖДУНАРОДНАЯ ЧУГАЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

КАЗАНЬ, 6–10 ОКТЯБРЯ 2014 ГОДА

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

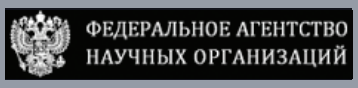
Подписано в печать 30.09.2014.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Формат 70x100 1/16. Гарнитура «Times». Усл. печ. л. 43,8.
Тираж 450 экз. Заказ 127/9.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужина, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 292-65-60

ТАТАРСТАН

РФФИ


ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

SciFinder®

ГАЛАХИМ
ГРУППА КОМПАНИЙ

АНАЛИТ

MILLAB

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

BRUKER

ДИА•М
современная лаборатория

NT-MDT
INTEGRATED SOLUTIONS FOR NANOTECHNOLOGY