

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Х Всероссийская конференция
по химии полиядерных соединений и кластеров
«Кластер-2026»**

КЛАСТЕР-2026

Тезисы докладов

16—21 августа 2026

Новосибирск, 2026

УДК 541.49:546.30

Программа и тезисы докладов X Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2026»

Ответственные за выпуск — д.х.н. Н.Г. Наумов, к.х.н. Я.М. Гайфулин.
Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2026, 155 с.

ISBN 978-5-90168-858-8

X Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2026» объединяет специалистов, занимающихся синтезом и исследованием химических и физических свойств кластерных и полиядерных координационных соединений, а также их применением в современном материаловедении, катализе и биомедицине. Отдельное внимание уделено металл-органическим координационным полимерам.

Научная программа включает пленарные лекции, ключевые, устные, молодежные устные и стендовые доклады. В рамках конференции проводится молодежная школа-конференция «От полиядерных комплексов и координационных полимеров к новым материалам». Рабочие языки конференции — русский и английский.

© Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН, 2026

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Президент конференции:

академик РАН И.Л. Еременко

Сопредседатели конференции:

профессор РАН К.А. Брылев

академик РАН В.П. Федин

чл.-корр. РАН М.В. Федин

Организационный комитет:

академик РАН С.М. Алдошин (Черноголовка)

академик РАН В.И. Бухтияров (Новосибирск)

академик РАН Ю.Г. Горбунова (Москва)

академик РАН М.П. Егоров (Москва)

академик РАН В.К. Иванов (Москва)

академик РАН Н.Т. Кузнецов (Москва)

академик РАН В.Ю. Кукушкин (Санкт-Петербург)

академик РАН В.И. Минкин (Ростов-на-Дону)

академик РАН А.М. Музафаров (Москва)

академик РАН В.Н. Пармон (Новосибирск)

академик РАН О.Г. Синяшин (Казань)

академик РАН И.Л. Федюшкин (Нижний Новгород)

академик РАН А.Ю. Цивадзе (Москва)

чл.-корр. РАН К.Ю. Жижин (Москва)

чл.-корр. РАН А.А. Карасик (Казань)

чл.-корр. РАН А.Г. Мартынов (Москва)

чл.-корр. РАН А.В. Пискунов (Нижний Новгород)

чл.-корр. РАН Е.В. Третьяков (Москва)

чл.-корр. РАН А.А. Трифонов (Москва)

чл.-корр. РАН А.В. Шевельков (Москва)

чл.-корр. РАН Д.Г. Яхваров (Казань)

профессор РАН М.А. Кискин (Москва)

профессор РАН М.Н. Соколов (Новосибирск)

профессор А.А. Сидоров (Москва)

профессор С.П. Туник (Санкт-Петербург)

д.х.н. Ю.В. Миронов (Новосибирск)

Программный комитет:

Председатель — д.х.н. С.Н. Конченко (Новосибирск)

профессор РАН Д.Н. Дыбцев (Новосибирск)

профессор РАН М.Н. Соколов (Новосибирск)

профессор А.А. Сидоров (Москва)

д.х.н. Н.Г. Наумов (Новосибирск)

к.х.н. Н.П. Пушкаревский (Новосибирск)

к.х.н. С.С. Шаповалов (Москва)

Ученый секретарь конференции:

к.х.н. Я.М. Гайфулин (ИНХ СО РАН)

Локальный комитет:

д.х.н. А.Л. Гушин (ИНХ СО РАН)

д.х.н. Г.В. Романенко (МТЦ СО РАН)

к.х.н. А.С. Богомяков (МТЦ СО РАН)

к.х.н. К.А. Коваленко (ИНХ СО РАН)

к.х.н. В.С. Коренев (ИНХ СО РАН)

Электронная почта: cluster2026@niic.nsc.ru

ЗОЛОТЫЕ СПОНСОРЫ:

LABSPACE®

ЛАБОРАТОРНОЕ ПРОСТРАНСТВО БУДУЩЕГО

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ Россия, Китай, Европа

- Подбор оборудования
- Участие в тендерах
- Проведение ПНР
- Предоставление гарантии
- Сервисное обслуживание
- Склады в Москве и Томске



ПРОЦЕСС-ТЕРМОСТАТЫ Эксклюзивный дистрибьютор SCIENTZ



- Технический консалтинг
- Экспертный подход
- Комплектация под задачу: теплоносители, шланги, реакторы
- Индивидуальные проекты
- Гарантия 2 года
- Сервисный центр в России

Мы стремимся быть надежным партнером и обеспечивать качественный клиентский сервис

8 (800) 600 59 64
labspace@labspace.pro
labspace.pro



GRAULAB

ЛАБОРАТОРНАЯ МЕБЕЛЬ

- ▶ 20 лет опыта в области оснащения лабораторий
- ▶ Комплексные решения от проекта до сборки
- ▶ Сделаем всю бумажную работу за вас
- ▶ Готовность к нестандартным решениям
- ▶ Подробное техническое описание
- ▶ Опыт работы с 44 и 223 ФЗ
- ▶ Оперативное взаимодействие
- ▶ Выгодная логистика
- ▶ Бесплатные 2D и 3D проекты



8-961-096-00-70

info@graulab.ru

graulab.ru



Лабконцепт

Группа компаний «Лабконцепт» – крупнейший отечественный поставщик и производитель аппаратных, программных и методических решений для аналитических лабораторий любого масштаба и профиля.



labconcept.ru

НАШИ ПРЕИМУЩЕСТВА:

- Собственное производство оборудования в РФ
- Собственные лаборатории в Санкт-Петербурге, Москве и во Владивостоке
- Постановка и адаптация методики заказчика
- Крупнейшая сервисная служба по аналитическому оборудованию в РФ
- Бесплатная апробация оборудования на территории заказчика
- Технический контроль каждой единицы оборудования перед отгрузкой
- Быстрые сроки поставки
- Учебный центр (теория и практика)
- Разработка сетевого ПО

серебряные спонсоры:



+7 (495) 374-04-01

sales@imc-systems.ru

www.imc-systems.ru

ООО «Группа Ай-Эм-Си» — разработчик комплексных решений для промышленности и научных исследований.

Ключевые направления работы:

- оснащение лабораторий аналитическим, технологическим и испытательным оборудованием,
- создание систем экологического мониторинга и автоматического контроля выбросов (САКВ).



ИХТЦ
ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ИХТЦ – группа компаний с исчерпывающим набором компетенций в области химического инжиниринга полного цикла. Более 10 лет успешно осуществляем взаимодействие между экспериментальной наукой и бизнесом. Комплекс услуг от сопровождения научно-исследовательских работ до сопровождения организации химического производства «под ключ». Обеспечиваем нашим партнерам высочайший уровень решения прикладных задач для химической промышленности и науки, содействуем развитию химической отрасли страны как основы ее технологического суверенитета.

630090, г. Новосибирск,
ул. М. Джалиля, 13, оф.1

+7 (383) 373-20-43

ect-center.com



ДИАМ
современная лаборатория

+7 (495) 745-05-08

8 (800) 234-05-08

info@dia-m.ru

www.dia-m.ru

Диаэм с 1988 года занимается комплексным оснащением лабораторий.

В каталоге компании представлены направления:

- химические реакторы
- эмульгаторы, инкапсуляторы, распылительные сушики
- гомогенизаторы
- анализаторы размера частиц
- аналитические электрохимические приборы, весы
- роторные испарители
- климатическое и испытательное оборудование
- реагенты



СОДЕРЖАНИЕ

1. Программа конференции.....	7
2. Пленарные доклады.....	14
3. Ключевые доклады.....	23
4. Устные доклады.....	44
5. Молодежная школа-конференция «От полиядерных комплексов и координационных полимеров к новым материалам»	77
6. Стендовые доклады.....	107
7. Заочные доклады.....	131
8. Авторский указатель.....	151

Программа X Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2026»

09:00 – 09:30	РЕГИСТРАЦИЯ УЧАСТНИКОВ (холл 1 этажа КПА)	
09:30 – 09:45	Открытие конференции	15 минут
Сессия 1. Председатель И.Л. Ерёмченко		
09:45 – 10:25	К.Ю. Жижин, А.С. Кубасов, Н.Т. Кузнецов Производные клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-халькоген: синтез, реакционная способность и перспективы применения	40 минут
10:25 – 11:05	Я.З. Волошин, К.Ю. Жижин Получение, структура и магнитные характеристики моноионных кобальт(II)-центрированных молекулярных магнитов, образованных сшивкой кластерами бора: конструкционные элементы олиго- и полимерных магнитно-управляемых устройств и молекулярных магнитных материалов	40 минут
11:05 – 11:30	Кофе-пауза	
Сессия 2. Председатель К.Ю. Жижин		
11:30 – 12:00	А.Н. Биляченко, А.В. Бачинский Металлосилесквиоксаны: особенности комплексообразования и каталитические свойства	30 минут
12:00 – 12:30	И.В. Тайдаков Комплексы лантаноидов с 1,3-дикетонами – особенности строения и люминесцентные свойства	30 минут
12:30 – 12:50	Г.В. Романенко, С.Е. Толстиков, Н.А. Артюхова, Э.Т. Чубакова, А.С. Богомяков Полиморфизм и температурно индуцированные трансформации молекулярных полиядерных комплексов Cu(hfac) ₂ с нитроксилами	20 минут
12:50 – 13:00	Доклад партнера конференции Н.А. Небогина (ООО «Лабспейс») ЛАБСПЕЙС — поставщик лабораторного оборудования, приборов и расходных материалов А.Е. Жимарева (ООО «Граулаб») ГРАУЛАБ — лабораторная мебель из Сибири	10 минут
13:00 – 15:00	Обед	
Сессия 3. Председатель Я.З. Волошин		
15:00 – 15:40	А.А. Сидоров, М.А. Шмелев, И.Л. Еременко Полиядерные комплексы 3d-металлов, кадмия и лантанидов с мостиковыми карбоксилатными группами	40 минут
15:40 – 16:10	А.В. Артемьев Полиядерные кластеры, полости и сэндвичи на основе монетных металлов(I) и высокосимметричных фосфинов	30 минут
16:10 – 16:25	К.А. Виноградова Синтез и красная фотолюминесценция полиядерных комплексов Mn(II) с фосфинатамидами	15 минут
16:25 – 16:40	Т.Е. Кокина, Т.С. Сухих, В.Ю. Комаров, С.Н. Бизяев, А.Н. Лавров, Н.А. Шеховцов, А.В. Ткачев, М.Б. Бушуев 28-ядерный кластер меди(I,II) с аминоксидом тиосемикарбазида (+)-3-карена	15 минут
16:40 – 17:00	Доклад партнера конференции Е.Д. Донских (ООО «Лабконцепт») Текущее состояние и перспективы отечественного рынка аналитического оборудования	20 минут
17:00 – 17:30	Кофе-пауза	
Сессия 4. Председатель А.В. Артемьев		
17:30 – 18:00	Л.Г. Лавренова Влияние структуры комплексов железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами на характеристики спин-кроссовера	30 минут
18:00 – 18:15	С.П. Бабайлов ЯМР на пути от моно- к многоядерным комплексам парамагнитных лантанидов: строение в растворе, конформационная динамика, сенсорика локальной температуры и вязкости, перспективы применения в МРТ-диагностике	15 минут
18:15 – 18:30	В.В. Коковкин Исследование редокс и каталитических свойств комплексных и полиядерных соединений методами вольтамперометрии	15 минут
с 19:00	Приветственный фуршет (ИНХ СО РАН)	

18 августа 2026 (вторник) аудитории 442 и 211 КПА			
Сессия 5. Председатель П.В. Приходченко			
10:00 – 10:30	О.А. Холдеева Структурный эффект в окислительном катализе Ti- и Zr/Hf-замещенными полиоксвольфраматами	30 минут	
10:30 – 11:00	Н.В. Белкова Би- и моноядерные комплексы переходных металлов как катализаторы реакций (де)гидрирования	30 минут	
11:00 – 11:30	Кофе-пауза		
Сессия 6. Председатель Н.В. Белкова			
11:30 – 11:45	М.А. Михайлов, Е.В. Горбачук, Т.С. Сухих, М.Н. Соколов, Е.А. Козлова Треугольные галогенидные кластерные комплексы Re(III): новые подходы к синтезам, реакционная способность, перспективы применения в катализе	15 минут	
11:45 – 12:00	П.А. Полтарак, С.Б. Артемкина Селенохлориды тантала Ta ₄ Se ₁₆ (TaCl ₆) ₂ и (TaSe ₄) ₁₈ (TaCl ₆) ₁₀ . Синтез, структура, физические свойства	15 минут	
12:00 – 12:15	В.К. Гайфулина Гетерометаллические кластерные комплексы [Re _{6-x} M _x Se ₈ (CN) ₆] ⁿ⁻ (M = Nb, Mo, W, Os)	15 минут	
12:15 – 12:30	В.В. Авдеева, А.А. Лукошкова, А.С. Кубасов, А.В. Голубев Синтез и строение нового класса комплексных соединений палладия(II) с N-,P-донорными лигандами и кластерным анионом бора [B ₁₂ Cl ₁₂] ²⁻ в качестве стабилизирующего противоиона	15 минут	
12:30 – 12:40	Доклад партнера конференции И.А. Вишневская (ООО «Группа Ай-Эм-Си») Аналитическое оборудование для исследований в неорганической химии	10 минут	
12:40 – 15:00	Обед		
Сессия 7. Председатель А.А. Сидоров			
15:00 – 15:30	Ю.В. Миронов Цианиды как уникальный реагент для высокотемпературного синтеза кластерных соединений молибдена, вольфрама и рения	30 минут	
15:30 – 15:45	С.С. Шаповалов, И.В. Скабицкий, А.И. Иванцов Комплексы переходных металлов с производными 2,2'-биимидазола	15 минут	
15:45 – 16:00	М.В. Шамшури Октаэдрические галогенидные кластеры ниобия и тантала со фторидными лигандами	15 минут	
16:00 – 16:15	А.М. Ситанский Механизмы автоклавных методов обработки материалов, содержащих технеций	15 минут	
16:15 – 16:30	П.А. Абрамов Третбутилтиолят серебра как источник «библиотеки» строительных блоков	15 минут	
16:30 – 16:45	Доклад партнера конференции А. Кондратова (ООО «Диаэм») Диаэм для химиков: оборудование, реактивы, расходные материалы	10 минут	
16:45 – 17:10	Кофе-пауза		
Сессия 8. Аудитория 442 Председатель Н. А. Пушкаревский		Сессия 9. Аудитория 211 Председатель П. А. Демаков	
17:10 – 17:20	М.Р. Комаровских, А.Н. Биляченко Каркасные медьсилесквиоксанные комплексы с пиридинпиразолатными лигандами: синтез, структура и каталитические свойства	Р.В. Дурицын, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко Полиядерные координационные соединения лантаноидов и металлов d-блока с P,N-донорным лигандом на основе бензотиазола	10 минут
17:20 – 17:30	А.Е. Владимирова, А.К. Светогорова, Е.Н. Зорина-Тихонова, Н.Н. Ефимов, М.А. Кискин, И.Л. Еременко Синтез, строение, магнитные и биологические свойства комплексов Cu(II) с ацилгидразонами	К.С. Козлова Водорастворимые кластерные комплексы молибдена и вольфрама с имидазолом	10 минут
17:30 – 17:40	К.Р. Жирнова, А.К. Светогорова, Е.Н. Зорина-Тихонова, И.Л. Еременко Люминесцентные комплексы Eu(III) и Tb(III) с ацилгидразонами на основе 5-метилпиридин-2-карбальдегида	Г. Д. Бычков, И. А. Круглов, А. Г. Квашнин Теоретическое исследование каталитической активности Mo-S нанокластеров в реакции выделения водорода с использованием микрокинетической теории	10 минут
17:40 – 17:50	Д. Чугунов, А.А. Уланчиков Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена с N-донорными органическими лигандами: синтез, строение и свойства	С.П. Кутумов, Д.Н. Холодков, И.К. Гончарова, А.В. Арзуманян Функциональные стереорегулярные циклические силосаны и их координационные производные	10 минут
17:50 – 18:00	В. В. Вергун, С. Е. Мотылов, Г. С. Дейко, В. И. Исаева Синтез металл-органических каркасов на основе Zr и Al с использованием минерального сырья	А.П. Горшков, А.Л. Гушин Синтез и физико-химическое исследование сульфидных кластеров молибдена с редокс-активными бис(имино)аценафтенами	10 минут

с 18:10	Постерная сессия (холл 4 этажа КПА)
---------	-------------------------------------

19 августа 2026 (среда) аудитории 442 и 211 КПА		
Сессия 10. Председатель В.П. Федин		
09:00 – 09:40	М.В. Федин ЭПР в исследовании металл-органических каркасов	40 минут
09:40 – 10:10	Д.Н. Дыбцев Металл-органические координационные полимеры. Настоящее и будущее	30 минут
10:10 – 10:40	А. А. Лысова Пористые металл-органические координационные полимеры на основе диолатов: синтез, строение, свойства	30 минут
10:40 – 10:55	Порываев А.С. , А.А. Язикова, А.А. Ефремов, Д.А. Сырцов, Р. Житкеев, А.С. Томилов, М.В. Федин Исследование металл-органического координационного полимера ZIF-8 методом инкапсулированного спинового зонда	15 минут
10:55 – 11:30	Кофе-пауза	
Сессия 11. Председатель С.Н. Конченко		
11:30 – 12:00	А.С. Потапов Двух- и четырехфотонная апконверсионная люминесценция смешаннометаллических металл-органических каркасов	30 минут
12:00 – 12:30	Е.А. Козлова Комплексные соединения никеля для синтеза активных фотокатализаторов восстановления углекислого газа	30 минут
12:30 – 13:00	И.В. Терехова Cyclodextrin-based frameworks as promising drug delivery systems	30 минут
13:00 – 15:00	Обед	
Сессия 12. Председатель Д.Н. Дыбцев		
15:00 – 15:40	С.С. Карлов Соединения с различными типами связи металл-металл в производных металлов 14-й группы в разных степенях окисления	40 минут
15:40 – 16:10	Д.И. Колоколов Координация гостевых молекул к неорганическим центрам в пористых металл-органических координационных полимерах: влияние на структурную подвижности и функциональные свойства	30 минут
16:10 – 16:40	Т.С. Харламова , Y. Tian, Д.П. Морилов Адсорбция H ₂ PtCl ₆ на NH ₂ -функционализированных UiO-66 МОКП	15 минут
16:40 – 16:55	М.Р. Рыжиков , С.Г. Козлова, Р.Э. Афаунов Расчет термоэлектрических параметров металл-органических координационных полимеров M ₂ BDC ₂ DABCO (M = Zn, Cu, Ni, Co)	15 минут
16:55 – 17:30	Кофе-пауза	
Сессия 13. Председатель С.Н. Конченко		
17:30 – 17:45	В.В. Павлова , Д.И. Павлов, А.С. Потапов Люминесцентные МОКП на основе ди(азолил)-2,1,3-бензоксадиазолов: синтез и сенсорные свойства	15 минут
17:45 – 18:00	В.А. Дубских , А.А. Лысова, К.А. Коваленко, Д.Н. Дыбцев Металл-органические координационные полимеры на основе комплексных фрагментов {Zn ₄ F ₄ }	15 минут
18:00 – 18:15	Ю.М. Литвинова , К.А. Брылев, Я.М. Гайфулин Координационные полимеры на основе кластерного комплекса [{Mo ₆ I ₈ } (CN) ₆] ²⁻ , катионов Ag(I) и гомологов бис(дифенилфосфино)метана	15 минут
18:15 – 18:30	Т.Ю. Подлипская , А.Н. Колодин, А.А. Лысова, Е.А. Максимовский, И.В. Юшина, А.И. Булавченко, Д.Н. Дыбцев, В.П. Федин Сорбция красителя метиленового синего дисперсиями [Zn ₂ (bdc)(lac)(dmf)] из микроэмульсий dmf/АОТ/н-декан	15 минут

20 августа 2026 (четверг) аудитории 442 и 211 КПА			
Сессия 14. Председатель П.С. Постников			
09:00 – 09:30	П.А. Демаков Свойства гибких и алифатических металл-органических каркасов	30 минут	
09:30 – 10:00	Я.М. Гайфулин Цианидные кластерные комплексы молибдена и рения – функциональные строительные блоки для металл-органических координационных полимеров	30 минут	
10:00 – 10:15	М.В. Волостных, Ю.Г. Горбунова Металл-органические координационные и стабилизированные водородными связями каркасные полимеры на основе порфиринилфосфонатов никеля(II) и палладия(II): синтез, структура и свойства	15 минут	
10:15 – 10:30	К.А. Коваленко Структурные трансформации, селективная адсорбция и разделение газов металл–органическими координационными полимерами на основе гибких и перфторированных лигандов	15 минут	
10:30 – 10:45	А.В. Ермолаев, Ю.В. Миронов Синтез и строение соединений на основе тетраэдрических пниктогенидных кластерных комплексов рения и серебра или таллия	15 минут	
10:45 – 11:00	С.Н. Бердюгин, В.В. Волчек, В.А. Николаев Особенности поликонденсации гидроксокомплексов родия(III) и иридия(III) в растворах щелочей	15 минут	
11:00 – 11:30	Кофе-пауза		
	Сессия 15. Аудитория 442 Председатель К.А. Коваленко	Сессия 16. Аудитория 211 Председатель С.Б. Артемкина	
11:30 – 11:40	Макогон У. А., Павлов Д. И., Потапов А. С. Гетеролигандные координационные полимеры: синтез и функциональные свойства	А.И. Козырева, Д.В. Евтушок Синтез и строение октаэдрических кластерных комплексов (Bu ₄ N) ₂ [MW ₅ Br ₁₄] (M = Fe, Co, Ni)	10 минут
11:40 – 11:50	П.С. Баенхаев, Д.И. Павлов, А.С. Потапов Синтез и свойства 2d металл-органических координационных полимеров на основе новых производных 2,1,3-тиа- и 2,1,3-селенадиазола	М.А. Бурлакова, Д.А. Блиникова, Д.М. Цымбаренко Полиядерные трифторацетаты рзэ: структура, эволюция в растворе, формирование ир-конвертирующей фазы NaGdF ₄ : Yb, Er по данным метода полного рентгеновского рассеяния	10 минут
11:50 – 12:00	Д.П. Морилов, Н.Р. Голдыбин, Т.С. Харламова Синтез и исследование катализаторов xNi100 xPd/UiO-66-NH ₂ -50 гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола	Н.С. Майоров, П.А. Егоров, П.В. Приходченко Анионный полиядерный пероксокомплекс индия(III) со структурой типа Линдквиста	10 минут
12:00 – 12:10	Н.А. Дрожжин, Н.О. Вартанова, А.В. Поддубиков, В.А. Мушенков, М.А. Шмелев, Т.Н. Вершинина, Е.Г. Завьялова, Е.В. Фатюшина, А.А. Сидоров Гомо- и гетерометаллические металл-органические координационные полимеры переходных металлов (Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} , Zn ^{II}), L-триптофана и 1,2-бис(4-пиридил)этилена: противомикробная активность и консолидация на трековых мембранах	К.А. Тагильцев, М.А. Михайлов, Е.В. Горбачук, М.Н. Соколов Новые гетерометаллические ансамбли на основе бензотриазолатных комплексов октаэдрических кластеров Мо и W: синтез, строение фосфоресценция, перспективы биоприменения	10 минут
12:10 – 12:20	А.И. Садовнич, П.А. Мацкан, Г.В. Мамонтов Синтез металл-органического координационного полимера на основе церия и тримезиновой кислоты	Е. Шевчук, А.А. Рядун, А.А. Уланчиков Гетеролигандные кластеры [Re ₆ S ₈ (L) ₄ (CN) ₂] _n с N-донорными лигандами: синтез, строение и свойства	10 минут
12:20 – 12:30	А.А. Овчинникова Строение и люминесцентные свойства металл-органических координационных полимеров на основе тербия(III) и 4,7-дизамещенных 1,10-фенантролинов	Д.Д. Бурдина, К.Ю. Марюнина, Г.А. Летягин, Г.В. Романенко, К.А. Айдакова, А.С. Богомяков, В.А. Морозов Магнитная анизотропия иона Ni ²⁺ в дизайне моноцепочечных магнитов M(II)-нитроксил	10 минут
12:30 – 12:40	Маслов С.И., Демаков П.А. Синтез, характеристизация, исследование ионного обмена в порах и сенсорных свойств новых гибких МОКП на основе ионов европия и тербия и их вшивание в функциональные полимерные пленки	М.Д. Нафиков, М.Д. Тайгина, Берёзин А.С., Наумов Д.Ю., Сыровкашин М.М., Крючкова Н.А., Виноградова К.А. Синтез, строение и фотолюминесцентные свойства трехядерных комплексов	10 минут

		марганца(II) на основе ароматических карбоновых кислот	
12:40 – 12:50	С.А. Слепенков, В.В. Павлова Люминесцентные МОКП Zn(II) и Cd(II) на основе 4,6-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензоксадианола: синтез и свойства	М.С. Сибиряков, И.В. Кашник, К.А. Брылев Октаэдрические халькометоксидные кластерные комплексы рения в реакциях лигандного обмена	10 минут
12:50 – 13:00	В.В. Лобанова, Г.В. Мамонтов Сорбционные и фотокаталитические материалы на основе UiO-66, иммобилизованного в ткани и g-C ₃ N ₄	Е.С. Седых, Я.С. Фоменко Синие эмиттеры на основе комплексов индия и иттрия с полидентатными дииминовыми лигандами	10 минут
13:00 – 13:10	Я.Н. Альбрехт, К.П. Ларионов, А.С. Порываев, М.В. Федин Диффузия воды в UiO-66: in situ ЭПР-исследование с инкапсулированным TEMPO	П.А. Мацкан, Г.В. Мамонтов MOF-derived синтез Fe-содержащих катализаторов: влияние условий разложения MIL-100(Fe) на структуру и свойства получаемых материалов	10 минут
13:00 – 15:00	Обед		
Сессия 17. Председатель С.С. Карлов			
15:00 – 15:30	М.А. Кискин Карбоксилатные комплексы цинка: от молекулярных соединений к тонким пленкам		30 минут
15:30 – 16:00	П.В. Приходченко Полиядерные пероксокомплексы р-элементов		30 минут
16:00 – 16:20	М.А. Уварова, С.Е. Нефедов, И.Л. Еременко Гетерометаллические координационные соединения –от направленного синтеза к мультитаргетной цитотоксичности		20 минут
16:20 – 16:35	А.Ю. Конохова, М.Ю. Афонин, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко Синтез новых гетерометаллических d/4f сульфидных кластеров по реакциям ионного обмена		15 минут
16:35 – 16:50	А.В. Конькова, А.А. Иванов, Д.В. Евтушок, Ю.А. Воронников, Н.А. Воронникова Комплексные соединения на основе структурного фрагмента {Mo ₂ O ₂ Q ₂ } ²⁺ (Q = O, S) с лигандами азольного ряда		15 минут
16:50 – 17:05	А.Н. Гостева Влияние механической активации на свойства и продукты термоллиза [Co(NH ₃) ₆][Fe(C ₂ O ₄) ₃]·3H ₂ O		15 минут
17:05 – 17:30	Кофе-пауза		
Сессия 18. Председатель М.А. Кискин			
17:30 – 17:45	Г.В. Романенко, О.В. Кузнецова, С.В. Фокин, Е.Ю. Фурсова, А.С. Богомяков Семиядерные комплексы Ni и Co с дикубановым остовом		15 минут
17:45 – 18:00	А.С. Кубасов, Ю.В. Ермоленко, А.В. Голубев, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов Супрамолекулярные структуры на базе гидрофобизированной гиалуроновой кислоты, нагруженные сульфониевыми производными клозо-декаборатного аниона		15 минут
18:00 – 18:15	В. Ю. Евтушок, В. А. Лопаткин, О. А. Стонкус, Л. С. Кибис, О. Ю. Подъячева, О. А. Холдеева Адсорбция полиоксометаллатов на углеродных нанотрубках для получения гетерогенных катализаторов селективного окисления органических сульфидов водным H ₂ O ₂		15 минут
18:15 – 18:30	Ф.С. Козулин, В.Ю. Евтушок, О.В. Заломаева, Н.В. Максимчук, И.Д. Иванчикова, В.Н. Юдин, В.В. Яньшол, О.А. Холдеева Синтез и характеристика Hf-замещенного полиоксвольфрамата структуры Линдквиста		15 минут

21 августа 2026 (пятница)		
аудитория 442 КПА		
Сессия 19. Председатель К.А. Брылев		
10:00 – 10:40	П.С. Постников Метал-органические координационные полимеры на поверхностях: от получения к применению	40 минут
10:40 – 11:20	Э.И. Мусина , В.А. Гладаренко, А.Д. Хисамутдинов, А.А. Карасик Дизайн люминесцентных комплексов марганца(II) на основе полидентатных фосфорильных лигандов	40 минут
11:20 – 11:50	А.С. Богомяков Магнитные аномалии в гетероспиновых комплексах Cu(II) со спин-мечеными имидазолами	30 минут
12:00 – 13:00	ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ, ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ	

Постерная сессия

1.	Айдакова К.А.	МТЦ СО РАН, Новосибирск	«Обратный» спиновый переход в полимерно-цепочечном комплексе Cu(II) с нитроксильным радикалом
2.	Брянкин Д.В.	ТПУ, Томск	Синтез и характеристика МОКП на основе функционализированных лигандов, полученных из отходов ПЭТФ
3.	Бушуев В.А.	ИОНХ РАН, Москва	Координационные соединения цинка с анионами алифатических кислот и N-донорными лигандами как материалы для EUV-фотолитографии
4.	Воронов Е.М.	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Поиск люминесцентных металл-органических каркасов РЗМ(III) с неопределёнными линкерами
5.	Вотинцева И.К.	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Влияние растворителя на строение и люминесцентные свойства МОКП лютеция(III)
6.	Герусова А.Е.	ИОНХ РАН, Москва	Окислительная димеризация клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ под действием солей церия(IV) в ацетонитриле
7.	Ефанова К.Д.	РТУ МИРЭА, Москва	Синтез сольватных комплексов кобальта(II) с додекахлор- клозо -додекаборатным анионом $[Co(solvent)_6][B_{12}Cl_{12}]$ (solvent = CH ₃ CN, DMF, DMSO)
8.	Житкеев Р.	НГУ, Новосибирск	Исследование металл-органических координационных полимеров MOF-808 и ZIF-8 с нанесёнными органическими радикалами методами ЭПР спектроскопии
9.	Калмахелидзе М.В.	МИИ ИМ ЮФУ, Ростов-на-Дону	Стержнеобразные R-МОК (R = Y ³⁺ , Gd ³⁺) для адсорбции и хранения водорода
10.	Лукошкова А.А.	ИОНХ РАН, Москва	Водорастворимые комплексные соединения палладия(II) с органическими лигандами и анионом $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ как соединения с потенциальной радиопротекторной активностью
11.	Полтарак А.А.	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Синтез и строение полиселенидов тантала Ta ₄ Se ₁₇ и Ta ₄ Se ₁₈ . DFT-расчеты как инструмент для поиска новых фаз
12.	Пушкаревский Н.А.	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Олигомерные комплексы лантаноидов(II) без нейтральных донорных лигандов: особенности строения и необычная реакционная способность
13.	Семенов Ф.А.	НГУ, Новосибирск	Металл-органические координационные полимеры на основе двух типов лигандов — структурно жёстких и гибких
14.	Скворцова С.В.	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Координационные полимеры меди(I) с 2-(бензилтио)-4-(1Н- бензотриазол-1-ил)пиримидинами
15.	Стрельцова В.С.	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Синтез и строение комплексов цианида серебра(I) с бис (дифенилфосфино)алканами
16.	Сырцов Д.А.	МТЦ СО РАН, Новосибирск	Разработка и изучение высокоэффективных катализаторов орто-пара конверсии водорода на основе масштабируемых МОКП
17.	Тихонова Т.А.	ИОНХ РАН, Москва	Гетеролептический тетраядерный комплекс кадмия(II) с хинальдин-2-карбоксилатным анионом и клозо-додекаборатным анионом: синтез, строение и реакции обмена лигандами
18.	Томилов А.С.	МТЦ СО РАН, Новосибирск	Исследование свойств фотосенсибилизатора в матрице МОКП методом ЭПР-спектроскопии
19.	Черкасова Т.Г	КузГТУ, Кемерово	Физико-химические свойства биядерных координационных соединений редкоземельных и переходных металлов с комплексными роданидными анионами хрома(III) и ртути(II)
20.	Широкушкина А.С.	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Соединения включения пористых металл-органических каркасов $[Zn_2(L)_2(dabco)]$ на основе терефталевой и тиофен-2,5-дикарбоновой кислот с неопределёнными соединениями
21.	Юкляева Д.А.	ИНХ СО РАН, Новосибирск	Синтез и люминесцентные свойства МОКП Eu(III) и Tb(III) на основе 2,5-тиофендикарбоновой кислоты
22.	Язикова А.А.	МТЦ СО РАН, Новосибирск	ЭПР-исследование инкапсуляции и контролируемого высвобождения модельных молекул из МОКП MOF-808 и ZIF-8

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ БОР-ХАЛЬКОГЕН: СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Жижин К.Ю., Кубасов А.С., Кузнецов Н.Т.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Ленинский проспект, 31

E-mail: zhizhin@igic.ras.ru

Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ является перспективным неорганическим каркасом для создания новых веществ и функциональных материалов. Модификация халькогенсодержащих (S, Se, Te) заместителей позволяет гибко изменять такой кластерной системы, что открывает возможности создания новых типов полиотопных лигандов в координационной химии, функциональных полимерных мембран, соединений биомедицинского назначения.

В докладе будут представлены результаты наших исследований в области создания новых методов получения сульфанил-производных клозо-декаборатного аниона $[1-B_{10}H_9SH]^{2-}$, $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ и $[1,10-B_{10}H_9(SH)]^{2-}$. Данные производные являются ключевыми интермедиатами для широкого круга S-алкильных и S-ацильных производных и примеры их использования в синтезе комплексов металлов, создании сенсоров и борсодержащих наночастиц.

Будет показано, что во многих случаях такие способы модификации вполне адаптируемы для получения солей анионов $[B_{10}H_9SeH]^{2-}$ и $[B_{10}H_9SeO_2H]^{2-}$ и их модифицированных аналогов. В качестве примеров будут обсуждаться окислительно-восстановительные свойства данных соединений, а также реакции их алкилкилирования и ацилирования.

Отдельный раздел доклада будет посвящен методом создания теллурсодержащих клозо-декаборатов и особенностям их реакционной способности.

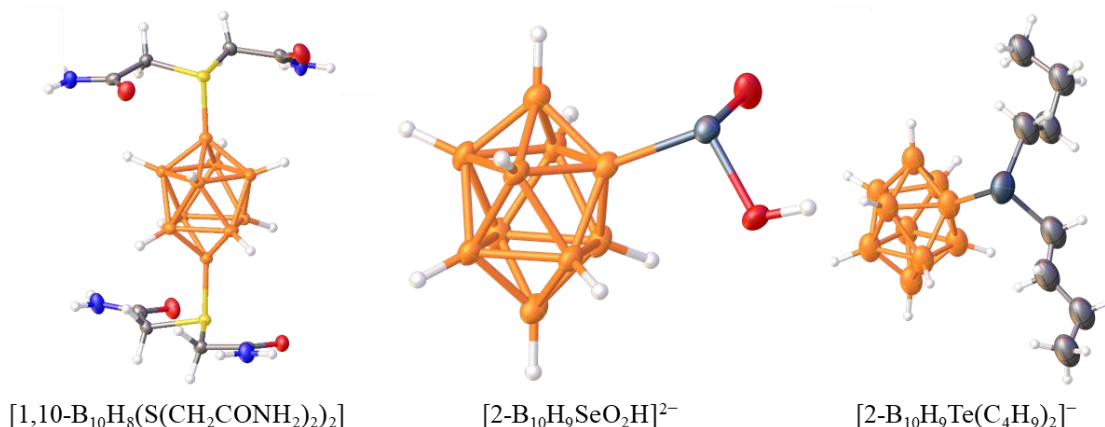


Рисунок 1. Примеры некоторых производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-халькоген

Благодарность

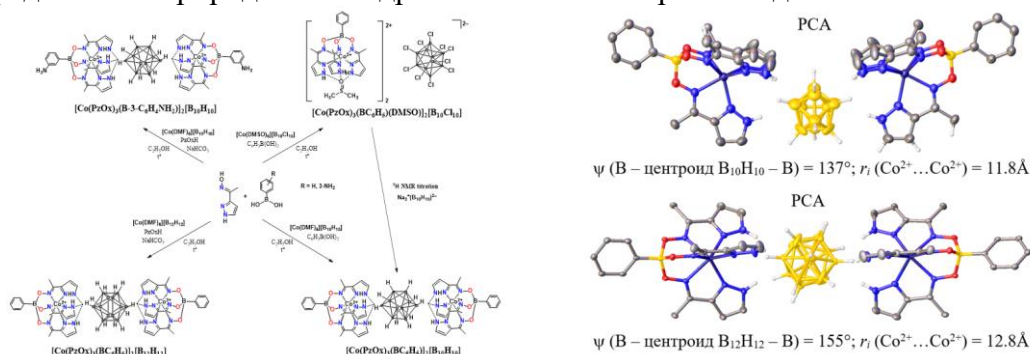
Работы выполнены в рамках проектов РНФ 24-13-00295 (синтез борсодержащих наночастиц) и РНФ 23-73-00082 (синтез производных со связью бор-сера).

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОИОННЫХ КОБАЛЬТ(II)- ЦЕНТРИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ, ОБРАЗОВАННЫХ СШИВКОЙ КЛАСТЕРАМИ БОРА: КОНСТРУКЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОЛИГО- И ПОЛИМЕРНЫХ МАГНИТНО-УПРАВЛЯЕМЫХ УСТРОЙСТВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Волошин Я.З., Жижин К.Ю.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119071 Россия, г. Москва, Ленинский пр. д.31
E-mail: voloshin@igic.ras.ru

Ключевой стадией при создании практически важных магнитно-активных систем (молекулярных магнитных устройств и металло(со)полимерных гибридных органо-неорганических материалов для спинтроники, хранения информации, логических ячеек и молекулярных компьютеров, а также высокопарамагнитных зондов для МРТ-диагностики и структурной биологии) на основе клеточных комплексов металлов (клатрохелатов) является молекулярный дизайн соответствующих 3D-мономеров и макробициклических лигандов [1]. Моно- и биядерные клеточные кобальт(II)-центрированные комплексы со свойствами моноионных молекулярных магнитов (МММ) были получены темплатными реакциями, представленными на Схеме. Их молекулы имеют высокую аксиальную анизотропию магнитной восприимчивости (a , следовательно, свойства МММ) благодаря тригонально-призматической геометрии CoN_6 -полиэдров. Использование соли $[Co(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$ как источника темплатирующих ионов Co^{2+} привело к мооядерному комплексу, образованному сшивкой Н-акцепторной молекулой ДМСО водородных связей с тремя Н-донорными пиразольными группами борсодержащего псевдоинкапсулирующего лиганда. По данным 1H ЯМР-титрования, этот псевдомакробициклический кобальт(II)-центрированный предшественник претерпевает реакции обмена под действием борводородных дианионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) как более сильных Н-акцепторов. Использование солей $[Co(ДФА)_6][B_nH_n]$ позволило получить представленные на Рис. угловые и линейные кобальт(II)-центрированные биядерные системы со свойствами биядерных МММ, высокопарамагнитные металлоцентры которых практически не взаимодействуют. Таким образом, состав и геометрия полученных МММ определяются природой полиэдрического клозо-боратного дианиона.



[1] A.S. Belov, Y.Z. Voloshin, A.A. Pavlov, Y.V. Nelyubina, S.A. Belova, Y.V. Zubavichus, V.V. Avdeeva, N. Efimov, E.A. Malinina, K.Y. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Inorg.Chem.*, **2020**, 59, 5845.

ПОЛИАДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ, КАДМИЯ И ЛАНТАНИДОВ С МОСТИКОВЫМИ КАРБОКСИЛАТНЫМИ ГРУППАМИ.

Сидоров А.А., Шмелев М.А. Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
119071, г. Москва, Ленинский проспект д. 31
E-mail: sidorov@igic.ras.ru*

Среди огромного количества полиядерных карбоксилатов, включая и координационные полимеры, можно выделить соединения, в которых в качестве мостикового лиганда выступает сама карбоксилатная группа.

Координационные 1D полимеры $[M^{II}(\text{OOCR})_2]_n$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Mn}$ и др.) могут быть получены сплавлением соответствующих ацетатов с кислотами или по обменной реакции карбоксилата бария с сульфатом 3d-металла или кадмия. Полиядерные карбоксилаты и гидроксокарбоксилаты могут иметь координированные молекулы кислот и быть по составу «средними» или «кислыми солями». При гидролизе образуются «основные» карбоксилаты, химические свойства которых заметно отличаются от свойств полимеров $[M^{II}(\text{OOCR})_2]_n$ и «средних» или «кислых» карбоксилатов. Полиядерные карбоксилатные комплексы получают практически с количественными выходами, однако их использование в качестве устойчивых блоков весьма затруднительно, поскольку они легко перегруппировываются просто при использовании другого растворителя, что можно продемонстрировать обратимыми превращениями $[\text{Ni}_9(\text{HPiv})_2(\text{MeCN})_2(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}] \rightleftharpoons [\text{Ni}_6(\text{THF})_4(\text{piv})_{10}(\mu_3\text{-OH})_2]$ и $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{piv})_2] \rightleftharpoons [\text{Cd}_6(\text{MeCN})_2(\text{piv})_{12}]$.

Более устойчивы гетрометаллические фрагменты, что это позволило найти хорошо масштабируемый способ получения гетерометаллических молекулярных комплексов и каркасов, используя реакции переметаллирования гомометаллических карбоксилатов.

Очень интересной движущей силой формирования полиядерных структур оказались внутрисферные нековалентные взаимодействия типа арен-перфторарен, приводящие к разблокированию металлоцентров и превращению типичных молекулярных комплексов в предорганизованные блоки для сборки координационных полимеров или новых типов полиядерных комплексов. Были получены супрамолекулярные бензоатно-пентафторбензоатные супрамолекулярные соединения и твердые растворы. Образование твердых растворов на основе гетероанионных комплексов оказалось достаточно типичным для карбоксилатов.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-01045, <https://rscf.ru/project/25-23-01045/>

ЭПР В ИССЛЕДОВАНИИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Федин М.В., Порываев А.С.

*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Институтская 3а
E-mail:mfedin@tomo.nsc.ru*

Металл-органические каркасы (МОК, англ.: MOF), известные также как металл-органические координационные полимеры (МОКП), находят широкое применение в современной химии и науках о материалах, в т.ч. для решения различных задач сорбции, хранения газов, доставки веществ, разделения смесей, катализа, фотокатализа и др. Введение стабильных радикалов в данные микро/мезопористые материалы открывает широкие возможности как для функционализации самих МОК, так и для их изучения методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В недавнем цикле наших работ был развит ряд новых подходов ЭПР к изучению микро/нанопористых сред с использованием стабильных радикалов [1]. В частности, были показаны широкие возможности метода инкапсулированного в поры МОК спинового зонда (стабильного нитроксильного радикала) для ряда приложений [2-4]. Кроме того, были исследованы процессы сорбции парамагнитных газов (NO, NO₂) в поры МОК [5,6] и показан потенциал использования нанесенных и сорбированных в поры парамагнитных молекул в задачах квантовых вычислений [6]. Наконец, с использованием инкапсулированного в МОК спинового зонда изучена стабильность серии пористых жидкостей с участием МОК [7,8]. В докладе будут представлены ключевые результаты последних лет по исследованию МОК и обсуждены потенциальные приложения таких материалов.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] Федин М.В., *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2023**, 72, 312.
- [2] Polyukhov D.M. et.al., *Nano Lett.*, **2019**, 19, 6506.
- [3] Poryvaev A.S. et.al., *Chem. Sci.*, **2024**, 15, 5268.
- [4] Tomilov A.S. et.al., *Inorg. Chem. Front.*, **2026**, doi: 10.1039/d6qi01124a.
- [5] Albrekht Y.N. et.al., *Small*, **2025**, 21, 2503196.
- [6] Yazikova A.A. et.al., *J. Phys. Chem. C*, **2025**, 129, 8455.
- [7] Gulyaev S.A. et.al., *J. Mol. Liq.*, **2025**, 438, 128640.
- [8] Fedin M.V., *Mendeleev Commun.*, **2026**, 36, 369.

СОЕДИНЕНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ СВЯЗИ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ В ПРОИЗВОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 14-Й ГРУППЫ В РАЗНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Карлов С.С.

МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва, Ленинский просп., 47
E-mail: s.s.karlov@chemistry.msu.ru

Углерод представляет собой абсолютно уникальный элемент Периодической системы благодаря сочетанию в его соединениях двух структурных возможностей: способности образовывать бесконечные цепи из атомов углерода и способности образовывать кратные связи. Тяжелые аналоги углерода – кремний, германий, олово и свинец – также могут образовывать как цепочки из атомов металла (...-M-M-M-...) благодаря одинарным связям металл-металл, так и кратные связи $M=X$ или $M\equiv X$, однако стабильность этих связей существенно ниже.

В докладе будут представлены данные по соединениям, содержащим кратную связь металл-металл ($M=M$ или $M\equiv M$). В первую очередь будут обсуждены соединения, относящиеся к классам дисиленов, дигерменов, дистанненов и диплюмбенов, а также их аналоги с (формально) тройной связью. Будут обсуждены методы синтеза, структура и химические свойства этих производных, а также их генетическая связь с соответствующими тетриленами. В зависимости от структуры заместителей в этих соединениях на атомах элементов 14-й группы возможно взаимодействие металл...металл разной степени прочности [1, 2]. Будет также проведено сравнение соединений с кратной связью металл-металл ($M = \equiv$ металл 14-й группы) и одинарной связи $M-M$ в соединениях с формальной степенью окисления атома металла +4.

Вторая часть доклада будет посвящена соединениям, содержащим связь(связи) тетрилен(ы)...переходный металл, то есть производным, в которых молекула тетрилена является лигандом в комплексе переходного металла. Следует отметить, что подобные соединения, во-первых, демонстрируют разную природу связи $M(14\text{-й группы})\dots PM(\text{переходный металл})$; а во-вторых, их свойства существенно отличаются от свойств аналогичных комплексов карбенов. В ходе доклада будет обсуждена природа связи $M-PM$ и ее зависимость от природы обоих металлов, методы синтеза этих комплексов и их свойства.

Благодарность

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ № 24-13-00202.

Ссылки

- [1] Николаевская Е.Н., Сыроешкин М.А., Егоров М.П., Карлов С.С. *Coord. Chem. Rev.*, **2025**, 530, 216469
[2] Serova V.A., Teplova K.R., Mankaev B.N., Agaeva M.U., Lyssenko K.A., Egorov M.P., Syroeshkin M.A., Karlov S.S. *J. Organomet. Chem.*, **2026**, 1057, 124201

МЕТАЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ: ОТ ПОЛУЧЕНИЯ К ПРИМЕНЕНИЮ

Постников П.С.^{1,2}, Гусельникова О.А.¹, Коголев Д.А.¹

¹ Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, 30, Россия

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, пр.
Академика Лаврентьева, д.9, Россия

E-mail: postnikov@tpu.ru

Иммобилизация метал-органических координационных полимеров (МОКП) на различного рода поверхностях является продвинутой методикой дизайна уникальных функциональных материалов с заданными свойствами [1,2].

Особую роль поверхностные МОКП играют в создании сенсорных материалов, отличающихся высокой селективностью и возможностью извлекать целевые аналиты даже из сложных матриц. В докладе будет представлена информация о дизайне сенсорных материалов на основе эффектов гигантского комбинационного рассеивания света и поверхностного плазмонного резонанса, где МОКП являются распознающим слоем [3-7].

Вторая часть доклада будет посвящена разработке новых методов синтеза МОКП непосредственно на поверхности полимерных отходов для получения новых сорбентов, катализаторов, и функциональных МОКП, содержащих заместители в структуре лиганда [8-12].

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания 2.0 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2026-234/2)

Ссылки

- [1] L. Heinke, C. Wöll, *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1806324
- [2] S. Pané, J. Puigmartí-Luis, D. Muñoz-Rojas et al., *Mater. Horiz.*, **2021**, 8, 168-178
- [3] O. Guselnikova, P. Postnikov et al., *Anal. Chim. Acta*, **2019**, 1068, 70-79
- [4] O. Guselnikova, P. Postnikov et al., *ACS Sens.*, **2019**, 4, 3133-3140
- [5] O. Guselnikova, P. Postnikov et al., *Appl. Mat. Today*, **2020**, 20, 100666
- [6] O. Guselnikova, P. Postnikov et al. *Biosens. Bioelectr.*, **2021**, 180, 113109
- [7] O. Guselnikova, P. Postnikov et al. *ACS Nano*, **2025**, 19, 27890-27901
- [8] O. Guselnikova, P. Postnikov et al. *Appl. Mat. Today*, **2021**, 22, 100910
- [9] D. Kogolev, O. Guselnikova, P. Postnikov et al. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 431, 133450
- [10] O. Guselnikova, P. Postnikov et al. *J. Env. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 107105
- [11] D. Kogolev, O. Guselnikova, P. Postnikov et al. *J. Mat. Chem. A.*, **2023**, 11, 1108-1115
- [12] O. Guselnikova, P. Postnikov et al. *ACS Mat. Lett.*, **2023**, 5, 1340-1349

ДИЗАЙН ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ФОСФОРИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

Мусина Э.И., Гладаренко В.А., Хисамутдинов А.Д., Карасик А.А.

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

E-mail: elli@iopc.ru

Комплексы марганца(II) представляют собой перспективную альтернативу более дорогим и менее доступным комплексам иридия и платины, используемым в различных люминесцентных материалах [1]. Люминесценция марганца обусловлена d-d переходами, и, соответственно, сильно зависит от координационного окружения. С одной стороны, это позволяет управлять цветом эмиссии и создавать эмиттеры, люминесцирующие в широком диапазоне, а с другой стороны – обуславливает небольшие квантовые выходы люминесценции и большое время жизни, что снижает их эффективность. В связи с этим актуальным является дизайн люминесцентных комплексов марганца с улучшенными характеристиками.

Одним из ключевых направлений в создании таких комплексов является подбор лигандов. Полидентатные фосфорильные лиганды с циклической структурой, предлагаемые нами, обеспечивают комплексам структурную жесткость, что снижает вероятность безызлучательных переходов, а также позволяют конструировать устойчивые хелатные полиядерные комплексы и координационные полимеры, в которых вокруг иона марганца(II) реализуется тетраэдрическое, тригонально-пирамидальное или октаэдрическое окружение. Полученные комплексы демонстрируют высокие квантовые выходы люминесценции, рентгенолюминесценцию с высокой радиационной стойкостью, что делает их потенциальными агентами для применения в качестве сцинтилляторов (рис.1).



Рисунок 1. Фотографии эмиссии комплексов марганца с тетрафосфорильными лигандами.

Кроме того, для некоторых комплексов обнаружена чувствительность комплексов к парам органических растворителей и воды, что может быть использовано для создания материалов с защищенной печатью и сенсоров.

Благодарность

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

Ссылки

[1] Ch. Wang, Y. Li, Zh. Deng, Chem. Sci., **2025**, 16, 15796

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ НАНОПЛАТФОРМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАМОЛИБДЕНОВЫХ И ГЕКСАРЕНИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ

Мустафина А.Р.¹, Брылев К.А.², Соколов М.Н.², Миронов Ю.В.², Хазиева А.Р.¹,
Ахмадеев Б.С.¹, Файзуллин Б.А.¹

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8*

² *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск,
пр. ак. Лаврентьева, 3
E-mail:asiyamust@mail.ru*

Кинетическая инертность, уникальные фотофизические характеристики и широчайшее структурное разнообразие гексамолибденовых и гексарениевых кластеров делает их перспективными строительными блоками при создании сенсоров, клеточных маркеров, терапевтических и антибактериальных агентов. При этом, включение кластеров в состав различных наноплатформ позволяет расширить границы их применения, в том числе, за счет адсорбции на поверхности гидрофильных наноматериалов или за счет их включения в состав наночастиц ядро-оболочка. С точки зрения авторов, особый интерес представляют гетерометаллические комплексы на основе гексамолибденовых и гексарениевых кластеров. В качестве примеров таких гетерометаллических наноархитектур стоит упомянуть широко известные комплексы гексарениевых кластеров с ионами d- и f-переходных металлов. В частности, комплексообразование гекса- и тетра-рениевых халькогенидных цианидных кластеров с ионами Gd^{3+} и Mn^{2+} представляет собой перспективную основу для создания контрастных агентов в МРТ. При этом, использование агрегатов триблок сополимеров в качестве гидрофильной оболочки является фактором, способствующим их использованию *in vivo*. Более того, гидрофильная оболочка из молекул триблок сополимеров является предпосылкой получения бимодальных наночастиц, в том числе и за счет включения органических индикаторов в ее состав. В докладе будут рассмотрены и возможности ковалентной конъюгации триблок сополимеров с биомолекулами в качестве еще одной предпосылки их использования в условиях *in vivo*. Еще одной наноплатформой, раскрывающей сенсорный и терапевтический потенциал гексарениевых и гексамолибденовых кластеров, являются наночастицы диоксида кремния. Помимо прошлых уже опубликованных примеров будут рассмотрены совсем недавние результаты по использованию данной наноплатформы для раскрытия антибактериального потенциала новых гетерометаллических $\{Mo_6I_8\}Ag_6$ комплексов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00010 (продление).

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

МОК НА ОСНОВЕ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ, ПРИМЕНЕНИЕ В ЛАЗЕРНОЙ ХИРУРГИИ

Уточникова В.В., Кошелев Д.С., Целых Л.О., Орлова А.В.

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

E-mail: valentina@utochnikova.ru

Дизайн материалов для люминесцентной термометрии в настоящее время тормозится не недостатком чувствительных датчиков, а отсутствием рациональных принципов дизайна соединений, которые сочетали бы интенсивность люминесценции, ее температурную чувствительность и фототермическую стабильность. В нашей работе эта проблема решается с помощью гетерометаллических металл-органических каркасов (МОК) на основе лантанидов, преимущественно пар Eu-Tb и Nd-Yb. С этой целью направленным синтезом получены серии новых МОК на основе этих пар, установлены их кристаллические структуры и изучены особенности образования этих соединений. Наряду с классической «больцмановской» термометрией нами предложены два принципиально новых механизма обратимой температурной зависимости люминесценции: обратимый фазовый переход и обратимая дегидратация координационных соединений. В результате достигнута относительная чувствительность, превышающая $50\% ^\circ\text{C}^{-1}$, что на два порядка выше типичных значений для больцмановских систем.

Ключевым результатом является непревзойдённая стабильность полученных МОК. Нами разработан автоматизированный протокол циклических измерений люминесценции и порошковой рентгеновской дифракции в условиях одновременного УФ-облучения и нагрева до 400°C . Созданные гетерометаллические МОК выдерживают многократные циклы без признаков фазовой деградации. Кроме того, впервые продемонстрирована рентгенолюминесцентная термометрия с использованием МОК при возбуждении рентгеновским излучением.

Благодаря этой стабильности осуществлён переход к практическому применению: разработанное нами волокно с покрытием на основе МОК обеспечивает мониторинг температуры ткани в реальном времени в процессе лазерной эндоваскулярной абляции. Таким образом, направленный синтез гетерометаллических лантанидных МОК с контролируемым распределением металлов по узлам и беспрецедентной фототермической и радиационной стабильностью превращает люминесцентную термометрию из лабораторного метода в прикладную технологию.

Благодарность

Работа поддержана грантом РНФ (25-43-20038).

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА: ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ТОНКИМ ПЛЕНКАМ

Кискин М.А., Бушуев В.А., Самулионис А.С., Ямбулатов Д.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, 119071,
Россия, Ленинский проспект 31*

E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

Координационные соединения цинка являются одними из активно исследуемых объектов, потенциально перспективных в качестве фоторезиста в решении задач фотолитографического процесса. В зависимости от состава и строения, такие соединения могут проявлять свойства позитивного или негативного фоторезиста, высокая фотопоглощающая способность ионов цинка увеличивает эффективность взаимодействия резиста с высокоэнергичными источниками излучения, в особенности EUV, используемого для создания транзисторов нанометрового разрешения. Для получения таких транзисторов необходимо решать задачи связанные с формированием гладких тонких пленок фоторезиста на кремниевой пластине методом спин-коатинга или напыления, с управлением разрешением «рисунка» на подложке и чувствительностью фоторезиста, что в первую очередь определяется составом самого фоторезиста.

В работе обсуждаются карбоксилатные комплексы цинка в качестве перспективы фоторезистов для фотолитографии высокого разрешения. В настоящий момент получена серия молекулярных комплексов цинка общего состава $M_3(O_2CR)_6L_2$ и близких по строению аналогов, для которых исследованы состав, строение, электронные свойства, проанализированы межмолекулярные взаимодействия в кристалле, и на их основе получены тонкие пленки, для которых определены толщина, поверхностный рельеф и морфология.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-20065).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА АКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Козлова Е.А.¹, Яхваров Д.Г.^{1,2}

¹ ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия.

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: kozlova@catalysis.ru

Тенденция к росту потребления и сокращению запасов углеводородного сырья определяет необходимость освоения доступных альтернативных возобновляемых источников энергии. Одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Особо привлекательными в этой области считаются процессы фотокаталитического восстановления CO_2 , поскольку в данном случае осуществляется трансформация солнечной энергии в энергию химических связей. В последнее время большое внимание привлекает графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, который обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ. Одним из наиболее распространенных методов повышения активности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является нанесение металлических сокатализаторов. Традиционно в качестве сокатализаторов используются благородные металлы платиновой группы. Переход к использованию не благородных металлов, таких, как никель, является привлекательным с практической и экономической точек зрения [1,2].

В данной работе была проведена модификация $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем нанесения никельорганических сигма-комплексов для создания фотокатализаторов восстановления CO_2 под действием видимого света. Использование в качестве предшественников металлических сокатализаторов – никельорганических сигма-комплексов, в частности комплексов $[\text{NiBr}(\text{aryl})(\text{bpy})]$, где aryl – пентаметилфенил (Pmp), 2,4,6-триметилфенил (Mes), bpy – 2,2'-бипиридил, позволило получить активные фотокатализаторы состава $\text{Ni}/\text{NiO}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4$, характеризующиеся высокодисперсным состоянием никеля [3]. Установлено, что наличие сигма-связанной органической группы позволяет эффективно восстанавливать никель *in situ* до активных металлических наночастиц, а метод ИК-спектроскопии показал взаимодействие триазиновых фрагментов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с лигандной сферой никельорганических сигма-комплексов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 24-43-03010

Ссылки

- [1] Козлова Е.А., Пармон В.Н. *Успехи химии*, **2017**, 90, 1529.
- [2] Козлова Е.А., Люлюкин М.Н., Козлов Д.В., Пармон В.Н. *Успехи химии*, **2021**, 90, 1529.
- [3] Sakharov I.F., Zhurenok A.V., Gafurov Z.N., Mischenko D.D., Aidakov E.E., Lomakina V.A., Saraev A.A., Gerasimov E.Y., Kozlova E.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2025**, 152, 150125.

КООРДИНАЦИЯ ГОСТЕВЫХ МОЛЕКУЛ К НЕОРГАНИЧЕСКИМ ЦЕНТРАМ В ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ- ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ: ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРНУЮ ПОДВИЖНОСТИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Колоколов Д.И.¹, Художитков А.Э.^{1,2}

¹ Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Пр. Лаврентьева 5,
630090

² Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Ул. Пирогова 2, 630090
E-mail:kdi@catalysis.ru

Пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП), представляют собой универсальную платформу для решения широкого спектра промышленных задач, от разделения углеводородных фракций природного газа и нефтей, то создания селективных оптических сенсоров для различных химических загрязнителей. При это существенной особенностью МОКП, в отличии от других пористых носителей, является наличие развитой структурной подвижности каркаса, в частности, вращения органических линкеров-лигандов. Данный тип структурной подвижности является фактически вариантов конформационной изомеризации полимера, который не влияет на степень упорядоченности структуры, но является чувствительным зондом в топологии каркаса, а также к различным физическим и химическим воздействиям. В данной работе будут представлены новые результаты о возможности влияния на структурную динамику линкеров посредством обратимой координации гостевых молекул к неорганическому центру каркасов MIL-101 (Cr)[1] и UiO-66 (Zr).

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-43-00006, <https://rscf.ru/project/25-43-00006/1>.

Ссылки

[1] Khudozhitkov, A. E.; Arzumanov, S. S.; Kolokolov, D. I.; Kholdeeva, O. A.; Freude, D.; Stepanov, A. G., *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25 (20), 5163–5168.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Приходченко П.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия
E-mail: prikhman@gmail.com

В докладе рассмотрены различные полиядерные пероксокомплексы *p*-элементов, в том числе, пероксокомплексы германия [1, 2], индия [3], олова [4], теллура [5], свинца [6]. Показано, что структуры с мостиковыми пероксо и гидропероксо лигандами можно получать в различных условиях: из водных и неводных растворов с различной концентрацией пероксида водорода, как кислых, так и основных. Полученные полиядерные пероксокомплексы могут быть использованы для создания материалов для различных применений.

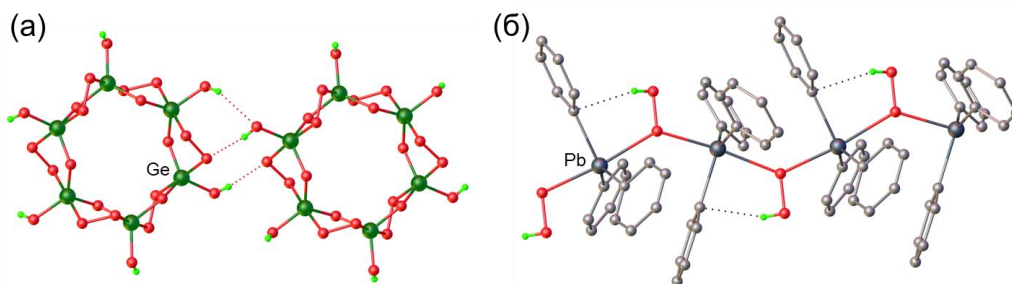


Рисунок 1. Строение гексаядерного пероксогерманат аниона в структуре $(\text{NH}_4)_6[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а), кристаллическая структура Ph_3PbOOH (б).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00426-П, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00426/>).

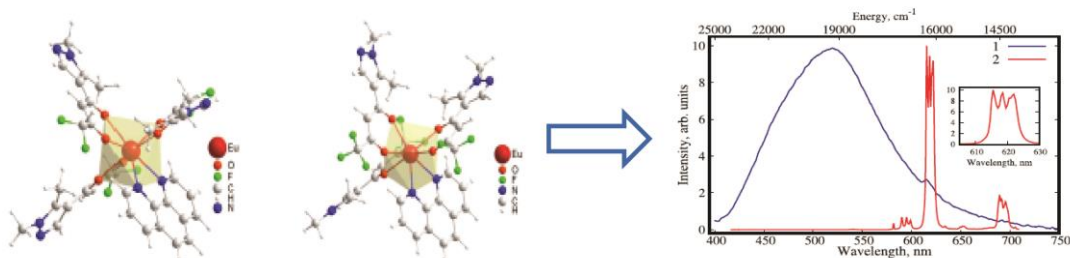
Ссылки

- [1] Grishanov D.A., Churakov A.V., Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Lev O., Prikhodchenko P.V., *Inorg Chem*, **2019**, 58, 1905.
- [2] Medvedev A.G., Grishanov D.A., Churakov A.V., Mikhaylov A.A., Lev O., Prikhodchenko P.V., *CrystEngComm*, **2020**, 22, 1922.
- [3] Mayorov N.S., Egorov P.A., Medvedev A.G., Belyaev E.S., Filippov O.A., Belkova N.V., Mikhaylov A.A., Sokolov M.N., Lev O., Prikhodchenko P.V., *Dalton Transactions*, **2026**, accepted.
- [4] Medvedev A.G., Egorov P.A., Mikhaylov A.A., Belyaev E.S., Kirakosyan G.A., Gorbunova Y.G., Filippov O.A., Belkova N.V., Shubina E.S., Brekhovskikh M.N., Kirsanova, A.A., Babak M.V., Lev O., Prikhodchenko P.V., *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 1.
- [5] Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Churakov A.V., Grishanov D.A., Prikhodchenko P.V., Lev O., *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 2980.
- [6] Medvedev A.G., Grishanov D.A., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., Tripol'skaya T.A., Ottenbacher R.V., Bryliakov K.P., Shames A.I., Lev O., Prikhodchenko P.V., *Inorg Chem*, **2022**, 61, 8193.

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С 1,3-ДИКЕТОНАМИ – ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Тайдаков И.В., Коршунов В.М., Метлин М.Т., Метлина Д.А., Гончаренко В.Е.,
Белоусов Ю.А., Вараксина Е.А.

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, 53.
E-mail: taidakov@gmail.com



Различные 1,3-дикетоны являются одним из самых популярных классов лигандов в координационной химии. Легкость их химической модификации и большая вариативность моделей координации к ионам металлов позволяет в широких пределах настраивать и управлять свойствами образующихся комплексных соединений. Особую роль эти лиганды играют в координационной химии f-элементов. Доклад посвящен использованию различных ароматических, гетероциклических и гетероатомных 1,3-дикетонов для получения комплексных соединений лантаноидов, проявляющих люминесцентные свойства.

Будут рассмотрены особенности взаимосвязи структуры лигандов и образующихся координационных соединений, влияние химического строения лиганда на люминесцентные свойства комплексов, детали механизмов переноса энергии при фотолюминесценции. Детальное изучение таких взаимосвязей открывает новые пути для направленного получения новых люминесцентных функциональных материалов, важных для современной техники и технологии.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-13-00399.

CYCLODEXTRIN-BASED FRAMEWORKS AS PROMISING DRUG DELIVERY SYSTEMS

Terekhova I.V.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, 1 Akademicheskaya str.,
E-mail: ivt@isc-ras.ru*

Cyclodextrins (CDs) form a family of cyclic oligosaccharides composed of glucopyranose units arranged in a torus-like architecture. Unique structure of CD molecules is determined by the availability of hydrophobic cavity, which is capable to accommodate lipophilic guest molecules. Hydrophilic outer surface of CDs facilitates interactions with an aqueous environment and provides multiple coordination sites for metal ions at basic pH, resulting in formation of metal-organic frameworks (CD-MOFs). CD-MOFs are considered as carriers for pharmacologically and biologically active molecules, enhancing their delivery and functionality. Moreover, CD-MOFs can be used in adsorption, separation, and catalytic performance.

Structure and functionality of CD-MOFs depend on the CD type, nature of metal cations and synthesis procedure. In this report, the advances in the synthesis, structural diversity, and functional performance of CD-MOFs consisting of α -, β -, and γ -cyclodextrins are considered. Encapsulation efficiency of drugs into CD-MOFs of different structure by impregnation and coprecipitation methods was assessed and compared. The relationship between the framework architecture and drug encapsulation/release mechanisms, offering insights into enhancing solubility, dissolution rate and bioavailability was considered. Features of behavior of the composites CD-MOF/drug in biorelevant media simulating the biological fluids were revealed. Challenges and future perspectives for practical applications of CD-MOF were discussed.

Acknowledgements

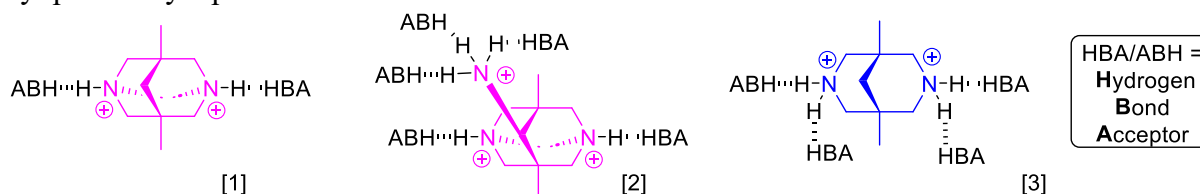
This work was supported by the Government of the Ivanovo region (project № 30-2025-004035).

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕКТНЫ НА ОСНОВЕ ПРОТОНИРОВАННЫХ АМИНОВ ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Вацадзе С.З.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 47; vatsadze@ioc.ac.ru

В докладе будут представлены три взаимодополняющих направления исследований производных биспидина и 1,3-диазаадамантана – би/трициклических ди- и триаминов с уникальными координационными и супрамолекулярными свойствами.



Показана [1] способность диазаадамантановых диаммониевых катионов формировать устойчивые супрамолекулярные архитектуры с иодид- и полииодид-анионами за счёт системы водородных связей (N)H...I и слабых взаимодействий I...I. Полученные соединения $[(C_{10}N_2H_{20})I]I$, $[(C_{10}N_2H_{20})I]I_3$ и $[(C_{10}N_2H_{20})(H_2O)](I_3)_2$ демонстрируют высокую стабильность в сильноокислых средах и могут служить прекурсорами для синтеза перовскитоподобных иодоплюмбатов.

Предложен [2] новый супрамолекулярный тектон — трипротонированный 6-амино-5,7-диметил-1,3-диазаадамантан, выступающий как «триопный коннектор», способный к образованию пяти водородных связей. Его применение обеспечивает полную изоляцию неорганических $[MI_6]^{3-}$ октаэдров в кристалле, что сохраняет их электронную структуру и приводит к яркой люминесценции в ближней ИК-области ($\lambda_{max} = 724-753$ нм) с большими стоксовыми сдвигами (1,0–2,4 эВ).

Разработан [3] новый подход к оптимизации ширины запрещённой зоны в галогенметаллатах. Синтезированы гибридные бромометаллаты $(AH_2)_4[Sb_2Br_{10}(SbBr_6)_2(Br)_2]$ и $(AH_2)_2[(BiBr_6)(SbBr_6)] \cdot 2H_2O$ ($A = 1,5$ -диметилбиспидин), содержащие комбинацию центров Sb^{3+}/Sb^{5+} или Bi^{3+}/Sb^{5+} . Такая комбинация органического и неорганического комплементарных тектонов позволяет снизить ширину запрещённой зоны до 1,27 и 1,58 эВ соответственно — значений, близких к оптимальному диапазону 1,3–1,5 эВ для фотоэлектрических приложений.

Полученные результаты открывают перспективы применения производных биспидина и 1,3-диазаадамантана в качестве многофункциональных платформ при дизайне гибридных светопоглощающих материалов нового поколения и создания стабильных прекурсоров для фотоэлектрических устройств.

Ссылки

1. Vatsadze S.Z., Shevelkov A.V. et al. *Cryst. Eng. Commun.*, **2021**, 23, 2384-2395.
2. Vatsadze S.Z., Shevelkov A.V. et al. *Dalton Trans.* **2025**, 54, 6983-6992.
3. Vatsadze S.Z., Shevelkov A.V. et al. *Dalton Trans.* **2026**, 55, 5013-5026

БИ- И МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ (ДЕ)ГИДРИРОВАНИЯ

Белкова Н.В.¹, Филиппов О.А.¹, Гуляева Е.С.¹, Седлова Д.В.^{1,2}, Шубина Е.С.¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук. 119334, Москва, ул. Вавилова 28

² Организация, город, адрес

E-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Способность стерически затрудненных комплексов Льюиса, которые более известны как frustrated Lewis Pairs (FLP) [1] активировать H₂ была использована в каталитических реакциях гидрирования. С другой стороны произошло расширение концепции FLP и были созданы аналогичные системы с участием переходных металлов [2]. Это значительно увеличило возможности варьирования свойств FLP за счет многообразия металлов, а также стерических и электронных эффектов лигандов. В докладе будут обсуждаться примеры использования биметаллических комплексов переходных металлов, являющихся аналогами FLP, в каталитических реакциях (де)гидрирования. Нами было показано, что биметаллические комплексы $[LM'(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(PCP)]$, образующиеся в реакции двух гидридных комплексов - $[(PCP)Pd(H)]$ ($PCP = 2,6-((t-C_4H_9)_2PCN_2)_2C_6H_4$) и $[LM'H(CO)_3]$ ($L = Cr, Tr; M' = Mo, W$), присоединяют водород без изменения степени окисления металлов, действуя аналогично FLP [3]. Аналогия с FLP прослеживается и в реакции дегидрирования амин-боранов и гидросилилирования CO₂.

Ключевыми стадиями реакции дегидрирования амин-боранов биметаллическими комплексами являются кооперативное взаимодействие ВН и NH связей с кислотным и основным Льюисовыми центрами. Наши исследования систем $[(Ph_2PC(R)^{\wedge}L)Mn(CO)_3H]$ ($L = PPh_2; NHC$) показывают, что такие центры могут быть созданы на основе одного металлокомплексного предшественника [4]. Данная бифункциональная каталитическая система работает на основе моноядерных соединений, сохраняя при этом кооперативное действие металлокомплексного катиона (кислоты Льюиса) и гидрида (основания), получаемых *in situ* из одного и того же прекатализатора – бромидного комплекса.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00283.

Ссылки

- [1] D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018-10032.
- [2] R. M. Bullock, G. M. Chambers, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2017**, *375*, 20170002.
- [3] E. S. Osipova, D. V. Sedlova, E. I. Gutsul, Y. V. Nelyubina, P. V. Dorovatovskii, L. M. Epstein, O. A. Filippov, E. S. Shubina, N. V. Belkova, *Organometallics* **2023**, *42*, 2651-2660.
- [4] E. S. Gulyaeva, E. S. Osipova, S. A. Kovalenko, O. A. Filippov, N. V. Belkova, L. Vendier, Y. Canac, E. S. Shubina, D. A. Valyaev, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 1409-1417.

СТРУКТУРНЫЙ ЭФФЕКТ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ КАТАЛИЗЕ Ti- И Zr/Hf-ЗАМЕЩЕННЫМИ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТАМИ

Холдеева О. А.

Институт катализа СО РАН
khold@catalysis.ru

Полиоксометаллаты, замещенные переходными металлами (М-ПОМ) широко используемые в качестве катализаторов селективного жидкофазного окисления, а также молекулярных моделей для изучения механизмов окислительного катализа [1]. Полиоксовольфраматы, замещенные Ti и Zr/Hf (Ti- и Zr/Hf-ПОМ), представляют особый интерес, поскольку они обладают уникальной способностью активировать пероксид водорода и органические гидропероксиды и переносить активный кислород на органические субстраты. Понимание взаимосвязей между строением полианиона и его каталитическими свойствами необходимо для рационального конструирования катализаторов селективного окисления.

В данном докладе будет рассмотрено влияние структурного типа полианиона на активность и селективность Ti- и Zr/Hf-ПОМ. Показано, что для конкретного гетерометалла скорость реакций переноса кислорода определяется плотностью заряда полианиона (q/M), которая, в свою очередь, определяется его структурой (рис. 1). Однако, корреляции с плотностью заряда могут маскироваться побочными реакциями, катализируемыми М-ПОМ, например, разложением H_2O_2 при повышенных температурах [2,3].

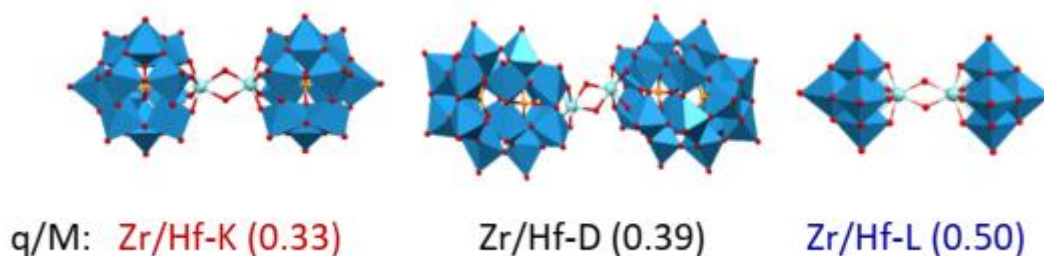


Рисунок 1. Структуры Линдквиста, Доусона и Кеггина димеров Zr/Hf-ПОМ и соответствующие величины плотности заряда полианионов (q/M).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты No. 23-13-00156 и 23-13-00156-П).

Ссылки

- [1] N. V. Maksimchuk, O. A. Kholdeeva, *Coord. Chem. Rev.* **2026**, 547, 217108.
- [2] N. V. Maksimchuk, S. M. Marikovskaya, K. P. Larionov, A. A. Antonov, M. V. Shashkov, V. V. Yanshole, V. Yu. Evtushok, O. A. Kholdeeva, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 18955.
- [3] N. V. Maksimchuk, J. Puiggali-Jou, O. V. Zalomaeva, K. P. Larionov, V. Yu. Evtushok, I. E. Soshnikov, A. Solé-Daura, O. A. Kholdeeva, J. M. Poblet, J. J. Carbó, *ACS Catal.* **2023**, 13, 10324.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ, ПОЛОСТИ И СЭНДВИЧИ НА ОСНОВЕ МОНЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ(I) И ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ ФОСФИНОВ

Артемов А.В., Баранов А.Ю., Давыдова М.П.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
chemisufarm@yandex.ru

Люминесцентные комплексы и кластеры “монетных” металлов (Au^{I} , Ag^{I} , Cu^{I}) привлекают огромное внимание исследователей своими уникальными фотофизическими свойствами и богатым структурным разнообразием. Эти соединения часто проявляют эффективную фосфоресценцию или замедленную флуоресценцию Е-типа (TADF) в широком спектральном диапазоне (400–1200 нм), что делает их перспективной платформой для создания энергоэффективных OLED устройств последнего поколения. С другой стороны, благодаря способности обратимо изменять люминесцентные свойства при внешних физических/химических воздействиях, комплексы Cu^{I} , Ag^{I} и Au^{I} рассматриваются как перспективные “умные” материалы и высокочувствительные сенсоры.

В докладе будет обсуждаться оригинальный подход к дизайну гомо- и гетерометаллических кластеров $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$, и $\text{Au}(\text{I})$, основанный на использовании третичных фосфинов типа $(\text{PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$, $2-(\text{Ph}_2\text{P})\text{Phen}$, $(\text{PyCH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{Py})_2$ и также 1,3,5-трис(дифенилфосфино)триазина и подобных систем [1–7].

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 26-73-10103.

Ссылки

- [1] A.Y. Baranov, E.A. Pritchina, ..., N.P. Gritsan, A.V. Artem'ev, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 12577.
- [2] A.V. Artem'ev, M.P. Davydova, L.S. Klyushova et al. *Dalton Trans.* **2024**, 53, 18027.
- [3] A.V. Artem'ev, A.Y. Baranov, E.P. Doronina, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2025**, 6618-6630.
- [4] A. V. Artem'ev, A. Y. Baranov, A. S. Berezin, U. A. Lapteva, D. G. Samsonenko and I. Y. Bagryanskaya, *Chem. - Eur. J.*, **2022**, 28, e202201563.
- [5] A. Y. Baranov, E. P. Doronina, I. Y. Bagryanskaya, D. A. Metlina, M. I. Rakhmanova, I. V. Taydakov and A. V. Artem'ev, *Dalton Trans.*, **2025**, 54, 7014.
- [6] Y. V. Demyanov, I. Y. Bagryanskaya, M. I. Rakhmanova and A. V. Artem'ev, *Inorg. Chem. Commun.*, **2024**, 169, 113062.
- [7] Y. V. Demyanov, T. S. Sukhikh, I. Y. Bagryanskaya, A. S. Novikov, M. I. Rakhmanova and A. V. Artem'ev, *Polyhedron*, **2024**, 252, 116901.

ДВУХ- И ЧЕТЫРЕХФОТОННАЯ АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Потапов А.С.¹, Юй С.², Миличко В.А.³, Федин В.П.¹

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

² Даляньский политехнический университет, Китай, г. Далянь 116024

³ Новый университет Узбекистана, г. Ташкент, Узбекистан

E-mail: potapov@niic.nsc.ru

Были синтезированы металл-органические координационные полимеры, включающие ионы трех лантаноидов: иттербий (Yb^{3+}), тербий (Tb^{3+}) и европий (Eu^{3+}), $[\text{Yb}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (H_4L – 5,5'-(2,6-пиридиндилбис(окси))диизофталевая кислота) [1]. Структура материала жестко фиксирует расстояние между атомами, что обеспечивает предсказуемую и эффективную передачу энергии между ними. Под действием облучения в ближнем инфракрасном диапазоне NIR-I (980 нм) материал демонстрирует апконверсионную люминесценцию, то есть преобразование двух фотонов низкой энергии в один фотон видимого света. Yb^{3+} выступает в роли сенситизатора, поглощая NIR-излучение и передавая энергию на Tb^{3+} , который дает эмиссию зеленого цвета. Важно, что материал демонстрирует исключительную устойчивость под действием лазерного излучения и эмиссия остается стабильной в течение длительного времени. Неожиданным результатом стало наблюдение четырехфотонного апконверсионного процесса при возбуждении в глубоком инфракрасном диапазоне NIR-III (1960 нм, Рисунок 1), что является первым примером для координационных соединений лантаноидов.

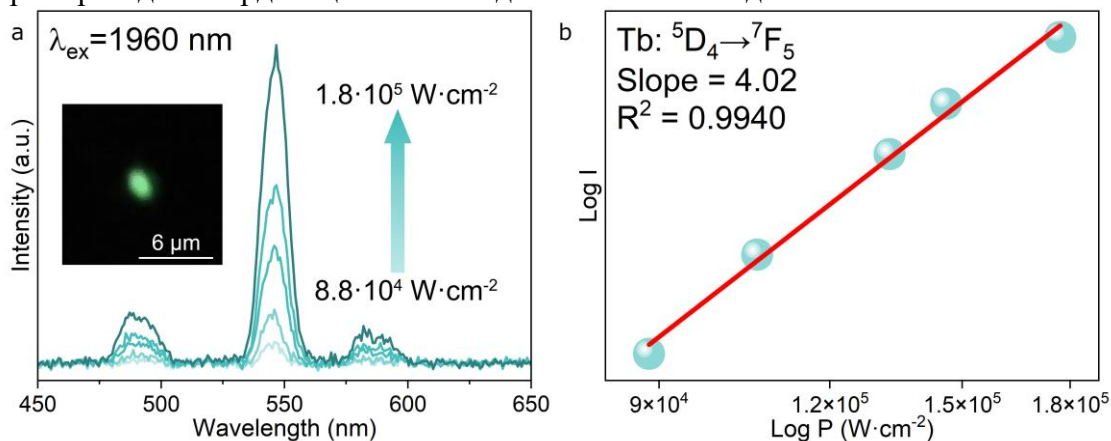


Рисунок 1. Спектры люминесценции $[\text{Yb}_{0.28}\text{Tb}_{0.72}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ при возбуждении на 1960 нм с различной интенсивностью накачки (а); зависимость интенсивности эмиссии от интенсивности накачки в логарифмических координатах (б).

Ссылки

[1] Yu X., Zhou Z., Zhestkij N., Kenzhebayeva Y., Povarov S.A., Chen J., Pavlov D.I., Burzak N.A., Knyazeva A.R., Lazarev S.S., Dyachuk V.A., Potapov A.S., Sun L., Milichko V.A., Fedin V.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2026**, 148, 14197.

МЕТАЛЛОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ: ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Биляченко А.Н.^{1,2}, Бачинский А.В.^{1,2}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28

² Российский университет дружбы народов, 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

E-mail: bilyachenko@ineos.ac.ru

Металлосилсесквиоксаны [1-2] – крупная группа соединений, включающая элементоорганические $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ силсесквиоксанные лиганды, и формирующая разнообразные каркасные структуры. Важной особенностью этих соединений является возможность получения 1D-3D координационных полимеров, а также гидридных производных, включающих дополнительные органические лиганды различной дентатности. В докладе будут представлены исследования нашей группы, ориентированные на получение каталитически активных металлосилсесквиоксанов.

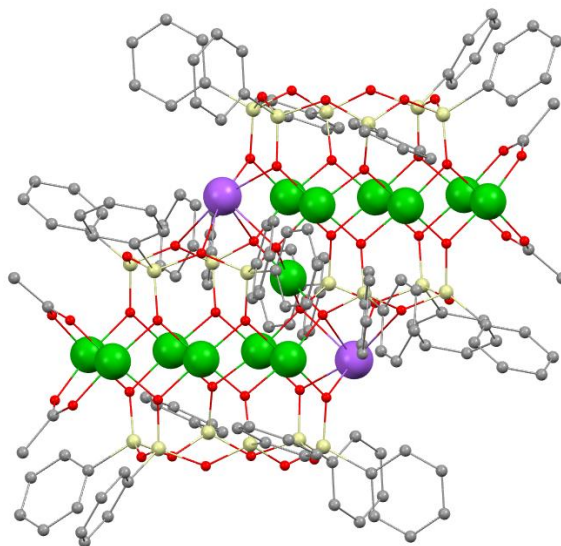


Рисунок 1. Молекулярная структура $\text{Cu}_{13}\text{Na}_2$ -фенилсилсесквиоксан/ацетатного комплекса [3]

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00250

Ссылки

- [1] Levitsky M.M., Zubavichus Y.V., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Shubina E.S., Bilyachenko A.N. *J. Clust. Sci.* **2019**, 30, 1283
- [2] Bilyachenko A.N., Pombeiro A.J.L., Guedes da Silva M.F.C, Shubina E.S., Guari Y., Larionova J. *Coord. Chem. Rev.* **2026**, 551, 217455
- [3] Bilyachenko A.N., Khrustalev V.N., Huang Z., Dorovatovskii P.V., Shubina E.S., Lobanov N.N., Wang Z., Ragimov K., Reis Conceição N., Mahmoud A.G., Pombeiro A.J.L. *Chem. Eur. J.* **2025**, 31, e202403604

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СПИН-КРОССОВЕРА

Лавренова Л.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3
ludm@niic.nsc.ru*

Спин-кроссовер (спиновый переход, СКО) является одним из самых интересных и широко изучаемых феноменов в химии координационных соединений [1, 2]. СКО проявляется в комплексах металлов с электронной конфигурацией $3d^4-3d^7$, имеющих октаэдрическое или псевдо-октаэдрическое строение координационного полиэдра, с лигандами определенной силы поля. Изменение спиновой мультиплетности происходит под влиянием внешних стимулов: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны, магнитного или электрического поля и т.д. Данные соединения обладают свойством бистабильности – способностью к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S=0$) и высокоспиновом ($S=2$) с достаточно продолжительным временем жизни. Это обуславливает их перспективность для широкого спектра потенциальных приложений, таких как создание устройств оптоэлектроники, молекулярной электроники и спинтроники. Для практического применения необходимо получение кинетически устойчивых наночастиц комплексов, проявляющих СКО вблизи комнатной температуры [3].

Дизайн, синтез и исследование новых соединений железа(II), проявляющих спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, имеет большое значение. Нами получен представительный ряд комплексов с полиазотистыми гетероциклическими лигандами: 1,2,4-триазолами, трис(пиразол-1-ил)метанами и 2,6-бис(1H-имидазол-2-ил)пиридинами. Состав полученных соединений можно представить общей формулой $[FeL_n]A_m \cdot pH_2O$ ($n = 2, 3$; $m = 1, 2$; $p = 0-5$). Комплексы имеют октаэдрическое строение координационного полиэдра, узел FeN_6 ; для формирования внешней сферы использован большой ряд анионов. СКО в ряде соединений железа(II) сопровождается термохромизмом, что вызывает особый интерес с точки зрения их практического применения.

Температура и характер спин-кроссовера зависят от состава и строения комплексов, кристаллизационного растворителя и ряда других факторов. В докладе будет проведено сравнение характеристик СКО в синтезированных моно- и полиядерных соединениях Fe(II) с полиазотистыми лигандами разных классов.

Ссылки

- 1] Spin-Crossover Materials Properties and Applications, Ed. M. A. Halcrow, J. Wiley & Sons, Ltd., New York, 2013, 564 p.
- [2] Л.Г. Лавренова. Спин-кроссовер в комплексах железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами, Сибирское отделение РАН, Новосибирск, 2025, 173 с.
- [3] L.G. Lavrenova, V.G. Makotchenko, E.V. Korotaev, E.Yu. Gerasimov, A.I. Bulavchenko, O.G. Shakirova, *Rus. J. Coord. Chem.*, **2025**, *51*, 1051.

ЦИАНИДЫ КАК УНИКАЛЬНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ

Миронов Ю.В.

*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, 630090, РОССИЯ,
г.Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д.3
E-mail: yuri@niic.nsc.ru*

Металлические кластеры – одно из наиболее бурно развивающихся направлений современной координационной химии и химии материалов. Число атомов металла, образующих кластерное ядро, может варьироваться от нескольких единиц до сотен и даже тысяч. В течение последних 30 лет мы изучаем возможность использования MCN ($M = Na, K$) для синтеза кластерных комплексов переходных металлов и детально изучаем их структуру и свойства. Для начала, нами было установлено, что MCN можно использовать для реакции вырезания кластерного ядра из полимерных кластерных соединений. Эти реакции были использованы, например, для синтеза таких кластерных комплексов, как $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ и $[Mo_6Q_8(CN)_6]^{7-/6-}$. Однако, оказалось, что MCN можно использовать и для синтеза новых типов кластерных соединений. Так, новый тип кластерных комплексов рения, а именно, биоктаэдрические кластерные соединения Re_{12} , были получены исходя из ReS_2 в реакции с KCN при $750^\circ C$. Несколько лет назад мы начали изучать использование MCN для синтеза кластерных соединений исходя из оксидов и иодидов молибдена, вольфрама и рения в качестве прекурсора. В ходе работы были изучены взаимодействия в системах: оксид металла $-X-KCN$, где $X = S, Se, Te, P, As$, и иодид металла $-X-KCN$, где $X = P, As$. Так, например, было показано, что в случае реакции WO_3 с KCN образуется новый шестиядерный битетраэдрический кластерный комплекс вольфрама, а именно $[W_6(\mu_4-O)_2(\mu_3-CCN)_4(CN)_{14}]^{10-}$ с уникальным лигандом $(CCN)^{3-}$. Также, исходя из иодида рения, были получены ряд пниктоцианидных кластерных комплексов рения Re_4 . Кроме того данный способ синтеза применим и для получения гетерометаллических халькогенидных кластерных комплексов. Так, нами были найдены экспериментальные условия получения солей гетерометаллических кластерных анионов $[\{Re_2W_2Se_4\}(CN)_{12}]^{6-}$, $[\{ReW_3Se_4\}(CN)_{12}]^{6-}$, $[\{Mo_3ReQ_4\}(CN)_{12}]^{7-}$, $[\{Mo_2Re_2Q_4\}(CN)_{12}]^{6-}$ ($Q = S, Se$) в виде индивидуальных соединений. Установлено, что частичное замещение атомов рения в кластерных ядрах $\{Re_4Q_4\}$ ($Q = S, Se$) на атомы Mo или W значительно меняет его физико-химические свойства, в первую очередь окислительно-восстановительные и магнитные. Также, впервые получены семиядерные $K_7[\{Re_3Q_4(CN)_9\} \{Re_4Q_4\}(CN)_9]$ ($Q = S, Se$) и $K_8[\{Re_3Se_4(CN)_9\} \{Re_3MSe_4\}(CN)_9]$ ($M = Mo, W$). Измерение магнитной восприимчивости семиядерных комплексов показало, что при комнатной температуре для данных соединений реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до 1,77 К происходит переход комплексов в диамагнитное состояние. Других способов синтеза соединений с такими составами кластерных ядер к настоящему времени не описано.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ. НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ.

Дыбцев Д.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: dan@niic.nsc.ru

В докладе представлен обзор эволюции, современных достижений и перспективных направлений химии металл-органических координационных полимеров (МОКП). Стремительный рост популярности к МОКП был обусловлен открытием их рекордной пористости, открывшей широкие возможности для газовой адсорбции, разделения смесей и гетерогенного катализа. На сегодняшний день химия МОКП является одной из наиболее динамично развивающихся областей, что отразилось в присуждении в 2025 году Нобелевской премии за развитие данной области [1]. К бесспорным достижениям можно отнести создание каркасов с экстремальной термической и химической стабильностью, рекордными значениями удельной поверхности ($>7000 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема пор. Продемонстрирована высокая эффективность МОКП для селективной адсорбции легких углеводородов, разделения изомеров, а также для молекулярного детектирования, включая стереоселективное распознавание. Уникальной «нишей» МОКП является использование их в качестве «кристаллических губок» для рентгеноструктурного анализа микроколичеств веществ и в качестве нанореакторов для высокоселективных фотохимических реакций.

Дальнейшее развитие МОКП связано с выходом за рамки традиционных задач адсорбции. В ближайшей перспективе ожидается значительный прогресс в области ионной и электронной проводимости, термо-, сегнето- и фотоэлектрических свойств. Демонстрируются первые прототипы сенсоров, мембран и гибких электронных устройств на основе МОКП. Ключевыми вызовами остаются создание сплошных пленок и мембран, управление морфологией кристаллитов и глубокая «кастомизация» свойств через усложнение состава (мультиметаллические, многолигандные системы). Внедрение методов искусственного интеллекта для функционального дизайна и планирования синтеза, а также создание multifunctional композитных материалов являются магистральными направлениями будущих исследований. Несмотря на впечатляющие успехи, многие практически важные задачи, включая создание высокопроводящих 3D-каркасов и селективное разделение изотопов, остаются открытыми, что гарантирует дальнейшее развитие этой увлекательной области химии.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ и Российского научного фонда (проект 25-43-02029).

Ссылки

[1] А.А. Лысова, П.А. Демаков, Д.Н. Дыбцев. Природа 2026, №1 (1325), 44-51.

ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИОЛАТОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

А. А. Лысова¹, К. А. Коваленко¹, М. А. Томас^{1,2}, Д. Г. Самсоненко¹, Д.Н. Дыбцев¹,
В.П. Федин¹

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
НГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск 630090
lysova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой относительно новый, но быстро развивающийся класс соединений, построенных на основе ионов или кластеров металлов, связанных между собой мостиковыми органическими лигандами в одно-, двух- или трехмерные структуры [1]. Благодаря своей развитой внутренней поверхности МОКП представляют интерес как потенциальные адсорбенты для хранения газов и разделения различных газовых и жидких смесей, гетерогенные катализаторы и носители, системы доставки лекарств и т.д. [2]. В качестве мостиковых лигандов в синтезе МОКП чаще всего используют поликарбоксилатные лиганды, иногда – дополнительные N-донорные лиганды. МОКП на основе трех различных типов мостиковых лигандов на сегодняшний день чрезвычайно редки.

В данной работе нами показана возможность целенаправленного синтеза многокомпонентных МОКП на основе трех различных типов мостиковых лигандов: дикарбоксилатного, N-донорного и диолатного. Нами продемонстрировано, что геометрия дикарбоксилатного лиганда влияет на структуру получающихся трехмерных четырехкомпонентных координационных полимеров, позволяя синтезировать как микропористые (размер пор < 2 нм), так и мезопористые (размер пор ≥ 2 нм) МОКП, предназначенные для решения различных задач по разделению насыщенных и ненасыщенных, ароматических и алифатических углеводородов. Экспериментально также показано, что изменение природы используемого в синтезе диола приводит к созданию целых серий металл-органических каркасов, свойства которых варьируются с увеличением длины алкильного заместителя диола и его функционализацией. Дополнительным параметром, влияющим на структуру получающихся МОКП, является соотношение реагентов в реакционном растворе. В результате в одной и той же системе, состоящей из соли металла, дикарбоксилатного лиганда, мостикового N-донорного лиганда и диола в стандартном для химии МОКП растворителе – N,N-диметилформамиде – могут быть получены совершенно различные по строению координационные полимеры, позволяющие решать принципиально разные задачи. Таким образом, возможность варьирования в такой сложной пятикомпонентной реакционной системе природы поликарбоксилатного и мостикового N-донорного лигандов, диола, растворителя и соотношения реагентов открывает широкие перспективы создания серийных соединений с сильно отличающимися свойствами.

Ссылки

- [1] Z. Han, Y. Yang, J. Rushlow, J. Huo, Z. Liu, Y.-C. Hsu, R. Yin, M. Wang, R. Liang, K.-Y. Wang, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2025**, 54, 367-395.
[2] A. E. Amooghini, H. Sanaeepour, R. Luque, H. Garcia, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51, 7427–7508.

СВОЙСТВА ГИБКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Демаков П.А.¹, Овчинникова А.А.^{1,2}, Дыбцев Д.Н.¹, Федин В.П.¹

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

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

E-mail: demakov@niic.nsc.ru

Лиганды, содержащие алифатический углеродный скелет, занимают особое место в химии металл-органических каркасов. Низкие фотоактивность и химическая реакционная способность предельных углеводородных цепей могут приводить к повышению стабильности координационной сетки в условиях, приближенных к операционным: продолжительное действие солнечного света, окислители, биологические среды. Для многих видов алифатических скелетов доступен синтез из возобновляемого сырья. Адсорбционные, термические, динамические свойства МОКП с предельными лигандами во многом кардинально отличаются от их более распространенных ароматических аналогов [1]. В то же время, химия металл-органических каркасов с такими линкерами изучена значительно менее их аналогов на основе «ароматических» мостиков и на данный момент активно развивается.

В нашей группе исследован ряд структурно гибких металл-органических каркасов на основе конформационно подвижных алициклических лигандов, демонстрирующих обратимые переходы, газоадсорбционные свойства и прозрачность в УФ диапазоне. Активированный каркас $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ адсорбирует до $125 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ паров бензола [2], что превосходит большинство известных значений для микропористых МОКП.

Получен ряд высоколюминесцентных металл-органических каркасов РЗМ(III) с алициклическими мостиками, демонстрирующих интенсивную люминесценцию [3], сенсорные свойства и выраженную зависимость цвета эмиссии от длины волны возбуждающего света. Структурная динамика соединений $[\text{Sm}_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{chdc})_2]$ под влиянием растворителя является химическим способом варьирования цвета их люминесценции [4]. Мостиковый лиганд *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат (chdc^{2-}) в таких соединениях играет роль нефотоактивного линкера, создающего полимерную координационную структуру из фотоактивных блоков с предсказуемыми характеристиками люминесценции.

Получен ряд ионных металл-органических каркасов на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксида (odabco). Соединения демонстрируют обратимое замещение анионов и гостевых молекул, что представляет интерес в селективном связывании опасных субстратов и в фотохимических приложениях. В пористых МОКП на основе chdc^{2-} или odabco успешно проведены диастереоселективные реакции [2+2]-циклоприсоединения для циклопент-2-ен-1-она, циклогекс-2ен-1-она и 3-метилциклопент-2-ен-1-она.

Ссылки

- [1] Demakov P.A. *Polymers*, **2023**, 15, 2891
- [2] Demakov P.A. *et al. Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 15724
- [3] Alekseevskiy P.V. *et al. ACS Appl. Nano Mater.*, **2026**, 9, 1860
- [4] Vasileva A.A. *et al. Dalton Trans.*, **2025**, 54, 641–648.

ЦИАНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ – ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Литвинова Ю.М., Миронов Ю.В., Брылев К.А., Гайфулин Я.М.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск,
пр. академика Лаврентьева, 3
E-mail: gaifulin@niic.nsc.ru*

Октаэдрические цианокластерные комплексы рения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se или Te) известны на протяжении почти трех десятилетий и послужили основой для создания большого числа координационных полимеров (КП) с различной размерностью и топологией. Несмотря на высокую устойчивость цианокластеров рения и их интересные физико-химические свойства (люминесценция в красной области спектра, обратимые редокс-переходы), КП с высоким прикладным потенциалом на их основе практически неизвестны. Это обусловлено низкой термической устойчивостью получаемых соединений, трудностями синтеза и кристаллизации, а также тушением люминесценции в большинстве подобных систем.

Недавний синтез нового аниона $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ положил начало новому этапу в исследовании координационных полимеров на основе октаэдрических цианокластеров. Данный анион структурно эквивалентен кластерам $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$, обладая при этом значительно более высокой эффективностью люминесценции. В настоящей работе описана серия новых металл-органических координационных полимеров (МОКП), построенных на основе аниона $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]^{2-}$ и катионных комплексов серебра(I) с фосфиновыми и дифосфиновыми лигандами. Соединения продемонстрировали высокую эффективность фото- и рентген-индуцированной эмиссии, термическую и гидролитическую устойчивость, а также выраженное смещение эмиссии в ближнюю инфракрасную область спектра в сравнении с ионными аналогами, что позволяет рассматривать новые КП в качестве перспективных ИК-люминофоров и сцинтилляторов. В работе особое внимание уделено поиску корреляций между структурами новых полимерных соединений и характеристиками их люминесценции.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 26-13-00415).

МАГНИТНЫЕ АНОМАЛИИ В ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ Cu(II) СО СПИН-МЕЧЕНЫМИ ИМИДАЗОЛАМИ

Голомолзина И.В.¹, Толстиков С.Е.¹, Фокин С.В.¹, Айдакова К.А.^{1,2}, Чернавин П.А.^{1,2}, Летагин Г.А.¹, Романенко Г.В.¹, Богомяков А.С.¹

¹ Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск

E-mail: bus@tomo.nsc.ru

В области молекулярного магнетизма активно исследуются переключаемые системы, благодаря широким возможностям их использования при создании функциональных материалов, молекулярных сенсоров и устройств спинтроники. Полимерно-цепочечные комплексы на основе Cu(hfac)_2 с имидазолил-замещенными нитронилнитроксилами являются одним из классов соединений, проявляющих эффекты бистабильности за счет фазовых трансформаций, сопровождающихся изменением типа координации радикала.

В ходе магнитно-структурных исследований впервые для комплексов Cu(II) с нитроксилами обнаружен TIESST (Temperature-Induced Excited Spin State Trapping) эффект [1]. Температура TIESST-эффекта составляет 116 К (Рис. 1) и близка к температуре спинового перехода с гистерезисом ($T_{1/2\uparrow}=144$ К, $T_{1/2\downarrow}=114$ К).

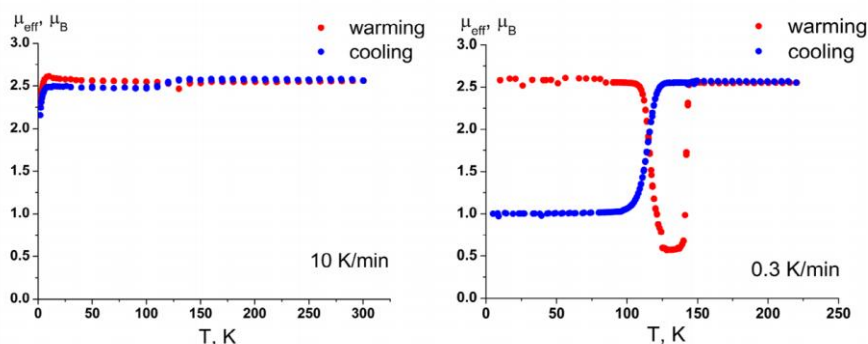


Рисунок 1. Проявление TIESST-эффекта на зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для комплекса $[\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{Pr}}]$.

При исследовании координационных соединений с имидазолил-замещенными нитронилнитроксилами наряду с TIESST-эффектом для $[\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{Pr}}]$ был обнаружен ряд других необычных явлений [2, 3]. В докладе будут рассмотрены особенности магнитно-структурных переходов в гетероспиновых комплексах Cu(II) с имидазолил-замещенными нитронилнитроксилами.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РНФ (23-13-00014-П).

Ссылки

- [1] Smirnova K. et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2025, e202514043.
- [2] Smirnova K.A. et al, Dalton Transactions, 2024, V.53, N31, P. 13119-13128.
- [3] Golomolzhina I.V. et al, Chemistry – A European Journal, 2024, V. 30, N13, e202303499.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПОЛИМОРФИЗМ И ТЕМПЕРАТУРНО ИНДУЦИРОВАННЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(hfac)₂ С НИТРОКСИЛАМИ

Романенко Г.В., Толстиков С.Е., Артюхова Н.А., Чубакова Э.Т., Богомяков А.С.

Институт "Международный томографический центр" СО РАН,
ул. Институтская 3а, Новосибирск 630090, Россия
romanenko@tomo.nsc.ru

Характерные для комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами температурно-индуцируемые трансформации координационных узлов, представляющих собой обменные кластеры $\{>\text{N}\cdot\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}\cdot\text{NN}\cdot\text{O}-\text{Cu}(\text{II})\}$, проявляются в виде аномалий на температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(T)$. Они связаны со сменой направления ян-теллеровской оси в окружении иона Cu(II) и, соответственно, изменением характера обменных взаимодействий с ферромагнитного на антиферромагнитный [1, 2]. В связи с этим несомненный интерес представляет изучение строения и свойств полиморфов, образование которых в значительных количествах возможно даже при небольших изменениях синтетических условий.

Было установлено, что биядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^1]_2$ с бутилпиридил-замещенным нитроксидом кристаллизуется в виде пяти полиморфных модификаций. Но только в одной модификации изменение температуры вызывает резкую обратимую трансформацию окружения атомов Cu. Наряду с биядерными соединениями было зафиксировано образование молекулярных комплексов с соотношением металл-лиганд 5:4, которые также способны претерпевать спиновые переходы. Например, для пары сольватов $[\text{Cu}_5(\text{hfac})_{10}(\text{L}^2)_4]\cdot\text{Solv}$ ($\text{Solv} = 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и C_6H_{14}) установлено, что магнитно-структурный фазовый переход, связанный с сокращением расстояний Cu–O_{NO} в окружении центрального атома Cu реализуется только в сольвате с CH_2Cl_2 . Детальный кристаллохимический анализ строения соединений позволяет установить возможные причины таких различий в свойствах полиморфных модификаций.

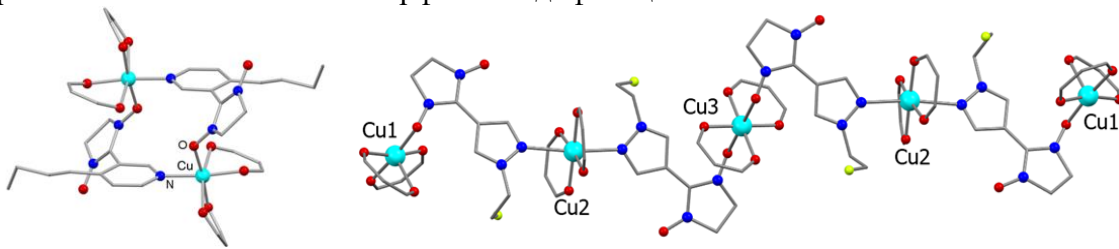


Рисунок 1. Строение молекул $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^1]_2$ и $[\text{Cu}_5(\text{hfac})_{10}(\text{L}^2)_4]$.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23-13-00014-П).

Ссылки

- [1] V. Ovcharenko, in: *Stable Radicals*, R. Hicks (Ed.), John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, 461.
- [2] S. Fokin et al., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 969.

СИНТЕЗ И КРАСНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Mn(II) С ФОСФИНАМИДАМИ

Тайгина М.Д.^{1,2}, Берёзин А.С.², Сухих Т.С.², Хисамов Р.М.², Нафиков М.Д.^{1,2},
Сыроквашин М.М.², Наумов Д. Ю.², Виноградова К.А.²

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

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3,
Новосибирск, Россия

E-mail: klossarin@mail.ru

Комплексы марганца(II) за счёт металлцентрированного низкоэнергетического перехода ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$ могут обладать зелёной или красной фосфоресценцией и в последствии стать альтернативой дорогостоящим соединениям иридия(III) в производстве OLED устройств. Эффективность и цвет такого свечения зависят от геометрии координационного узла и силы поля лигандов. Для создания эффективных эмиттеров на основе Mn(II) широко используются фосфиноксидные лиганды, которые могут эффективно передавать энергию возбуждения на ион марганца(II). В данной работе мы синтезировали новый класс органических лигандов – фосфинатамиды, содержащие в своём составе различные гетероциклы (Рис. 1а), сочетав таким образом в молекуле лиганда фосфорильную группу и донорный гетероатом. Данные лиганды при взаимодействии с солями марганца(II) в основном проявляют амбидентатную координацию, что обеспечивает образование различных полиядерных структур (Рис. 1б и 1с), в которых атомы марганца преимущественно находятся в октаэдрическом окружении. Для пяти полученных комплексов обнаружена красная фосфоресценция в области 570-770 нм.

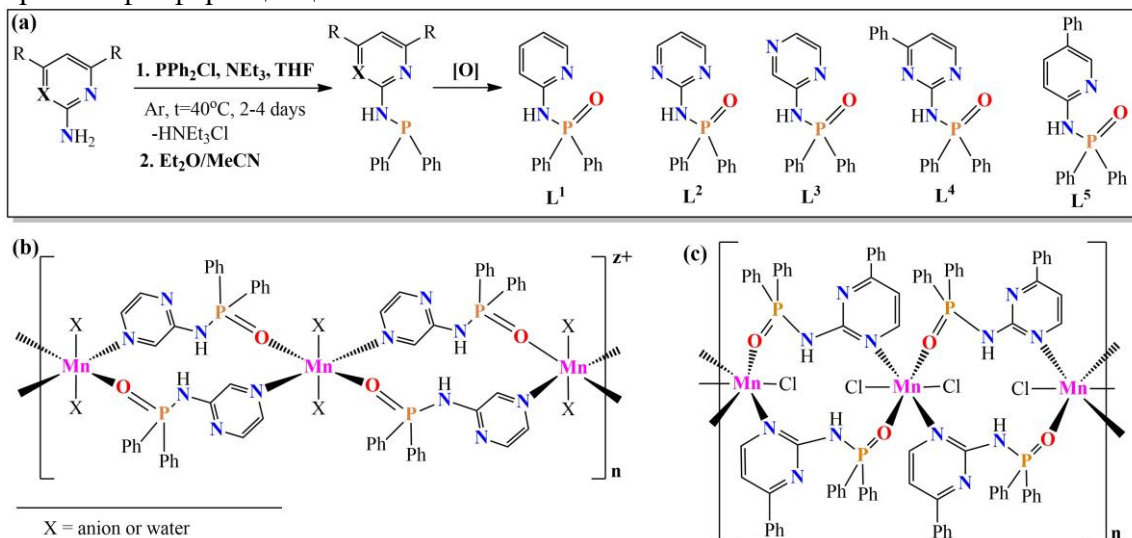


Рисунок 1. Синтез фосфинатамидов (а); строение комплексов марганца(II) с L³ (b) и L⁴ (c).

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-73-10218).

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ И СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТОВ НИКЕЛЯ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Волостных М.В.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, д.31, к. 4

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, к. 1

E-mail: marinavolostnykh@gmail.com

Кристаллические пористые каркасные структуры на основе порфиринов, полученные с помощью координационных или водородных связей, представляют собой перспективную платформу для разработки новых функциональных материалов. Возможность направленного регулирования их физико-химических свойств обусловлена как модификацией структуры макроцикла, так и варьированием природы катионов металлов — как в составе органического лиганда, так и в узлах формирующихся каркасов. В контексте супрамолекулярной химии фосфонатсодержащие порфирины являются универсальными строительными блоками для каркасных систем. Наличие $-PO(OH)_2$ групп, способных как к прочной координации с ионами металлов, так и к образованию множественных межмолекулярных водородных связей, позволяет получать на основе данных соединений не только металл-органические координационные полимеры (МОКП), но и стабилизированные водородными связями каркасы (НОФ). Сочетание высокой термической и химической стабильности порфиринового макроцикла с прочностью фосфонатных связей обуславливает устойчивость получаемых материалов в широком диапазоне температур и в различных растворителях, открывая большие перспективы для их практического применения.

В докладе будут представлены подходы к синтезу координационных и стабилизированных водородными связями каркасных полимеров на основе порфиририлфосфонатов никеля(II) и палладия(II) различного строения [1, 2]. Будут подробно рассмотрены структура, термическая и химическая стабильность полученных кристаллических материалов, а также влияние количества и положения фосфонатных групп на периферии порфиринового макроцикла и природы металла-комплексобразователя на их строение и физико-химические свойства. Кроме того, будет показано влияние условий пост-синтетической модификации на структурные и функциональные характеристики исследуемых каркасов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 24-73-10227).

Ссылки

[1] Enakieva Yu.Yu., Sinelshchikova A.A., Grigoriev M.S. et al. *Chem. A Eur. J.*, **2019**, 25 (45), 10552-10556.

[2] Zhigileva E.A., Enakieva Yu.Yu., Chernyshev V.V. et.al. *Dalton. Trans.*, **2024**, 53 (39), 16345–16354.

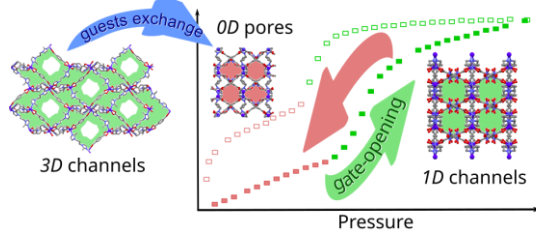
СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ, СЕЛЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ МЕТАЛЛ–ОРГАНИЧЕСКИМИ КООРДИНАЦИОННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ГИБКИХ И ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ЛИГАНДОВ

Коваленко К.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр-т Ак.
Лаврентьева, д. 3

E-mail: k.a.kovalenko@niic.nsc.ru

На данный момент, подавляющее большинство металл–органических координационных полимеров (МОКП) построено на основе структурно жёстких лигандов. Для селективной адсорбции газов с близкими физическими свойствами, перспективными являются подвижные МОКП [1], построенные за счёт структурно гибких лигандов, например содержащие алифатические мостики [2–5]. МОКП демонстрируют интересные структурные трансформации, адсорбционные и фотолюминесцентные свойства. Конформационная лабильность лиганда обеспечивающим гибкость МОКП при замене гостей. Важное значение имеет координационное окружение неорганических строительных блоков, способ координации карбоксилатных лигандов, нуклеарность вторичных строительных блоков. МОКП на основе перфторированных лигандов также способны проявлять конформационную гибкость [6]. Перфторотримезиат Sc(III) является перманентно пористым и способен разделять газовые смеси сложного состава.



single-crystal-to-single-crystal transformations

Рисунок 1. Структурные трансформации типа монокристалл-в-монокристалл МОКП на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана.

Ссылки

- [1] К.А. Коваленко, А.С. Потапов, В.П. Федин. *Усп. хим.*, **2022**, 91(4), RCR5026.
- [2] P.V. Burlak, K.A. Kovalenko, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin. *Russ J Coord Chem*, **2022**, 48(8), 504–509.
- [3] P.V. Burlak, D.G. Samsonenko, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin. *Polyhedron*, **2022**, 222, 115880.
- [4] P.V. Burlak, D.G. Samsonenko, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin. *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(44), 18087–18097.
- [5] P.V. Burlak, D.G. Samsonenko, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin. *CrystEngComm*, **2024**, 26(36), 5039–5045.
- [6] P.V. Burlak, A.M. Cheplakova, D.G. Samsonenko, A.V. Vinogradov, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin. *Dalton Trans.*, **2026**, 55(7), 2937–2947.
- [7] A.M. Cheplakova, K.A. Kovalenko, D.G. Samsonenko, V.A. Lazarenko, P.V. Dorovatovskii, A.S. Nizovtsev, V.P. Fedin. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63(51), 24187–24194.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФРАГМЕНТОВ $\{Zn_4F_4\}$

Дубских В.А., Лысова А.А., Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, просп.
Академика Лаврентьева, 3
E-mail: dubsikh@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой кристаллические соединения, состоящие из неорганических строительных блоков (ионов или кластеров металлов), связанных между собой полидентатными органическими линкерами в протяженные одно-, двух- или трехмерные структуры. Благодаря такому модульному строению, варьируя природу вторичных строительных блоков (ВСБ), удается тонко настраивать структуру получаемых соединений. Это вызывает высокий исследовательский интерес ввиду способности получать МОКП с заданными свойствами, что открывает перспективы их применения в критически важных областях: от адсорбции и разделения газов до гетерогенного катализа и детектирования.

Многие МОКП основаны на О-центрированных ядрах M_xO_y . Однако существует тип менее изученных ВСБ, образованных галогенными центрами. Среди них F-центрированные ВСБ являются уникальными, поскольку атомы F с высокой электроотрицательностью могут выступать в качестве активных участков для захвата молекул путем образования прочных водородных связей H--F [1].

Нами были разработаны методики синтеза и установлены кристаллические структуры четырех новых трехмерных МОКП на основе комплекса $\{Zn_4F_4\}$. В качестве органических строительных блоков выступают линейные дикарбоновые кислоты различной длины, что позволило получить ряд МОКП с контролируемым размером пор. Соединения были охарактеризованы широким набором физико-химических и аналитических методов. Проведены адсорбционные исследования полученных соединений по отношению к различным газам (N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2 - и C_3 -углеводороды) и парам жидкостей (C_6H_6 и C_6H_{12}).

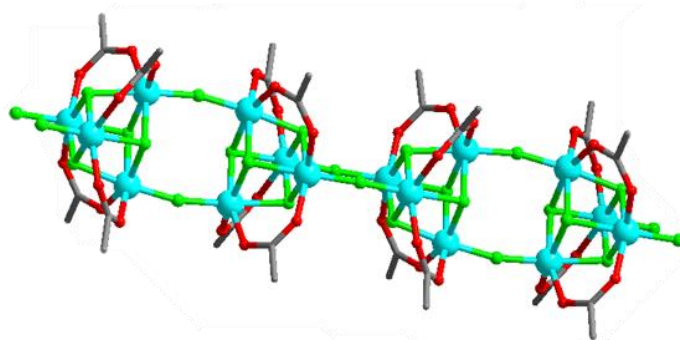


Рисунок 1. Цепочечные фрагменты МОКП, сформированные комплексным фрагментом $\{Zn_4F_4\}^{4+}$.

Ссылки

[1] Shi W. J. et al., *Chemical Communications*, **2021**, 57, 12788-12791

**Адсорбция полиоксометаллатов на углеродных нанотрубках для получения
гетерогенных катализаторов селективного окисления органических
сульфидов водным H_2O_2**

Евтушок В.Ю., Лопаткин В.А., Стонкус О.А., Кибис Л.С., Подьячева О.Ю.,
Холдеева О.А.

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

E-mail: evtvas@catalysis.ru

Полиоксометаллаты, замещенные d^0 -переходными металлами, способны к гетеролитической активации пероксида водорода с образованием активных пероксокомплексов и эффективно катализируют селективное окисление органических соединений, включая получение эпоксидов и сульфоксидов [1]. Иммобилизация таких соединений на твердых носителях является перспективным подходом к созданию гетерогенных катализаторов [2]. Однако использование оксидных носителей, таких как SiO_2 и Al_2O_3 , часто приводит к разрушению структуры ПОМ или снижению каталитической активности, тогда как углеродные носители могут прочно адсорбировать органические реагенты и продукты, затрудняя повторное использование катализаторов.

В этой работе исследованы закономерности адсорбции полиоксометаллатов различных структурных типов на многослойных углеродных нанотрубках, в том числе допированных азотом (N-УНТ), и каталитические свойства полученных материалов в селективном окислении органических сульфидов водным H_2O_2 . В качестве активных компонентов были использованы ПОМ структур Линдквиста, Кеггина и Доусона, замещенные Nb, Ti и Zr. Для повышения прочности закрепления ПОМ на поверхности УНТ были изучены различные закрепляющие агенты, включая H^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} и Al^{3+} .

Показано, что исследованные ПОМ прочно закрепляются на поверхности УНТ и N-УНТ с сохранением структуры ПОМ. Наиболее эффективным сочетанием с точки зрения активности, селективности и устойчивости оказались катализаторы на основе Zr-замещенных ПОМ, закрепленных на N-УНТ с использованием Zn^{2+} . Наиболее эффективным оказался катализатор на основе Zr-замещенного ПОМ структуры Кеггина $[\{\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\mu\text{-OH})_2\}]^{8-}$ [3]. В окислении метилфенилсульфида 30%-ным водным H_2O_2 такие катализаторы обеспечивали высокую скорость реакции (TOF до $10\,000\text{ ч}^{-1}$), высокую селективность по сульфоксиду и эффективное использование окислителя.

Гетерогенная природа катализа подтверждена экспериментами горячего фильтрования и анализом фильтратов, показавшими отсутствие заметного вымывания активного компонента. Катализатор сохранял каталитические характеристики при повторном использовании, а также был успешно применен для селективного окисления сульфида омепразола до омепразола.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] N.V. Maksimchuk, O.A. Kholdeeva. *Coord. Chem. Rev.*, **2026**, 547, 217108.
- [2] V.Y. Evtushok, V.A. Lopatkin, O.Y. Podyacheva, O.A. Kholdeeva. *Catalysts*, **2022**, 12, 472.
- [3] V.A. Lopatkin, V.Y. Evtushok, O.A. Stonkus, L.S. Kibis, O.Y. Podyacheva, O.A. Kholdeeva. *Catal. Sci. Technol.*, **2025**, 15, 1825-1838.

Синтез и характеристика Hf-замещенного полиоксвольфрамата структуры Линдквиста

Козулин Ф.С.,¹ Евтушок В.Ю.,¹ Заломаева О.В.,¹ Максимчук Н.В.,¹ Иванчикова И.Д.,¹
Юдин В.Н.,² Яньшолё В.В.,³ Холдеева О.А.¹

¹Институт катализа СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

²Институт неорганической химии СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

³Международный томографический центр СО РАН, ул. Институтская 3,
Новосибирск 630090

E-mail: f.kozulin@q.nsu.ru

Полиоксометаллаты структуры Линдквиста представляют собой удобную платформу для направленного изменения строения и реакционной способности за счет замещения атома W на d⁰-металл, особенно для каталитического жидкофазного окисления пероксидом водорода [1]. Для Zr-замещенного димерного полиоксвольфрамата $[\{W_5O_{18}Zr(\mu-OH)\}_2]^{6-}$ ранее были показаны выраженные кислотно-основные и окислительные свойства, однако Hf-содержащий аналог этой структуры до настоящего времени не был описан. Получение такого соединения представляет интерес для прямого сравнения влияния Zr(IV) и Hf(IV) в практически идентичном полиоксометаллатном окружении.

В данной работе впервые синтезирован Hf-замещенный полиоксвольфрават структуры Линдквиста $[\{W_5O_{18}Hf(\mu-OH)\}_2]^{6-}$ ($\{HfW_5\}_2$) и выделен в виде тетрабутиламмонийной соли $(Bu_4N)_6[\{W_5O_{18}Hf(\mu-OH)\}_2]$ [2]. Показано, что водный путь синтеза, применимый для циркониевого аналога, не позволяет получить чистый Hf-содержащий продукт. Успешная методика основана на сборке HfW_5 из гексавольфрамата $(Bu_4N)_2[W_6O_{19}]$ в ацетонитриле в присутствии Bu_4NOH и $Hf(асас)_4$ с последующим мягким гидролизом промежуточного Hf-содержащего комплекса $\{HfW_5(асас)\}$ до гидроксо-димера $\{HfW_5\}_2$.

Состав и строение $\{HfW_5\}_2$ подтверждены рентгеноструктурным анализом, порошковой рентгеновской дифракцией, ИК-спектроскопией, ¹⁸³W и ¹⁷O ЯМР-спектроскопией, ESI-MS, элементным и термогравиметрическим анализом. Рентгеноструктурный анализ подтвердил образование димерного аниона $[\{W_5O_{18}Hf(\mu-OH)\}_2]^{6-}$. Сравнение с Zr-аналогом показывает, что замена Zr(IV) на более оксофильный Hf(IV) приводит к измеримым структурным и спектроскопическим изменениям - смещению характеристических ИК-полос, а также изменению положений сигналов в ¹⁸³W и ¹⁷O ЯМР-спектрах. Эти данные указывают на более сильное взаимодействие Hf–O и перераспределение электронной плотности в фрагменте W–O–Hf.

Каталитические испытания в реакциях окисления органических субстратов водным раствором H₂O₂ показали, что различия между $\{HfW_5\}_2$ и $\{ZrW_5\}_2$ проявляются не только в строении, но и в реакционной способности. В окислении тианизолы $\{HfW_5\}_2$ обеспечивает примерно в 5 раз более высокую начальную скорость при сопоставимой селективности по сульфоксиду, а также характеризуется более низкой скоростью непродуктивного разложения H₂O₂.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] N.V. Maksimchuk, O.A. Kholdeeva. *Coord. Chem. Rev.* **2026**, 547, 217108.
[2] V.Yu. Evtushok, O.V. Zalomaeva, N.V. Maksimchuk, F.S. Kozulin, I.D. Ivanchikova, V.N. Yudin, V.V. Yanshole, O.A. Kholdeeva. *Inorg. Chem.* **2026**, 65, 9348-9358

Комплексные соединения на основе структурного фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ (Q = O, S) с лигандами азольного ряда.

Конькова А.В., Иванов А.А., Евтушок Д.В., Воротников Ю.А., Воротникова Н.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
пр. акад. Лаврентьева, 3
E-mail: ereminanna@yandex.ru*

Биядерные фрагменты $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ (Q = O, S) являются перспективными строительными блоками для конструирования полиядерных архитектур - от простых комплексов до полиоксометаллатов (ПОМ) и полиоксотиометаллатов (ПОТМ). Сочетание связи металл-металл и способности к модификации координационной сферы открывает пути к созданию функциональных материалов для катализа, молекулярной электроники и биомедицины. Ключевым фактором, определяющим структуру и свойства, является природа органических лигандов. N-донорные гетероциклы азольного ряда (пиразол, 1,2,3- и 1,2,4-триазолы), благодаря способности к депротонированию и образованию мостиковых форм, являются идеальными кандидатами для направленной сборки гибридных систем. Однако химия комплексов $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с азолами практически не изучена, что определяет актуальность работы.

В работе расширен ряд кластерных комплексов и гибридных ПОМ на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ (Q = O, S). Разработаны методы синтеза "бочкообразных" анионов $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]^{4-}$, (L = pz⁻, 1,2,3-trz⁻, 1,2,4-trz⁻). Проведена замена катиона (NH₄⁺ → Bu₄N⁺); полученные тетрабутиламмонийные соли демонстрируют обратимое окисление (E_{1/2} = 0,26-0,61 В).

В реакциях тио-фрагментов в расплаве лиганда получены: циклический $[\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{pz})_6(\text{MoO}_4)]^{2-}$ (первый пример ПОМ на основе $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Q}_2\}^{2+}$ с мостиковым пиразолатом) и биядерные $[\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2]^{2-}$ (L = pzH, trzH) в зависимости от строения исходного оксотиомолибдата. При нагревании $(\text{pzH}_2)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ с пиразолом происходит последовательная трансформация: замещение аква-лигандов, далее димеризация через оксалатные мостики, а в конце, частичное замещение μ-S на μ-O с образованием $[\{\text{Mo}_2\text{O}_{2.765}\text{S}_{1.235}(\text{pzH})_3\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и гибридного кластера $[\text{Mo}_8\text{S}_6\text{O}_{12}(\text{pzH})_6(\text{pz})_6]$.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-23-00660.

ТРЕУГОЛЬНЫЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Re(III): НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗАМ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ

Михайлов М.А.¹, Горбачук Е.В.², Сухих Т.С.¹, Соколов М.Н.¹, Козлова Е.А.³

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

² ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, 420088, ул. Арбузова 8

³ ИК СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева 5

E-mail: mikhajlovmaks@yandex.ru

В настоящей работе предложена оптимизированная методика синтеза поликристаллического Re_3I_9 [1] и продемонстрирована его трансформация в полимеры $\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6$ и $\text{Re}_3\text{I}_3\text{Cl}_6$. Термическое разложение $\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6$ приводит к получению поликристаллической фазы Re_3Br_9 [2]. Сольвотермальное восстановление тригалогенидов Re_3X_9 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) муравьиной кислотой в кислых условиях даёт карбонилгалогениды $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ — важные катализаторы-кислоты Льюиса (например, в алкилировании аренов по Фриделю–Крафтсу [3]). Представленный метод [1, 2] является удобной альтернативой классическим подходам, требующим автоклавного оборудования и высоких давлений CO (до 200 атм).

Хотя кристаллические структуры $\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6$ и $\text{Re}_3\text{I}_3\text{Cl}_6$ не установлены, выделены и охарактеризованы аквакомплексы $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{X}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и комплексы $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{X}_6(\text{L})_3]$ ($\text{L} = \text{dppm}, \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$), сохраняющие кластерный мотив $\{\text{Re}_3\text{I}_3\text{X}_6\}$. Попытка использования объёмных фосфинов Бухвальда (XPhos, SPhos) привела к образованию 1D неорганических сокристаллов, содержащих цепи фрагментов $\{\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6\}$, связанных мостиковыми атомами брома, с включёнными молекулами фосфина и растворителей (ТГФ, 1,4-диоксан). Сокристаллизаты термически стабильны: молекулы растворителя удерживаются при температурах выше их точек кипения. Особый интерес представляет использование $\{\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6\}$ в фотокаталитическом восстановлении CO_2 . В отличие от мооядерных комплексов рения, кластер обладает несколькими центрами связывания CO_2 и может выступать в роли «электронного буфера», аккумулируя фотоэлектроны с полупроводника (TiO_2 , g- C_3N_4). Предварительные данные показывают, что нанесение $\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6$ на TiO_2 многократно увеличивает скорость восстановления CO_2 до CO и CH_4 по сравнению с чистым TiO_2 , как с использованием H_2O , так и H_2 в качестве донора электронов. Устойчивая иммобилизация кластера в порах TiO_2 предотвращает вымывание активного компонента, открывая путь к эффективным фотокатализаторам для искусственного фотосинтеза.

Ссылки

- [1] Горбачук Е.В., Михайлов М.А., Шевень Д.Г., Соколов М.Н., Яхваров Д.Г., *Координационная химия*, **2024**, 50, 604–612.
- [2] Gorbachuk E., Mikhaylov M., Sukhikh S., Sokolov M., Yakhvarov D., *Inorganica Chimica Acta*, **2025**, 584, 122729:1-7.
- [3] Nishiyama Y., Kakushou F., Sonoda N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 2779-2782.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6^{2-}$, КАТИОНОВ $\text{Ag}(\text{I})$ И ГОМОЛОГОВ БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)МЕТАНА

Литвинова Ю.М., Брылев К.А., Гайфулин Я.М.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, д. 3
E-mail: litvinova@niic.nsc.ru

Семейство из восьми новых координационных полимеров с общей формулой $[\{\text{Ag}_2\text{L}_x\}\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]$ ($x = 2$ или 3, Рис. 1а) было получено в результате реакции между солями $\text{Cs}_{1.3}\text{Na}_{0.7}[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и бис(дифенилфосфино)алканами $(\text{Ph}_2\text{P})-\text{C}_n\text{H}_{2n}-(\text{Ph}_2\text{P})$ ($n = 1-6$). Все соединения имеют хорошую термическую стабильность, а также устойчивость к гидролизу, действию разбавленных кислот и щелочей. Вещества проявляют яркую фосфоресценцию в твердом теле в красной и ближней ИК области спектра (Рис. 1б). Характерной особенностью эмиссии является большая ширина спектров, которые простираются от 600 до 925 нм. Квантовые выходы люминесценции соединений являются одними из самых высоких среди координационных полимеров на основе цианидных металлокластерных комплексов.

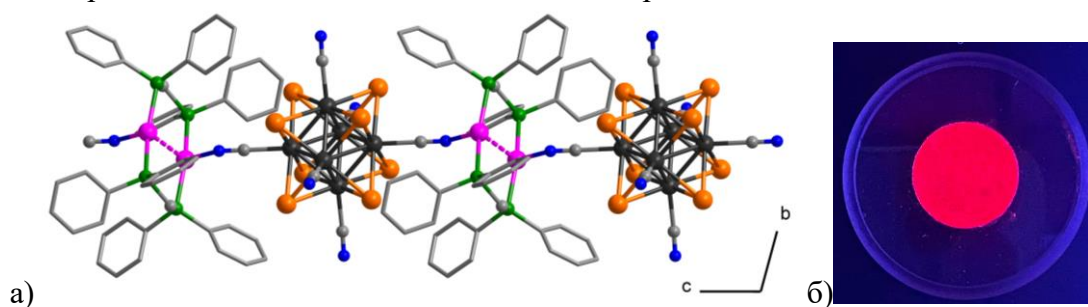


Рис. 1. Строение полимера $[\{\text{Ag}_2(\text{dppm})_2\}\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{CN})_6]$ (а) и его люминесценция при облучении УФ-лампой с длиной волны 365 нм (б)

Все соединения демонстрируют выдающуюся рентгеновскую стабильность и рентген-индуцированную люминесценцию, профиль спектра которой схож со спектрами фотолюминесценции. Для ряда соединений были измерены световыходы рентген-индуцированной эмиссии, которые сравнимы со световыходами распространенных неорганических сцинтилляторов, таких как $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{YAG}:\text{Ce}$. Возможность использования координационных полимеров на основе цианидных металлокластеров в качестве основы сцинтилляционных материалов была продемонстрирована впервые.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 26-13-00415.

СЕМЬЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni И Co С ДИКУБАНЫМ ОСТОВОМ

Романенко Г.В., Кузнецова О.В., Фокин С.В., Фурсова Е.Ю., Богомяков А.С.

МТЦ СО РАН

E-mail: fokin@tomo.nsc.ru

Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы гетероспиновые 7-ядерные комплексы Ni(II) с органическими парамагнетиками 3,6-дитретбутил-о-семихинолят-анионами SQ и депротонированным спин-меченым нитрофенолом L^1 (рис. 1) с бикубановым металлоостовом $\{Ni_7O_8\}$ – $[Ni_7(OH)_6(SQ)_6(OMe)_2(H_2O)_6]$, $[Ni_7(OH)_8(SQ)_6(H_2O)_6]$ и $[Ni_7(OH)_8(L^1)_6(H_2O)_4]$. Установлено, что с иминонитроксидом L^2 образуются комплексы, содержащие только два парамагнитных лиганда с ядром $[M_7(OH)_6(hfac)_6(L^2)_2]$ ($M = Ni, Co$), в котором депротонированная фенольная группа L^2 связывает три терминальных атома металла, образуя при этом с одним из них хелатный цикл за счет координации иминного атома N (рис. 2). Установлено, что в твердых фазах 7-ядерных комплексов между парамагнитными центрами доминируют обменные взаимодействия ферромагнитного характера, при этом координация парамагнитных лигандов снижает общий спин системы из-за антиферромагнитных обменных взаимодействий металл-радикал.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $[\text{Re}_{6-x}\text{M}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Os}$)

Гайфулина В.К.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Российской Академии Наук, 630090,
Новосибирск

E-mail: muravyeva@niic.nsc.ru

Октаэдрические кластеры металлов 5-7 групп характеризуются изоретикулярным строением, сохраняющимся при окислительно-восстановительных превращениях, реакциях катионного обмена и замещении внешних лигандов. Данный факт делает их перспективными конкурентами мооядерных комплексов переходных металлов в качестве строительных блоков для дизайна различных полимерных материалов и покрытий. Варьирование металла в кластерном ядре является гибким инструментом для контроля над функциональными свойствами кластерного комплекса с сохранением исходного координационного окружения и размеров комплекса. Введение неизовалентного металла в состав металлоостова оказывает влияние на спектроскопические характеристики, редокс-поведение, магнитные свойства, заряд и растворимость кластерного комплекса.

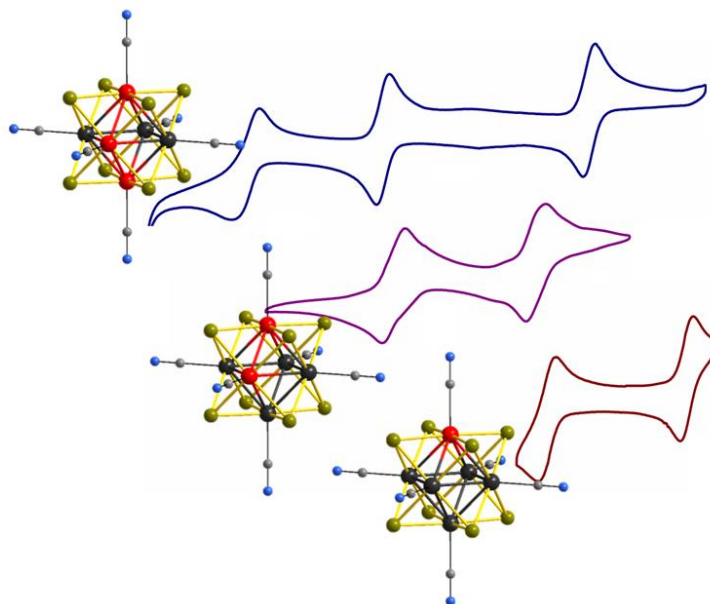


Рисунок 1. Примеры строения и кривые ЦВА для кластеров $[\text{Re}_5\text{WSe}_8(\text{CN})_6]^n$, $[\text{Re}_4\text{W}_2\text{Se}_8(\text{CN})_6]^n$ и $[\text{Re}_3\text{W}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^n$.

В работе представлены синтез и комплексное исследование гетерометаллических октаэдрических кластеров рения – продуктов неизовалентного «замещения» атомов рения в кластерном ядре на атомы элементов 5, 6 и 8 групп. Изучено влияние природы металла и степени замещения на электронное строение, спектроскопические характеристики и окислительно-восстановительное поведение молекулярных кластерных комплексов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10181-П.

РАСЧЕТ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ M_2bdc_2dabco ($M = Zn, Cu, Ni, Co$)

Рыжиков М.Р., Козлова С.Г., Афаунов Р.Э.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, просп. Академика
Лаврентьева, 3*

E-mail: maxim.ryzhikov@gmail.com

Термоэлектрические материалы традиционно представляют интерес для практического применения. В последнее время актуальность этой темы возросла в связи с ростом числа центров обработки данных, производящих большое количество отработанного тепла. Одно из основных препятствий для коммерческого применения — низкая термоэлектрическая добротность $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ (S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность, T – температура, κ – теплопроводность), особенно в «комнатном» диапазоне температур (200-400 К). Существуют разные стратегии повышения ZT , заключающиеся в повышении S и/или σ и понижении κ . Относительно недавно в качестве материалов для термоэлектриков стали рассматриваться металл-органические координационные полимеры (МОКП), которые за счет пористой структуры обладают низкой теплопроводностью [1].

В работе выполнены квантовохимические расчеты серии МОКП M_2bdc_2dabco ($M = Zn, Cu, Ni, Co$; bdc = terephthalate; $dabco$ = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) [2]. Показано, что в диапазоне температур 200-400 К значения S для каркасов на основе Cu, Ni, Co имеют один порядок величины и располагаются в следующем порядке: $S_{Ni} > S_{Co} > S_{Cu}$. Каркас на основе Zn имеет на порядок больший S по сравнению с другими металлами, однако расчетная величина щели (E_g) для него равна 3.89 эВ, что приводит к низкой концентрации носителей и, как следствие, низкой термоэлектрической добротности. К каркасам на основе Ni ($E_g = 1.18$ эВ) и отчасти Co ($E_g = 0.51$ эВ) это также применимо. Для каркаса на основе меди (Cu) величина щели 0.21 эВ близка к оптимальной ($6k_B T - 10k_B T$) [3] при температуре 300 К, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного кандидата на роль термоэлектрического материала.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00911, <https://rscf.ru/project/25-23-00911/>

Ссылки

- [1] Y. Fan, Z. Liu, G. Chen, *Small*, **2021**, 17, 2100505
- [2] D.N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5033
- [3] J.O. Sofo, G.D. Mahan, *Phys. Rev. B*, **1994**, 49, 4565

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО КЛАССА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II) С N-, P-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ И КЛАСТЕРНЫМ АНИОНОМ БОРА $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ПРОТИВОИОНА

Авдеева В.В., Лукошкова А.А., Кубасов А.С., Голубев А.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, 119071

E-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

В настоящей работе предложен подход к получению нового класса катионных комплексов палладия(II) с нейтральными органическими N, P-содержащими лигандами, в которых в качестве стабилизирующего противоиона используется анион $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$.

Синтез целевых соединений проводили в ацетонитриле ступенчатым методом из солей $[PdCl_4]^{2-}$, включающим лигандный обмен в координационной сфере палладия(II) с образованием промежуточных комплексов $[PdCl_2L_2]$ (L – монодентатный лиганд) или $[PdCl_2L']$ (L' – бидентатный лиганд) и последующее удаление хлорид-ионов с помощью $[Ag_2[B_{12}Cl_{12}]]$. В зависимости от соотношения реагентов возможно получение хлорид-содержащих комплексов $[Pd(CH_3CN)_2LCl]_2[B_{12}Cl_{12}]$ или $[Pd(CH_3CN)L'Cl]_2[B_{12}Cl_{12}]$ и комплексов $[Pd(CH_3CN)_2L_2][B_{12}Cl_{12}]$ или $[PdL'_2][B_{12}Cl_{12}]$.

Методом РСА установлено строение ряда соединений, содержащих моно- и бидентатные органические лиганды: трифенилфосфин, дифенил-2-пиридилфосфин, NH_3 , анилин, циклогексиламин, этилендиамин, тетраметилэтилендиамин, 2,2'-бипиридил. Во всех комплексах Pd(II) имеет плоско-квадратное координационное окружение, образованное атомами N или P органического лиганда и атомами N молекул растворителя, и $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ в качестве противоиона. В хлорид-содержащих интермедиатах присутствуют два катионных комплекса палладия на один анион $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$.

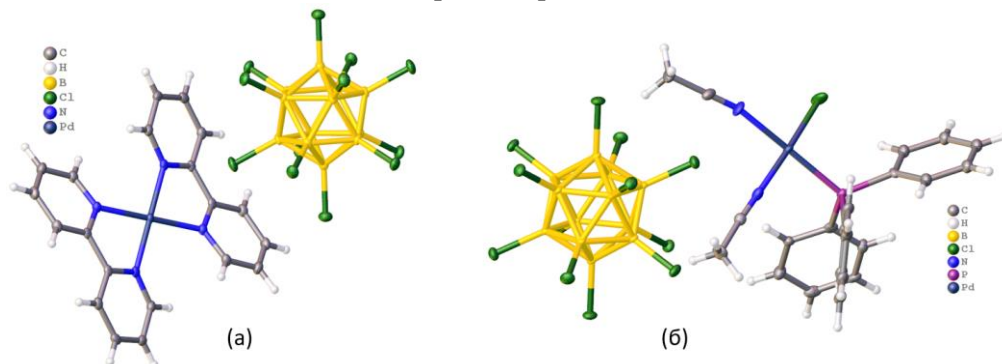


Рисунок 1. Строение катионов и анионов в комплексах $[Pd(bipy)_2][B_{12}Cl_{12}]$ (а) и $[Pd(Ph_3P)(CH_3CN)_2Cl][B_{12}Cl_{12}]$ (б).

Умеренная токсичность компонентов конечных соединений в сочетании с высокой инертностью и стабилизирующим действием кластерного аниона $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ открывает перспективы для разработки новых радиопротекторных препаратов на основе палладия.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 26-23-20131, <https://rscf.ru/project/26-23-20131>.

ЯМР НА ПУТИ ОТ МОНО- К МНОГО-ЯДЕРНЫМ КОМПЛЕКСАМ ПАРАМАГНИТНЫХ ЛАНТАНИДОВ: СТРОЕНИЕ В РАСТВОРЕ, КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА, СЕНСОРИКА ЛОКАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЯЗКОСТИ, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В МРТ- ДИАГНОСТИКЕ

Бабайлов С.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: babajlov@niic.nsc.ru*

Комплексы лантанидов (Ln) обладают уникальными люминесцентными, магнитными и химическими свойствами, что делает их перспективными для различных мультимодальных применений (включая терагностику). В данной работе с помощью ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{23}Na исследованы в растворе несколько серий моно- и би-ядерных комплексов, представляющих интерес для биологии и медицины в качестве *in vivo* ЯМР/МРТ термосенсоров и датчиков вязкости. При переходе от моноядерных к многоядерным комплексам Ln существенно увеличивается количество искоемых структурных параметров при оптимизационном анализе значений парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) и парамагнитных увеличений скоростей спиновой релаксации протонов (ПУССРЯ) различных групп исследуемых комплексов, что увеличивает время оптимизационных расчетов. Тем не менее, методические возможности ЯМР позволяют одновременно определять структуру комплексов, их молекулярную динамику и парамагнитные свойства в растворе. Этот развиваемый методический подход иллюстрируется в докладе рядом примеров исследований строения и конформационной динамики комплексов краун-эфиров, порфиринов, бетадикетонатов, производных ДТПА и ДОТА с Ln (где Ln = Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Tm, Ho, Dy и Yb) [1]. Биядерные комплексы представлены трехпалубниками порфиринов и комплексными ионными парами, состоящими из краун-эфиров и бетадикетонатов. В частности, на некоторых системах обнаружено монотонное изменение энергии активации молекулярной динамики комплексов в зависимости от ионного радиуса катионов Ln. А в других системах обнаружен гадолиниевый разлом на зависимости энергии активации от атомного номера Ln [2]. В *in vitro* и *in vivo* ЯМР/МРТ исследованиях было показано, что эти комплексы могут служить в качестве специальных термочувствительных контрастных реагентов, а также датчиков локальной вязкости для диагностики.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №25-25-00820).

Ссылки

- [1] S.P. Babailov, E.N. Zapolotsky, A.G. Martynov, Y.G. Gorbunova, *Molecules*, **2022**, 27, 7836.
- [2] S.P. Babailov, Ya. Qu, E.N. Zapolotsky, *J. Incl. Phen. Macrocycl. Chem.*, **2022**, 102, 1.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Нафиков М.Д.^{1,2}, Тайгина М.Д.^{1,2}, Берёзин А.С.², Наумов Д. Ю.², Сыроквашин М.М.², Крючкова Н.А.², Виноградова К.А.²

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

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия

E-mail: m.nafikov@g.nsu.ru

Комплексы марганца(II) интересны за счет запрещенного по четности и спину излучательного перехода ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$, который может приводит к марганец-центрированной люминесценции. Квантовый выход данного перехода сильно зависит от лигандного окружения [1].

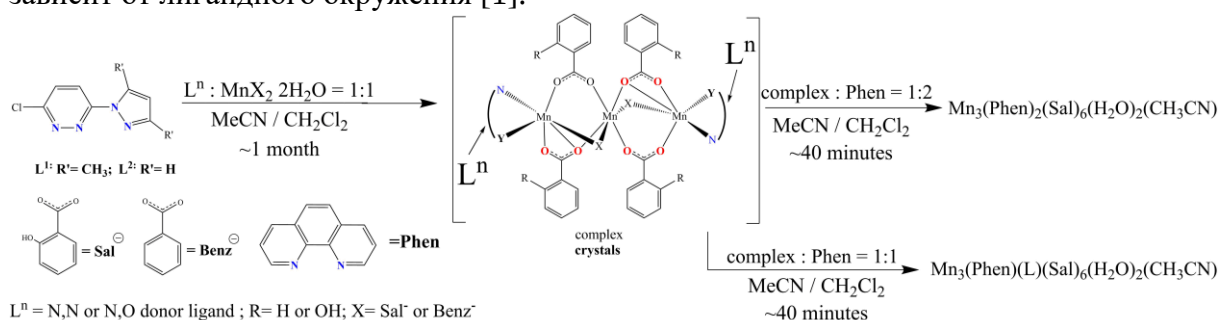


Рисунок 1. Синтез трехъядерных комплексов различными методами

В данной работе было синтезировано 13 структурно-родственных трехъядерных комплексов марганца(II) по реакции солей карбоновых кислот марганца(II) с органическими хелатными лигандами. По данным рентгеноструктурного анализа, основой структуры во всех комплексах является фрагмент Mn_3O_{12} , полиэдр атомов марганца – октаэдр, к терминальным атомам марганца бидентантно-циклически координируются молекулы лиганда L^n . Состав и строение комплексов подтверждается методами элементного анализа, ИК, ЭПР и РФЭС спектроскопий. Фазовая чистота и воспроизводимость были подтверждены по рентгенофазовому анализу. Фрагмент Mn_3O_{12} устойчив в растворе CH_3CN . Исследованы ФЛ свойства комплексов в твердом состоянии при 300 и 77 К. Фотолюминесценция при 300 К, по-видимому, обусловлена релаксацией состояний с переносом заряда металл-лиганда, а при 77 К – d-d переходами. Магнитный момент комплексов близок к $5.92 \mu_B$ для изолированного атома Mn с конфигурацией d^5 , поэтому константа обмена (J) между атомами Mn мала, что также было показано методом ЭПР.

Показан обмен хелатных лигандов в трехъядерных фрагментах на другие лиганды с большей константой связывания. Данный метод позволяет получить также гетеролигандные трехъядерные комплексы марганца(II).

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-73-10218)

Ссылки

[1] P. Tao et al., Adv. Optical Mater. **2020**, 8, 2000985

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА И ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Гостева А.Н., Виноградов В.Ю.

ИХТРЭМС КНЦ РАН, Россия, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Академгородок, 26а

E-mail: angosteva@list.ru

Изучение двойных комплексных солей (ДКС) – активно развивающаяся часть координационной химии за счет широкого спектра функциональных свойств ДКС и продуктов их термолитиза [1]. Простое термическое разложение ДКС на основе C_2O_4 -ионов является относительно простым и дешевым по приборному оформлению, позволяет получать большой спектр твердых продуктов разложения без значительного изменения и усложнения установки [2]. Применение предварительной механической активации (МА) в центробежно–планетарной мельницы АГО–2 (40 г, 10 мин) до этапа термолитиза приводит к изменению физико-химических свойств ДКС и кинетики процесса [3]. В работе [4] исследовано влияние МА на свойства и продукты термолитиза ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Показана возможность управления свойствами функциональных материалов (количества углерода) путем комбинирования синтеза с помощью ДКС и МА. Результатом термолитиза при 650 °С в аргоне механически обработанного ДКС являлся интерметаллид $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ в нанокристаллическом виде со структурой пористых нитевидных трубок с удвоенным показателем удельной поверхности, в сравнении с термообработанным ДКС без МА. Целью данной работы является изучения влияния МА на физико-химические свойства ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и продуктов её термолитиза. На рисунке 1 представлены РЭМ ДКС до термической обработки в зависимости от времени МА. Также было определено что в процессе МА образуются мелкие частицы, которые при термодеструкции склонны к самопроизвольному окислению (сгорают на воздухе). Что говорит о необходимости подбора условий охлаждения, в том числе использование пассивации.

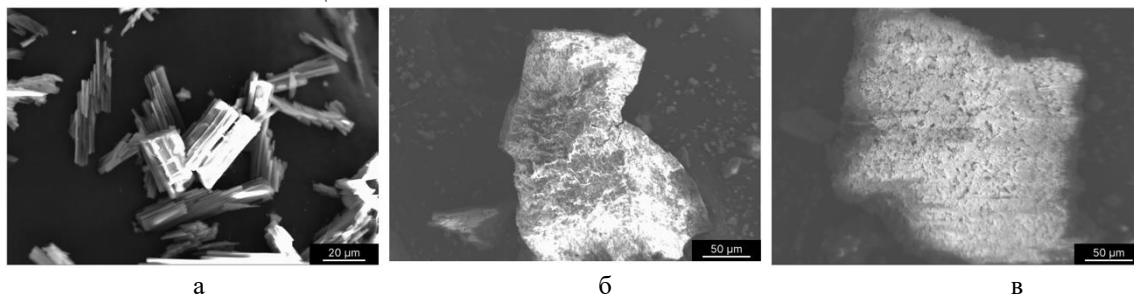


Рисунок 1. РЭМ ДКС без термической обработки: а – без МА, б – 5 мин МА, в – 10 мин МА.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке НИР FMEZ-2025-0058

Ссылки

- [1] Rao C.N.R., Natarajan S., Vaidhyanathan R. *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, 43(12), 1466-1496.
- [2] Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Semushina Y.P., Yusenkov K.V. *Materials*, **2019**, 12, 221.
- [3] Гостева А.Н., Калинин А.М., Виноградов В.Ю. *Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов XX Международной конференции*, **2024**, 121.
- [4] Gosteva A., Kalinkin A., Vinogradov V., Manukovskaya D., Nikolaev V., Semushin V., Teplonogova M. *Thermo*, **2026**, 6(1), 7.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ПНИКТОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И СЕРЕБРА ИЛИ ТАЛЛИЯ

Ермолаев А.В., Миронов Ю.В.

ИНХ СО РАН

E-mail: ermolaev@niic.nsc.ru

Химия тетраэдрических кластерных цианокомплексов рения является быстроразвивающейся областью со второй половины 1990-х годов. Ключевыми особенностями этого класса неорганических соединений являются химическая и термическая стабильность и структурная жесткость, что предрасполагает их к использованию в качестве "строительных блоков" для конструирования новых координационных соединений и супрамолекулярных ансамблей. К настоящему моменту известно большое количество координационных полимеров различной размерности на основе тетраэдрических кластерных халькогенидных цианокомплексов рения [1, 2]. Упомянутые соединения формируются за счет мостиков $-\text{CN}-\text{M}-\text{CN}-$ благодаря наличию большого числа внешних амбидентатных лигандов CN^- кластерного комплекса. Последние несколько лет наша группа посвятила изучению тетраэдрических Re_4 комплексов со смешаннолигандным кластерным ядром, например, кластерным анионом $[\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2(\text{CN})_{12}]^{6-}$. Для синтеза данных соединений в качестве прекурсора использовался ReI_3 [3, 4]. Такие комплексы обладают высоким отрицательным зарядом и интересны, например, как новые ионные проводники в композитных электролитах [5]. Продолжая исследования, совсем недавно нами получены первые примеры координационных полимеров на основе пниктогенидных кластерных комплексов рения следующего состава $\text{Na}_6[\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2(\text{CN})_{12}] \cdot 0.75\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6] и $[\{\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_9\}\text{Re}_4(\text{AsO})_4(\text{CN})_{12}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [7]. В докладе будут рассмотрены результаты изучения взаимодействия тетраэдрических кластерных комплексов рения со смешаннолигандным кластерным ядром и соединений серебра или таллия.

Ссылки

- [1] Mironov Yu.V., Fedorov V.E., *Russ. Chem. Bull.*, **2002**, 51, 569.
- [2] Efremova O.A., Mironov Yu.V., Fedorov V.E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2533.
- [3] Pronin, A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., *J. Cluster Sci.*, **2019**, 30, 1253.
- [4] Pronin, A.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G., Novozhilov I.N., Mironov Y.V., *Inorg.Chem.*, **2019**, 58, 7368.
- [5] Li H., Ermolaev A.V., Pronin A.S., Zheng J., Huang H., Zhang H., Li L., An B., Mironov Y.V., Sun C., *Inorg. Chem. Front*, **2024**, 19, 6199.
- [6] Ermolaev A.V., Li H.-Y., An B.-G., Mironov Y.V., *J. Struct. Chem*, **2025**, 66, 889.
- [7] Ermolaev A.V., Mironov Yu.V., *Russ. J. Coord. Chem.*, **2025**, 51, 663.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ И ПОЛИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Коковкин В.В.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 3, 630090, Россия
basil@niic.nsc.ru

Для изучения редокс и каталитических свойств комплексных и полиядерных соединений (КС) широко используют методы вольтамперометрии. Среди них можно назвать такие методы, как циклическая вольтамперометрия (ЦВА), потенциодинамическая вольтамперометрия и др. Растворимые в воде и органических растворителях КС исследуют с помощью инертных электродов на основе платины, стеклоуглерода и т.п. в растворах с добавками индифферентных электролитов в трехэлектродных ячейках. Нерастворимые КС обычно изучают методами твердотельной электрохимии в составе модифицированных пастовых электродов. Пасту готовят смешением трех компонентов: графитового порошка, органического / неорганического растворителя или синтетического полимера типа Нафион и КС. В докладе представлены и обсуждаются редокс-свойств КС железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами и рядом анионов измеренные как в растворенном состоянии на платиновом электроде, так и в составе пастового электрода [1, 2]. Данные комплексы обладают термоиндуцированным спин-кроссовером (СКО) $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Изучены электрокаталитические свойства серии ферритов бария в реакции выделения кислорода из воды в составе пастового электрода [3]. С термодинамических позиций наиболее предпочтительным является $BaFe_{11.9}Ni_{0.1}O_{18.95}$, а с кинетических – $BaFe_{10}Ti_2O_{19}$, поскольку имеет наилучший тафелевский наклон. В составе пастового электрода исследована электрохимическая активность комплексов $K_{22}(NH_4)_9H_3[Pt(OH)_3(H_2O)]_6-P_8W_{48}O_{184}$ и $Na_{10}[(SeMo_6O_{21})_2(C_2O_4)_3] \cdot 0.5NaNO_3 \cdot 8H_2O$; а также электрокаталитические свойства пористого Ag_2S , полученного из тиолатов серебра, в реакции выделения водорода из воды. На стеклоуглеродном электроде и пасте исследован комплекс $[Ag_4(\mu_2-DMSO)_6(DMSO)_2][SiW_{12}O_{40}] \cdot 3DMSO \cdot 0.7H_2O$ [4-6]. Полученные данные позволяют оценить области электрохимической активности комплексов, степень обратимости электродных процессов, их каталитическую активность, включая коэффициент переноса электрона, углы наклона в координатах Тафеля, другие вольтамперные характеристики.

Ссылки

- [1] Kokovkin V.V., Kal'nyi D.B., Korotaev E.V. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021.** 647. 1620.
- [2] Коковкин В.В., Коротаев Е.В., Миронов И.В. и др., *Журн. структ. химии.* **2021.** 62. 1277.
- [3] Vinnik D.A., Kokovkin V.V., Volchek V.V. et al., *Mat. Chem. Phys.* **2021.** 270. AN 124818.
- [4] Chupina A.V., Yanshole V.V., Sulyaeva V.S., et al., *Dalton Transactions.* **2022.** 51, 705.
- [5] Popova V.G., Kulik L.V., Samoilova R.I., Stass D.V., et al., *Inorg. Chem.* **2023.** 62.19677.
- [6] Volchek V.V., Kokovkin V.V., Sulyaeva V.S. et al., *J. Cluster Science* **2026.** 37. 31.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) И ИРИДИЯ(III) В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ.

Бердюгин С.Н., Волчек В.В., Николаев В.А.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева д.3
E-mail: berdyugin@niic.nsc.ru

Гидроксокомплексы Rh(III) и Ir(III) — перспективные предшественники для получения оксородатов и оксоиридатов щелочноземельных металлов термоллизом (до 500 °С). Поликонденсация снижает заряд комплекса в пересчёте на атом благородного металла, что позволяет регулировать соотношение М : А. При осаждении солями ЩЗМ формируются соединения со стехиометрией, отличной от 3:2 (как в известных солях $A_3[M(OH)_6]_2$).

При образовании полиядерных гидроксокомплексов с мостиковыми ОН-лигандами полоса переноса заряда металл–лиганд смещается в длинноволновую область, а интенсивность поглощения в диапазоне 200–400 нм растёт. Линейный рост во времени указывает на образование множества форм Rh(III), неразличимых без разделительных методов.

В качестве такого метода был использован КЗЭ. По разработанной нами ранее методике были исследованы зависимости состава щелочного раствора гидроксокомплексов родия (III) от времени и установлено, что полимеры растут путём последовательного присоединения $[Rh(OH)_6]^{3-}$ (Рис.1). Выделить индивидуальные полимеры нельзя, но выход димера можно довести до 30% (1.5 М NaOH, 0.002 М Rh, 60 °С, 27 мин).

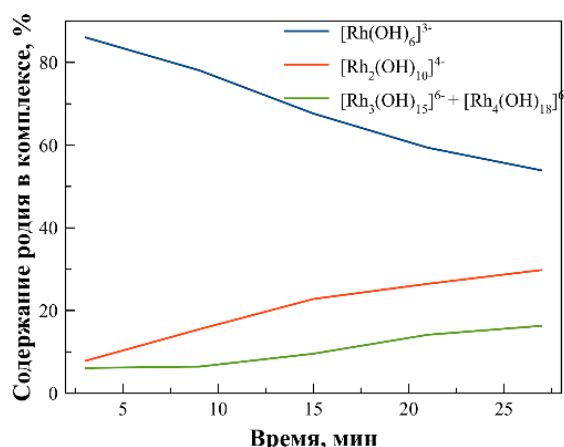


Рисунок 1. Зависимость распределения родия по комплексным формам от времени в щелочном растворе гидроксокомплексов родия (1.5 М NaOH, 0.002 М Rh, 60 °С)

Похожая ситуация ожидается в случае гидроксокомплексов иридия(III), однако исследование этой системы осложняется способностью иридия(III) легко окисляться кислородом воздуха.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-01104, <https://rscf.ru/project/25-23-01104/>

СЕЛЕНОХЛОРИДЫ ТАНТАЛА $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$ и $(\text{TaSe}_4)_{18}(\text{TaCl}_6)_{10}$. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Полтарак П.А., Артемкина С.Б.

ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, ул. Академика Лаврентьева 3

E-mail: poltarak@niic.nsc.ru

Для металлов 5 группы (V, Nb, Ta) характерно образование цепей $\{\text{MQ}_4\}$, которые встречаются в составе бинарных халькогенидов MQ_4 и тройных халькогалогенидов типа $(\text{MQ}_4)\text{A}_x$ (A = галогенид, гексагалогенометаллат MX_6^-). Такие цепочечные соединения являются частью дискуссии об анизотропии электрофизических свойств (образование волн зарядовой плотности, связанной с Пайерлсовской неустойчивостью их структур). Для развития представления о связи строения и свойств анизотропных систем мы провели поиск тройных соединений в системе Ta-Se-Cl.

В работе синтезированы два селено-хлорида тантала $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}(\text{TaCl}_6)_2$ (**1**) и $(\text{TaSe}_4)_{18}(\text{TaCl}_6)_{10}$ (**2**). Структура соединения **1** цепочечная и построена на линейных катионных цепочках, состоящих из звеньев $\{\text{TaSe}_4\}^{+0.5}$. Чередование расстояний Ta ... Ta в цепочке позволяет сделать вывод о наличии в ней линейных металлокластеров $\{\text{Ta}_4\text{Se}_{12}\}$ (рис. 1а). Анионами являются гексахлоротанталаты TaCl_6^- (рис. 1б). Структура соединения **2** является несоразмерномодулированной, и так же состоит из звеньев $\{\text{TaSe}_4\}^{+x}$ и TaCl_6^- , находящихся друг с другом в соотношении 9:5, а не 10:5 как в **1**. Кристаллы обоих соединений, являющиеся тонкими черными иглами, синтезированы в градиенте температур 350/340°C из селенидов тантала ($\text{TaSe}_3/\text{TaSe}_2$), пентахлорида тантала и селена. Выбор селенида тантала позволяет управлять соотношением **1** и **2** в продуктах реакции: из TaSe_3 синтезируется преимущественно **1**. В синтезе из TaSe_2 основным продуктом является **2**. Длины полученных кристаллов достигают 10 (для **1**) и 4 мм (для **2**). Для обоих соединений была изучена зависимость электропроводности от температуры. Оба соединения являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны порядка 120-150 мэВ.

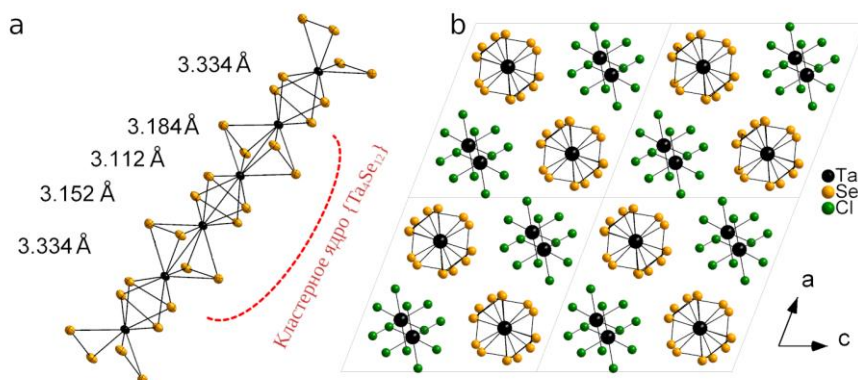


Рисунок 1. (а) Строение катионной цепочки $\{\text{TaSe}_4\}^{+0.5}$ в соединении **1**. Подписаны расстояния Ta ... Ta. (б) Упаковка катионных цепочек и анионов TaCl_6^- в **1**.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 125020401317-8).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА ZIF-8 МЕТОДОМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА

Порываев А.С., Язикова А.А., Ефремов А.А., Сырцов Д.А., Житкеев Р., Томилов А.С., Федин М.В.

*Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения
Российской академии наук
E-mail: poryvaev@tomo.nsc.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) привлекают значительное внимание благодаря своим потенциальным применениям. Эти пористые материалы, построенные из ионов металлов (или кластеров) и органических линкеров, обладают высокой удельной поверхностью и востребованы в таких областях, как разделение и хранение газов, разделение углеводородных смесей, гетерогенный катализ и адресная доставка лекарств.

Нитроксильные радикалы, инкапсулированные в металл-органические координационные полимеры, представляют значительный спектроскопический и практический интерес. Инкапсуляция спинового зонда имеет место, когда размер нитроксильного радикала достаточно мал, чтобы поместиться в полости МОКП, но в то же время радикал достаточно велик, чтобы не иметь свободной диффузии между полостями координационного полимера. При добавлении нитроксильного радикала к смеси где происходит в самосборка МОКП спиновый зонд оказывается захваченным в полости и не может покинуть ее без разрушения МОКП. В то же время он химически не связан с МОКП и демонстрирует быстрое вращение, при комнатной температуре, демонстрируя спектр ЭПР аналогичный характерному для нитроксильного радикала в маловязких жидкостях. В серии работ, нами было показано, что спектр ЭПР ТЕМРО@ZIF-8 очень чувствителен к присутствию воздуха (кислорода) или органических растворителей: кислород приводит к резкому уширению спектра за счет диполь-дипольных взаимодействий, тогда как растворители может вытеснять воздух/кислород и приводить к сужению спектра до его нормальной формы в жидкостях. Исследование данного простого эффекта позволило найти оригинальное решение для таких задач как разделение изомеров ксилолов и бензола/циклогексана, стабилизация МОКП под давлением и гранулировании частиц МОКП, а также создание высокочувствительных ЭПР-сенсоров кислорода с широким диапазоном.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-43-10002

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ –ОТ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА К МУЛЬТИТАРГЕТНОЙ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ

Уварова М.А., Нефедов С.Е., Еременко И.Л

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, 119991,
Россия, г. Москва ул. Ленинский проспект, д.31
E-mail: yak_marin@mail.ru

Гетерометаллические координационные соединения, сочетающие различные активные металлофрагменты, способны воздействовать на несколько биологических мишеней одновременно, что может приводить к синергическому эффекту. В связи с этим целью данного исследования является разработка стратегий направленного синтеза таких соединений путём комбинирования различных металлофрагментов для достижения мультимодального действия на клетки. В работе представлены два основных подхода к конструированию гетерометаллических соединений. Первый из них основан на взаимодействии карбоксилатов 3d-металлов с трифлатами гетерометаллов (Схема 1). При использовании в качестве исходного комплекса фенантролин-трифлата палладия с $\text{PhenM}(\text{OOCR})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{R} = \text{But}$) формируются гетерометаллические комплексы с металлоостовами Pd-Cu, Pd-Zn, Pd-Pd.

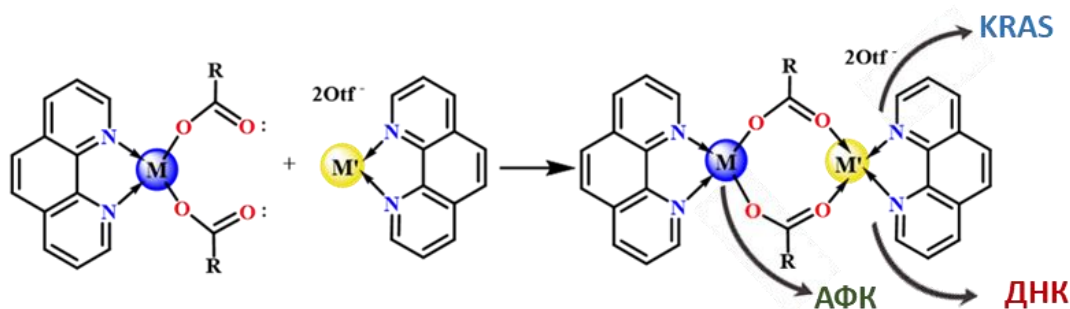


Схема 1. Конструирование гетерометаллических карбоксилатных комплексов.

Данные МТТ-теста на раковых линиях A549, HCT116, SKBR3 и здоровых фибробластах HDF показали селективность, зависящую от природы гетерометалла и клеточной линии. Подробное изучение механизмов цитотоксичности с использованием физико-химических методов и молекулярного докинга показало, что полученные комплексы оказывают мультитаргетное действие: они избирательно ингибируют мутантный белок KRAS (характерный для линий A549 и HCT116), повреждают ДНК и продуцируют активные формы кислорода, вызывая окислительный стресс.

Благодарность Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00175-П.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА БАЗЕ ГИДРОФОБИЗОВАННОЙ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ, НАГРУЖЕННЫЕ СУЛЬФИНИЕВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Кубасов А.С.¹, Ермоленко Ю.В.^{1,2}, Голубев А.В.¹, Жижин К.Ю.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии
Наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, г.
Москва, Миусская пл., д.9
E-mail: foboasax@mail.ru

Одним из главных препятствий на пути внедрения бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) в широкую клиническую практику остается отсутствие идеального агента доставки ¹⁰B [1]. Помимо высокой емкости по бору, такой агент должен обладать тропностью к опухоли, низкой системной токсичностью и способностью удерживаться в клетке. В последние годы наблюдается смещение парадигмы от индивидуальных низкомолекулярных соединений бора к их интеграции в наноразмерные носители.

В данной работе в качестве такого носителя предложены мицеллы амфифильного конъюгата гиалуроновой кислоты и олеиновой кислоты (ГК-С18), способные селективно связываться с CD44-рецептором, гиперэкспрессированным на мембранах многих злокачественных клеток.

В исследовании предложен подход к конструированию мицелл путем самосборки гиалуроновой кислоты, модифицированной олеиновой кислотой (ГК-С18), с загрузкой липофильными сульфониевыми производными клозо-декаборатного аниона в виде имидазолиевых солей (BMIM)[B₁₀H₉SBu₂]. Методом гидратации тонкой пленки получены монодисперсные частицы (PDI < 0,2) диаметром 200–250 нм с высокой эффективностью инкапсуляции (до 87,4%), низкой ККМ (< 10 мкг/мл) и выраженным отрицательным ζ-потенциалом (до –52 мВ), обеспечивающим коллоидную стабильность. Исследование *in vitro* на клетках MDA-MB-231 с использованием родамин-меченого производного клозо-додекаборатного аниона продемонстрировало эффективную интернализацию мицелл.

Благодарность

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00082).

Ссылки

[1] Sauerwein W., Wittig A., Moss R., Nakagawa Y. (editors). Neutron Capture Therapy: Principles and Applications. – Springer, 2012. 553 p

28-ЯДЕРНЫЙ КЛАСТЕР МЕДИ(I,II) С АМИНООКСИМОМ ТИОСЕМИКАРБАЗИДА (+)-3-КАРЕНА

Кокина Т.Е.¹, Сухих Т.С.¹, Комаров В.Ю.¹, Бизяев С.Н.², Лавров А.Н.¹,
Шеховцов Н.А.¹, Ткачев А.В.², Бушуев М.Б.¹

¹ ИИХ СО РАН, Новосибирск, пр-т Акад. Лаврентьева, 3

² НИОХ СО РАН, Новосибирск, пр-т Акад. Лаврентьева, 9

E-mail: kokina@niic.nsc.ru

Исследования смешанновалентных полиядерных комплексов меди с тиолатными лигандами привлекают значительное внимание в области неорганической химии благодаря структурному разнообразию координационных соединений меди в сочетании со способностью тиолатных групп образовывать мостиковые связи разнообразными способами, а также возможности варьирования степеней окисления ионов меди. В области биохимии данный класс соединений представляет интерес в качестве структурных моделей медьсодержащих металлоферментов. Несмотря на интерес к полиядерным комплексам меди, число синтезированных высокоядерных кластеров (более 20 атомов Cu) остаётся невелико, и проблема их целенаправленного синтеза, характеристики и структурного анализа сохраняет высокую актуальность.

С целью выявления влияния условий синтеза (соотношение реагентов, выбор растворителей, температура) на строение комплекса исследовано взаимодействие хлорида меди(II) с производным тиосемикарбазида, содержащим фрагмент природного монотерпена – (+)-3-карена (HL). В зависимости от условий синтеза в системе CuCl_2 – HL могут быть получены одноядерный комплекс меди(II) или смешанновалентный 28-ядерный кластер меди(II,I) (Рис.1).

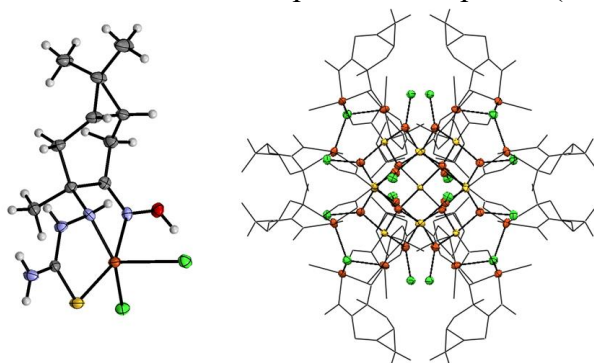


Рисунок 1. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ (слева) и кластера $[\text{Cu}_{28}\text{L}_{12}\text{Cl}_{28}\text{S}]$ (справа)

По данным РСА одноядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ имеет квадратно-пирамидальное строение координационного узла N_2SCl_2 . Кластер $[\text{Cu}_{28}\text{L}_{12}\text{Cl}_{28}\text{S}]$ имеет уникальное сферическое двухслойное строение. В центре находится структурообразующий элемент – атом S, вокруг которого формируется кластерное ядро $\text{Cu}_{16}\text{Cl}_{12}\text{S}_{12}$. Внешний металл-органический слой состоит из 12 координационных узлов, в которых ионы Cu^{2+} координируют 3 атома N депротонированных лигандов, концевой атом Cl и μ_3 -мостиковый атом Cl, посредством которого происходит связывание звеньев внешней оболочки кластера. Атом S тиосемикарбазида выполняет μ_3 -лигандную функцию, участвуя в построении кластерного центра и объединяя его с органическим слоем.

АДСОРБЦИЯ H_2PtCl_6 НА NH_2 -ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ UiO-66 МОКП

Харламова Т.С., Tian Y., Мориллов Д.П.

Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: kharlamova83@gmail.com

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) привлекают большое внимание как перспективные материалы для различных применений, в том числе в качестве компонентов катализаторов на основе благородных металлов [1, 2]. Для таких катализаторов расположение и взаимодействие прекурсора активного компонента внутри каркаса могут влиять на его дисперсность и состояние.

Целью данной работы являлось изучение влияния пористой структуры и модифицирования NH_2 -группами UiO-66 МОКП на адсорбцию H_2PtCl_6 из водных растворов. Серия образцов $\text{UiO-66-NH}_2\text{-X}$ с различным содержанием NH_2 -групп была приготовлена методом сольвотермального синтеза. Количество NH_2 -групп в образцах $\text{UiO-66-NH}_2\text{-X}$ варьировали путем изменения соотношения терефталевой и аминотерефталевой кислот, используемых в качестве линкеров ($\text{X} = 0, 25, 50, 100$ – процент аминотерефталатного линкера). Структуру и состав исходных образцов исследовали методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ИК и КР спектроскопии. Адсорбцию H_2PtCl_6 на $\text{UiO-66-NH}_2\text{-X}$ из водных растворов исследовали, используя для анализа концентрации адсорбата метод УФ-видимой спектроскопии. Образцы МОКП после адсорбции исследовали методами РФА, ИК и КР спектроскопии.

Показано, что как структура пор UiO-66 , так и модифицирование МОКП NH_2 -группами влияют на адсорбцию на них H_2PtCl_6 из водных растворов. На всех образцах адсорбция H_2PtCl_6 хорошо описывается моделью Ленгмюра. NH_2 -функционализация UiO-66 увеличивает адсорбционную емкость материалов в 1,4 раза и сопровождается снижением константы адсорбции Ленгмюра в 3,8 раз относительно немодифицированного образца. В то же время увеличение количества NH_2 -групп в модифицированных МОКП не влияет на параметры адсорбции модифицированных образцов. На основе данных по адсорбции H_2PtCl_6 и РФА выявлена преимущественная локализация адсорбированных частиц H_2PtCl_6 или PtCl_6^{2-} в октаэдрических полостях UiO-66 , объясняющая существующий предел адсорбционной емкости NH_2 -функционализированных UiO-66 МОКП. В свою очередь данные ИК и КР-спектроскопии свидетельствуют об электростатическом взаимодействии между протонированными NH_2 -группами и PtCl_6^{2-} анионами с образованием $-\text{NH}_3^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в структуре модифицированных МОКП.

Благодарность

Авторы выражают благодарность заведующему Лабораторией новых материалов и перспективных технологий ТГУ, канд. физ.-мат. наук Светличному В.А. за КР и ИК спектроскопические исследования.

Ссылки

- [1] Ma X., Wang L., Zhang Q., Jiang H.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12175.
- [2] Chen J., Wang Y., Huang J., Ma S., Zhang Y., Bi F., Zhang X. *Catalysts* **2025**, 15, 220.

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ $d/4f$ СУЛЬФИДНЫХ КЛАСТЕРОВ ПО РЕАКЦИЯМ ИОННОГО ОБМЕНА

Конохова А.Ю., Афонин М.Ю., Сухих Т.С., Конченко С.Н.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3.
konokhova@niic.nsc.ru

Гетерометаллические $nd/4f$ комплексы привлекают внимание благодаря синергетическому взаимодействию между различными ионами металлов в одной молекуле, которое может приводить к уникальным функциональным свойствам. Особенностью координационной химии лантаноидов (Ln) является то, что их катионы – «жесткие» кислоты Льюиса образуют прочные комплексы преимущественно с O- и N- донорными лигандами. Координационные соединения Ln^{x+} ($x = 2, 3$) с S-донорными лигандами изучены мало, особенно это справедливо в отношении гетерометаллических соединений. Для получения $nd/4f$ сульфидных комплексов нами был предложен синтетический подход, основанный на реакциях ионного обмена.

В данной работе изучены реакции тетрафенилборатных комплексов $[Cr^*_2Ln(BPh_4)]$ с сульфидным анионным комплексом вольфрама $[TpWS_3]^-$ (Tp – гидротрис(3,5-диметил-пиразолил)борат). Обнаружено, что в этой реакции образуется фрагмент $\{TpW_2S_5\}$, выступающий металлолигандом по отношению к Ln^{3+} . Нами выделены новые тетраядерные комплексы $[TpW(\mu-S)_3Cr^*_2Ln(NCCCH_3)(\mu-S)_2W(\mu-S)_2W(=S)Tp]$ (Ln = Y, Dy). В случае иттрия также выделен трехядерный комплекс $[Cr^*_2Y(\mu-S)_2W(\mu-S)_2W(=S)Tp]$, который, предположительно, является промежуточным продуктом.

Ещё один вариант ионно-обменного взаимодействия – это кислотно-основные реакции. Комплексы $[Cr^*_2Ln(Allyl)]$ (Ln = Y, Dy, Ho), содержащие основной лиганд $(Allyl)^-$, взаимодействуют гидросульфидным комплексом никеля $[(POCOP^{iPr})Ni(SH)]$ ($POCOP^{iPr} = C_6H_3(OP^{iPr})_2$) как с SH-кислотой (Схема 1). Это приводит к элиминированию $AllylH$ и селективному образованию гетерометаллических комплексов $[(POCOP^{iPr})Ni(\mu-S)\{Cr^*_2Ln\}]$ (Ln = Y, Dy, Ho), для которых исследованы магнитные свойства.

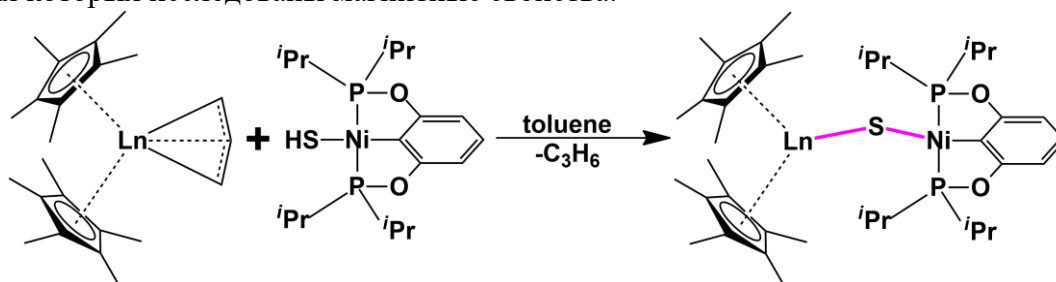


Схема 1. Синтез комплексов $[(POCOP^{iPr})Ni(\mu-S)\{Cr^*_2Ln\}]$ (Ln = Y, Dy, Ho).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-13-00199.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА СО ФТОРИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Шамшури́н М.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Проспект
Академика Лаврентьева, 3, 630090
E-mail: shamshurin@niic.nsc.ru

Химия октаэдрических кластерных галогенидов металлов V группы имеет столетнюю историю и до сих пор привлекает внимание как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Эти кластеры состоят из октаэдра M_6 (Nb, Ta), окруженного 12 мостиковыми атомами галогена X, координированными к ребрам, и 6 апикальными позициями, способными заниматься различными донорными лигандами L, образуя дискретную структуру $[\{ M_6 X_{12} \} L_6]^z$.

В работе были получены и охарактеризованы семейство фторогалогенидных кластеров $(Alk_4N)_x[M_6X_{12}Cl_6]$ и $KCs[M_6X_{12}F_6]$ ($Alk=Me, Et$; $M=Nb, Ta$; $X=Cl, Br, x=2, 3, 4$), среди которых фторобромиды являются парамагнитными – стабилизируется 15-электронное состояние. Показана склонность этих соединений к двухэлектронному окислению. Таким образом, имеется полный набор степеней окисления (2+, 3+, 4+) в рамках одного семейства. Соединения охарактеризованы с помощью РСА, ИК-спектроскопии и ЭПР.

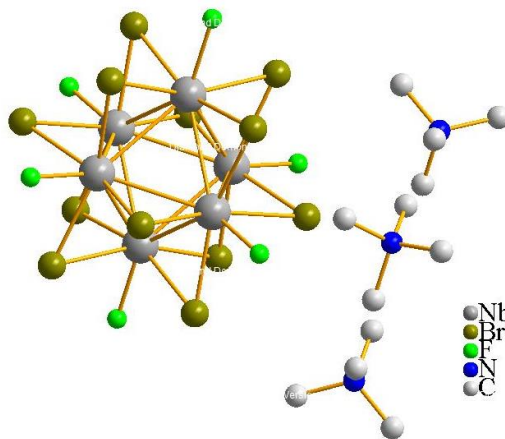


Рисунок 1. Строение кластера $(Me_4N)_3[Nb_6Br_{12}F_6]$.

Благодарность

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации

ТРЕТБУТИЛТИОЛЯТ СЕРЕБРА КАК ИСТОЧНИК «БИБЛИОТЕКИ» СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ

Абрамов П.А.^{1,2}

¹ ФГБУН Институт Неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр-т. Акад. Лаврентьева 3, 630090 Россия

² Томский политехнический университет, Томск, пр-т. Ленина 30, 634050, Россия.
E-mail: abramov@niic.nsc.ru

Металлоорганические халькогеноляты (МОХ) являются еще одним новым семейством низкоразмерных гибридных материалов, которые находят применение в качестве излучателей свет, полевых транзисторов, фотопроводников, фотонных отражателей и различных сенсоров. Из-за своей ковалентной природы МОХ химически стабильны, а взаимодействие между неорганической частью и органическими лигандами в МОХ позволяет осуществлять настройку оптоэлектронных свойств и трансформацию морфологии посредством модификации лиганда.

Одним из представителей этого класса соединений является третбутилтиолят серебра, $[\text{Ag}(\text{S}^t\text{Bu})]_n$. Он обладает полимерной структурой, в которой цепи $\{\text{Ag}(\text{S}^t\text{Bu})\}_n$ “сшиты” аргентофильными взаимодействиями в двойную спираль (Рис. 1а). Несмотря на кажущуюся химическую инертность удалось найти методы трансформации $[\text{Ag}(\text{S}^t\text{Bu})]_n$ с образованием самых разнообразных продуктов, некоторые из которых представлены на Рис. 1.

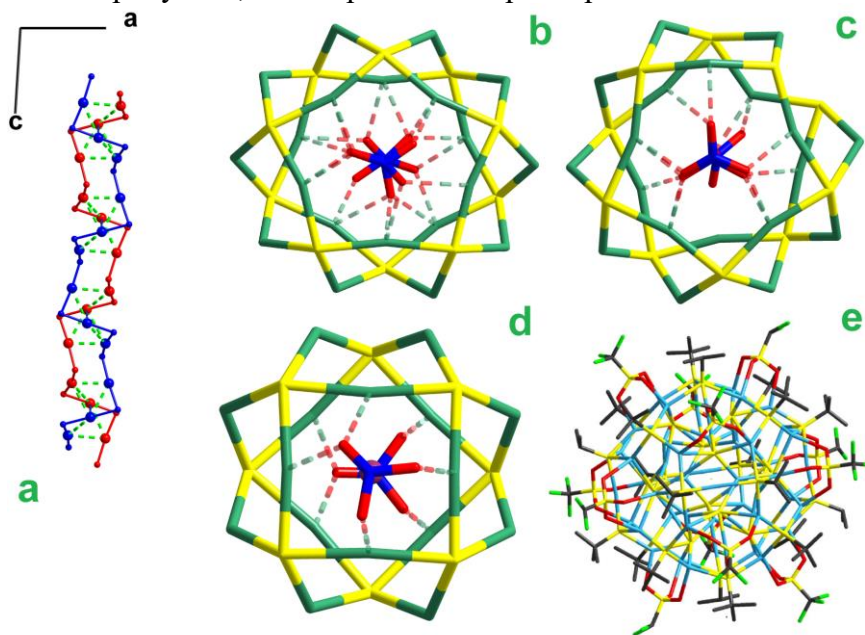


Рисунок 1. Строение: $[\text{Ag}(\text{S}^t\text{Bu})]_n$ (a), $[\text{NO}_3@ \text{Ag}_{20}(\text{S}^t\text{Bu})_{10}(\text{NO}_3)_9(\text{DMF})_6]$ (b), $[\text{NO}_3@ \text{Ag}_{19}(\text{S}^t\text{Bu})_{10}(\text{NO}_3)_8(\text{NMP})_6]$ (c), $[\text{Br}@ \text{Ag}_{16}(\text{S}^t\text{Bu})_8(\text{NO}_3)_5(\text{DMF})_3](\text{NO}_3)_2$ (d), $[\text{Br}@ \text{Ag}_{56}\text{S}_{12}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_{12}(\text{S}^t\text{Bu})_{20}]^-$ (e).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МОКП НА ОСНОВЕ ДИ(АЗОЛИЛ)-2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

Павлова В.В., Павлов Д.И., Потапов А.С.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр.
Академика Лаврентьева, 3, 630090
E-mail: matveevskaya@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой класс соединений, состоящих из ионов либо кластеров металлов и органических лигандов, связанных между собой в одно-, двух- или трехмерные полимерные структуры. Такие соединения обладают большой удельной поверхностью, а также термической и химической стабильностью.

Отдельного внимания заслуживают люминесцентные МОКП, которые обладают структурными достоинствами координационных полимеров и фотофизическими свойствами. Использование люминесцентных лигандов, в частности производных 2,1,3-бензоксадиазола, позволяет получать МОКП с выраженными люминесцентными характеристиками, которые могут применяться в качестве селективных и эффективных сенсоров для различных аналитов.

В данной работе мы синтезировали производные 2,1,3-бензоксадиазола - 4,6- и 4,7-ди(азол-1-ил)-2,1,3-бензоксадиазолы. На основе этих лигандов была получена серия люминесцентных координационных полимеров Zn(II) и Cd(II). Для полученных МОКП исследовали сенсорные свойства в отношении широкого ряда аналитов: ионы металлов, неорганические анионы, биоактивные соединения. Так, в работе был получен МОКП Zn(II) состава $[Zn(tdc)(4,6-Im_2bod)]_n$, проявляющий люминесценцию в сине-зеленой области спектра. Данный МОКП проявил селективный люминесцентный отклик в виде тушения эмиссии в присутствии фосфат-анионов с пределом обнаружения $0,2 \mu M$ (Рис.1)

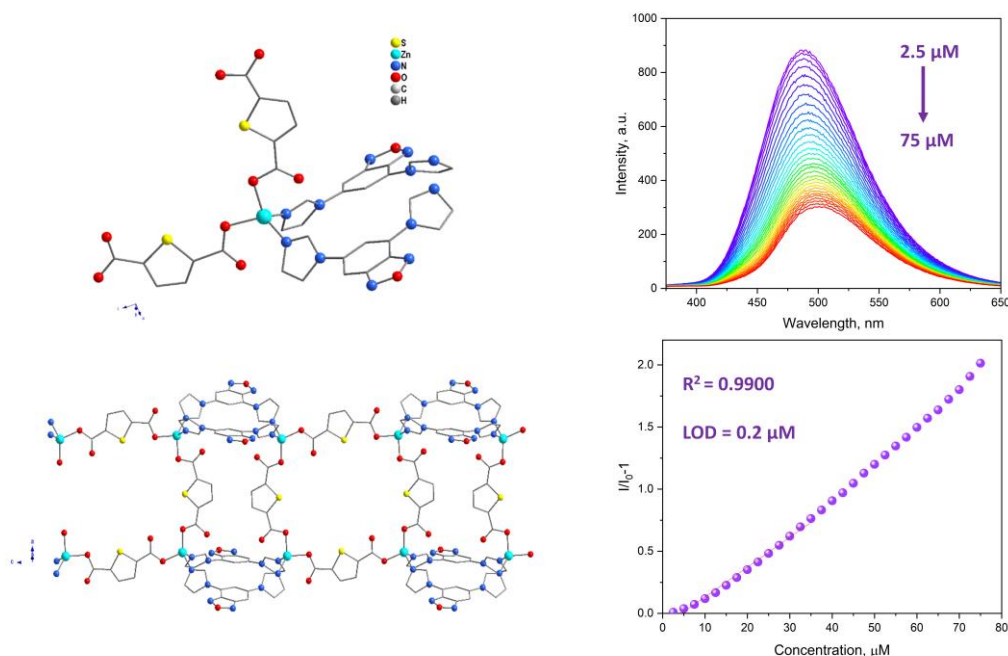


Рисунок 1. Структура и сенсорные свойства МОКП $[Zn(tdc)(4,6-Im_2bod)]_n$.

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 2,2'-БИИМИДАЗОЛА

Шаповалов С.С.^{1,2}, Скабицкий И.В.¹, Иванцов А.И.²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский проспект, 31

²Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, ул. Вавилова, 7

E-mail:schss@yandex.ru

Производные 2,2'- биимидазола активно используются в качестве лигандов для комплексов переходных металлов [1]. Его производное – 1,1'-диметил-2,2'-би-1Н-имидазол – может одновременно выступать в качестве мостикового [2-3] и хелатного лиганда [2].

Нами был разработан эффективный способ синтеза этого лиганда на основе глиоксаля, диметилкарбоната и ацетата аммония. Этот подход получает получать как мооядерные (рис.1), так и полиядерные координационные соединения.

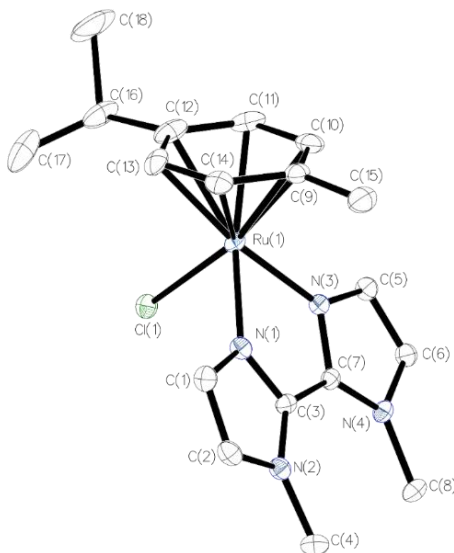


Рисунок 1. Строение катиона $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Ru}(\text{Me}_2\text{Biim})\text{Cl}]^+$.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] Frantz D.K., Sullivan A. A., Yasui Y. et al., Org. Biomol. Chem., **2009**, 7, 2347
- [2] Rui-li Sang, Li Xu, Inorganic Chemistry, **2005**, 44, 3731
- [3] Rui-Li Sang, Li Xu, Inorganica Chimica Acta, **2006**, 359, 2337

СОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ДИСПЕРСИЯМИ $[Zn_2(bdc)(lac)(dmf)]$ ИЗ МИКРОЭМУЛЬСИЙ DMF/АОТ/н-декан

Подлипская Т.Ю., Колодин А.Н., Лысова А.А., Максимовский Е.А., Юшина И.В.,
Булавченко А.И., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

E-mail: tatyana.p@niic.nsc.ru

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) являются перспективными сорбентами для красителей в технологиях водоочистки, фотовольтаике (Pigment-Based Dye-Sensitized Solar Cells) и фотокатализе (Dye-Sensitized Photocatalytic Water Splitting) благодаря наличию пор с регулируемым диаметром, высокой удельной площади поверхности и возможности разнообразной поверхностной модификации. Однако многие МОКП не устойчивы в водных средах, что резко ограничивает возможные сферы их применения.

В работе исследована сорбция катионного красителя метиленового синего дисперсиями $[Zn_2(bdc)(lac)(dmf)]$ (где bdc = 1,4-бензолдикарбоксилат, lac = лактат, dmf = N,N-диметилформамид) из растворов dmf и из микроэмульсий состава dmf/АОТ/н-декан с объемной долей dmf 0.5–2 об. %. Синтез $[Zn_2(bdc)(lac)(dmf)]$ проведен как в [1].

Методами фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) и лазерного электрофореза с опцией фазового анализа рассеянного света (PALS) были исследованы дисперсии наночастиц органозолой $[Zn_2(bdc)(lac)(dmf)]$. Дисперсии были получены путем ультразвуковой обработки кристаллов МОКП в растворах ряда ПАВ-поверхностных модификаторов в dmf и микроэмульсиях dmf/АОТ/н-декан. По данным ФКС п-усредненный гидродинамический диаметр наночастиц органозоля составил 60–150 нм. Электрокинетический потенциал наночастиц $[Zn_2(bdc)(lac)(dmf)]$ в dmf изменялся в ряду: Triton X-100 (–27) > без ПАВ (–35) > Span 80 (–42) > АОТ (–53) > Tergitol NP-4 (–54) > СТАВ (–57) > DDSNa (–62) > Brij 30 (–77 мВ). В микроэмульсиях dmf/АОТ/н-декан (доля dmf 0.5–2 об. %) наночастицы $[Zn_2(bdc)(lac)(dmf)]$ имели положительный заряд с максимальным значением 27 мВ.

Несмотря на высокие отрицательные заряды все модифицированные наночастицы $[Zn_2(bdc)(lac)(dmf)]$ в dmf не проявили адсорбционной активности по отношению к катионному красителю метиленовому синему. Солюбилизация тех же растворов в микроэмульсию АОТ в н-декане привела к росту сорбции метиленового синего до 70–80% при содержании dmf в микроэмульсии АОТ от 0 до 1 об. %.

Представленные результаты показывают перспективность применения микроэмульсий в качестве реакционной среды, значительно повышающей адсорбцию красителей на различные сорбенты из неводных сред. Это дает возможность использовать в качестве сорбентов МОКПы, нестабильные в водных средах, а также ряд популярных водонерастворимых красителей, применяемых в фотовольтаике и фотокатализе.

Ссылки

[1] Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 916.

МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ
«ОТ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
К НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ»

АНИОННЫЙ ПОЛИЯДЕРНЫЙ ПЕРОКСОКОМПЛЕКС ИНДИЯ(III) СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЛИНДКВИСТА

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

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: mayorov.n.s@gmail.com

Для индия(III) характерно образование нейтральных или катионных полиядерных оксо-, гидроксокомплексов, зачастую стабилизированных органическими лигандами. Анионные кластеры встречаются значительно реже, и в основном представлены сульфидными системами, например $[\text{In}_{10}\text{S}_{18}]^{6-}$. В то же время дискретные анионные оксо-, гидроксокомплексы In(III) известны лишь в единичных примерах и обычно требуют стабилизации дополнительными лигандами, например, $[\text{In}_6\text{Cl}_6(\mu_3\text{-OH}_{0.5})_2(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-pyrazole})_6]^{3-}$ [1].

В рамках данной работы при взаимодействии аддукта $\text{InCl}_3 \cdot 18\text{-crown-6}$ с 99.9 мас.% H_2O_2 (50 экв.) был впервые получен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа полиядерный пероксокомплекс индия(III) состава $[\text{InCl}_2(18\text{-crown-6})]_2[\text{In}_6(\text{O}_2)(\text{OOH})_6\text{Cl}_{12}]$, где анионная часть представляет собой кластер со структурой типа Линдквиста.

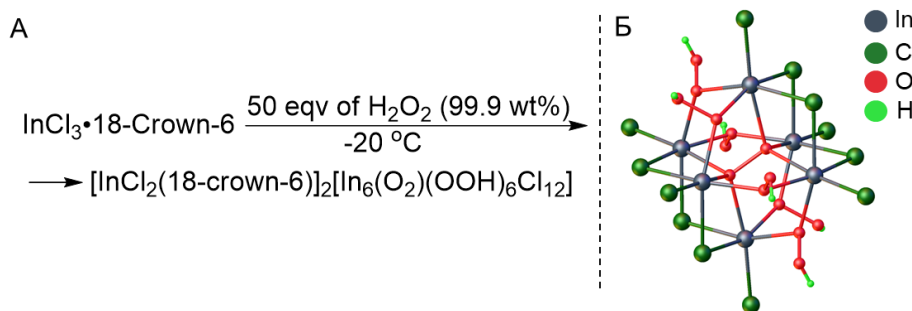


Рис. 1. Схема синтеза (А) $[\text{InCl}_2(18\text{-crown-6})]_2[\text{In}_6(\text{O}_2)(\text{OOH})_6\text{Cl}_{12}]$ и анионный фрагмент (Б) кристаллической структуры

Формирование подобной структуры, предположительно, обусловлено высокой концентрацией индия(III), вследствие чего происходит ассоциация частиц, а наличие остаточных количеств воды приводит к депротонированию H_2O_2 с образованием OOH^- и O_2^{2-} . Пероксид водорода обладает более выраженными кислотными свойствами, чем вода (значения pK_a составляют 11.65 и 15.74 соответственно), поэтому при высоких концентрациях пероксида водорода вода является депротонирующим агентом, из-за чего при низких значениях pH в концентрированном пероксиде водорода возможно существование OOH^- и O_2^{2-} , обладающих большей основностью и координационной способностью, чем H_2O_2 , H_2O и Cl^- .

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00426-П

Ссылки

[1] S. Herrera, K. I. Rivero, A. Guzmán, J. Cedeño, J. Miksovská, R. G. Raptis, *Dalton Transactions*, 2022, 51, 14277–14286.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МОКП Zn(II) и Cd(II) НА ОСНОВЕ 4,6-ДИ(ИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)-2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Слепенков С.А.^{1,2}, Павлова В.В.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

² Новосибирский государственный университет, НГУ, ул. Пирогова, д. 1, Новосибирск, 630090
E-mail: s.slepenkov@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс соединений, состоящих из ионов или кластеров металлов, соединенных между собой органическими лигандами в одно-, двух-, или трехмерные полимерные структуры. Такие соединения благодаря их свойствам (высокая термическая и химическая стабильность, высокая удельная площадь поверхности) находят применение в качестве сорбентов, в катализе, медицине и сенсорных приложениях. Для сенсорных приложений особый интерес представляют люминесцентные МОКП, которые могут менять фотофизические характеристики при взаимодействии с аналитом. Перспективными лигандами для синтеза люминесцентных МОКП являются производные 2,1,3-бензоксадиазола. На основе таких лигандов в литературе описаны МОКП, обладающие выраженной люминесценцией и демонстрирующие отклики на различные аналиты.

В данной работе по реакции 4,6-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензоксадиазола (Im₂BOD) и циклогександикарбоновой кислоты (H₂CHDC) с нитратом цинка был получен полимер состава [Zn(CHDC)(Im₂BOD)]_n (1), а с нитратом кадмия – полимеры состава [Cd₂(CHDC)(Im₂BOD)₂(NO₃)₂]_n (2) и [Cd(CHDC)(Im₂BOD)H₂O]_n (3). Все полученные соединения проявляют люминесцентные свойства. Для МОКП 3 нами были подробно исследованы люминесцентные и сенсорные свойства. Показано, что соединение демонстрирует эмиссию с максимумом при 500 нм и проявляет люминесцентный отклик в виде тушения эмиссии в присутствии креатина, госсипола, дипиколиновой кислоты, а также противомикробных препаратов нитрофурантоина и нитрофуразона (Рис. 1).

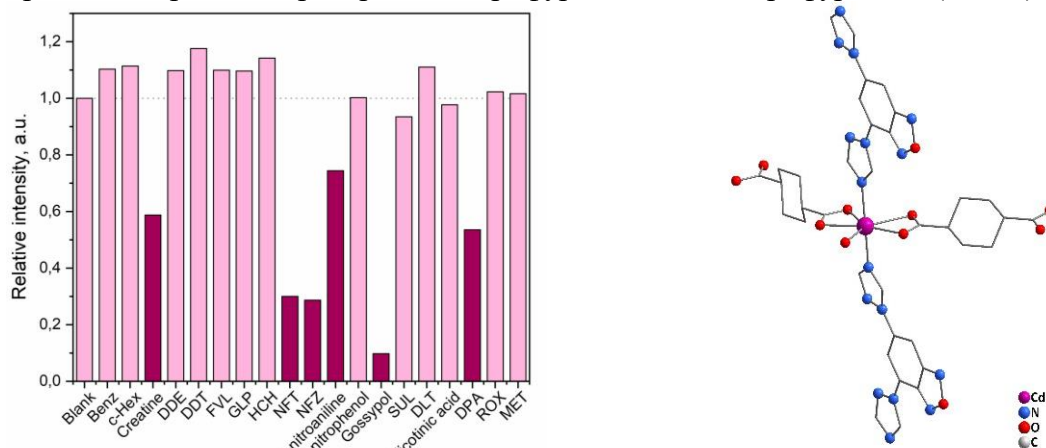


Рисунок 1. Отклики суспензии МОКП 3 в этаноле на различные органические аналиты (слева); асимметрическая единица МОКП 3 по данным РСА (справа).

МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ИОНА Ni^{2+} В ДИЗАЙНЕ МОНОЦЕПОЧЕЧНЫХ МАГНИТОВ M(II) -НИТРОКСИЛ

Бурдина Д.Д.^{1,2}, Марюнина К.Ю.^{1,2}, Лetyагин Г.А.^{1,2}, Романенко Г.В.^{1,2}, Айдакова К.А.^{1,2},
Богомяков А.С.^{1,2}, Морозов В.А.¹

¹ Институт "Международный томографический центр" СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3а

² Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

E-mail: daria.n@tomo.nsc.ru

Интерес исследователей к цепочечным комплексам M(hfac)_2 -нитроксил ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) обусловлен их способностью проявлять различные типы магнитного упорядочения в зависимости от природы металлоцентра и молекулярного строения нитроксильного лиганда – от ферро-, ферри-, антиферро- или метамагнетизма до свойств моноцепочечных магнитов (МЦМ) [1-2]. Тем не менее, достоверные данные о существовании цепочно-полимерных комплексов Ni(hfac)_2 с нитроксильными радикалами отсутствовали [3]. Целью настоящей работы служит исследование потенциала матрицы Ni(hfac)_2 в дизайне одномерных магнитно-активных материалов M(II) -нитроксил.

В ходе исследования синтетической системы $\{[\text{Ni(hfac)}_2(\text{H}_2\text{O})_2] + \text{NNFc}\}$ (NNFc - 2-ферроценил-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил) выделены координационные соединения различного состава и строения: молекулярный аддукт $[\text{Ni(hfac)}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NNFc}$, изомеры моноядерных комплексов *цис*- и *транс*- $[\text{Ni(hfac)}_2(\text{NNFc})_2]$, цепочечный полимер $[\text{Ni(hfac)}_2\text{NNFc}]_n$ и продукт разложения $(\text{AmNOH-Fc})[\text{Ni(hfac)}_3]$. $[\text{Ni(hfac)}_2\text{NNFc}]_n$, проявляющий медленную релаксацию намагниченности (эффективная энергия активации $E_a = 41(4) \text{ см}^{-1}$; температура блокировки $T_B = 2.5 \text{ K}$), оказался изоморфен ранее исследованным $[\text{M(hfac)}_2\text{NNFc}]_n$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) [4]. Таким образом, $[\text{Ni(hfac)}_2\text{NNFc}]_n$ служит важным промежуточным звеном для построения корреляции между параметрами МЦМ поведения и выраженностью спиновой анизотропии в ряду $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 25-23-01302).

Ссылки

- [1] Caneschi A., Gatteschi D., Lalioti N, Sangregorio C. and Sessoli R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3907–3912;
- [2] Pedersen K. S., Vindigni A., Sessoli R., Coulon C. and Clérac R., chapter 6 in *Molecular Magnetic Materials Concepts and Applications*, Eds. B. Sieklucka, D. Pinkowicz, **2017**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, 483 p.
- [3] Cambridge Structural Database; version 5.45; University of Cambridge: Cambridge, UK, November **2023**.
- [4] Maryunina K., Nigomedyanova D., Morozov V., Smirnova K., Letyagin G., Romanenko G., Efimov N., Bogomyakov A. and Ovcharenko V., *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 1714–1721.

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АНСАМБЛИ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТРИАЗОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ МО И W: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ БИОПРИМЕНЕНИЯ.

Тагильцев К.А.¹, Михайлов М.А.¹, Горбачук Е.В.², Соколов М.Н.¹.

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

² ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, д. 8, Казань 420088

E-mail: k.tagiltsev@alumni.nsu.ru

Октаэдрические кластерные комплексы $[M_6I_8L_6]^{2-}$ ($M = Mo, W$) с N-донорными бензотриазолатными лигандами ($L = BTA, C_6H_4N_3$) являются перспективными строительными блоками для получения гетерометаллических супрамолекулярных структур, в которых BTA-лиганды связываются с дополнительными металлоцентрами, что открывает путь к функциональным материалам с регулируемыми оптическими и каталитическими свойствами.

В данной работе получены новые гетерометаллические комплексы $[M_6I_8(BTA-M'L')_6]^{4+}$, где $M = Mo, W$, $M' = Ag^+, Cu^+$, а L' — объёмные третичные фосфины Бухвальда: tBuXPhos (2-ди-трет-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил) и JohnPhos (2-ди-трет-бутилфосфинобифенил). Использование объёмного фосфина предотвращает образование трудно кристаллизуемых полимерных структур.

Полученные гетерометаллические ансамбли проявляют интенсивную широкополосную люминесценцию в красной области спектра ($\lambda_e \sim 640-711$ нм). Квантовый выход фотолюминесценции для комплекса $[Mo_6I_8(BTA-AgtBuXPhos)_6]^{4+}$ достигает 96% в инертной атмосфере и до 60% на воздухе, что является рекордным значением для подобных систем. Эффект значительного разгорания люминесценции при координации фосфиновых комплексов серебра к кластерному ядру ранее не наблюдался для аналогов с порфиринами Zn [1] и Ru [2].

Композитные плёнки на основе РММА (полиметилметакрилат), содержащие $[W_6I_8(BTA-AgtBuXPhos)_6]^{4+}$, сохраняют высокий квантовый выход (80%) в воздушной атмосфере и перспективны для создания оптически активных материалов.

Помимо уникальных люминесцентных характеристик, комплексы $[M_6I_8(BTA-M'L')_6]^{4+}$ проявляют антимикробную активность в отношении грамположительных бактерий.

Ссылки

- [1] Volostnykh M.V., Mikhaylov M.A., Sinelshchikova A.A., Kirakosyan G.A., Martynov A.G., Grigoriev M.S., Piryazev D.A., Tsivadze A.Yu., Sokolov M.N., Gorbunova Y.G. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 1835–1842.
[2] Volostnykh M.V., G. A. Kirakosyan, Sinelshchikova A.A., Loboda P.A., Dorovatovskii P.V., Mikhaylov M.A., Tsivadze A.Yu., Sokolov M.N., Gorbunova Y.G. *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 5354–5365.

MOF-DERIVED СИНТЕЗ Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ MIL-100(Fe) НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мацкан П.А., Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина 36

E-mail: ptaskan2002@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – одно из важнейших открытий в области химии за последние годы, которое удостоено вручения Нобелевской премии по химии в 2025 году. Исследования в этой области можно разделить на несколько категорий: создание и исследование новых структур, модификация существующих, например, путем введения дополнительных компонентов или функциональных групп и получение соединений из МОКП в качестве предшественников (MOF-derived подход). Последнее направление интересно тем, что позволяет контролируемо получать материалы с целевым фазовым составом и текстурными свойствами путем изменения параметров термической обработки, что перспективно для применения в областях микроэлектроники, сенсорики, адсорбции, катализа и т. д. Целью настоящей работы является установление влияния MOF-derived подхода на структуру катализаторов глубокого окисления летучих органических соединений, получаемых из металл-органического координационного полимера на основе железа и тримезиновой кислоты – MIL-100(Fe).

Исходная структура MIL-100(Fe) была получена в условиях классического гидротермального синтеза (вода, 160 °C, 12 ч) без использования модуляторов. Термическое разложение MIL-100(Fe) проводили в диапазоне температур 320–600 °C со скоростями нагрева 5–20 град/мин в атмосфере воздуха либо аргона (таблица 1).

Таблица 1. Текстульные характеристики катализаторов, полученных разложением MIL-100(Fe)

Атмосфера	T, °C	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
Воздух	320	164	0,51	7,3
	350	133	0,53	9,9
	380	79	0,40	16,9
Инертная	420	31	0,13	3,8/47,2
	500	206	0,30	3,8/47,2

Результаты исследований продемонстрировали различия в фазовом составе полученных материалов в зависимости от атмосферы обработки. Окислительная среда способствует формированию α -Fe₂O₃, в инертной атмосфере формируется смесь γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄. При этом во всех случаях происходит сохранение надструктуры исходного MIL-100(Fe) и, как следствие, значительной пористости. Во всех образцах также остаётся значительное количество остаточного углерода, который в некоторых случаях (Ar, 500 °C) способствует образованию дополнительной пористости.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программы Приоритет-2030 (проект № 5.1.5.25 СТП).

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

Шевчук Е.,^{1,2} Рядун А.А.¹, Уланчиков А.А.¹

¹ Институт неорганической химии А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3

² Новосибирский государственный университет, Пирогова 2

Новосибирск

E-mail: e.shevchuk1@g.nsu.ru

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

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

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

в том числе в люминесцентных солнечных концентраторах.

Ссылки

[1] Naumov N.G. et al. // Journal of cluster science. – 2009. – V. 20. - №1. – P. 225-239.

ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}), L-ТРИПТОФАНА И 1,2-БИС(4-ПИРИДИЛ)ЭТИЛЕНА: ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ И КОНСОЛИДАЦИЯ НА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ

Дрожжин Н.А.^{1,2}, Вартанова Н.О.³, Поддубиков А.В.³, Мушенков В.А.⁴,
Шмелев М.А.⁵, Вершинина Т.Н.^{1,2}, Завьялова Е.Г.⁴, Пономарева О.Ю.^{1,2},
Фатюшина Е.В.⁵, Сидоров А.А.⁵, Нечаев А.Н.^{1,2}

¹ Государственный университет «Дубна», Дубна, ул. Университетская 19

² Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, ул. Жолио-Кюри 6

³ НИИ вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова, Москва, Малый казенный переулок 5а

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, ул. Ленинские горы 1

⁵ Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31
E-mail: dna.17@uni-dubna.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются перспективными кандидатными материалами для многих приложений, включая биомедицинские [1]. Особую актуальность приобретают исследования свойств нового подкласса биологических МОКП на основе биогенных металлов и лигандов. Таким образом, новый подкласс МОКП, сочетающих биологическую совместимость, возможность доставки лекарств и противомикробный эффект, может быть востребован во многих областях медицины, в том числе регенеративной [2].

В работе исследована противомикробная активность биологических гомо- и гетерометаллических М-МОКП ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni/Co}, \text{Ni/Zn}$) на основе аминокислоты, L-триптофана, и мостикового колиганда, 1,2-бис(4-пиридил)этилена. Противомикробная активность М-МОКП в отношении распространенных штаммов бактерий (*Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*) и грибка (*Candida albicans*) исследована путем анализа кривых роста микроорганизмов и определения минимальных ингибирующих концентраций (МИК). Установлено, что М-МОКП обладают бактериостатическим эффектом, а диапазон МИК составляет от 4 до 32 мг/мл. Исследованы закономерности консолидации суперструктур М-МОКП на поверхности трековых мембран с целью создания раневых покрытий для потенциального применения в регенеративной медицине. Исследование влияния консолидированных М-МОКП на рост микроорганизмов показало ингибирование роста на уровнях до 70%. Предполагается, что противомикробный эффект М-МОКП может быть связан с высвобождением растворимых форм металлов. Полученные результаты могут быть полезны для дальнейших разработок раневых покрытий нового поколения.

Ссылки

- [1] Sezgin P. et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2025**, 64 (4), 1907
[2] Zhao F. et al., *Topics in Current Chemistry*, **2025**, 383, 34

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ЦЕРИЯ И ТРИМЕЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Садовнич А.И., Мацкан П.А., Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина 36

E-mail: arina.sadovnich@bk.ru

В последние годы большой интерес представляют исследования, связанные с металл-органическими координационными полимерами (МОКП, MOF). В мире насчитывается уже более 20000 различных структур МОКП. Однако материалы на основе церия до сих пор малоизучены, хотя являются перспективными во многих областях применения. За счет способности обратимо изменять степень окисления с Ce^{3+} на Ce^{4+} без разрушения структуры [1] МОКП на основе ионов церия перспективны в процессах глубокого окисления органических соединений. Благодаря высоким значениям удельной площади поверхности и упорядоченной пористой структуре могут выступать как носители для металлических наночастиц, а также использованы для получения МОКП-производных (MOF-derived) материалов. Цель настоящей работы – изучить особенности структуры МОКП на основе Ce^{3+} и тримезиновой кислоты (Ce-BTC) в зависимости от условий синтеза.

Образцы Ce-BTC были получены в условиях сольвотермального синтеза. В первом случае в качестве растворителя использовали воду (160 °C, 12 ч), во втором смесь вода-этанол (160 °C, 12 ч), третий синтез (120 °C, 24 ч) приводили в диметилформамиде (ДМФА). Структуру полученных материалов исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Полученные образцы представляют собой ионы церия, скоординированные молекулами тримезиновой кислоты и растворителя в различном соотношении и пространственном расположении (Таблица 1). В большей степени на координацию ионов церия оказывает влияние растворитель, в котором проводится синтез. В водной среде формируется моноклинная фаза для которой характерны невысокие значения удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}} = 13 \text{ м}^2/\text{г}$). Синтез в среде этанола приводит к самосборке МОКП с другой структурой (предположительно, кубическая фаза), которая может быть обусловлена встраиванием $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в координационную сферу Ce-BTC. В среде ДМФА происходит формирование преимущественно тетрагональной фазы с развитой пористой структурой, удельная поверхность Ce-BTC составляет $592 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1. Характеристики образцов Ce-BTC

Образец	Растворитель	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Фаза
Ce-BTC-1	H_2O	13	0,01	Моноклинная
Ce-BTC-2	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14	0,01	-
Ce-BTC-3	ДМФА	592	0,28	Тетрагональная

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (проект № FSWN-2025-0013).

Ссылки

[1] Molavi H., *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, 527, 216405.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА В ПОРАХ И СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ГИБКИХ МОКП НА ОСНОВЕ ИОНОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ И ИХ ВШИВАНИЕ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

Маслов С.И.^{1,2}, Демаков П.А.¹

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

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

E-mail: ikad.str@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, MOF – metal-organic framework) – пористые полимеры, содержащие ионы металлов или металлокластеры, связанные с органическими мостиковыми лигандами. МОКП отличаются высокоупорядоченной кристаллической структурой. Большое разнообразие ионов металлов и лигандов с различными функциональностями [1] позволяет создавать координационные полимеры с различными свойствами, в том числе целенаправленно достигать эффективной люминесценции, структурной гибкости и селективного сенсорного отклика [2]. МОКП представляют большой интерес как люминесцентные сенсоры, в том числе, на антибиотики [3], ядовитые промышленные полупродукты, компоненты нефти, однако их сыпучесть и плохие механические свойства зачастую мешают изготовлению реальных устройств. Включение МОКП в пленки органических полимеров в перспективе промышленного применения позволяет решить проблему формования и достижения механической стабильности, а также большого расхода вещества. Использование органического полимера как пластичной матрицы-наполнителя позволяет, помимо придания произвольной формы образцу, достигать равномерного распределения люминофора и легконаблюдаемого отклика на очень малых количествах.

Разработана методика синтеза ранее не описанных МОКП на основе высоколюминесцентных ионов европия(III) и тербия(III) и гибкого лиганда – *транс*-1,4-циклогексанкарбоновой кислоты состава $[M(H_2O)_2(chdc)]Cl \cdot C_2H_5OH$. Полученные соединения исследованы методами РСА, элементного анализа, РФА, ТГА, исследованы люминесцентные свойства незамещенных МОКП. Показана устойчивость полученных координационных полимеров в растворах большого количества различных солей и растворителей, характерные перестройки структуры в некоторых из них, обратимость этих перестроек. Доработана литературная [4] методика вшивания люминесцентного материала в пленки из поливинилового спирта (ПВС). Исследованы люминесцентные свойства композитного материала. Для вшитых в пленки из ПВС образцов МОКП показано сохранение структуры (в т. ч. при де-инкрустации с обратным растворением органического полимера). Показан люминесцентный отклик (тушение эмиссии) полученных плёнок на катионы Fe^{3+} , анионы N_3^- , SCN^- . Разработана новая методика вшивания МОКП в пленки из полистирола (ПС), показана возможность использования этилендиамина в качестве растворителя для проведения экспериментов по определению катионов. Проведено количественное определение анионов N_3^- , SCN^- в суспензиях МОКП в этаноле, показана зависимость эмиссии от концентрации аниона.

Ссылки

1. Kovalenko K. A. et al. Micro-and mesoporous metal-organic frameworks for hydrocarbon separation //Russian Chemical Reviews. – 2022. – Т. 91. – №. 4. – С. RCR5026.
2. Zhou H. et al. Responsive luminescent MOF materials for advanced anticounterfeiting //Chemical Engineering Journal. – 2022. – Т. 431. – С. 134170.
3. Zhou Y. et al. Detection and removal of antibiotic tetracycline in water with a highly stable luminescent MOF //Sensors and actuators B: chemical. – 2018. – Т. 262. – С. 137-143.
4. Ovchinnikova A. A. et al. Synthesis, Structure, and Investigation of Terbium (III) Luminescent Metal-Organic Framework Based on (N-Morpholyl)-Functionalized 1, 10-Phenanthroline //Crystals. – 2025. – Т. 15. – №. 10. – С. 906.

ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В UiO-66: *in situ* ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ ТЕМРО

Альбрехт Я.Н.^{1,2}, Ларионов К.П.¹, Порываев А.С.^{1,2}, Федин М.В.^{1,2}

¹ Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
y.albrekht@tomo.nsc.ru

Циркониевые металл-органические координационные полимеры (МОКП) привлекают внимание как перспективные материалы для сбора воды из атмосферы благодаря высокой гидролитической стабильности, большой сорбционной ёмкости даже при низкой относительной влажности и возможности циклического использования. Однако ключевым фактором, ограничивающим их практическое применение, остаётся недостаточное понимание кинетики диффузии воды на молекулярном уровне в реальном времени. В данной работе мы предлагаем новый подход для *in situ* мониторинга диффузии воды в МОКП UiO-66 с использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) инкапсулированного спинового зонда (ТЕМРО).

Для ТЕМРО@UiO-66 обнаружено, что форма линии ЭПР-спектра инкапсулированного зонда чувствительна к присутствию воды в порах, а центральная линия в спектре слабо зависит от вращательной подвижности радикала и поэтому служит прямым индикатором количества кислорода в порах. Так в процессе диффузии воды наблюдается сужение центральной компоненты спектра примерно в 3.5 раза, что связано с вытеснением парамагнитного кислорода из полостей МОКП. Кинетическая кривая изменения ширины центральной линии показывает, что насыщение UiO-66 водой происходит медленно и завершается через 50–55 часов. Конечный спектр соответствует замедлению вращательной подвижности зонда: корреляционное время, полученное из моделирования спектров, возрастает в 1.6 раза, что указывает на увеличение микроскопической вязкости внутри пор при их полном заполнении водой. Гравиметрические измерения подтвердили сорбционную ёмкость ~0.30 г/г, что соответствует ~30 молекулам H₂O на Zr-кластер и согласуется с литературными данными для UiO-66 (0.41 г/г при 80% относительной влажности [1]).

Таким образом, разработан подход на основе *in situ* ЭПР-спектроскопии инкапсулированного спинового зонда для прямого наблюдения за кинетикой диффузии воды в МОКП UiO-66 в реальном времени. Предложенный метод не требует выращивания монокристаллов, может быть адаптирован для изучения диффузии различных молекул-гостей в пористых координационных полимерах и использован для скрининга новых МОКП-сорбентов в задачах атмосферного сбора воды и других приложениях.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-10161).

Ссылки

[1] Y. Wang, Y. Luo, L. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2024**, 366, 112918

СОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ UiO-66, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ТКАНИ И g-C₃N₄

Лобанова В.В., Мамонтов Г.В.

*Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, пр. Ленина 36,
634050*

E-mail: vallobanova.tsu@mail.ru

С учётом глобальных вызовов, связанных с климатическими изменениями и ростом концентрации углекислого газа и других парниковых газов в атмосфере, разработка эффективных методов их улавливания, разложения или переработки в более ценные продукты становится одной из приоритетных задач. Особый интерес представляют функциональные материалы, способные не только адсорбировать молекулы газов, но и участвовать в каталитических и/или фотокаталитических процессах. Среди таких материалов выделяют металл-органические координационные полимеры (МОКП, MOF), характеризующиеся высокой удельной поверхностью и настраиваемой пористой структурой, а также активными центрами для катализа или фотокатализа. Zr-содержащий МОКП UiO-66 отличается высокой химической и термической стабильностью, благодаря чему расширяются возможности его применения не только в сорбционных, но и в каталитических и фотокаталитических процессах.

В настоящей работе разработаны способы получения текстильных материалов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ, лавсан, полиэстер) и хлопковой ткани с иммобилизованными в их структуру наночастицами UiO-66. Предложен оригинальный подход, позволяющий сформировать в ткани не только достаточно большое количество МОКП (7-25 %), но и обеспечить высокую стабильность UiO-66 в структуре ткани [1]. Этого удаётся достичь за счёт предварительного введения предшественника циркония в ткань с последующей сборкой МОКП в сольвоотермальных условиях непосредственно в структуре ткани [2].

Композиционные материалы на основе графитоподобного нитрида углерода g-C₃N₄ получали с использованием аналогичных подходов. Полученные материалы характеризовались развитой микро-мезопористой структурой и высокой удельной поверхностью (до 324 м²/г). Фотокаталитическую активность материалов оценивали в реакции восстановления CO₂ под действием излучения с длиной волны 410 нм. Основным газообразным продуктом реакции являлся СО, тогда как СН₄ и Н₂ обнаруживались в меньших количествах.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору РАН **Е. А. Козловой** за сотрудничество и проведении фотокаталитических исследований. Работы выполнены при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (проект № 5.1.5.25 СТП).

Ссылки

- [1] П. А. Мацкан, В. В. Лобанова, Г. В. Мамонтов. Патент РФ №2842392 С1. Тканый материал, содержащий металлоорганический координационный полимер – 2025.
- [2] Lobanova V.V., Mamontov G.V. Inorganic Chemistry Communications, 2026, 186, 116330.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Нафиков М.Д.^{1,2}, Тайгина М.Д.^{1,2}, Берёзин А.С.², Наумов Д. Ю.², Сыроковашин М.М.²,
Крючкова Н.А.², Виноградова К.А.²

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

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия

E-mail: m.nafikov@g.nsu.ru

Комплексы марганца(II) интересны за счет запрещенного по четности и спину излучательного перехода ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$, который может приводит к марганец-центрированной люминесценции. Квантовый выход данного перехода сильно зависит от лигандного окружения [1].

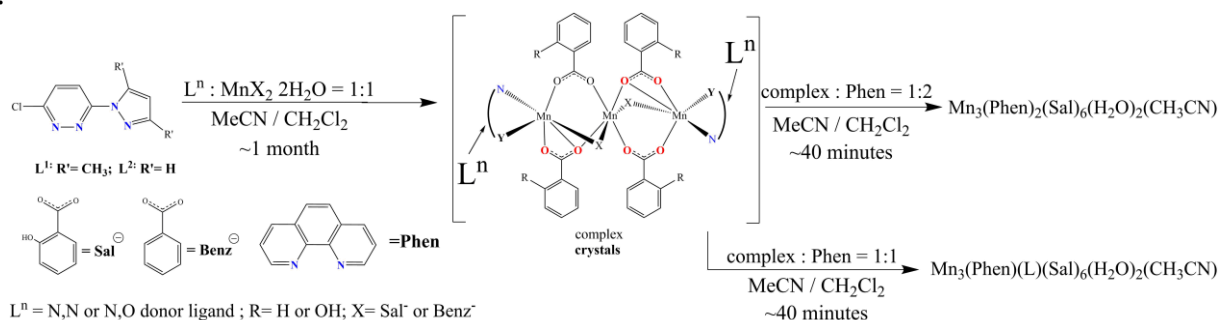


Рисунок 1. Синтез трехъядерных комплексов различными методами

В данной работе было синтезировано 13 структурно-родственных трехъядерных комплексов марганца(II) по реакции солей карбоновых кислот марганца(II) с органическими хелатными лигандами. По данным рентгеноструктурного анализа, основой структуры во всех комплексах является фрагмент Mn_3O_{12} , полиэдр атомов марганца – октаэдр, к терминальным атомам марганца бидентантно-циклически координируются молекулы лиганда L^n . Состав и строение комплексов подтверждается методами элементного анализа, ИК, ЭПР и РФЭС спектроскопий. Фазовая чистота и воспроизводимость были подтверждены по рентгенофазовому анализу. Фрагмент Mn_3O_{12} устойчив в растворе CH_3CN . Исследованы ФЛ свойства комплексов в твердом состоянии при 300 и 77 К. Фотолюминесценция при 300 К, по-видимому, обусловлена релаксацией состояний с переносом заряда металл-лиганда, а при 77 К – d-d переходами. Магнитный момент комплексов близок к 5.92 μ_B для изолированного атома Mn с конфигурацией d^5 , поэтому константа обмена (J) между атомами Mn мала, что также было показано методом ЭПР.

Показан обмен хелатных лигандов в трехъядерных фрагментах на другие лиганды с большей константой связывания. Данный метод позволяет получить также гетеролигандные трехъядерные комплексы марганца(II).

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-73-10218)

Ссылки

[1] P. Tao and et al., Adv. Optical Mater. **2020**, 8, 2000985

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

Овчинникова А.А.^{1,2}, Демаков П.А.²

¹ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

² Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: a.ovchinnikova5@g.nsu.ru

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

В ходе работы синтезированы и охарактеризованы восемь новых МОКП на основе Tb^{3+} с формулами $[\text{Tb}_2(\text{dmphen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{chdc})_3] \cdot 2\text{DMF}$ (**1**) (dmphen = 4,7-диметил-1,10-фенантролин; DMF = N,N-диметилформамид), $[\text{Tb}_2(\text{dmphen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{chdc})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (**2**); $[\text{Tb}_2((-)\text{L1})_2\text{Cl}_2(\text{chdc})_2] \cdot 8\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) (L1 = 4,7-диборнеол-1,10-фенантролин), $[\text{Tb}_2((\pm)\text{-L1})_2\text{Cl}_2(\text{chdc})_2] \cdot 4\text{DMA} \cdot 2.115\text{H}_2\text{O}$ (**4**); $[\text{Tb}_2(\text{L2})_2\text{Br}_2(\text{chdc})_2]$ (**5**) (L2 = 4,7-ди(N-морфолил)-1,10-фенантролин), $[\text{Tb}_2(\text{L3})_2\text{Cl}_2(\text{chdc})_2]$ (**6**) (L3 = 4,7-ди(–)-изоплюегол-1,10-фенантролин), $[\text{Tb}_2(\text{phen})_2(\text{tdg})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1$ для **7** и 0 для **8**). Роль мостикового лиганда в соединениях **1–6** играют анионы *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты (H_2chdc), а в **7** и **8** – еще более гибкой тиодигликолевой (H_2tdg).

Исследованы люминесцентные свойства соединений **2**, **5**, **6**, **7** и **8**. Обнаружена высокая чувствительность и линейная зависимость эмиссии **2** от нитробензола и его метилированных производных в микромолярном диапазоне, что позволяет считать **2** перспективным сенсором для нитроароматических соединений. Получены люминесцентные плёнки на основе поливинилового спирта (ПВС) и **5**, где ПВС служит матрицей, стабилизирующей люминофор. Плёнки **5@ПВС** демонстрируют быстрый (2 минуты) люминесцентный отклик на ионы Fe^{3+} . Квантовые выходы люминесценции **7** и **8**, содержащих изомерную координационную сетку, различаются в два раза.

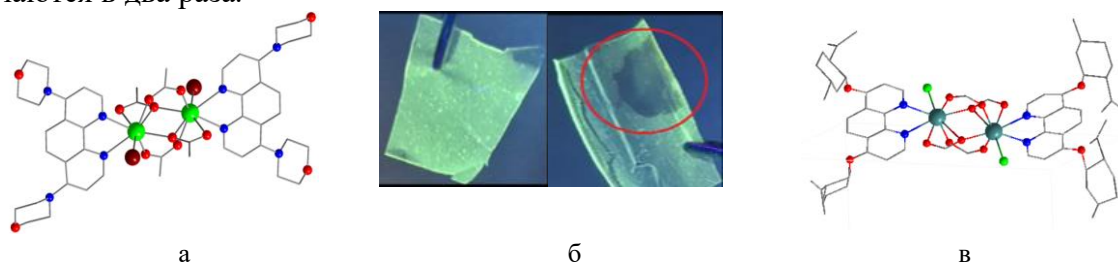


Рисунок 1. Координационное окружение Tb(III) в **5** (а), фотографии плёнок **5@ПВС** до и после нанесения капли раствора Fe^{3+} (б), координационное окружение Tb(III) в **6** (в).

Ссылки

- [1] - Ovchinnikova A. A. et al, *Crystals*, **2024**, T. 14, С. 1026
[2] - Ovchinnikova A. A. et al., *Crystals*, **2025**, T. 15, С. 906.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОМЕТОКСИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ЛИГАНДНОГО ОБМЕНА

Сибиряков М.С.^{1,2}, Кашник И.В.¹, Брылев К.А.¹

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

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Пирогова 1
E-mail: m.sibiryakov@q.nsu.ru

На протяжении последних трёх десятилетий значительный интерес исследователей вызывают октаэдрические кластерные комплексы рения с общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^m$, где Q = S или Se, а L — апикальный лиганд. Эти соединения проявляют фосфоресценцию в красной области спектра, что позволяет рассматривать их как перспективные компоненты люминесцентных материалов, агенты для фотодинамической терапии и биовизуализаторы [1—3]. Внутренние лиганды Q в кластерном ядре $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+/3+}$ характеризуются инертностью к химическому воздействию, тогда как апикальные лиганды L могут быть замещены или модифицированы. Следовательно, изменяя лигандное окружение таких комплексов, можно не только синтезировать новые кластерные соединения, но и направленно регулировать их фотофизические характеристики, поскольку апикальные лиганды оказывают значительное влияние на люминесцентные свойства.

Недавно нами были получены гексарениевые халькометоксидные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{MeO})_6]^{4-}$, которые можно рассматривать как удобные прекурсоры в растворных реакциях лигандного обмена ввиду наличия относительно лабильных метоксидных лигандов. В результате исследования поведения данных комплексов в системе « $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{MeO})_6]^{4-} + \text{PPh}_3$ » были синтезированы и охарактеризованы метоксидотрифенилфосфиновые комплексы *транс*- и *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4(\text{MeO})_2]$. Путём дальнейшей модификации лигандного окружения полученных тетразамещённых комплексов была продемонстрирована возможность получения катионных производных *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4(\text{MeOH})_2]^{2+}$, $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_5(\text{MeOH})]^{2+}$ и гексатрифенилфосфиновых $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$, а также нейтральных трифторацетатотрифенилфосфиновых *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4(\text{CF}_3\text{COO})_2]$.

В результате работы были получены и охарактеризованы 14 новых октаэдрических кластерных комплексов рения. Для комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4\text{L}_2]^n$ ($n = 0$ для L = MeO^- или CF_3COO^- ; $n = 2$ для L = MeOH) и *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4(\text{MeO})_2]$ были записаны спектры люминесценции и определены абсолютные квантовые выходы эмиссии. Впервые были получены гексарениевые комплексы, содержащие пять или шесть молекул координированного трифенилфосфина, а также комплексы с трифторацетат-ионом в качестве апикального лиганда.

Ссылки

- [1] I. V. Kashnik et al., *Adv. Opt. Mater. C*, **2024**, 12, 25, 2400781.
- [2] Brylev K.A., et al, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 15889.
- [3] Shestopalov et al., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 9006.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{MW}_5\text{Br}_{14}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Козырева А.И., Евтушок Д.В.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3
E-mail: a.kozyreva2@alumni.nsu.ru

Соединения с ковалентными связями металл-металл известны с 1960-х годов. В октаэдрических кластерных комплексах металлический остов представляет собой октаэдр из шести атомов металла, окруженный четырнадцатью лигандами. Из них восемь являются внутренними μ_3 -лигандами, координированными к граням октаэдра, а шесть – внешними, или терминальными.

Получение комплексов с заданными свойствами остается сложной задачей, поскольку влияние природы металла на электронное строение и свойства таких соединений изучено недостаточно. Введение атомов гетерометалла в состав металлокластера позволяет направленно изменять его электронную структуру и, как следствие, физико-химические свойства. Интерес к гетерометаллическим системам также связан с перспективами их применения в катализе, в частности в реакциях электрохимического получения водорода из воды.

Для синтеза октаэдрических кластерных комплексов возможны несколько подходов: синтез из простых веществ и сборка из комплекса меньшей нуклеарности. Первый подход успешно применяется для получения большинства октаэдрических гетерометаллических комплексов. Однако синтез из простых веществ имеет существенные ограничения: низкий выход, сложную очистку целевого. В связи с этим был разработан альтернативный подход, основанный на сборке из комплексов меньшей нуклеарности. Ранее подобная стратегия применялась только для синтеза гомометаллических халькогенидных кластеров, например $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{PEt}_3)_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), путем восстановительной конденсации $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_4(\text{MeOH})]$ [1].

В данной работе показаны преимущества метода координации вершины для синтеза кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{MW}_5\text{Br}_{14}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). На основе полученных данных установлено, что замещение одного атома вольфрама на 3d-металл приводит к изменению электронного строения и электрохимических свойств по сравнению с гомометаллическим комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$. В ряду Fe-Co-Ni-W наблюдается увеличение энергетической щели между ВЗМО и НСМО, а также стабилизация ВЗМО. Полученные соединения проявляют электрохимическую активность: на циклических вольтамперограммах наблюдаются обратимые окислительно-восстановительные переходы. Наибольшее число переходов обнаружено для кобальтсодержащего кластерного комплекса: два окислительных и один восстановительный.

Ссылки

[1] Novikova E. D. et al., *New Journal of Chemistry*, **2022**, 46, 2218-2223

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МО-S НАНОКЛАСТЕРОВ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Бычков Г.Д.^{1,2}, Круглов И.А.¹, Квашнин А.Г.²

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9.

² Сколковский институт науки и технологий, Москва, Большой бульвар, д. 30, стр. 1
E-mail: bychkovgeorg@gmail.com

Высокая стоимость платиновых металлов стимулирует поиск эффективных катализаторов реакции выделения водорода (HER) на основе распространённых элементов [1,2]. Молибден-серные нанокластеры Mo_nS_m представляют особый интерес: в отличие от объёмного MoS_2 , где активны лишь краевые сайты [2], нанокластеры максимизируют долю низкокоординированных S-атомов, воспроизводя активные мотивы рёбер MoS_2 [4,5]. Ранее показано, что кластеры типа $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ демонстрируют рекордные значения TOF среди непрецизионных катализаторов [4,6], а расчётная карта стабильных структур Mo–S [7] открывает возможность для их систематического скрининга.

Цель работы — установить количественную связь между структурой кластеров Mo_nS_m , термодинамическими дескрипторами HER и наблюдаемыми электрохимическими характеристиками. Расчёты выполнены методом DFT с неявной сольватацией (CANDLE); ключевым критерием служит $\Delta G(\text{H}^*) \approx 0$, соответствующий вершине вулкана активности [3]. Для перехода от статических дескрипторов к наблюдаемым величинам разработана микрокинетическая модель (механизм Фольмера–Гейровского, квазистационарное приближение, ВЕР-масштабирование), позволяющая напрямую вычислять поляризационные кривые, наклон Тафеля и плотность тока обмена — и сопоставлять их с экспериментом.

Установлено, что ряд стехиометрий Mo_nS_m обнаруживает $\Delta G(\text{H}^*)$, близкие к нулю, а кинетические параметры, предсказанные моделью, воспроизводят экспериментально измеренные наклоны Тафеля и токи обмена, обеспечивая прямую валидацию расчётного подхода и открывая путь к рациональному дизайну каталитических материалов без благородных металлов.

Ссылки

1. Hinnemann B., Moses P.G., Bonde J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5308
2. Jaramillo T.F., Jørgensen K.P., Bonde J. et al., *Science*, **2007**, 317, 100
3. Nørskov J.K., Bligaard T., Logadottir A. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, J23
4. Kibsgaard J., Jaramillo T.F., Besenbacher F., *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 248
5. Benck J.D., Hellstern T.R., Kibsgaard J. et al., *ACS Catal.*, **2014**, 4, 3957
6. Hellstern T.R., Kibsgaard J., Tsai C. et al., *ACS Catal.*, **2017**, 7, 7126
7. Bychkov G., Kravtsov K., Kruglov I., *Nanoscale*, **2025**, 17, 27233

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ СИЛОКСАНЫ И ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Кутумов С.П., Холодков Д.Н., Гончарова И.К., Арзуманян А.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1.

E-mail: skutumov@yandex.ru

МОФ-ы (от англ. *metal-organic frameworks*) представляют собой подкласс координационных полимеров (КП), которые строятся на основе полифункциональных органических лигандов (часто карбоксилатов и азолатов) и ионов/кластеров металлов. Как правило, это кристаллические соединения с различными пустотами в структуре. За счёт рационального выбора лиганда и типа металла форму и объём этих пустот можно настраивать, что обуславливает возможность получения пористых материалов для практического применения: в хранении и разделении газов, химической сенсорике, доставке лекарственных средств, катализе и т.д.

Для построения МОФ-ов используются лиганды самой разной геометрии, однако получение лигандов сложного строения и/или необычной геометрии может являться многостадийной задачей. Одним из способов её упрощения является использование подходов элементоорганической химии. Так, органосилоксаны [1,2] могут выступать в качестве основы для сложных полифункциональных лигандов нетипичной геометрии, которые обладают характерными гидрофобными свойствами и термической стабильностью.

Амфифильные стереорегулярные арилциклосилоксаны с различным положением карбоксильных заместителей были предложены в качестве строительных блоков для получения КП/МОФ-ов [3]. Более 20 кристаллических координационных производных было получено в «мягких» (r.t., 1 атм) и сольвотермических условиях. Методом РСА была установлена их структура – в большинстве случаев это КП (в т.ч. МОФ-ы) различной размерности (от 1D до 3D), построенные на основе моноядерных или кластерных М-блоков (М = Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Hg). Структура ряда аморфных производных была изучена с помощью твердотельного ЯМР, ИК-спектроскопии и сорбции N₂. На примере аморфного Si-содержащего металл-органического аэрогеля (МОА) показана возможность получения гидрофобных термостабильных пористых материалов низкой плотности ($S_{\text{ВЕТ}} = 340 \text{ м}^2/\text{г}$, $\rho_{\text{нас.}} = 0.01 \text{ г/см}^3$). Данный МОА проявляет каталитическую активность в реакциях Чана-Лама и аэробного окисления силанов, а также может быть использован в качестве регенерируемого индикатора влажности как в порошковой форме, так и в составе композита МОА-ПДМС.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 25-73-10034)

Ссылки

- [1] Goncharova I.K., et al. *J. Organomet. Chem.*, **2022**, 978, 122482.
- [2] Goncharova I.K., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 2143-2151.
- [3] Kutumov S.P., et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2026**, 13, 2026-2044.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДНЫХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ БИС(ИМИНО)АЦЕНАФТЕНАМИ

Горшков А.П.^{1,2}, Гущин А.Л.^{1,2}

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

² НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

E-mail: a.gorshkov@g.nsu.ru

Дииминовые комплексы на основе трехъядерных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама $\{M_3S_4\}$ и $\{M_3S_7\}$, декорированных 2,2'-бипиридиновыми (bipy) или 1,10-фенантролиновыми (phen) лигандами, представляют значительный интерес благодаря их уникальным оптическим и каталитическим свойствам [1]. Логическим и перспективным продолжением развития химии дииминовых кластерных комплексов является переход к акцепторным ароматическим дииминам класса бис(имино)аценафтонов (BIAN) с богатой окислительно-восстановительной химией. В отличие от bipy и phen, лиганды BIAN характеризуются расширенной π -системой и способностью обратимо принимать до четырех электронов, а возможностью тонкого варьирования стерических параметров за счет заместителей при атомах азота [2]. Это открывает новые пути для направленного изменения электронного строения кластера и его электрохимических характеристик.

В данной работе нами впервые осуществлен синтез кластерных комплексов $\{Mo_3S_7\}$ с редокс-активными лигандами BIAN, в результате чего были выделены и структурно охарактеризованы соединения состава $Bu_4N\{[Mo_3S_7Br_4(R-bian)]Br\}$ ($R = tmp, 4-Me-C_6H_4, 4-Cl-C_6H_4, 4-Br-C_6H_4, 4-I-C_6H_4$), схема синтеза которых представлена на Рисунке 1. Для полученных соединений обсуждаются молекулярное и кристаллическое строение, электронная структура, спектроскопические данные и окислительно-восстановительные свойства.

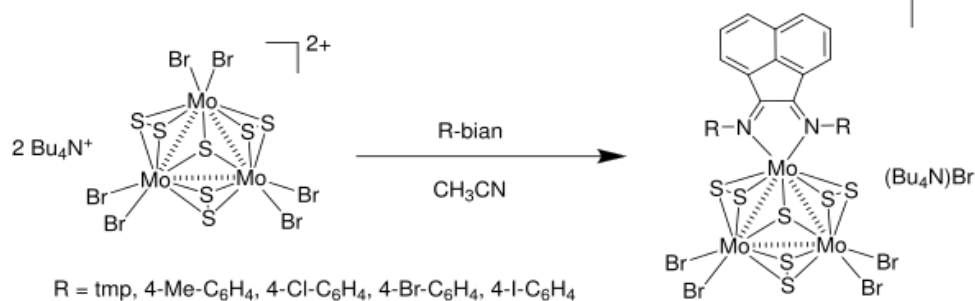


Рисунок 1. Общая схема реакции.

Ссылки

[1] Гущин А. Л., Ларичева Ю. А., Соколов М. Н., *Успехи химии*, **2018**, Т. 87, С. 670-706

[2] Fomenko I. S., Romashev N. F., Gushchin A. L., *Coordination Chemistry Reviews*, **2024**, Vol. 514, P. 215845

КАРКАСНЫЕ МЕДЬСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПИРИДИНПИРАЗОЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Комаровских М.Р.^{1,2}, Биляченко А.Н.^{1,2}

¹ ИИЭОС РАН, Москва, Вавилова, 28

² РУДН, Москва, Миклухо-Маклая, 6

E-mail: komarovskikh-mr@rudn.ru

Каркасные металлосилсесквиоксаны – интенсивно развиваемый класс полиядерных металлокомплексов с обширным потенциалом применения.¹ Перспективным направлением их функционализации является сочетание с пиридинпиразолатными (N,N,N-) лигандами, способными к многосайтовой координации и варьированию стерических и электронных параметров.

В докладе будет представлен подход к разнообразному семейству медьсилсесквиоксановых комплексов с различными пиридинпиразолатными лигандами. Будет обсуждаться влияние природы пиридинпиразолатных лигандов, стехиометрических соотношений реагентов, возможность введения дополнительных ионов щелочных металлов. Будут представлены возможности применения полученных комплексов в катализе востребованных реакций органического синтеза.

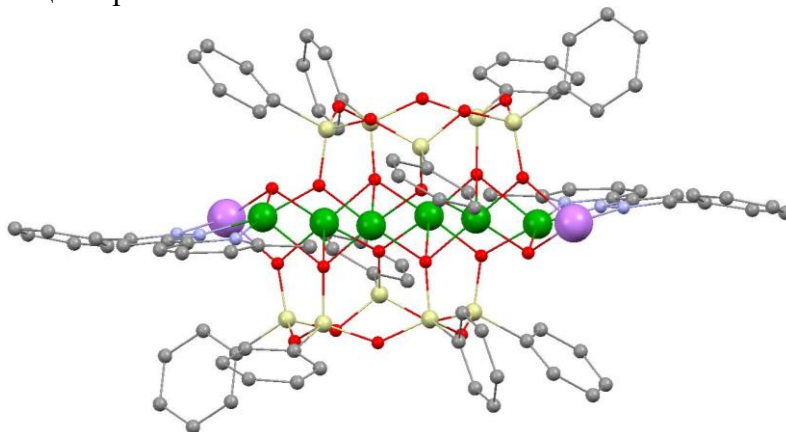


Рисунок 1. Молекулярная структура Cu₆M₂-силсесквиоксан/пиридинпиразолатного комплекса

Благодарность

Исследование поддержано РНФ (проект 22-13-00250)

Ссылки

- [1] A.N. Bilyachenko, A.J.L. Pombeiro, M.F.C. Guedes da Silva, E.S. Shubina, Y. Guari, J. Larionova, *Coord. Chem. Rev.*, **2026**, 551, 217455
- [2] A.N. Bilyachenko, V.N. Khrustalev, Z. Huang, L.S. Shul'pina, P.V. Dorovatovskii, E.S. Shubina, N.S. Ikonnikov, N.N. Lobanov, K.G. Rahimov, D. Sun, *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 19102
- [3] M.R. Komarovskikh, G.B. Yakovlev, V.N. Khrustalev, E.S. Shubina, M. Terzaroli, E.C.B.A. Alegria, F. Marchetti, A.N. Bilyachenko, A.J.L. Pombeiro, *InorgChem*, submitted

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ТРИФТОРАЦЕТАТЫ РЗЭ: СТРУКТУРА, ЭВОЛЮЦИЯ В РАСТВОРЕ, ФОРМИРОВАНИЕ UP-КОНВЕРТИРУЮЩЕЙ ФАЗЫ NaGdF₄: Yb, Er ПО ДАННЫМ МЕТОДА ПОЛНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Бурлакова М.А.¹, Блинникова Д.А.², Цымбаренко Д.М.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

E-mail: mariia.burlakova@chemistry.msu.ru

Растворы комплексов металлов широко используются в качестве прекурсоров для синтеза различных функциональных материалов, особенно тонких пленок на основе оксидов или фторидов переходных металлов или редкоземельных элементов. Благодаря схожим электронным конфигурациям и близким атомным радиусам данных элементов возможно получение неорганических пленочных материалов с различными функциональными свойствами, например, up-конвертирующих материалов на основе гексагональной фазы β -NaGdF₄, допированной Er, Tm, Ho, Nd, Yb.

В данной работе методом полного рентгеновского рассеяния изучено образование полиядерных гидроксокомплексов в растворе. Добавление алифатических аминов (диэтилентриамин, моноэтаноламин) способствует протеканию гидролиза и стабилизирует полиядерные гидроксокомплексы. В кристаллическом виде выделены комплексы $\{(\text{meaH})[\text{Ln}(\text{tfa})_4]\}_n$, $[\text{Ln}_4(\text{OH})_4(\text{tfa})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}_2(\text{tfa})_8(\text{meaH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, Ln = Gd, Tb, Er, Ho, Yb. Комплексы содержат кубановый остов $\{\text{Ln}_4(\text{OH})_4\}$, окруженный органическими лигандами [1-3]. В безводных условиях образуются изолированные комплексы и координационные полимеры [4]. По оригинальной методике *in situ* методом полного рентгеновского рассеяния [3] и *in situ* люминесцентной спектроскопии впервые показано, что при упаривании растворов и формировании геля происходит разрушение полиядерных гидроксокомплексов и образование разнолигандных комплексов, а затем их термоллиз с выделением полиядерных фторидных комплексов, предложен путь термического разложения растворов-прекурсоров и формирования сложных фторидов натрия-РЗЭ.

Раствора-прекурсор успешно использован для нанесения тонких up-конвертирующих пленок β -NaGdF₄: Yb, Er, которые демонстрируют яркую люминесценцию в зеленом диапазоне при возбуждении ИК-излучением.

Ссылки

- [1] Цымбаренко Д.М., Гребенюк Д.И., Бурлакова М.А., Шуркина А.С., *Коорд. хим.*, **2022**, 48, 3.
- [2] Бурлакова М., Шаульская М., Аносов А., Цымбаренко Д., *Ж. структ. хим.*, **2023**, 64, 6.
- [3] Tsybarenko D., Grebenyuk D., Burlakova M., Zobel M., *J. Appl. Cryst.*, **2022**, 55(4), 890-900.
- [4] M. Burlakova, D. Blinnikova, G. Volkonovskiy, H. Chai, D. Grebenyuk, D. Tsybarenko, *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 18183.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ИМИДАЗОЛОМ

Козлова К.С., Климина К.В., Шестопапов М.А.

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

E-mail: kozlovaks@niic.nsc.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы с общей формулой $[M_6X_8L_6]^n$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$; L – неорганические или органические лиганды) за счет своих фотофизических свойств (яркая фосфоресценция в красной и ближней ИК областях спектра с временами жизни в микросекундном диапазоне и высокими квантовыми выходами) и способности фотоиндуцировать процесс генерации активных форм кислорода являются перспективными соединениями для биомедицины, фотокатализа, хранения энергии и т.д. [1, 2]. В литературе представлено два основных подхода к получению кластерных комплексов с органическими лигандами: i) взаимодействие $[M_6X_8X_6]^{2-}$ с серебряными солями органических кислот и ii) замещение легкоуходящих лигандов на остатки различных карбоновых кислот, спиртов и тиолов [1]. Нашей группой недавно был предложен новый метод, заключающийся в использовании молекулярного иода для связывания I^- в I_3^- и замещения внешних иодидных лигандов на молекулы растворителя [3].

В данной работе в качестве лиганда был выбран имидазол, который в условиях реакции ($120\text{ }^\circ\text{C}$, запаянная стеклянная ампула) образует плав, способный растворять исходные кластерные комплексы. Было изучено протекание реакции между комплексами $(Bu_4N)_2\{[M_6I_8]I_6\}$ ($M = Mo, W$) и имидазолом в присутствии и отсутствии молекулярного иода, а также влияние количества иода в реакционной смеси на состав и выход конечных продуктов. Полученные в ходе реакции катионные комплексы $\{[M_6I_8](imzH)_6\}I_4$ затем вводились в реакцию депротонирования имидазольных лигандов гидроксидом тетрабутиламмония, в результате чего были получены анионные комплексы $(Bu_4N)_2\{[M_6I_8](imz)_6\}$. При протонировании имидазолатных лигандов трифторметансульфоновой кислотой были получены водорастворимые катионные комплексы $\{[M_6I_8](imzH)_6\}(CF_3SO_3)_4$.

Состав и строение полученных соединений подтверждены рядом физико-химических анализов (РСА, РФА, спектроскопия ЯМР, элементный анализ). Стабильность водных растворов изучалась методами спектрофотометрии и спектроскопии ЯМР.

Для комплексов $\{[M_6I_8](imzH)_6\}(CF_3SO_3)_4$ была проведена оценка токсичности i) без активации соединений, ii) с фото-активацией и iii) с рентген-активацией. Также была определена кинетика проникновения и выведения, проведена визуализация внутриклеточного распределения.

Ссылки

- [1] Kirakci K., Shestopalov M.A., Lang K., *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, V. 481, P. 215048
- [2] Nguyen N.T.K., Lebastard C., Wilmet M., Dumait N., Renaud A., Cordier S., Ohashi N., Uchikoshi T., Grasset F., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2022**, V. 23, P. 547-578
- [3] Petunin A.A., Vorotnikov Y.A., Shestopalov M.A., *Inorg. Chim. Acta.*, **2024**, V. 569, P. 122123

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ

Владимирова А.Е.^{1,2}, Светогорова А.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.^{1,2}, Ефимов Н.Н.^{1,2}, Кискин М.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20

matanconst@igic.ras.ru, alex.vl2634@gmail.com

Комплексы меди(II) с ацилгидразонами представляют интерес как многофункциональные соединения, сочетающие магнитные и биологические свойства. Наличие парамагнитного центра меди(II) со спином 1/2 обеспечивает возникновение медленной магнитной релаксации [1], тогда как взаимодействие металла и лиганда, обладающего противоопухолевой или антибактериальной активностью, способствует ее усилению [2]. Такие системы также рассматриваются как потенциальные контрастные агенты для МРТ [3].

В рамках данного исследования была синтезирована серия моно- и полиядерных комплексных соединений меди(II), содержащих ацилгидразоновые лиганды. Для комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{DMF}$ (Рис.1а) ($\text{HL}^1 = 3\text{-нитро-}N'\text{-(пиридин-2-илметил)-бензгидразид}$) в широком температурном диапазоне 2–9.5 К была зафиксирована медленная магнитная релаксация, реализующаяся по комбинации механизмов «бутылочного горла» и прямого (ур. 1) с параметрами $G_{Pb} = 177.09 \text{ c}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $l = 2.5$, $A_{dir} = 1.76 \cdot 10^{-9} \text{ Э}^{-4} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$\tau^{-1} = G_{Pb} T^l + A_{dir} H^4 T \quad (1)$$

Биологическую активность соединения $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)(\text{EtOH})]$ (Рис.1б) и 4-нитро- N' -(пиридин-2-илметил)-бензгидразида (HL^2) оценивали *in vitro*. По результатам МТТ-анализа, цитотоксичность комплекса против линий HeLa (карцинома шейки матки) и A549 (аденокарцинома лёгкого) в 4 раза выше, чем у свободного ацилгидразона. Тестирование на клинических изолятах показало схожую активность исследуемых веществ против грамотрицательных бактерий. При этом против грамположительных патогенов комплекс меди(II) оказался в 2–4 раза активнее, чем HL^2 .

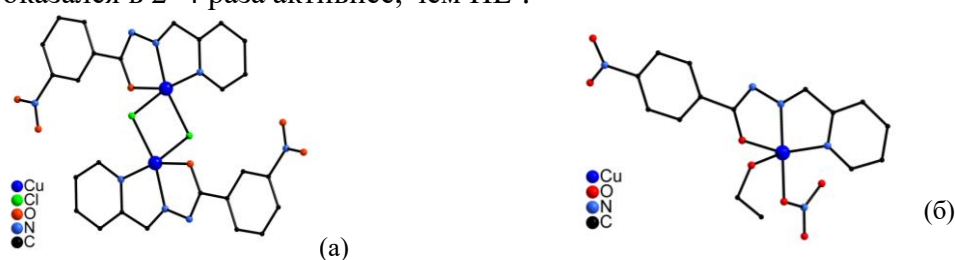


Рисунок 1. Структура комплексов $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{DMF}$ (а) и $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)(\text{EtOH})]$ (б).

Ссылки

- [1] Marcinkowski D., et al., *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 12041–12055
- [2] Czyżewska I., et al., *Int J Mol Sci.*, **2025**, 26(22), 10980
- [3] Dunbar L., et al., *Biomaterials*, **2015**, 28, 903–912

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Макогон У.А.^{1,2}, Павлов Д.И.¹, Потапов А.С.¹

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, ул. Лаврентьева, 3, г.Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1

E-mail: ulia.makogon@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) - перспективный класс новых материалов, особенности строения которых позволяют применять их в широком спектре различных сфер: от разделения смесей газов до люминесцентного сенсинга.

Данная работа посвящена синтезу и изучению люминесцентных и сорбционных свойств ряда новых координационных полимеров. Новые МОКП были получены с помощью смешаннолигандного синтеза - в качестве основного лиганда использовался 4,6-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-бензотиадиазол, а в качестве со-лиганда - различные ароматические дикарбоновые кислоты (2,6-нафталиндикарбоновая (H_2ndc), тиюфендикарбоновая кислота (H_2tdc), 2-аминотерефталевая кислота (H_2nta), 2,4-дигидрокситерефталевая кислота (H_2ota) и др). С использованием перечисленных лигандов были впервые получены и исследованы МОКП состава $\{[Co_2(tr_2btd)(ndc)_2] \cdot 5DMF\}_n$, $[Co_3(tr_2btd)(nta)_3]_n$ и $[Zn_4(ota)_3(tr_2btd)(H_2O)_2(DMA)] \cdot (H_2O)$.

Кроме того, для ранее полученного МОКП $[Cd(tr_2btd)(tdc)]_n$ было показано наличие люминесцентного отклика на присутствие фосфат-анионов с пределом обнаружения 21,7 нМ. Был исследован отклик в конкурентных условиях – в присутствии различных катионов и анионов в смеси с фосфат-анионом. Также была показана возможность регенерации полимера для повторных измерений. Были проведены эксперименты по обнаружению фосфат-анионов в образцах воды из природного водохранилища, а также по обнаружению наличия АТФ в растворе.

Для нового полимера $[Zn_4(ota)_3(tr_2btd)(H_2O)_2(DMA)] \cdot (H_2O)$ были проведены эксперименты по изучению сорбционных свойств, в частности - селективности сорбции ароматических углеводородов из их жидкофазных смесей.

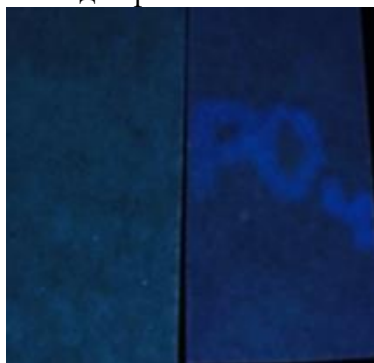


Рисунок 1. Люминесцентный отклик тест-полоски на фосфат-анион.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Eu(III) И Tb(III) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ 5-МЕТИЛПИРИДИН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА

Жирнова К.Р.^{1,2}, Светогорова А.К.², Зорина-Тихонова Е.Н.^{1,2}, Еременко И.Л.²

¹НИУ ВШЭ, Москва, Россия.

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

E-mail: krzhirnova@edu.hse.ru, ezorinatikhonova@igic.ras.ru

Ацилгидразоны являются перспективными лигандами в области координационной химии, проявляя как люминесцентные свойства, так и разнообразную биологическую активность [1,2]. Использование ацилгидразонов с гетероароматическими заместителями позволяет им выступать в роли хелатирующих N,N,O-донорных тридентантных лигандов.

Выбор европия(III) и тербия(III) при синтезе координационных соединений обусловлен высокой интенсивностью люминесценции данных ионов лантанидов [3,4]. Хелатирующие лиганды повышают структурную жесткость координационных соединений, что может уменьшать вклад безызлучательных процессов релаксации и улучшать люминесценцию ионов за счёт эффекта антенны.

В ходе работы были синтезированы два ацилгидразона: N-((5-метилпиридин-2-ил)метил)-3-нитробензгидразид, далее – HL¹, и N-((5-метилпиридин-2-ил)метил)-2-тозиламинбензгидразид, далее – HL². При взаимодействии HL¹ и HL² с солями европия(III) и тербия(III) было получено 10 новых координационных соединений. Помимо исходной соли лантанида в синтезе так же менялось соотношение HL:M³⁺, варьиравшееся целочисленно от 1:1 до 1:3. Строение всех соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и подтверждено методами ИК-спектроскопии: [Eu(L¹)₂(OAc)(MeOH)]₂·H₂O·MeOH (1), [Eu(HL¹)₂(NO₃)(H₂O)₂](NO₃)₂·MeOH (2.1), [Eu(HL¹)_{1.75}(L¹)_{0.25}(NO₃)₂](NO₃)_{0.75}·MeOH (2.2), [Eu(L¹)₃]·MeOH·0.75H₂O (3), [Tb(L¹)₃]·MeOH (4), [Tb(HL¹)₂(H₂O)₂(NO₃)]·(NO₃)·2MeOH (5), [Eu(L²)₂(OAc)(MeOH)]·0.75MeOH (6), [Eu(L²)₂(NO₃)(MeOH)]·MeOH (7), [Tb(L²)₂(OAc)(MeOH)]·0.75MeOH (8), [Tb(HL²)(L²)(NO₃)(MeOH)](NO₃)·0.5H₂O (9).

Для ацилгидразонов HL¹ и HL², а также комплексов 3-4, 6, 8-9 были изучены фотолюминесцентные свойства. Показано, что для HL² наблюдается усиление люминесценции при непрерывном возбуждении.

Ссылки

- [1] Thotaa S., Rodrigues D. A., Pinheiro P. S. M., Limab L. M., Fragab C. A.M., Barreiro E. J., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2018**, Vol. 28, p.2797–2806.
- [2] Sharma, P. C., Sharma, D., Sharma, A., Saini, N., Goyal, R., Ola, M., Chawla, R., & Thakur, V. K., *In Materials Today Chemistry*, **2020**, Vol. 18.
- [3] Yang, D., Li, H., Li, H., *Coordination Chemistry Reviews*, **2024**, Vol. 514.
- [4] Parker, D., Fradgleya D., Wong, K., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, Vol. 50, 8193.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ xNi100-xPd/UiO-66-NH₂-50 ГИДРИРОВАНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

Морилов Д.П., Голдыбин Н.Р., Харламова Т.С.

Томский государственный университет

E-mail: ejsinov@mail.ru

5-Гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) – ключевая молекула-платформа, получаемая из возобновляемого растительного сырья, гидрирование которой позволяет получать ценные продукты, такие как 2,5-дигидроксиметилфуран (ДГМФ) и 2,5-дигидроксиметилтетрагидрофуран (ДГМТГФ), используемые при производстве полимеров, а также 2,5-диметилфуран (ДМФ), используемый в качестве компонента биотоплив. Металлорганические каркасные полимеры (МОКП) семейства UiO-66 благодаря высокой удельной поверхности и возможности функционализации являются перспективными материалами для направленного дизайна катализаторов селективного гидрирования на их основе. Введение аминогрупп в структуру UiO-66 облегчает закрепление металлических частиц и способствует формированию каталитически активных центров. В свою очередь, нанесенные биметаллические NiPd катализаторы вызывают интерес из-за возможности снижения содержания Pd при сохранении высокой активности. Целью данной работы являлось получение катализаторов xNi100xPd/UiO-66-NH₂ и исследование их каталитических свойств в реакции гидрирования 5-ГМФ.

Носитель UiO-66-NH₂ был получен сольвотермальным методом с использованием ZrCl₄, терефталевой и 2-аминотерефталевой кислот с мольным отношением 1:1 в ДМФА. Полученный носитель был исследован комплексом методов, в том числе РФА, низкотемпературной адсорбции азота. Для изучения формирования NiPd катализаторов была исследована адсорбция предшественников металлов на UiO-66-NH₂ из водных растворов. Для получения катализаторов использовали метод пропитки из избытка растворителя с последующим выпариванием растворителя и восстановлением гидразином. При получении катализаторов варьировали соотношение Ni:Pd. Полученные катализаторы были исследованы методами РФА, РФЛА, низкотемпературной адсорбцией азота. Каталитические свойства исследовали в реакторе Parag 4560 (США), при 160°C, 15 атм H₂. Результаты исследования показали, что введение Ni снижает активность катализатора, однако при этом для биметаллических образцов наблюдается изменение селективности по ключевым продуктам. В целом, с увеличением никеля в биметаллической композиции наблюдается уменьшение вклада продуктов гидрирования фуранового кольца.

Ссылки

- [1] Cavka J.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 13850–13851.
- [2] Liu X. et al. // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – P. 1484.
- [3] Wang D., Astruc D. // Chem. Soc. Rev. – 2017. – V. 46. – P. 816–854.
- [4] Timofeev K.L., Vodyankina O.V. // React. Chem. Eng. – 2021. – V. 6, № 3. – P. 418–427.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ И МЕТАЛЛОВ d-БЛОКА С P,N-ДОНОРНЫМ ЛИГАНДОМ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТИАЗОЛА

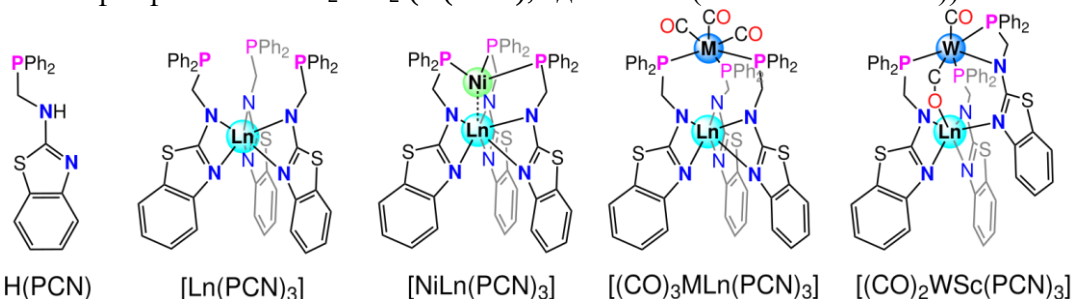
Дурицын Р.В.^{1,2}, Сухих Т.С.¹, Конченко С.Н.¹

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

E-mail: romadzila@gmail.com

Координационная химия полиядерных комплексов, содержащих одновременно ионы металлов *d*- и *f*-блоков, привлекает широкое внимание в связи с перспективами создания систем с управляемыми магнитными, люминесцентными и фотохимическими свойствами. Ключевой проблемой, решение которой, позволит в полной мере реализовать потенциал гетеро-*d/f*-металлических комплексов, является разработка синтетических подходов и методов целенаправленного дизайна таких молекулярных объектов. Одним из перспективных вариантов реализации такого дизайна является подход, основанный на использовании лигандов, имеющих донорные атомы разной «жесткости», например, атомы азота («жесткие» основания) для координации к ионам лантаноида (Ln) и атомы фосфора («мягкие» основания) для связывания переходного металла. В данной работе в качестве такого лиганда использован новый α -аминофосфин BtNHCH₂PPh₂ (H(PCN); где Bt = *N*-(бензотиазол-2-ил)).



Взаимодействие H(PCN) с амидами Ln(III) приводит к образованию комплексов [Ln(PCN)₃] (Ln = Sc, Nd, Dy и др.), в которых к иону Ln(III) атомами азота гетероциклов и амидных групп координированы три лиганда (PCN)⁻. Атомы фосфора при этом не участвуют в связывании и сохраняют способность к координации к металлам *d*-блока, что использовано для получения гетеро-*d/f*-металлических комплексов. Так, взаимодействие [Ln(PCN)₃] с [Ni(COD)₂] в толуоле приводит к биядерным соединениям [NiLn(PCN)₃], в которых Ni(0) координирован фосфиновыми группами. Реакции [Ln(PCN)₃] с [M(CH₃CN)₃(CO)₃] (M = Cr, W) приводят к комплексам [(CO)₃MLn(PCN)₃], проявляющим нетривиальное поведение при УФ-облучении их растворов. Так, облучение [(CO)₃WSc(PCN)₃] в ТГФ приводит к элиминированию одной СО-группы и координации другой по изокарбонильному типу – W-C-O-Sc, что в совокупности с изменением способа координации одного (PCN)⁻ приводит к сближению металлов: расстояние W...Sc сокращается с 4.3 Å (в [(CO)₃WSc(PCN)₃]) до 3.7 Å (в [(CO)₂WSc(PCN)₃]). Фотолиз [(CO)₃WNd(PCN)₃] в толуоле приводит к образованию димерной структуры, в которой два молекулярных фрагмента связаны изокарбонильными СО, и расстояние Nd...Nd составляет 4.1 Å.

Таким образом, показано, что лиганд BtNHCH₂PPh₂ перспективен для создания гетеро-*d/f*-металлических комплексов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-13-00199.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ Zr И Al С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Вергун В.В.¹, Мотылов С.Е.^{1,2}, Дейко Г.С.¹, Исаева В.И.¹

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва, Ленинский проспект, 47

² РХТУ им. Д. И. Менделеева, Высший Химический Колледж РАН,
Москва, Миусская площадь, 9
E-mail: vergunvv@ioc.ac.ru

Высокие показатели удельной поверхности и пористости металл-органических каркасов (МОК) делают их перспективными функциональными материалами для применения в различных отраслях. Фактором, ограничивающим практическое применение МОК, является высокая стоимость их получения, обусловленная необходимостью использования дорогостоящих прекурсоров в продолжительных энергоемких процессах синтеза и активации. Решением этой проблемы может быть использование в качестве источника металла минерального сырья. В этой связи, наибольший интерес представляют материалы MIL-53(Al), UiO-66(Zr) и MOF-808(Zr), отличающиеся повышенной термической стабильностью (до ~500°C), сырьем для которых могут служить распространенные алюмосиликаты (нифелин, каолин), а также силикаты циркония (циркон и эвдалит).

Для синтеза из минерального сырья материалов UiO-66 и MOF-808 на основе Zr^{4+} применялись различные способы, учитывающие специфику минерального сырья, а также получаемых материалов МОК. Так, было установлено, что черновой цирконат натрия, образующийся при щелочном вскрытии циркона, может быть использован для сольвотермального синтеза образцов UiO-66 в среде $AsOH$. Для эвдалиитового концентрата было применено кислотное вскрытие, при этом, полученный кислотный раствор с добавлением муравьиной и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислот использовали для сольвотермального синтеза MOF-808. Несмотря на сложность используемого сырья, получаемые таким образом образцы UiO-66 и MOF-808 отличаются высокой кристалличностью и фазовой чистотой, их удельная поверхность составила ($S_{вет}$) 899 и 735 m^2/g , при пористости ($V_{пор}$) 0.558 и 0.370 cm^3/g , соответственно.

Возможен одностадийный сольвотермальный синтез MIL-53(Al) в водной среде из алюмосиликатов. Так, формирование MIL-53(Al), исходя из каолина, занимает 168 ч, а из нефелина – 72 ч. Получаемые таким образом материалы являются нанокompозитами MIL-53 с аморфной кремнекислотой, их $S_{вет}$ достигает 613 m^2/g , а $V_{пор}$ – 0.361 cm^3/g .

Таким образом, разработаны методы синтеза материалов МОК с использованием минерального сырья в качестве источника металла. Этот подход исключает несколько стадий предварительного получения прекурсоров Al^{3+} и Zr^{4+} , что позволяет существенно снизить затраты.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке конкурса научных проектов «ХИММЕД 2025» (Организатор – ООО «ТД «ХИММЕД»)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2D МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-ТИА- и 2,1,3-СЕЛЕНАДИАЗОЛА

Баенхаев П.С.¹, Павлов Д.И.², Потапов А.С.²

¹ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1, 630090

² Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
E-mail: p.baenkhaev@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – соединения, которые состоят из ионов или кластеров ионов металлов и полициклических органических лигандов, объединенных в одномерную, двухмерную или трехмерную полимерную структуру. В последнее время интенсивно развивается направление, связанное с изучением свойств МОКП, обладающих люминесценцией. Наиболее перспективным применением для люминесцентных МОКП считается создание сенсоров для обнаружения различных загрязняющих веществ в малых концентрациях – катионов металлов, пестицидов и различных канцерогенов. Кроме того, пористые люминесцентные МОКП могут обладать селективностью в сорбции различных соединений и их смесей, причем включение гостевых молекул в структуру каркаса зачастую оказывает влияние на его люминесценцию.

Данная работа посвящена изучению люминесцентных и сорбционных свойств МОКП на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Для этого были синтезированы 4,7-диимидазол-1-ил-2,1,3-бензотиадиазол (im_2btd) и 4,7-диимидазол-1-ил-2,1,3-бензоселенадиазол (im_2bsed), который получен впервые. Далее в сольвотермальных условиях было получено соединения МОКП-1 с формулой $[\text{Zn}_2(\text{im}_2\text{btd})_2(\text{bpdc})(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{DMF}$ (H_2bpdc – 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота; DMF – N,N-диметилформамид) и МОКП-2 с формулой $[\text{Zn}_2(\text{im}_2\text{bsed})_2(\text{sdc})(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{DMF}$ (H_2sdc – 4,4'-стильбендикарбоновая кислота). Для этих соединений была изучена возможность обмена гостевых молекул DMF, в том числе была изучена селективность сорбции бензола из смеси с циклогексаном. Также был исследован люминесцентный отклик суспензий МОКП-1 и МОКП-2 на различные аналиты.

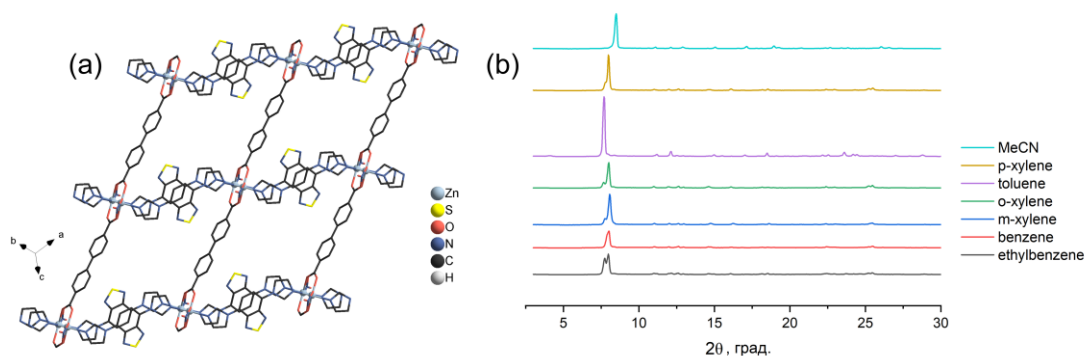


Рисунок 1. (a) Структура МОКП-1 согласно данным РСА. (b) РФА МОКП-1 после выдерживания в указанных растворителях

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА С N-ДОНОРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Чугунов Д.^{1,2} Михейлис А.В.³, Шеховцов Н.А.², Уланчиков А.А.²

¹ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова 1

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

³ Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, ул. Институтская, 3

E-mail: d.chugunov@g.nsu.ru

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

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

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

СИНИЕ ЭМИТТЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ИНДИЯ И ИТТРИЯ С ПОЛИДЕНТАНТНЫМИ ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Седых Е.С.¹, Фоменко Я.С.²

¹ Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

E-mail: e.sedykh@g.nsu.ru

За последние десятилетия технология органических светодиодов (OLED) получила интенсивное развитие и активно внедряется в различные сферы повседневной жизни. Несмотря на это, современные OLED-дисплеи обладают рядом недостатков. Наиболее сложной и приоритетной задачей является создание новых эффективных эмиттеров для синей области спектра. Применяемые в настоящее время синие люминофоры характеризуются неоптимальными значениями внутреннего квантового выхода (IQE), трудностями достижения требуемых координат цветности (CIE), а также принципиальной нестабильностью и малым сроком службы [1]. Перспективной альтернативой выступают комплексы металлов 3-й и 13-й групп (Sc, Y, La, Al, Ga, In) с дииминовыми лигандами. Для них характерна темно-синяя эмиссия, обусловленная лигандцентрированными переходами. Благодаря эффекту тяжелого атома (La, In, Y) возможна реализация триплетного механизма излучения, что теоретически позволяет достичь 100 % квантовой эффективности фотолюминесценции [2].

В данной работе было изучено взаимодействие солей индия(III) и иттрия(III) с полидентатными дииминовыми лигандами в этаноле в соотношении 1:1, 1:2 и 1:3. В результате была получена серия комплексов состава $[M(L)(H_2O)(NO_3)_3]$, $[M(L)_2](NO_3)_3$, $[In(L_3)_2Cl_2][InCl_4]$ и $[In(L)(H_2O)Cl_3]$, $[Y(L_4)(H_2O)(NO_3)_3]$, $[Y(L_4)_2](ClO_4)_3$ ($M = In, Y$; $L = L^1, L^2$). Полученные соединения были детально охарактеризованы набором физико-химических методов. Строение полученных соединений установлено с помощью РСА. Были изучены люминесцентные свойства полученных комплексов в твердом теле.

Благодарность

Российскому научному фонду (проект № 25-13-00200)

Ссылки

- [1] Monkman A., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2022, Vol. 14, No. 18, P. 20463–20467.
[2] Yersin H., TOPCURRCHEM, 2004, Vol. 241, P. 1–26.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОКП Eu(III) И Tb(III) НА ОСНОВЕ 2,5-ТИОФЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Юкляева Д.А.^{1,2}, Павлова В.В.¹.

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, пр-т Академика Лаврентьева, 3,
Новосибирск, 630090

² Новосибирский государственный университет, НГУ, ул. Пирогова, д. 1, Новосибирск,
630090

E-mail: 0619610d@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой класс гибридных кристаллических материалов, состоящих из ионов металлов, соединенных органическими мостиковыми лигандами с образованием полимерных структур одно-, двух- или трехмерного строения. Благодаря возможности направленно варьировать геометрию узлов, длину и функциональность лигандов, а также пористость и форму пор и каналов, МОКП находят широкое применение в качестве катализаторов, сорбентов и сенсоров. Для сенсорных приложений особый интерес представляют люминесцентные МОКП, в частности МОКП на основе Eu(III) и Tb(III). Такие соединения проявляют интенсивную узкополосную эмиссию в красной (Eu³⁺) и зеленой (Tb³⁺) областях с длительными временами жизни.

В данной работе по реакции 2,5-тиофендикарбоновой кислоты (H₂TDC) с хлоридами европия и тербия были получены МОКП Eu-MOF и Tb-MOF состава [Ln₄(TDC)₆(H₂O)₂(EtOH)₂]_n (Ln=Eu, Tb). По данным РСА полученные соединения изоструктурны и представляют собой трехмерные пористые МОКП. МОКП Eu-MOF и Tb-MOF демонстрируют яркую люминесценцию, квантовые выходы составили 40% для Eu-МОКП и 30% для Tb-МОКП.

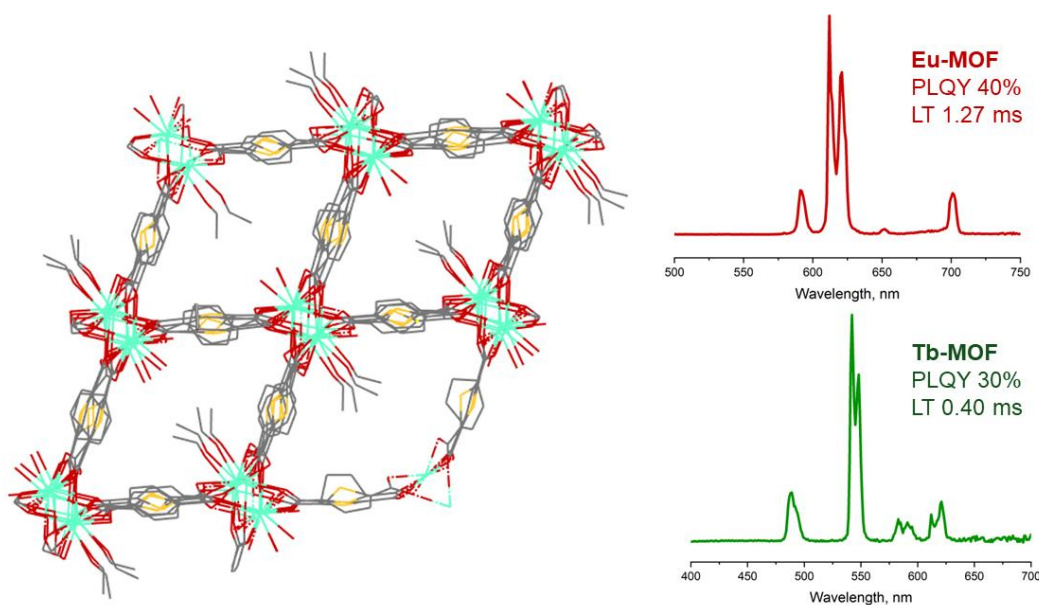


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения Eu-MOF (слева); спектры эмиссии соединений Eu-MOF и Tb-MOF в твердом состоянии (справа).

РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ МАСШТАБИРУЕМЫХ МОКП

Сырцов Д.А.^{.2}, Алимов Д.А.^{.2}, Айдакова К.А., Богомяков А.С., Житкеев Р.^{.2},
Порываев А.С.^{.2}, Федин М.В.^{.2}

*- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
«Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской
академии наук, Новосибирск, Россия*

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: d.syrtssov@g.nsu.ru

Применение жидкого водорода в качестве топлива является перспективной альтернативой ископаемому топливу. Молекулярный водород может существовать в виде двух ядерных спиновых изомеров - ортоводорода и параводорода; однако безопасное хранение и транспортировка могут быть реализованы лишь для параводорода. Поэтому сжижаемый водород подвергается орто-пара конверсии с использованием парамагнитных катализаторов. В промышленности для орто-пара конверсии водорода обычно используются катализаторы на основе оксидов железа (например, Iupex®). Однако эти материалы имеют достаточно низкую пористость и доступность ионов металлов для водорода. С другой стороны, пористость и доступность парамагнитных ионов металлов для водорода намного выше в металлоорганических координационных полимерах (МОКП), которые в последние годы привлекают значительное внимание научного сообщества. Одними из главных недостатков МОКП в качестве катализаторов является низкая устойчивость к термическому и механическому воздействию, а также дороговизна производства из-за использования органических реагентов и токсичных растворителей. Поэтому ключевыми проблемами на пути промышленного использования МОКП в качестве катализаторов являются: масштабирование и формование, в связи с этим, для разработки эффективного катализатора должны быть рассмотрены МОКП, обладающие потенциалом к крупнотоннажному производству, а также необходимо разработать методы формования с целью получения механически прочных частиц необходимого размера.

В данной работе изучена эффективность катализаторов на основе МОКП содержащих парамагнитные ионы металлов в процессе орто-пара конверсии водорода при температурах 77-20К. В качестве объектов исследования были выбраны МОКП, обладающие высоким потенциалом к масштабированию и высокой эффективностью в процессе орто-пара конверсии водорода. Также было изучено влияние условий активации для некоторых МОКП на эффективность катализа. Были проведены DFT-расчёты для изучения влияния Fe^{2+} в кластерах MIL-100(Fe) и MIL-101(Fe). Разработаны подходы к формованию рассматриваемых МОКП с целью получения механически прочных и каталитически активных материалов.

Благодарность «Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-10161»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КОМПЛЕКСНЫМИ РОДАНИДНЫМИ АНИОНАМИ ХРОМА(III) и РТУТИ(II)

Черкасова Е.В., Баранцев Д.А., Черкасова Т.Г.

ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф.

Горбачева», Кемерово, 650000, ул. Весенняя, 28

E-mail:ctg.htnv@kuzstu.ru

Биядерные координационные соединения редкоземельных и переходных элементов с инертными комплексными роданидными анионами хрома(III) и ртути(II), синтезированные в соответствии с работами [1-3], исследованы методами термического анализа, магнетохимии, спектроскопии и электронной микроскопии. Проведено комплексное исследование термического поведения и кинетики разложения на воздухе серии изоструктурных гетерометаллических координационных соединений с общей формулой $[M^{2+}(NA)_2Hg(SCN)_4]$, где M^{2+} = металлы первого переходного ряда, NA = никотинамид, а также гекса(N-тиоцианато)хроматных(III) комплексов редкоземельных элементов(III) (РЗЭ) с ϵ -капролактамом и пиридин-3-карбоновой кислотой. Для комплексов d-металлов с применением изоконверсионных методов рассчитаны энергии и термодинамические параметры активации стадий термолиза, определены наиболее вероятные кинетические модели. В группе двойных комплексных соединений (ДКС) РЗЭ установлены термохромные свойства с обратимым изменением окраски в интервале температур 110-220⁰С. Методами ИКС, РФА и масс-спектрометрии установлены для всех групп соединений составы твердых и газообразных продуктов терморазложения. Магнитные характеристики исследуемых ДКС, содержащих парамагнитные ионы, изучены в интервале температур их устойчивого состояния. Получены температурные зависимости магнитной восприимчивости для исследуемых образцов в температурном диапазоне от 80 до 350-400 К. Отсутствие на ЭПР-спектрах комплексов лантаноидов характерной сверхтонкой структуры говорит наличии двух парамагнитных металлов с различным зарядовым состоянием ионов, сигналы от которых перекрываются. Вещества изучены методами оптической и сканирующей растровой электронной микроскопии.

Благодарность

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов Патракову Ю.Ф., Коротаеву Е.В.

Ссылки

- [1] Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V. et al., Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Comm., 2007, V.63, P.m195.
- [2] Cherkasova E.V., Pervukhina N.V., Kuratieva N.V., Cherkasova T.G., Russ. J. Coordination Chemistry, 2025, V.51, № 7, P.579.
- [3] Barantsev D.A., Pervukhina N.V., Kuratieva N.V., Cherkasova T.G., Russ. J. Inorg. Chemistry, 2025, V.70, № 8, P.1179.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ MOF-808 И ZIF-8 С НАНЕСЕННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАДИКАЛАМИ МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИЕЙ

Житкеев Р.^{1,2}, Порываев А.С.¹, Федин М.В.¹

¹ *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия 630090, Россия, г. Новосибирск ул. Пирогова, д. 1.*

² *Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090, Россия, г. Новосибирск ул. Институтская, д. 3А.
E-mail: r.zhitkeev@g.nsu.ru*

Квантовые датчики представляют собой устройства или их комбинации, которые опираются на квантовую когерентность, интерференцию и запутанность для измерения физических и химических параметров. Такие датчики воплощены в разнообразных системах: сверхпроводящих цепях с эффектом Джозефсона, NV-центрах алмазов, атомных магнитометрах на щелочных металлах в газовых ячейках, кубитах, спиновых молекулах и других. Они позволяют определять магнитные и электрические поля, температуру, давление, pH, время и прочее. Однако ключевой проблемой остается их использование в обычных условиях для точного выявления магнитных ядер с ненулевым спином. Большинство датчиков требуют криогенных температур или изолированы в твердой матрице, что мешает прямому контакту с веществами. Кроме того, твердотельные варианты плохо настраиваются для селективного обнаружения нескольких ядер одновременно.

Для преодоления этих ограничений предлагают использовать молекулярные спиновые кубиты (МСК) – парамагнитные молекулы с устойчивой электронной спиновой когерентностью, подходящие для изучения и работы с помощью импульсной ЭПР-спектроскопии. Примером подобных материалов служат металл-органические полимерные каркасы (МОПК) с интегрированными парамагнитными центрами. Эти материалы состоят из металлических узлов (ионов или кластеров), связанных органическими линкерами, представленные, как правило, различными органическими кислотами. Главное преимущество данных материалов – огромные площади поверхности, что, наряду с возможностью селективной адсорбции молекул, позволяет использовать их для разделения газов, их хранения, доставки лекарств внутрь клеток и для создания на их основе различных сенсоров. Благодаря возможности МОПК сорбции ионов обеспечивается их близкий контакт с парамагнитными центрами, повышая чувствительность и упрощая детекцию. При этом сами парамагнитные частицы могут быть частью структуры МОПК или добавлены при синтезе/после него, обеспечивая равномерное распределение в порах.

В этой работе МСК реализовали на стабильных радикалах, внедренных в диамагнитные МОПК ZIF-8 и MOF-808. Композиты изучили стационарной и импульсной ЭПР-спектроскопией, что подтвердило их потенциал как сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ 25-73-10161).

UNRAVELING THE RELATIONSHIP BETWEEN DEFECT TYPE AND CATALYSIS IN UiO-66

G.-Y. Han, X. Feng

School of Chemistry, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China
E-mail: guoyinghan@mail.dlut.edu.cn

Defects are inherently present in solid crystalline materials and play a crucial role in determining and influencing their properties [1]. As a subclass of crystalline porous materials, metal-organic frameworks (MOFs) are similarly affected by the presence of defects [2]. However, the coexistence of various types of defects in MOFs, combined with the challenges associated with their quantitative characterization, complicates the establishment of clear structure–activity relationships in catalysis [3]. In this study, we employed a controlled defect-engineering strategy to synthesize UiO-66 with distinct and exclusive defect types: linker defects and cluster defects. Through a series of organic catalytic tests, we found that cluster defects predominantly enhance catalytic activity (Figure 1). These defects promote the formation of accessible open metal sites and larger pores, which alleviate mass transfer limitations and thereby improve catalytic performance. In contrast, although linker defects also increase the number of open metal sites, the accompanying rise in mass transfer resistance limits their catalytic benefits. This work delineates the distinct catalytic roles of different defect types and highlights the critical importance of both the accessibility of active sites and efficient mass transport in MOF-based catalysis. These findings offer valuable insights for the rational design of MOFs with targeted functionalities.

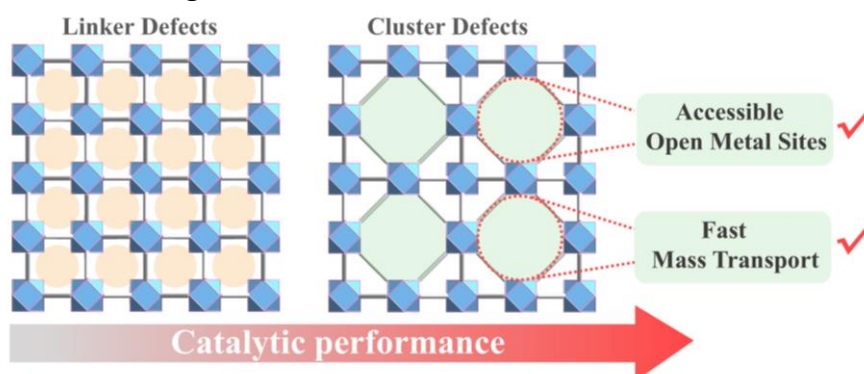


Figure 1. Schematic of the relationship between defect types and catalysis in UiO-66.

Acknowledgments

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (22101039, 22471027, 22311530679, 22473042, 22003016, 22325405, 22402187), the State Key Laboratory of Catalysis (2024SKL-A-006, N-23-01), the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (22021005).

References

- [1] Y. Yang et al., Atomic Defect Quantification by Lateral Force Microscopy, 2024, 18, 6887-6895.
- [2] S. Guo et al, Recent Advances in Laser-Induced Synthesis of MOF Derivatives, 2023, 35, 2303065.
- [3] L. Liu et al, Imaging defects and their evolution in a metal-organic framework at sub-unit-cell resolution, 2019, 11 622-628.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИСЕЛЕНИДОВ ТАНТАЛА Ta₄Se₁₇ И Ta₄Se₁₈. DFT-РАСЧЕТЫ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ПОИСКА НОВЫХ ФАЗ

Полтарак А.А., Полтарак П.А., Артемкина С.Б.
ИИХ СО РАН, г. Новосибирск, ул. Академика Лаврентьева, 3
E-mail: poltarak.na@gmail.com

Полихалькогениды переходных металлов 4-6 групп – обширное семейство соединений, привлекающее внимание многих исследователей ввиду интересных физических свойств и возможного применения его представителей для создания электродных, термоэлектрических материалов, фотокатализаторов [1]. Хотя изучение полихалькогенидов ведется уже на протяжении десятков лет, можно предположить, что далеко не все они были получены. Исследования последних лет подтверждают это предположение: получены новые кристаллические фазы соединений NbS₄ [2], TiSe₃ [3], VS₃ [4], CrS₃ [5], преимущественно при повышенном давлении.

В данной работе обсуждается синтез, строение и термодинамическая устойчивость двух новых полиселенидов тантала Ta₄Se₁₇ и Ta₄Se₁₈ [6]. Данные селениды получают из простых веществ в вакуумированных ампулах при умеренных температурах (360-380°C). Их кристаллические структуры включают цепи, построенные из четырехъядерных кластерных фрагментов (Рис.1). Область поиска была определена с использованием DFT-расчетов: по вычисленным энергиям образования известных и гипотетических соединений построены выпуклые оболочки (convex hull) для системы Ta-Se. В работе также обсуждаются результаты вычислений для систем Ti-Se, Ti-Te, Nb-S, V-S.

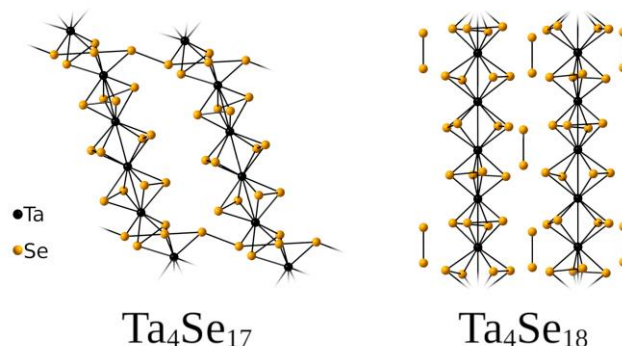


Рисунок 1. Фрагменты кристаллических структур Ta₄Se₁₇ и Ta₄Se₁₈

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №25-23-00151).

Ссылки

- [1] Grayfer E.D., Russian Chemical Reviews, **2023**, 92
- [2] Poltarak A.A., Inorganic Chemistry, **2022**, 61, 2783-2789
- [3] Ni D., Inorganic chemistry, **2025**, 64, 4062-4066
- [4] Ni D., Inorganic Chemistry, **2025**, 64, 22174-22181
- [5] Fukuoka H., Inorganic Chemistry, **2020**, 59, 13320-13325
- [6] Poltarak A.A., Inorganic Chemistry, 2025, 64, 23939–23946

«ОБРАТНЫЙ» СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПОЛИМЕРНО-ЦЕПОЧЕЧНОМ КОМПЛЕКСЕ Cu(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

Айдакова К.А., Фокин С.В., Романенко Г.В., Летягин Г.А., Богомяков А.С.
Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск, ул.
Институтская, 3а
E-mail: k.smirnova@tomo.nsc.ru

Исследования координационных соединений, проявляющих спиновые переходы, необходимы как для фундаментального развития области молекулярного магнетизма, так и для разработки функциональных материалов, на основе которых возможно создание переключателей или элементов памяти нового поколения. Спиновый переход обычно подразумевает переключение основного состояния комплекса из высокоспинового (ВС) в низкоспиновое (НС) при понижении температуры. Однако в редких случаях может наблюдаться обратный процесс, при котором охлаждение вызывает переход из НС в ВС состояние.[1–3]

Данная работа посвящена исследованию комплекса меди(II) с нитроксильным радикалом состава $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$ (hfac – гексафторацетилацетонат, L – фтор-этил-пиразолил-замещенный нитронилнитроксильный радикал), имеющего полимерно-цепочечное строение. По данным магнитных измерений, при охлаждении данный комплекс демонстрирует незавершенный «прямой» спиновый переход, который прерывается «обратным» при 115 К. При этом «обратный» спиновый переход характеризуется достаточно медленной динамикой, что позволяет «захватить» комплекс в метастабильном НС состоянии путем быстрого охлаждения кристаллов. Кроме того, показано, что время релаксации захваченного НС состояния существенно зависит от размера и качества кристаллов комплекса. На этом примере мы демонстрируем, что медленная динамика спинового перехода не только позволяет индуцировать бистабильность, важную для различных практических приложений, но и служит инструментом для достижения и последующей характеристики состояния, при котором «прямой» спиновый переход завершен, т.е. все трехспиновые обменные кластеры $\{>\text{N}-\text{O}^{\cdot}-\text{Cu(II)}-\text{O}^{\cdot}-\text{N}<\}$ находятся в НС состоянии.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №23-13-00014-П).

Ссылки

- [ADDIN ZOTERO_BIBL {"uncited":[],"omitted":[],"custom":[]} CSL_BIBLIOGRAPHY 1]
Hayami S. et al., *Angew Chem Int Ed.*, **2005**, 44, 31, 4899
[2] Ovcharenko V. I. et al., *Journal of Structural Chemistry*, **2002**, 43, 1, 153
[3] Le Bris R. et al., *Inorg. Chem*, **2012**, 51, 5, 2852

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА МОКП НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ЛИГАНДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПЭТФ

Брянкин Д.В., Постников П.С.

*ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: dvb43@tpu.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой перспективный класс пористых материалов с настраиваемой архитектурой и высокой удельной поверхностью [1]. Наиболее распространенным среди них является UiO-66 на основе Zr^{4+} и терефталевой кислоты (ТК) [2]. Данная группа МОКП стала основой для создания производных, где в качестве лигандов используются производные ТК, например 2-иод- и 2-нитро-. [3, 4]. Однако широкое применение подобных МОКП ограничено стоимостью и экологической нагрузкой при производстве органических линкеров.

В данной работе представлен подход к устойчивому синтезу МОКП типа UiO-66-X с использованием 2-нитро- и 2-иодотерефталевой кислот, полученных путём химического апсайклинга отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Нами разработаны методы получения 2-иод-ТК и 2-нитро-ТК из вторичного ПЭТФ (отходы пищевых контейнеров, бутылок, текстиля, вторичный ПЭТФ с примесями ПЭ). Чистота полученных лигандов подтверждена методами ЯМР и ВЭЖХ и сопоставима с коммерчески доступными реагентами, поэтому полученные лиганды использовали без дополнительной очистки в сольвотермальном синтезе производных UiO-66 [5].

Введённые функциональные группы ($-NO_2$, $-I$) не препятствовали формированию характерной fcu-топологии каркаса, что подтверждено рентгенофазовым анализом. Низкотемпературная адсорбция азота продемонстрировала высокую удельную поверхность ($709 - 801 \text{ м}^2/\text{г}$) и однородное распределение микропор. Термостабильность материалов сохранялась до 330°C , что подтверждено методом ТГА.

Полученные результаты подтверждают, что лиганды из вторичного ПЭТФ обеспечивают воспроизводимый синтез МОКП с характеристиками, сопоставимыми с коммерческими аналогами. Разработанный подход демонстрирует эффективность интеграции принципов экономики замкнутого цикла в синтез высокофункциональных материалов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-03-2026-234/2)

Ссылки

- [1] Gorbunova, Yu. G., Fedin, V. P. & Blatov, V. A. // Russ. Chem. Rev. – **2022**. –V. 91, RCR5050
- [2] Winarta, J. et al. // Crystal Growth & Design. – **2020**. – V. 20. – pp. 1347–1362
- [3] Vermoortele, F. et al. // Angew Chem Int Ed. – **2012**. – V. 51. – pp. 4887–4890
- [4] Postnikov P.S. et al. // ACS Mater. Lett. – **2023**. – V. 5. – pp. 1340–1349
- [5] Katz M. J. et al. // Chem. Com. – **2013**. –V. 49. – p. 9449

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА С АНИОНАМИ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ EUV- ФОТОЛИТОГРАФИИ

Бушуев В.А.^{1,2}, Куклич С.Р.², Ямбулатов Д.С.¹, Кискин М.А.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119991 Москва, Ленинский проспект, 31*

² *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000 Москва, улица Мясницкая, 20
E-mail: vbushuev05@gmail.com*

Увеличение разрешения фотолитографии является необходимым условием развития современной микроэлектроники. Одним из подходов является переход от ближнего и глубокого ультрафиолетового излучения к экстремальному ультрафиолетовому (EUV, 13.5 нм). Однако использование высокоэнергетического источника излучения требует разработки новых фоторезистов, к которым относятся комплексы цинка.

Синтезирован ряд соединений цинка с неразветвленными насыщенными карбоновыми кислотами, на их основе получены комплексы с рядом ароматических N-донорных лигандов. Строение всех полученных соединений описано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1), изучены ИК- и ¹H ЯМР-спектры соединений.

В рамках доклада будут представлены пленкообразующие свойства соединений методами Ленгмюра-Блоджетт и спин-коатинга. Планируется изучение чувствительности соединений к экстремальному ультрафиолету.

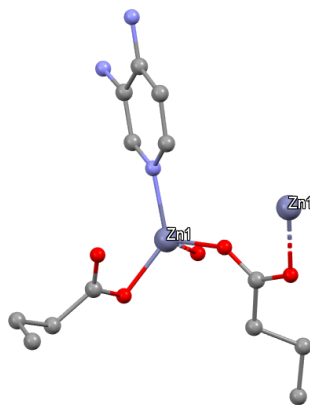


Рисунок 1. Структура комплекса *n*-бутаноата цинка с 3,4-диаминопиридином.

Благодарность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 25-73-20065.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОКП ЛЮТЕЦИЯ(III)

Вотинцева И.К.

Институт Неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, проспект
Академика Лаврентьева, 3
E-mail: imvotintseva@mail.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — гибридные пористые материалы, перспективные для адсорбционного разделения жидких и газовых смесей, включая компоненты с близкими физическими свойствами, для хранения веществ и катализа, люминесцентных и сенсорных приложений. МОКП на основе редкоземельных металлов (РЗМ) обладают повышенной термической и химической стабильностью благодаря высокой оксофильности и высокому заряду (3+) РЗМ, а также уникальными магнитными и люминесцентными свойствами [1]. Кроме того, благодаря изоморфизму образуемых соединений, возможно комбинирование ионов разных РЗМ в одной кристаллической фазе. Среди нерадиоактивных РЗМ, соединения лютеция наименее изучены в координационной химии, однако он представляет большой интерес в дизайне люминесцентных МОКП [2].

В данной работе получены три соединения: $[\text{Lu}_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{chdc})_2] \cdot x\text{Solv}$, где $x\text{Solv} = 2\text{DMF}$, 1.5DEF или $1.25\text{NFP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{phen} = 1,10\text{-фенантролин}$, $\text{chdc}^{2-} = \text{транс-1,4-циклогександикарбоксилат}$, $\text{DMF} = \text{N,N-диметилформамид}$, $\text{DEF} = \text{N,N-диэтилформамид}$, $\text{NFP} = \text{N-формилпиперидин}$). Структуры соединений построены на основе биядерных карбоксилатных блоков. Производные с DMF и NFP имеют слоистую структуру, с DEF — трёхмерную. Фазовая чистота и химический состав подтверждены методами РФА и CHN-анализа + ИК-спектроскопии, соответственно. Термическая стабильность охарактеризована методом ТГА. Синтезированы смешанометаллические образцы на основе Lu(III) , допированного Eu(III) и Tb(III) для исследования влияния небольших структурных различий на характеристики люминесценции.

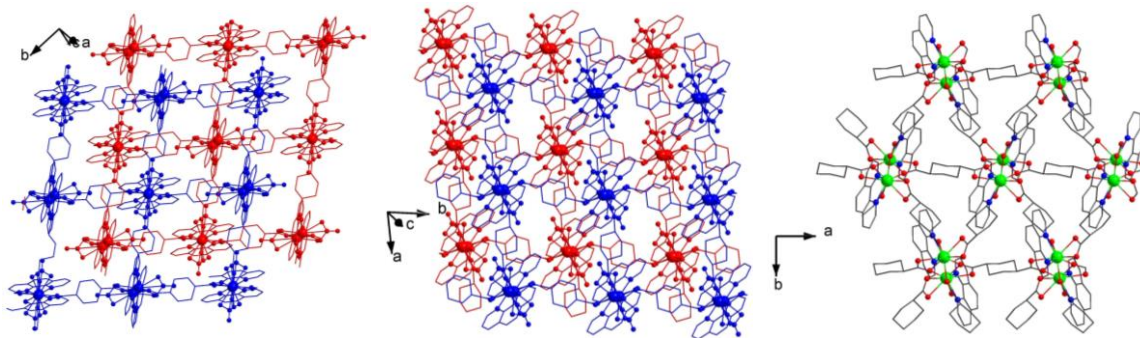


Рисунок 1. Вид перпендикулярно слоям $[\text{Lu}_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{chdc})_2] \cdot x\text{Solv} = 2\text{DMF}$ (слева) и $1.25\text{NFP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в центре), фрагмент 3D каркаса для $x\text{Solv} = 1.5\text{DEF}$ (справа).

Ссылки

- [1] Vasileva A.A., Demakov P.A., Guselnikova T.Y., Ryadun A.A., Fedin V.P., Dybtsev D.N., *Dalton Transactions*, **2025**, 54, 641
- [2] Nosov, V.G., Kupryakov, A.S., Kolesnikov, I.E., Vidyakina, A.A., Tumkin, I.I., Kolesnik, S.S., Ryazantsev, M.N., Bogachev, N.A., Skripkin, M.Y., Mereshchenko, A.S, *Molecules*, **2022**, 27, 5763.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ(IV) В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Герусова А.Е., Кубасов А.С., Авдеева В.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119071
Россия

E-mail: albina.gierusova@mail.ru

В данной работе проведено гомогенное окисление клозо-декаборатного аниона с образованием эйкозаборатного аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ с использованием нитрата церия(IV)-аммония в качестве окислителя в ацетонитриле. Установлено, что данный метод позволяет проводить димеризацию клозо-декаборатного аниона с конверсией более 95%, время образования целевого аниона составляет менее 10 минут.

Исследована возможность использования полученных соединений *in situ* в реакциях комплексообразования. Добавление 1,10-фенантролина к реакционному раствору приводит к последовательному выделению комплексных соединений церия(III) состава $(Hphen)_3[Ce(NO_3)_6]$ (1) и ранее полученного $[Ce(phen)_2(NO_3)_3]$ (2) [1]. Кластерный анион бора при этом остается в реакционном растворе. Его выведение может быть проведено в присутствии избытка лиганда в кислой среде в виде $(Hphen)_2[B_{20}H_{18}]$ (3) либо при добавлении к реакционному раствору крупного органического катиона, в частности, в виде $(Bu_4N)_2[B_{20}H_{18}]$.

Полученные в работе соединения исследованы методом химического анализа и ИК-спектроскопии; контроль за ходом реакции окисления осуществляли методом ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение соединений 1–3.

Обнаружено, что применение сульфата церия(IV) в качестве окислителя в гетерогенной реакции в ацетонитриле не приводит к димеризации бородородного кластера.

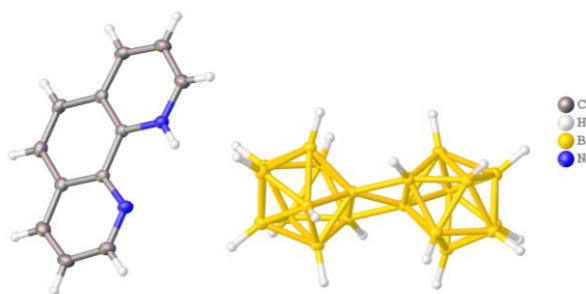


Рисунок 1. Структура катиона и аниона в соединении $(Hphen)_2[B_{20}H_{18}]$ (3).

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Ссылки

[1] Q.-Y. Lin, Y.-L. Feng, *Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures*, **2003**, 218, 563

СИНТЕЗ СОЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ДОДЕКАХЛОР-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ [Co(solv)₆][B₁₂Cl₁₂] (solv = CH₃CN, DMF, DMSO)

Ефанова К.Д.^{1,2}, Кубасов А.С.², Бузанов Г.А.², Голубев А.В.², Авдеева В.В.²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Россия

E-mail: ksenia01efanova@gmail.com

Анион [B₁₂Cl₁₂]²⁻ является полностью хлорированным производным клозо-додекабората и обладает высокой термической и химической стабильностью. Благодаря делокализации отрицательного заряда по объёмному кластеру бора, этот анион относят к классу слабо координирующих. Такие анионы не конкурируют с молекулами растворителя за место во внутренней сфере металла, что даёт возможность стабилизировать катионные комплексы переходных металлов. Соединения кобальта(II) с подобными анионами перспективны для электроники и являются удобными прекурсорами.

В данном исследовании синтезированы три новых комплекса кобальта(II) при взаимодействии нитрата кобальта(II) и тетрабутиламмониевой соли [B₁₂Cl₁₂]²⁻ в соответствующих растворителях. Соединения выделены в виде кристаллов фиолетового цвета. Комплексные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РСА (рис. 1).

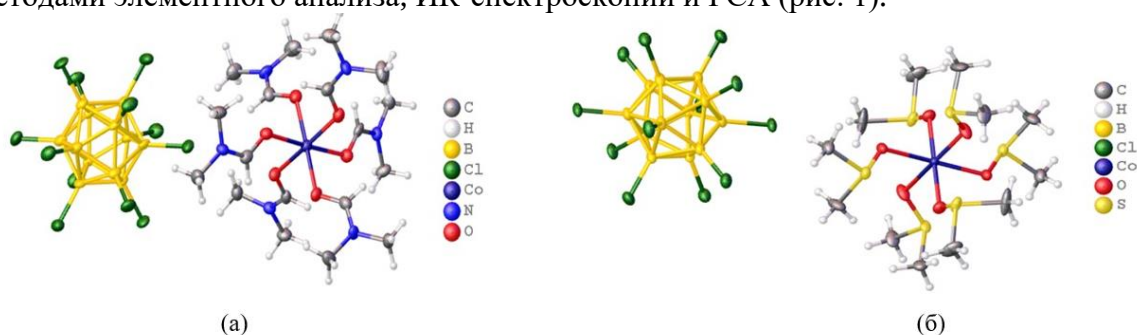


Рисунок 1. РСА кристаллов [Co(DMF)₆][B₁₂Cl₁₂] (а) и [Co(DMSO)₆][B₁₂Cl₁₂] (б).

Полученные сольватные комплексы могут быть использованы в качестве прекурсоров для синтеза новых координационных соединений. На примере реакции с 1,10-фенантролином показано, что лабильные молекулы DMF легко замещаются на бидентатный лиганд с образованием комплекса [Co(phen)₃][B₁₂Cl₁₂], строение которого определено методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Подобные комплексы на основе борводородных кластеров проявляют свойства одномолекулярных магнитов и перспективны для применения в спинтронике и устройствах сверхплотной записи информации.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СТЕРЖНЕОБРАЗНЫЕ R-МОК ($R = Y^{3+}, Gd^{3+}$) ДЛЯ АДСОРБЦИИ И ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Калмахелидзе М.В., Муратида М.А., Муханова Е.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42
E-mail: kalmahelidze@sfedu.ru

МОК являются перспективным направлением «зеленых» технологий для хранения водорода. Впервые проведено систематическое сравнение изоструктурных Y-БТК и Gd-БТК (БТК-1,3,5-бензолтрикарбоксилат) со стержневой морфологией [1-3].

Порошковая рентгеновская дифракция и ИК-спектроскопия подтвердили изоструктурность каркасов. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия выявили стержневидную морфологию с размером частиц 10-20 мкм (Gd) и 5-10 мкм (Y). Расчеты в программе ToposPro показали ключевое различие: Gd-БТК имеет радиус каналов $\sim 0,14 \text{ \AA}$ (менее диаметра H_2 $2,89 \text{ \AA}$), тогда как Y-БТК обладает каналами $\sim 2,61 \text{ \AA}$, идеально подходящими для H_2 . Эксперимент по адсорбции водорода при 77 К (Рис. 1) подтвердил данные расчета: ёмкость Y-БТК-45,99 $\text{см}^3/\text{г}$, Gd-БТК-лишь 1,99 $\text{см}^3/\text{г}$. Y-БТК не адсорбирует N_2 ($3,64 \text{ \AA}$)-подтверждается данными измерения изотермы адсорбции/десорбции N_2 , что доказывает высокую селективность к H_2 .

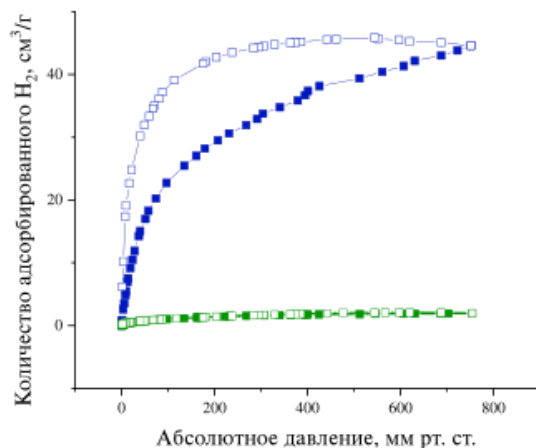


Рисунок 1. Изотермы адсорбции–десорбции водорода для Gd-БТК (зеленый) и Y-БТК(синий)

Таким образом, замена иттрия на гадолиний в изоструктурных МОК приводит к «закрытию» микропор и блокированию адсорбции водорода, что определяет Y-БТК как перспективный материал для хранения H_2 .

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университет («Приоритет 2030»)

Ссылки

- [1] Garg A. et al., Chemosphere, 2022, 305, 135467
- [2] Xie L.H. et al., CrystEngComm, 2011, 13, 5849-5857
- [3] Luo J. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 9626-9627

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ И АНИОНОМ $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ КАК СОЕДИНЕНИЯ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ РАДИОПРОТЕКТОРНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Лукошкова А.А., Кубасов А.С., Бузанов Г.А., Голубев А.В.,

Быков А.Ю., Авдеева В.В., Жижин К.Ю.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31

E-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru

Координационные соединения палладия(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) могут представлять значительный интерес как с точки зрения систематического описания координационной химии борных кластеров, так и со стороны возможности получения соединений с принципиально новыми свойствами, в том числе проявляющими радиопротекторную активность.

В данной работе синтезирован ряд комплексных соединений палладия(II) с различными Р- и N-нуклеофилами (Ph_3P , $PuPh_2P$, en, TMEDA), стабилизированных додекахлор-клозо-додекаборатным анионом $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$. Полученные соединения идентифицированы с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Среди полученных комплексных соединений наибольший интерес вызывают комплексы состава $[L_2PdCl(MeCN)]_2[B_{12}Cl_{12}]$ и $[LPdCl(MeCN)]_2[B_{12}Cl_{12}]$, где L – моно- или бидентатный лиганд. Наличие координированного атома хлора в катионном комплексе палладия(II) позволяет при взаимодействии с $AgNO_3$ заменить его в координационной сфере на нитратогруппу, что открывает путь к повышению водорастворимости конечных комплексов. Например, $[(Ph_3P)_2Pd(NO_3)(MeCN)]_2[B_{12}Cl_{12}]$, строение которого приведено на рисунке 1.

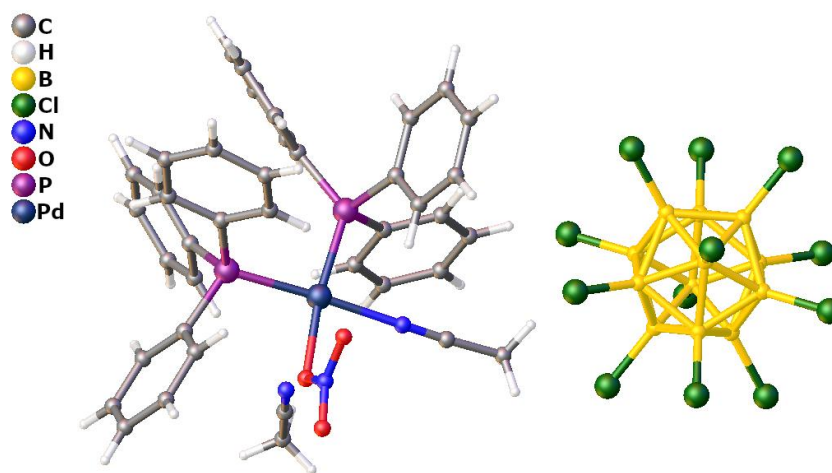


Рисунок 1. Строение катиона и аниона в комплексе $[(Ph_3P)_2Pd(NO_3)(MeCN)]_2[B_{12}Cl_{12}] \cdot 2MeCN$, по данным PCA монокристалла.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 26-23-20131

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА В МАТРИЦЕ МОКП МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Томилов А. С.^{1,2}, Язикова А. А.^{1,2}, Клямер Д. Д.³, Порываев А. С.¹, Федин М. В.¹

¹ Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск,
ул. Институтская, 3А

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск,
пр. Ак. Лаврентьева, 3

E-mail: tomilov.a@tomo.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — широкий класс перспективных веществ. За счёт высокой пористости и разнообразия активных центров МОКП рассматриваются для применения в таких областях как катализ, адсорбция и хранение газов, а также таргетная доставка лекарств.

Другим объектом данного исследования являются фотосенсибилизаторы — вещества, инициирующие химические превращения под действием света. Одним из наиболее распространённых применений фотосенсибилизаторов является генерация синглетного кислорода, который может применяться для фотодинамической терапии рака, очистки газов или жидкостей или в тонком органическом синтезе.

Удобным методом исследования активности фотосенсибилизаторов является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с применением спиновых ловушек. Этот метод отличается высокой чувствительностью и позволяет регистрировать и различать активные формы кислорода, генерируемые фотосенсибилизатором, за счёт анализа спектров продуктов реакций между ними и ловушками.

В рамках данной работы фотосенсибилизатор 3,4',4'',4'''-тетрасульфоталацианин меди(II) (TSCuPc) был адсорбирован в МОКП MOF-808 и ZIF-8 в контролируемых количествах и были изучены физико-химические свойства полученных композитов. Образование синглетного кислорода в системе при облучении исследовалось методом ЭПР с применением ловушки 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (ТЕМР). Было подтверждено образование синглетного кислорода в исследуемых образцах в твердой форме и в виде суспензий, а также исследовано влияние характеристик МОКП на эффективность окисления субстратов образующимся синглетным кислородом. Полученные результаты могут быть применены для оптимизации систем на основе фотосенсибилизаторов и МОКП.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 24–43–10002.

СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ $[Zn_2(L)_2(dabco)]$ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И ТИОФЕН-2,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Широкушкина А.С.

¹ Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1

² Институт Неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, г. Новосибирск, пр-кт

Академика Лаврентьева, 3

E-mail: a.shirokushkina@yandex.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — это соединения, которые построены на основе ионов металлов и органических мостиковых лигандов. Такие материалы привлекают много внимания благодаря возможности их использования в катализе или лекарственных препаратах. Преимущество МОКП — возможность дизайна пор за счёт варьирования длины, геометрии и химической природы органических лигандов. Лиганды с полярными гетероциклами представляют интерес как источники разнообразных видов межмолекулярных взаимодействий. За счёт природы гетероатомов можно добиваться очень высокой селективности разделения в ряду почти изоструктурных соединений [1] или создавать реакционные условия гость-хозяин, принципиально отличающиеся от растворных [2].

В данной работе широко известные МОКП $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)]$ и $[Zn_2(tdc)_2(dabco)]$ на основе терефталевой (H_2bdc) и тиофен-2,5-дикарбоновой (H_2tdc) кислот использованы как хозяин для включения ряда непредельных гостей с целью исследования возможности проведения фотохимических реакций с ними. Для сольватов с хиральным карвоном и линалоолом установлены кристаллические структуры методом РСА. Объемные образцы с (+)-карвоном, (–)-карвоном и линалоолом охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и элементного анализа, показаны их фазовая идентичность и чистота. Эксперименты по [2+2]-циклоприсоединению между молекулами гостей проводились при комнатной температуре с облучением светом с длиной волны 365 нм и контролем методом 1H -ЯМР.

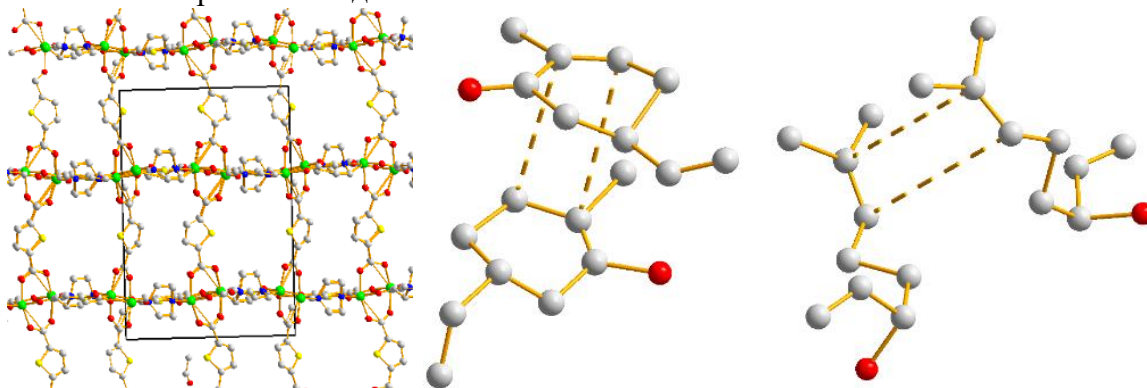


Рисунок 1. Фрагмент 3D каркаса $[Zn_2(tdc)_2(dabco)]$ (слева) контактирующие молекулы карвона (в центре) и линалоола (справа) в сольватах

Ссылки

- [1] Bolotov V.A. et al., *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 5074.
[2] Demakov P.A. et al., *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 9380.

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ИНКАПСУЛЯЦИИ И КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ ИЗ МОКП MOF-808 и ZIF-8

Язикова А.А.^{1,2}, Томилов А.С.^{1,2}, Порываев А.С.¹, Федин М.В.^{1,2}

¹ МТЦ СО РАН, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

E-mail: a.yazikova@tomo.nsc.ru

Оптимизация стратегий адресной доставки биологически активных молекул относится к числу приоритетных направлений современной биомедицины. Центральной научной задачей в этом контексте является разработка высокоэффективных наноразмерных контейнеров, способных к значительной загрузке фармацевтических субстанций и обеспечивающих их контролируемое высвобождение. Среди наиболее перспективных кандидатов на эту роль рассматриваются металл-органические координационные полимеры (МОКП), а также композитные системы на их основе с полимерными матрицами. Данный класс материалов привлекает внимание благодаря совокупности свойств: развитой пористой структуре, допускающей эффективную инкапсуляцию биомолекул, возможности целенаправленной функционализации поверхности и высокой биосовместимости.

В представленной работе исследованы два широко известных представителя МОКП - ZIF-8 и MOF-808, которые демонстрируют принципиально различные механизмы включения и последующего высвобождения модельных гостевых молекул. Для ZIF-8 инкапсуляция гостевых молекул осуществляется *in situ* в процессе формирования каркаса, а их выход, как правило, сопровождается деградацией МОКП. В связи с этим особую значимость приобретает пока недостаточно изученный вопрос о стабильности частиц ZIF-8 в условиях, имитирующих физиологические среды, включая понимание механизмов их растворения. В свою очередь, для MOF-808 загрузка производится постсинтетически, а высвобождение протекает без нарушения целостности координационной структуры. Дополнительно в рамках работы синтезирован композитный материал, сочетающий MOF-808 с гидрогелем.

С использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и нитроксильных радикалов, выступавших в роли модельных молекул, подтверждена эффективная загрузка последних в носители. Показано, что наличие карбоксильной группы является необходимым условием для химического взаимодействия между молекулами-гостями и MOF-808. Проведено исследование профилей контролируемого высвобождения для трёх типов систем: исходного МОКП ZIF-8, МОКП MOF-808 и композита MOF-808/гидрогель. Эксперименты выполнены в диапазоне сред - от деионизированной воды до фосфатного буфера и модельных растворов, имитирующих биологические жидкости.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-43-10002).

ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЙ ТЕТРАЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС КАДМИЯ(II) С ХИНАЛЬДИН-2-КАРБОКСИЛАТНЫМ АНИОНОМ И КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ ОБМЕНА ЛИГАНДАМИ

Тихонова Т.А.^{1, 2}, Кубасов А.С.¹, Авдеева В.В.¹

¹ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, 119991, Россия, Ленинский пр., д. 31

² ФГУП НПЦ «Фармзащита» ФМБА России, 141402 Россия, Московская область, г.о.

Химки, г. Химки, ш. Ватулинское, д. 11

E-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Известно, что в реакциях комплексообразования кадмия(II) кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) могут образовывать как внутреннюю сферу (например, $[Cd(bipy)_2[B_{10}H_{10}]]$ [<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120315>]), так и выступать в роли противоиона (например, $[Cd(bipy)_3][B_{10}H_{10}]$ [<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120315>]). В реакциях комплексообразования кадмия(II) с органическими лигандами L и координированными кластерными анионами бора чаще всего реализуется образование мооядерных гетеролептических комплексов $[CdL_2[B_nH_n]]$ (L – бидентатный лиганд). В настоящей работе впервые в координационной химии кадмия(II) с кластерными анионами бора в качестве дополнительного лиганда использована хинальдин-2-карбоновая кислота HQln. При взаимодействии соли кадмия(II), клозо-додекаборатного аниона и HQln в ацетонитриле выделен первый тетраядерный гетеролептический комплекс кадмия(II) $[Cd_4(Qln)_4[B_{12}H_{12}]_2(CH_3CN)_8]$, строение которого установлено методом РСА.

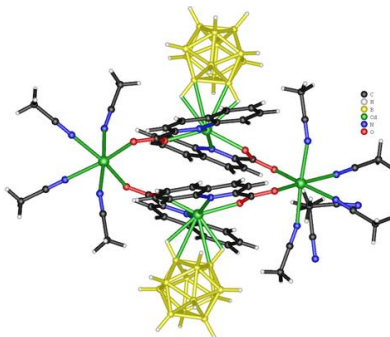


Рисунок 1. Строение тетраядерного комплекса кадмия(II) $[Cd_4(Qln)_4[B_{12}H_{12}]_2(CH_3CN)_8]$.

Полученное соединение растворяли в системе CH_3CN/DMF и добавляли нейтральные лиганды (2,2'-bipy, 4,4'-bipy, Ph_3P , bipy). Оказалось, что во всех случаях исходный комплекс диссоциирует в растворе, и в качестве продуктов образуются комплексы кадмия с нейтральными органическими лигандами, тогда как $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ играет в основном роль противоиона. Методом РСА установлено строение соединений: $[Cd(bipy)_3][B_{12}H_{12}]$, $[Cd(bipy)_2[B_{12}H_{12}]]$, $\{[Cd(4,4'-bipy)(DMF)_4][B_{12}H_{12}]\}_n$, $[Cd(Ph_3PO)_2(DMF)_4][B_{12}H_{12}]$. Карбоксилатный анион не входит в состав выделенных продуктов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

ПОИСК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ R₃M(III) С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЛИНКЕРАМИ

Воронов Е.М.^{1,2}, Демаков П.А.²

¹ Новосибирский государственный национальный исследовательский университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1

² Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева 3
E-mail: (egorka.voronov.2013@mail.ru)

В последние десятилетия активно развивается область металл-органических координационных полимеров (МОКП), находящаяся на стыке химии и материаловедения. Данные материалы показывают рекордные характеристики сорбции, что позволяет активно использовать их в сфере катализа, хранения и очистки различных газов (таких как метан, водород, углекислый газ и т.д.), для разделения смесей. Кроме своих сорбционных характеристик, МОКП выделяются люминесцентными и сенсорными свойствами, а возможность их химической модификации позволяет регулировать сенсорный отклик и адсорбционные свойства у одного и того же соединения-основы. Поэтому поиск и исследование свойств новых материалов на основе МОКП, а также масштабирование их синтеза имеют большую актуальность. [1]

Один из малоисследованных подходов к модификации пористого каркаса металл-органических координационных полимеров – использование в качестве линкеров непредельных поликарбоновых кислот, в которых можно проводить множество простых реакций по функциональной группе C=C: галогенирование, гидрогалогенирование, окисление, [2+2]-димеризация и другие варианты циклоприсоединения. [2]

В данной работе были получены и охарактеризованы методом РСА следующие соединения: [Eu₂(H₂O)₆(hmu)₃] (**1_{Eu}**), [Tb₂(H₂O)₆(hmu)₃] (**1_{Tb}**), [Tb₂(H₂O)₄(hmu)₃]·3H₂O (**2_{Tb}**), [Tb₂(H₂O)₄(hmu)₃]·H₂O (**3_{Tb}**), [Tb₂(H₂O)₄(hmu)(cbta)] (**4_{Tb}**), где hmu²⁻ – анионы *транс*-гидромуконовой кислоты, а cbta⁴⁻ – её димера, полученного в результате УФ-облучения **3_{Tb}** (рис.1). Соединение **1_{Eu}** охарактеризовано также методами РФА, ИК-спектроскопии и СНН-анализа. С **1_{Eu}** был проведен ряд реакций по непредельному фрагменту с контролем продукта методом РФА.

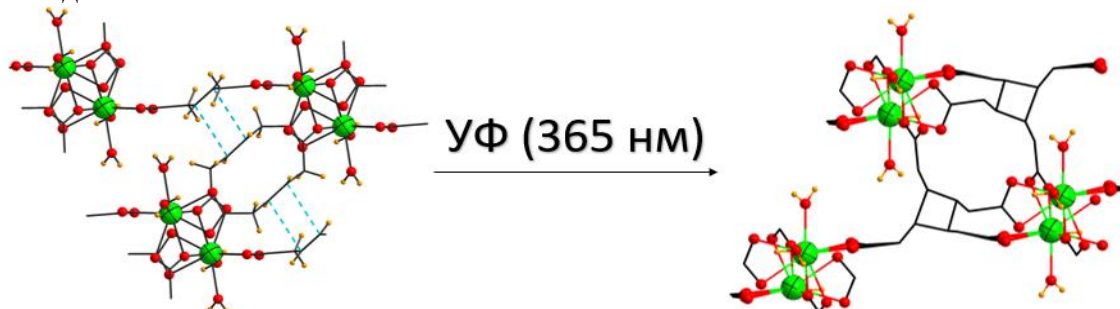


Рисунок 1. Получение димеризованного фрагмента мостика в результате УФ-облучения

Ссылки

- [1] Агафонов М. А. [и др.], Журнал структурной химии, 2022, 63, 535.
[2] Michaelides, A., Skoulika, S., Journal of Molecular Structure, 2017, 1143, 65.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ МЕДИ(I) С 2-(БЕНЗИЛТИО)-4-(1H-БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИМИДИНАМИ

Скворцова С.В.¹, Верхов Ф.К.², Николаенкова Е.Б.², Рахманова М.И.¹,
Шеховцов Н.А.¹, Бушуев М.Б.¹

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3

² Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9
E-mail: skvortsova@niic.nsc.ru

Координационные полимеры меди(I) представляют собой важный класс соединений благодаря их структурному разнообразию и люминесцентным свойствам. В данной работе представлены данные о синтезе координационных полимеров иодида меди(I) с 2-(бензилтио)-4-(1H-бензотриазол-1-ил)пириимидином (**Btz^H**) и 2-(бензилтио)-4-(1H-бензотриазол-1-ил)-6-метилпириимидином (**Btz^{Me}**). Лиганды синтезированы реакцией соответствующих 2-(бензилтио)-4-хлорпириимидинов с бензотриазолом в расплаве. Индивидуальность продуктов подтверждена данными элементного анализа, ЯМР (¹H, ¹³C) и масс-спектрометрией.

Реакция CuI с **Btz^H** в ацетонитриле при соотношении металл : лиганд = 3 : 1 приводит к образованию 2D координационного полимера $[\text{Cu}_3(\text{Btz}^{\text{H}})\text{I}_3]_n$. Уменьшение соотношения металл : лиганд до 1 : 1 приводит к выделению 1D полимера $([\text{Cu}(\text{Btz}^{\text{H}})\text{I}] \cdot \text{MeCN})_n$. Подобный координационный полимер, $([\text{Cu}(\text{Btz}^{\text{Me}})\text{I}] \cdot 0.5\text{MeCN})_n$, образуется при реакции CuI с **Btz^{Me}** в аналогичных условиях. Увеличение соотношения металл : лиганд до 3 : 1 в случае лиганда **Btz^{Me}** не приводит к образованию координационных полимеров с большим содержанием меди.

В полученных координационных полимерах бензотриазольные лиганды демонстрируют два типа координации: монодентатную (через атом N³ бензотриазола; наблюдается в $[\text{Cu}_3(\text{Btz}^{\text{H}})\text{I}_3]_n$) и бидентатно-мостиковую (через атомы N¹ пириимидина и N³ бензотриазола; наблюдается в $([\text{Cu}(\text{Btz}^{\text{H}})\text{I}] \cdot \text{MeCN})_n$ и $([\text{Cu}(\text{Btz}^{\text{Me}})\text{I}] \cdot 0.5\text{MeCN})_n$). Атом серы бензилтио-группы не участвует в связывании ионов Cu⁺. Структура координационного полимера $[\text{Cu}_3(\text{Btz}^{\text{H}})\text{I}_3]_n$ содержит кластерные фрагменты {Cu₆I₆}, сшитые иодид-ионами в цепочечные структуры. Подобное объединение фрагментов {Cu₆I₆} в цепочки наблюдается впервые. Полимеры $([\text{Cu}(\text{Btz}^{\text{H}})\text{I}] \cdot \text{MeCN})_n$ и $([\text{Cu}(\text{Btz}^{\text{Me}})\text{I}] \cdot 0.5\text{MeCN})_n$ имеют структуру лестничного типа за счёт мостиковой координации иодид-ионов. Молекулы MeCN находятся в каналах, параллельных полимерным цепочкам.

Координационные полимеры обладают люминесценцией в красной области спектра с квантовыми выходами до ~30%. Полимеры $([\text{Cu}(\text{Btz}^{\text{H}})\text{I}] \cdot \text{MeCN})_n$ и $([\text{Cu}(\text{Btz}^{\text{Me}})\text{I}] \cdot 0.5\text{MeCN})_n$ проявляют вапохромизм люминесценции, связанный с обратимым удалением и включением молекул ацетонитрила в каналы между полимерными цепочками, что позволяет использовать эти соединения в качестве сенсоров.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИАНИДА СЕРЕБРА (I) С БИС (ДИФЕНИЛФОСФИНО) АЛКАНАМИ

Стрельцова В.С., Литвинова Ю.М., Гайфулин Я.М.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

пр. ак. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

E-mail: v.streltsova@q.nsu.ru

Гетеролептические комплексы d^{10} металлов привлекают внимание исследователей благодаря возможности целенаправленно модулировать стерические и электронные свойства металлоцентров, что открывает путь к материалам с настраиваемыми фотофизическими характеристиками [1]. Цианид серебра(I) имеет цепочечную полимерную структуру и содержит координационно ненасыщенные атомы серебра в линейном окружении двух цианидных лигандов [2]. В данной работе была изучена деполимеризация AgCN при взаимодействии с дифосфиновыми лигандами в мягких условиях. Было показано, что такие реакции приводят к получению гетеролептических комплексов, содержащих CN-группу и фосфин в координационной сфере атомов серебра. Применение дифосфинов с различной геометрией позволяет контролировать степень деполимеризации, приводя к получению как дискретных полиядерных комплексов, так и металл-органических координационных полимеров. Были получены ионные комплексы состава $[Ag_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-CN})_2][Ag(CN)_2]$, $[Ag_2(dppe)_3](CN)_2$, а также полимерные структуры состава $[Ag(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CN})]$, $[Ag_2(\mu\text{-dppe})_3](CN)_2$ и $[Ag(\mu\text{-dppp})][Ag(\mu\text{-CN})_2]$. Обнаружено, что комплексы демонстрируют фотоэмиссию в кристаллическом состоянии.

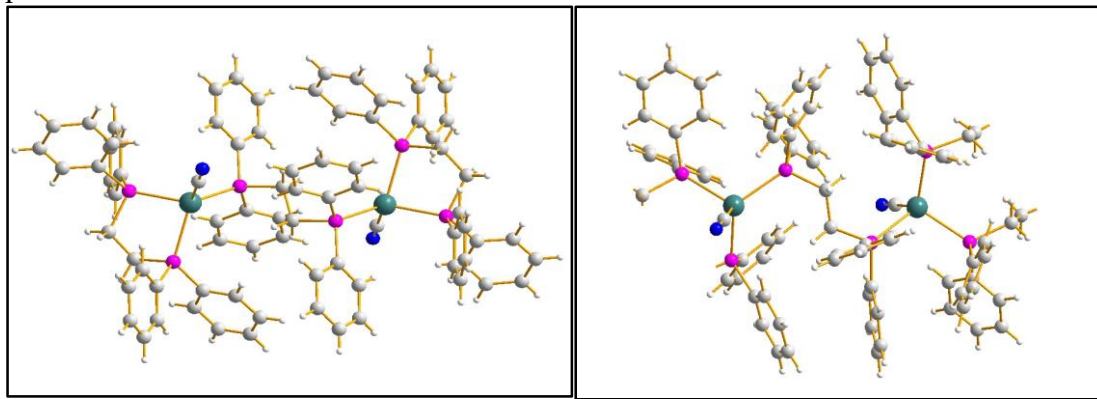


Рисунок 1. Димерный комплекс $[Ag_2(dppe)_3](CN)_2$ (слева) и фрагмент полимерной структуры $[Ag_2(\mu\text{-dppe})_3](CN)_2$ (справа).

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РНФ 26-13-00415.

Ссылки

- [1] V.W. Yam,* V. K. Au, S.Y. Leung, Chem. Rev. **2015**, 115, 7589–7728
- [2] G.A. Bowmaker, B.J. Kennedy, J.C. Reid, Inorg. Chem. **1998**, 37, 3968–3974

МЕТАЛЛ–ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДВУХ ТИПОВ ЛИГАНДОВ – СТРУКТУРНО ЖЁСТКИХ И ГИБКИХ

Семенов Ф.А.^{1,2}, Коваленко К.А.²

¹ Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д.2.

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, д.3.
E-mail: f.semenov@g.nsu.ru

Особый интерес представляют гибкие металл–органические координационные полимеры (МОКП), способные обратимо изменять свою структуру под действием внешних стимулов. К таким системам относятся «дышащие» (breathing) каркасы, демонстрирующие значительные изменения объёма пор, и «открывающиеся» (gate-opening) структуры, в которых доступ к порам зависит от давления или природы адсорбата. Целью данной работы является синтез и исследование новых гибких МОКП на основе ионов кадмия, 4,4'-бис[(2-метил-1*H*-имидазол-1-ил)метил]-1,1'-бифенила (bmibp) и ароматических дикарбоновых кислот. По данным РСА, соединение с терефталевой кислотой (H₂bdc) имеет двукратно взаимопроросшую каркасную структуру на основе биядерных узлов {Cd₂(COO)₄N₂} типа «китайский фонарик» с квадратно-пирамидальным окружением кадмия. Соединение с нафталиндикарбоновой кислотой (H₂ndc) является трижды взаимопроросшим, построено из моноядерных октаэдрических узлов Cd(II). Показано, что замена лиганда bdc²⁻ на более протяжённый ndc²⁻ приводит к изменению типа металлического узла, кратности взаимопрорастания и геометрии каркаса.

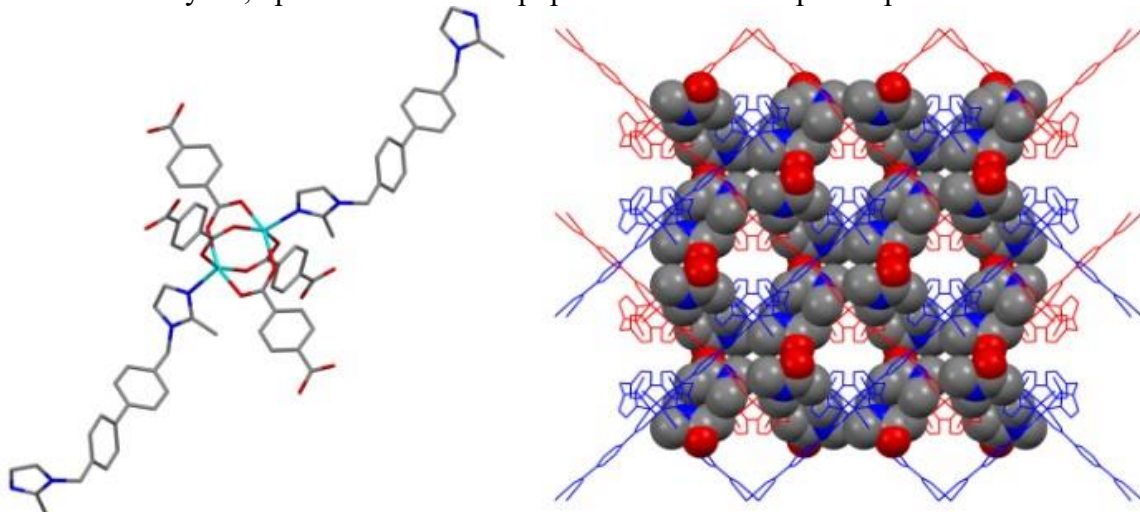


Рисунок 1. Структура соединения [Cd(bmibp)(bdc)]·0,5DMF: биядерный узел {Cd₂(COO)₄} типа «китайский фонарик» и расположение гостевых молекул ДМФА в двукратно взаимопроросшем каркасе

ОЛИГОМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ(II) БЕЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Пушкаревский Н. А.¹, Селезнев В. Е.², Миронова О. А.¹,
Сухих Т. С.¹, Конченко С. Н.¹

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

² НГУ, Новосибирск, ул. Пирогова 2

E-mail: nikolay@niic.nsc.ru

Полиядерные комплексы лантаноидов (Ln), в которых взаимодействие между атомами металлов возможно либо напрямую, либо через лиганды, вызывают огромный интерес. Комбинация нескольких ионов Ln может привести к выдающимся магнитным или люминесцентным характеристикам комплекса (мономолекулярный магнетизм с высокой T_c , температурно-зависимая люминесценция и другим). Как правило, исследуются полиядерные комплексы с трехвалентными ионами Ln^{3+} ; и лишь в редких случаях речь идет про комплексы двухвалентных лантаноидов. Мостиковыми лигандами для Ln^{2+} обычно выступают галогениды, ареновые циклы, дитопные N-донорные гетероциклы.

Мы показали, что комплексы классических двухвалентных лантаноидов (Sm, Eu, Yb), обедненные нейтральными донорными лигандами (ТГФ), олигомеризуются за счет мостиковых иодидов или ареновых фрагментов. Так, при десольватации β -дикетиминатного комплекса $[Sm(Nacnac)I(thf)_2]$ ($Nacnac = HC(C(Me)N(dipp))_2^-$, $dipp = 2,6$ -диизопропилфенил), последовательно образуется ряд комплексов $[\{ Sm(Nacnac)I \}_x (thf)_y]$ с μ_2 - и μ_3 -мостиковыми иодидами, где $x:y = 2:1, 3:1, 4:2$ и $4:0$. Они обладают уникальным плоским строением, и выступают как многоэлектронные восстановители за счет нескольких ионов Sm^{2+} [1]. Десольватация комплексов $[Ln(dippForm)_2(thf)_2]$ ($Ln = Sm, Eu, Yb$; $dippForm = HC(Ndipp)_2^-$) приводит к моноядерным $[Ln(dippForm)_2(thf)]$, а затем к биядерным комплексам $[Ln_2(dippForm)_4]$, в которых координационную сферу дополняют ареновые циклы $dipp$. Эти биядерные комплексы демонстрируют восстановительные свойства, отличные от ТГФ-сольватированных предшественников (Рисунок 1) [2]. Обсуждаются различные подходы к синтезу, особенности строения и восстановительная реакционная способность полиядерных комплексов лантаноидов(II).

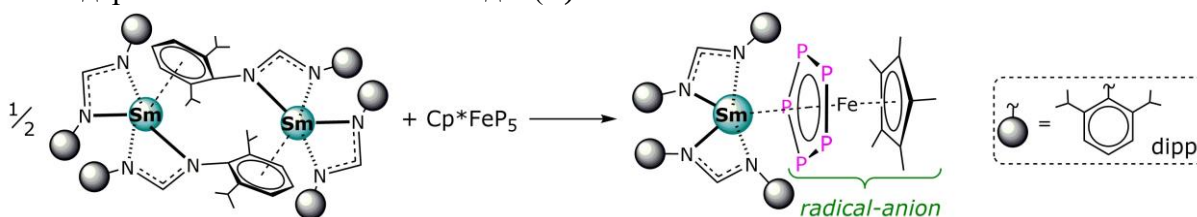


Рисунок 1. Образование комплекса с анион-радикальным пентафульфидным лигандом

Благодарность Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ и ЦКП ИХХ СО РАН.

Ссылки

- [1] О. А. Mironova, Т. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 15484. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02101.
- [2] О. Mironova, Т. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, *Inorg. Chem.*, **2026**, 65, 9799. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c05670.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИЗАМЕЩЁННЫХ 2-ПИРИДОНОВ

Никифорова М.Е.¹, Кискин М.А.¹, Сидоров А.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

E-mail: nikiforova.marina@gmail.com

Химия координационных соединений с органическими веществами охватывает фундаментальные проблемы органической, неорганической и координационной химии. Основная цель этой области науки – синтез новых комплексных соединений для получения веществ с заранее определенными свойствами. 2-Гидроксипиридин (2-пиридон) и его производные являются перспективными мостиковыми лигандами для конструирования не только мооядерных, но и полиядерных координационных соединений, включая полимеры, благодаря наличию нескольких донорных центров (N и O) и способности к депротонированию с проявлением мостиковой, хелатной и хелатно-мостиковой координации. Введение заместителей в третье и пятое положения пиридинового цикла позволяет модулировать стерические и электронные свойства лиганда, открывая возможности для направленного синтеза комплексов с различным содержанием металлических центров.

Целью данной работы было получение и исследование влияния условий синтеза на образование координационных соединений, содержащих 3,5-дизамещенные 2-пиридонатные анионы с заместителями различной электронной природы (NO₂, F, Cl и Br, рис. 1). В работе синтезирована серия новых соединений с широким набором металлов, различающихся по природе и электронной конфигурации.

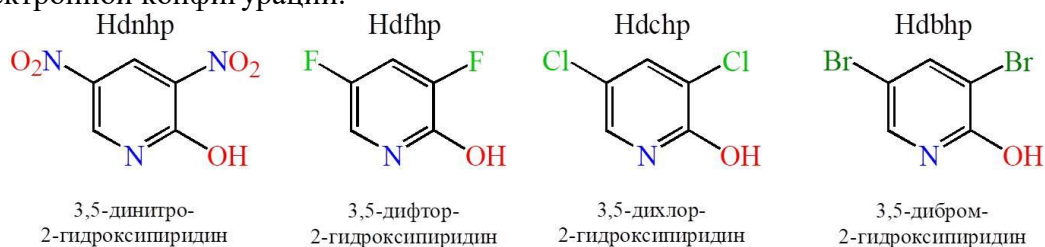


Рисунок 1. Используемые 3,5-дизамещенные производные 2-гидроксипиридина.

В рамках доклада будут обсуждены способы получения координационных соединений в зависимости от природы металла и исходного вещества, заместителя в лиганде, природы растворителя и основания. Полученные комплексы охарактеризованы методом монокристалльного РСА, а их фазовая чистота подтверждена данными РФА. По данным РСА установлено, что ядерность металлоостова варьируется от двух до тринадцати атомов металла, а в ряде случаев формируются координационные полимеры.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

DESIGN AND CONSTRUCTION OF RARE-EARTH COORDINATION LUMINESCENT MATERIALS FOR UPCONVERSION AND DOWNCONVERSION EMISSION

Xiaolin Yu,*

*School of Chemistry, Dalian University of Technology, No. 2 Linggong Road, Ganjingzi
District, Dalian 116024, Liaoning, China
E-mail: xiaolinyu@dlut.edu.cn*

Rare-earth coordination luminescent materials have attracted considerable attention owing to the unique 4f electronic configurations of rare-earth ions, which make them promising candidates for upconversion and downconversion emission. However, major challenges remain in enhancing luminescence efficiency, improving sensing performance, and elucidating the underlying photophysical mechanisms. This work focuses on the design, synthesis, and performance regulation of rare-earth coordination luminescent materials, and establishes structure–property relationships by investigating their luminescence behavior, sensing performance, and photophysical processes.

To optimize luminescence performance, two complementary strategies were employed. First, a series of mono-, bi-, and trimetallic rare-earth coordination compounds based on Yb³⁺, Tb³⁺, and Eu³⁺ were synthesized via solvothermal methods and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. Second, a series of luminescent Ln-MOFs were constructed through rational ligand design, enabling modulation of the coordination environments of rare-earth ions and improvement of their luminescent properties.

For upconversion emission, energy transfer from Yb³⁺ to Tb³⁺/Eu³⁺ was systematically investigated. Enhanced two-photon upconversion emission, tunable red-to-yellow luminescence, and multiphoton upconversion under 1960 nm excitation were achieved through compositional optimization. For downconversion emission, the fabricated Ln-MOFs exhibited rapid, highly selective, and nanomolar-level fluorescence sensing toward Hg²⁺ and sulfadiazine within 7 s.

Combined experimental investigations and TD-DFT calculations revealed the recognition mechanism for Hg²⁺ and the interaction between sulfadiazine and the luminescent materials. These findings provide both theoretical guidance and experimental support for the rational design of rare-earth coordination luminescent materials and their applications in environmental monitoring and bioimaging.

References

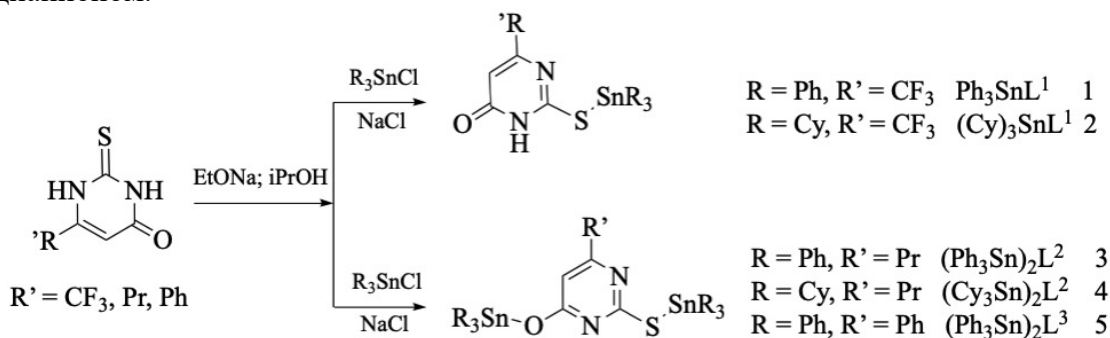
- [1] Yu, X.; Dmitry I. P.; Alexey A. R.; Konstantin A. K.; Tatiana Y. G.; Enrico B.; Andrei S. P.; Vladimir P. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202410509.
- [2] Yu, X.; Alexey A. R.; Dmitry I. P.; Tatiana Y. G.; Andrei S. P.; Vladimir P. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 62, e202306680.
- [3] Yu, X.; Alexey A. R.; Dmitry I. P.; Tatiana Y. G.; Andrei S. P.; Vladimir P. F. *Adv. Mater.* 2023, 19, 2311939.
- [4] Yu, X.; Alexey A. R.; Andrei S. P.; Vladimir P. F. *J. Hazard. Mater.* 2023, 452, 131289.
- [5] Dmitry I. P.; Yu, X.; Alexey A. R.; Denis G. S.; Pavel V. D.; Vladimir A. L.; Sun N.; Sun Y.; Vladimir P. F.; Andrei S. P. *Food Chem.* 2024, 445, 138747.

МОНО-, БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sn(IV), Au(I) С ТИОУРАЦИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

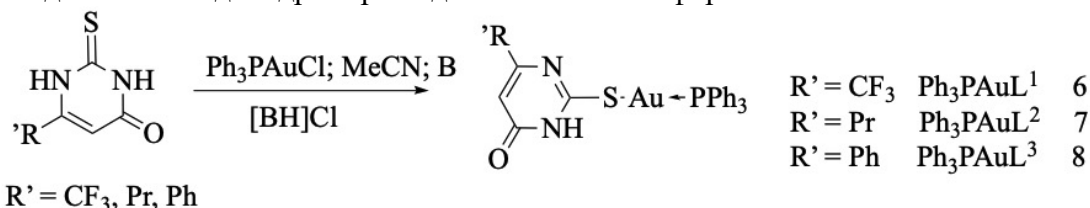
Смолянинов И.В., Воронина Ю.К., Кискин М.А., Ерзунов Д.А., Тонкова С.С.,
Вашурин А.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии
наук, Москва, Ленинский проспект 31
E-mail: ivsmolyaninov@gmail.com*

В работе получены ранее не описанные моно- и биядерные комплексы олова(IV) с биологически активными замещенными 2-тиоурацилами 1-5 в результате обменной реакции между R_3SnCl и натриевой солью лиганда с выходом до 65%. Взаимодействие R_3SnCl с 6-трифторметил-2-тиоурацилом приводит к образованию мооядерных комплексов, содержащих 6-оксидигидропиримидин-2-тиолатную форму лиганда. В случае пропил-, фенилзамещенных 2-тиоурацилов аналогичная реакция способствует образованию биядерных соединений, в которых мостиковый лиганд является дианионом.



Обменная реакция между Ph_3PAuCl и 2-тиоурацилами легко протекает в полярном растворителе в присутствии основания. На основе данных РСА лиганды находятся 6-оксидигидропиримидин-2-тиолатной форме.



В кристаллическом состоянии комплексы 7 и 8 представляют собой биядерные соединения, для которых характерны аурофильные контакты ($Au1 \cdots Au1'$ 3.1668 Å (7), $Au1 \cdots Au1'$ 3.0001 Å (8)). В докладе обсуждаются электрохимические свойства исследуемых объектов. В биологических исследованиях акцент сделан на антипролиферативной активности комплексов по отношению к различным раковым клеточным линиям. Изучено взаимодействие ряда комплексов с биологической мишенью – белком тиоредоксин редуктазой (TrxR) *in vitro*, оценена энергия родства с привлечением молекулярного докинга.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 25-23-00905)

STUDY ON UPCONVERSION LUMINESCENCE PROPERTIES OF Yb³⁺/Tb³⁺ Co-DOPED UiO-66-BASED MOFs REGULATED BY FLUORINE-SUBSTITUTED LIGANDS

Yefan Wang¹, Xiaolin Yu^{1*}

¹ *School of Chemistry, Dalian University of Technology, No.2 Linggong Road, Ganjingzi District, Dalian, Liaoning Province, China, 116024*
E-mail: 133691136149@163.com

Rare-earth coordination polymers, combining the unique 4f electronic transitions of rare-earth ions with highly tunable coordination structures, show broad prospects in optical sensing and bioimaging. Among various rare-earth coordination polymer systems, UiO-66-based MOFs serve as ideal hosts for rare-earth upconversion materials due to their excellent chemical and thermal stability. However, current studies mainly focus on optimizing rare-earth doping ratios and exploring multiphoton processes, while the regulatory effect of ligand structure on interionic energy transfer and upconversion luminescence remains underappreciated.

In this work, two Yb³⁺/Tb³⁺ co-doped UiO-66-based MOF materials were successfully fabricated through a ligand engineering approach. 2,6-difluorobenzoic acid was used as the common auxiliary ligand, while unfluorinated terephthalic acid was employed as the main ligand to prepare A-MOF, and monofluorine-modified 2-fluoroterephthalic acid was adopted as the main ligand to synthesize B-MOF. The effects of five doping molar ratios (9:1, 7:3, 5:5, 3:7, 1:9) on upconversion luminescence and the structural/luminescence stability from -190 to 100 °C were systematically investigated. PXRD confirmed all samples retained the typical UiO-66 crystal phase with no obvious phase transition after temperature cycling. Upconversion spectra revealed that fluorine substitution sites significantly affect the optimal doping ratio: A-MOF showed maximum emission at 9:1, while B-MOF peaked at 5:5, indicating ligand electronic effects and steric hindrance modulate the rare-earth coordination environment and Yb³⁺→Tb³⁺ energy transfer. Notably, both materials exhibited unique positive temperature-responsive luminescence. This work provides an important experimental basis for rational design of high-performance upconversion MOFs.

ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ИМИНОАЦИЛФОСФОРАНОВ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Новиков С.С.^{1,2}, Турышев Е.С.², Жданов А.П.², Жижин К.Ю.², Кузнецов Н.Т.²

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы, д. 1,

² ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31,
E-mail: exsergion@gmail.com

Анионные кластеры бора представляют обширный класс соединений, использующихся в различных отраслях науки и техники [1]. Так, производные клозо-декаборатного аниона могут служить активными компонентами мембран ионоселективных сенсоров. Использование такого типа электродов позволяет расширить возможности для селективного и воспроизводимого количественного анализа биологически активных соединений [2].

В данной работе описано использование $[B_{10}H_9NH=C(Me)C(COOEt)=PPh_3]^-$ при создании ионоселективного сенсора для определения хлорида тетрафенилфосфония, структура которого схожа со многими биологическими веществами.

При проведении потенциометрических измерений были получены следующие характеристики: нернстовским откликом 57.2 ± 0.3 мВ, широкий линейный диапазон $10^{-2} - 10^{-7}$ М и низкий предел обнаружения - 3.0×10^{-8} (рис. 1).

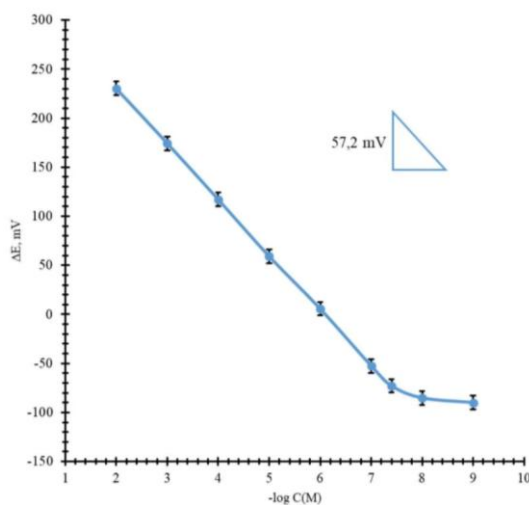


Рисунок 1. Потенциометрическая функция ИСЭ на основе $[B_{10}H_9NH=C(Me)C(COOEt)=PPh_3]^-$.

Сенсор обладает высокой селективностью по отношению к неорганическим катионам и быстрым временем отклика.

Ссылки

[1] Ali F. et al, Molecules. 2020. V. 25. №. 4. P. 828.

[2] Turyshev E. S. et al., Inorganics. 2025. V. 13. №. 2. С. 35.

HEXA- AND OCTANUCLEAR COPPER PHENYLSILSESQUIOXANE/ACETYLACETONATE OXO CLUSTERS

Huang Z.¹, Bilyachenko A.N.^{1,2}, Arteev I.S.^{1,2,3}, Astakhov G.S.⁴

¹ Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, 6 Miklykhomaklay Str.

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 28 Vavilov Str.

³ Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 47 Leninsky Prospect

⁴ School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan, 27 Shanda Nanlu
E-mail:

Oxo clusters attract attention as materials with multifunctional, useful properties [1–3]. Among the manifold of polynuclear clusters, cage-like metallsilsesquioxanes (CLMS) stand out as complexes with tunable nuclearity [4], demonstrating intriguing magnetic and SMM properties [5]. Moreover, CLMS can be considered a promising platform for building the 3D coordination polymers [6].

Recently, we have successfully synthesized heteroleptic Cu₆ and Cu₈ CGMS bearing acetylacetonate as a co-ligand (Figure 1).

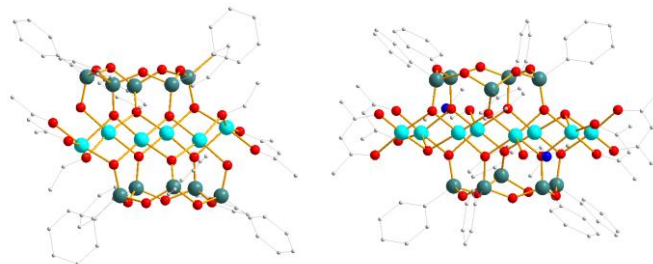


Figure 1. Structure representation of Cu₆ (left) and Cu₈ (right) cage-like complexes.

Both Cu CLMS were evaluated as (pre)catalysts in the oxidative amidation (OA) of benzylic alcohols and oxidation of aniline into nitrobenzene with TBHP as an oxidant. Both complexes promote the OA reaction at ppm level, whereby Cu₆-complex shows the highest catalytic activity, which has ever been observed for the Cu CLMS [7].

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant # 22-13-00250-П)

References (11 шт, полужирный)

- [1] Q. Lan *et al.*, *Trans. Tianjin Univ.* **2022**, 28, 214.
- [2] D.E. Salazar Marcano *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53, 84.
- [3] Y. Zhang *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 438, 213886.
- [4] M.M. Levitsky, A.N. Bilyachenko, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306, 235.
- [5] M.M. Levitsky, A.N. Bilyachenko *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 398, 213015.
- [6] A.N. Bilyachenko *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2026**, 551, 217455.
- [7] G.S. Astakhov, Z. Huang *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2026**, 65, 9085.

ФИЗИКОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ АМИНОКИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ

Воронкова В.В.^{1,2}, Пыцкий И. С.¹

1-Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

2-Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

v_voronkova@inbox.ru

Аминокислоты являются органическими молекулами, имеющими в своем составе аминогруппу, карбоксильную группу и радикал. Принято считать, что при образовании солей аминокислот атом металла замещает один атом водорода при карбоксильной группе, при этом одна молекула аминокислоты способна отдать один атом водорода [1].

Целью данной работы было исследование строения продуктов взаимодействия α-аминокислот с солями металлов методом ВЭЖХ-МС. Для этого изначально снимались масс-спектры 9 аминокислот (L-триптофан, L-глицин, L-фенилаланин, L-лейцин, L-пролин, L-изолейцин, L-метионин, L-аланин, L-треонин) в четырех концентрациях (1 мг/л, 10 мг/л, 100 мг/л и 1000 мг/л). При анализе масс-спектров аминокислот было выявлено, что одна аминокислота может взаимодействовать с двумя катионами металлов (Na и/или K, присутствующими в воде) с уходом двух протонов. При этом происходит кластерообразование аминокислот с катионами металлов с образованием продуктов состава $[nAK+(n+1)Na^+-nH^+]^+$. В качестве примера приведем молекулярные ионы, видные на масс-спектрах изолейцина, в таблице №1.

Таблица №1. Молекулярные ионы изолейцина, где I_{10} – сигнал иона при концентрации изолейцина 10 мг/л, I_{100} – сигнал иона при концентрации изолейцина 100 мг/л, I_{1000} – сигнал иона при концентрации изолейцина 1000 мг/л.

Фрагмент молекулы + H ⁺	I_{10}	I_{100}	I_{1000}
Pe	635	2425	
Pe+Na-H	1274	8390	2117
Pe+K-H	1274	1851	
Pe+2Na-2H	21597	85434	50035
Pe+Na+K-2H	3002	6886	1981
2Pe+K-H +H ₂ O	998	4673	
2Pe+3Na-3H	3497	14728	12654
2Pe+K-H +2H ₂ O		1525	
3Pe+4Na-4H	9772	70520	59724
4Pe+5Na-5H		3570	4371
5Pe+6Na-6H		3052	4387
6Pe+7Na-7H	1274	2047	4958

Также в работе было проведено исследование взаимодействия аминокислот с двухвалентными металлами. Для этого растворы аминокислот в четырех концентрациях были смешаны в равных объемах с солями металлов (хлорида никеля (II) и сульфат меди (II)) также в четырех концентрациях. В ходе анализа масс-спектров полученных растворов было подтверждено, что протон может уходить не только от карбоксильной группы при образовании соли. Так, например, на масс-спектре раствора триптофана с сульфатом меди (II), полученного при смешивании равных объемов раствора триптофана в концентрации 1000 мг/л и раствора сульфата меди (II) в концентрации 1000 мг/л, был виден пик молекулярного иона $[Trp-CH_2O_2+Cu^+]^+$. При этом в присутствии солей меди и никеля в определенных соотношениях между аминокислотой и солью металла также наблюдалось кластерообразование. Так, например, на масс-спектре раствора триптофана с хлоридом никеля (II), полученного при смешивании равных объемов раствора триптофана в концентрации 1000 мг/л и раствора хлорида никеля (II) в концентрации 1000 мг/л, были видны пики молекулярных ионов $[2Trp+H^+]^+$ и $[2Trp+Ni^{2+}-H^+]^+$.

Таким образом, в ходе работы было выяснено, что аминокислоты могут образовывать кластеры с катионами как щелочных, так и переходных металлов, при этом при образовании продуктов в некоторых случаях наблюдается уход двух протонов от одной молекулы аминокислоты.

Литература

1. Х.-Д. Якубке, Х. Я. Ешкайт, Аминокислоты, пептиды, белки: Пер. с нем., М.: Мир. 1985.

РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ ФЕНИЛВИНИЛИДЕНОВЫХ ReFePt КЛАСТЕРОВ С ХЕЛАТНЫМИ ДИФОСФИНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Зимонин Д.В.^{1,2}, Верпекин В.В.¹, Чудин О.С.¹, Бурмакина Г.В.¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

г. Красноярск, ул. Академгородок 50, стр. 24,

²Красноярский государственный аграрный университет

г. Красноярск, пр. Мира 90

E-mail: zimonind89@mail.ru

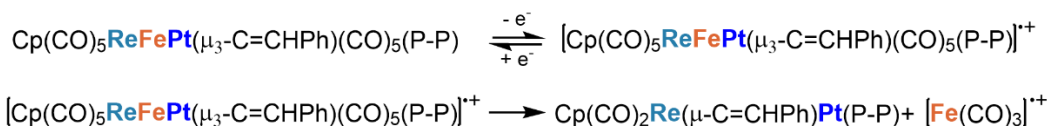
Методами циклической вольтамперометрии на платиновом (Pt), стеклоуглеродном (СУ), классической полярографии ртутном капающем (р.к.э.) электродах и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) на Pt электроде в ацетонитриле изучены редокс-превращения кластеров: $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ [P-P = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, n = 1 (dppm) (1), n = 2 (dppe) (2), 3 (dppp) (3)].

Показано, что квазиобратимое одноэлектронное окисление **1-3** приводит к образованию катион-радикалов **1⁺⁺-3⁺⁺**, зафиксированных методом ЭПР, которые в дальнейшем распадаются на соответствующие биядерные **RePt** комплексы и Fe-содержащий фрагмент. Образование биядерных **RePt** комплексов в результате окисления кластеров **1-3** установлено с помощью ЭКП **1-3** и последующей идентификацией продуктов методом ИК спектроскопии.

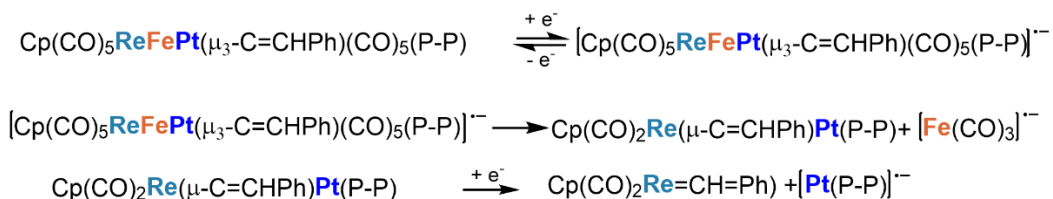
Восстановление трехъядерных **ReFePt** кластеров протекает с квазиобратимым присоединением электрона на первой стадии и образованием анион-радикалов, распадающихся до биядерных **RePt** комплексов, дальнейшее восстановление которых наблюдается на р.к.э.

Предложена схема редокс-превращений комплексов **1-3**:

окисление на Pt, СУ, р.к.э. электродах:



восстановление на р.к.э.:



Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО СО РАН (проект 0287-2021-0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF NOVEL COBALT(II) COMPLEXES BASED ON 2-(PHENYLMETHYL)-1H-BENZIMIDAZOLE

Babayeva G.O.^{1,2}, Mamatova G.G.², Rixsiboyeva S.M.², Murodov S.S.², Daminova Sh.Sh.²

¹ Tashkent State Medical University, Tashkent city, Farabi St., 2

² National University of Uzbekistan, Tashkent city, University St, 4

E-mail: gulnozababayeva06@gmail.com

Hirshfeld Surface (HS) analysis and the corresponding two-dimensional fingerprint plots were performed to investigate the nature of intermolecular contacts and their contribution to packing stability. Standard surface mappings were used, including the normalized contact distance map, d_{norm} , as well as the shape index and curvedness maps on the HS. The d_{norm} surfaces were displayed within the range commonly used in the literature: intense red regions indicate intermolecular contacts shorter than the sum of the van der Waals radii, white regions correspond to contacts close to this sum, and blue regions represent longer, non-interacting contacts. The two dimensional fingerprint plots were generated with sufficient resolution to diagnose the contributions of the principal contact types, including $H\cdots H$, $H\cdots O$ or $H\cdots Cl$, $C\cdots H$, and $C\cdots C$ interactions, and were decomposed to enable quantitative assessment of the contribution of each contact type to the total Hirshfeld surface area.

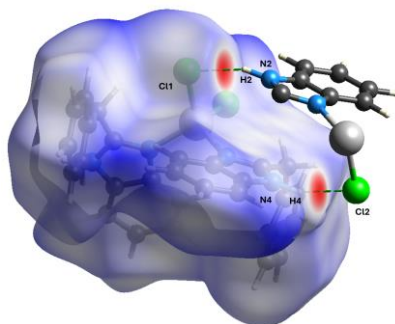


Figure 1. Hirshfeld surface d_{norm} highlighting strong intermolecular interactions

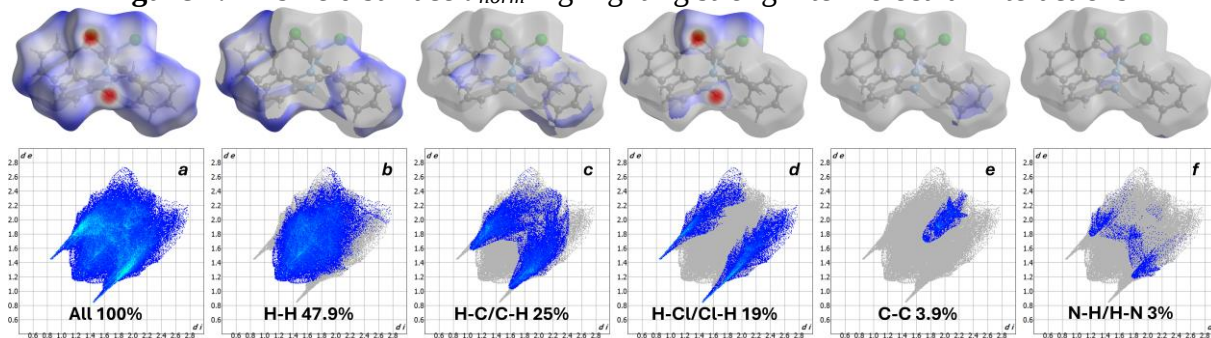


Figure 2. Two-dimensional fingerprint plots, showing (a) all interactions, and decomposed into (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $H\cdots Cl/Cl\cdots H$, (e) $C\cdots C$ and (f) $N\cdots H/H\cdots N$ interactions.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge Uzbek-Japan Innovation Center of Youth

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЦЕЗИЕВОЙ СОЛИ БИС(ДИКАРБОЛЛИД) КОБАЛЬТА УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Пасько В.И., Белов П.П., Митрошин А.Д., Стороженко П.А., Магдеев К.Д.,
Грачёв А.А.

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38
E-mail: pasko@eos.su

С момента синтеза солей бис(дикарболлид)ов переходных металлов [1], в частности кобальта – $M^+[Co(C_2B_9H_{11})_2]^-$ (ДКК) (рисунок 1) было проведено большое количество исследований свойств сэндвичного аниона и его производных [2].

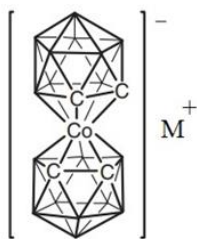
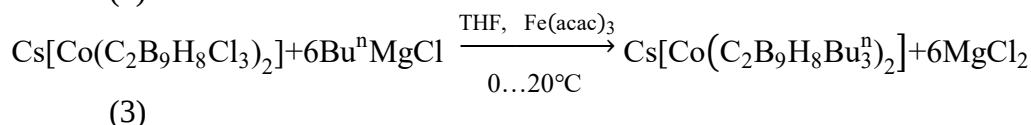
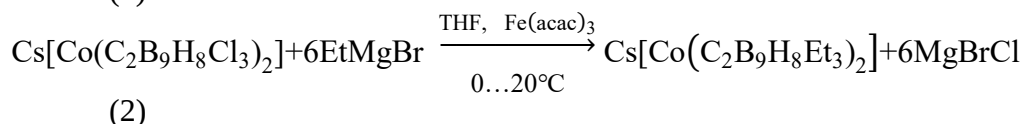
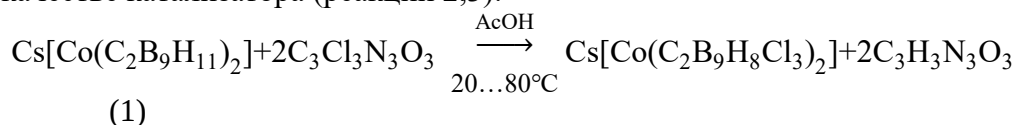


Рисунок 1. Общий вид солей бис(дикарболлид) кобальта.

В результате подобных исследований была обнаружена крайне низкая растворимость подобных соединений в малополярных органических растворителях (например, в топливе) [3]. Для преодоления данного свойства ДКК нами была предпринята попытка функционализации соединения углеводородными радикалами. В данной работе предлагается новый способ получения алкил-производных ДКК с использованием трихлоризоциануровой кислоты (реакция 1) и реактива Гриньяра с добавлением ацетилацетоната железа (III) в качестве катализатора (реакции 2,3):



Сообщаем о получении гексаэтилпроизводного цезиевой соли бис(дикарболлид) кобальта. Его растворимость в неполярных растворителях, таких как гептан, толуол, однако, не превысила аналогичную у исходного дикарболлида. В идентичных условиях реакции гексабутилпроизводное не было синтезировано вовсе. Все промежуточные и искомые соединения охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{11}B и 1H .

Ссылки:

- [1] Hawthorne, M. F.; Young, D. C.; Wegner, P. A. / *J. Am. Chem. Soc.* – **1965** – 87 – 1818.
- [2] Barada P. Dash, Rashmirekha Satapathy, Biswa R. Swain, Chandra S. Mahanta, Bibhuti B. Jena, Narayan S. Hosmane, *Journal of Organometallic Chemistry*, - **2017** - 849 - 850, 170-194
- [3] Hawthorne, M. F.; Young, D. C.; Andrews, T. D.; Howe, D. V.; Pilling, R. L.; Pitts, A. D.; Reintjes, M.; Warren, L. F.; Wegner, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* – **1968** – 90 – 879.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАХЛОРОКУПРАТОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

А.Н. Проценко¹, Е.А. Федулов¹, М.А. Челомбитько¹, О.Г. Шакирова¹

¹ ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет»,
Комсомольск-на-Амуре, пр-т Ленина, 27, Россия
E-mail: protsenko.chem@gmail.com

Синтезированы и исследованы кристаллические структуры новых тетрахлорокупратных комплексов $(H_2L^1)[CuCl_4]$ (**1**), где $(H_2L^1)^+$ – *транс*-2,5-диметилпиперазиний и $(HL^2)_2[CuCl_4]$ (**2**), где $(HL^2)^+$ – 5-амино-2-хлоро-3-метилпиридиний. В их структуре координационный полиэдр иона меди(II) достраивается до октаэдрического за счет ионов хлора соседних анионов, формируя длинные цепочки или бесконечные псевдослои (рис.1) [1]. Структура стабилизируется за счет водородных связей типа $Cl...H-N$ между ионами хлора $[CuCl_4]^{2-}$ и атомом водорода аминогруппы или гетероциклического кольца.

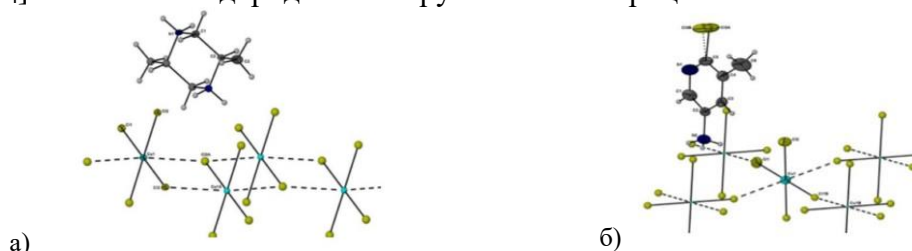


Рисунок 1. Кристаллические структуры комплексов **1** (а) и **2** (б)

Каталитический потенциал данных соединений показан на примере **1** в превращении н-гептана при 60–120 °С в течение 1 и 2 ч. По данным ГХ-МС образуются изомерные (2- и 3-метилгексан) и циклические продукты (диметилциклопентаны и метилциклогексан). Максимальная расчетная конверсия н-гептана составила 57 % при 60 °С и выдержке 2 ч (рис.2).

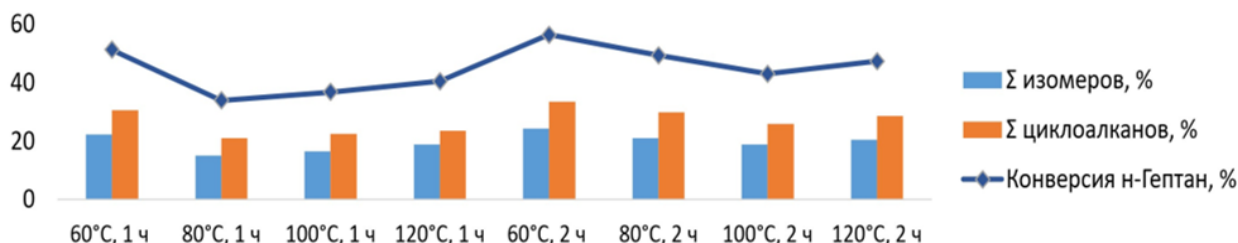


Рисунок 2. Влияние температуры и времени процесса на суммарное содержание изомерных и циклических продуктов и конверсию н-гептана

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

[1] Protsenko A.N., Garifova V.V., Shakirova O.G. Current Problems and Ways of Industry Development: Equipment and Technologies, **2021**, 265–275.

STUDY OF THE STRUCTURE OF THE COMPLEX COMPOUND (2-AMINO-6-METHYLBENZOTHAZOLE-KN2)BIS(PENTANE- 2,4-DIONATO-K2O,O')COPPER(II)

Amanova D.U.¹, Radjabova Z.Z.², Sunnatillayeva M.M.²,
Murodov S.S.², Daminova Sh.Sh.²

¹ Tashkent State Medical University Termez Branch, Termiz city,
Islam Karimov Street, House 64

² National University of Uzbekistan, Tashkent, Tashkent city, Almazor district, University street,
house 4

E-mail: dilshodaamanova83@gmail.com

The synthesized compound crystallizes in the monoclinic crystal system with the space group Pn. The asymmetric unit contains two independent complex molecules, one of which is present in the protonated form ABTH⁺. In the first molecule, the amino group exists in the neutral NH₂ form (Fig. 1a), whereas in the second molecule the amino group is represented by an NH₃ fragment (Fig. 1b); however, both molecules retain an overall neutral character. This difference is associated with the redistribution of electron density within the crystal and does not lead to a change in the stoichiometry of the complex. In the complex molecules, the central copper atom has a coordination number of five, where the equatorial positions are occupied by oxygen atoms of the acac ligand (Cu1—O4 = 1.902 (6), Cu1—O1 = 1.935 (6), Cu1—O3 = 1.933 (7), Cu1—O2 = 2.005 (7), Cu2—O5 = 1.931 (7), Cu2—O7 = 1.949 (7), Cu2—O8 = 1.877 (7), Cu2—O6 = 1.951 (8)). The axial position is occupied by the nitrogen atom of the heterocyclic ring of the 2A6MBT ligand (Cu1—N1 = 2.335 (6), Cu2—N3 = 2.354 (9)).

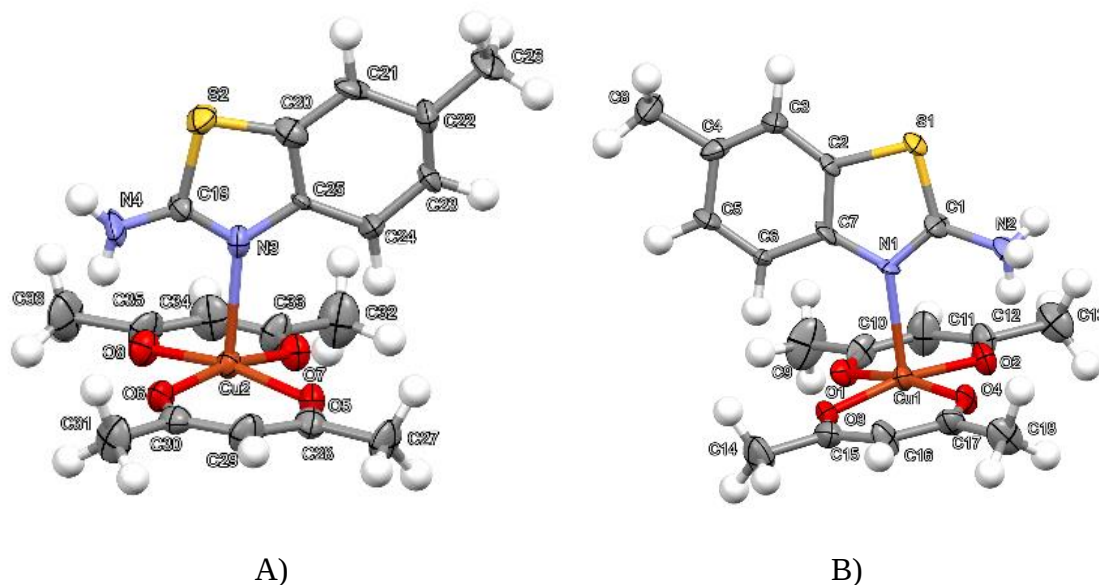


Figure 1. Ortep view of complex compound a) with normal NH₂ group and b) with NH₃ group, probability of ellipsoids 50%

Acknowledgements

We gratefully acknowledge Uzbek-Japan Innovation Center of Youth

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРОВ Pt₂V₂ В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА И ПОЛУЧЕНИЯ H₂

Панина Н.С.¹, Клюкин И.Н.², Фишер А.И.¹, Брук Л.Г.³,
Буслаева Т.М.³, Жижин К.Ю.²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Московский проспект 26,

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской Академии Наук, Москва, Ленинский проспект 31,

³ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, пр. Вернадского, 86.
E-mail: nataliepanina2707@gmail.com

В экспериментальных исследованиях реакции $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{H}_2$ установлено, что биметаллические Pt/V катализаторы по эффективности сопоставимы с широко используемыми катализаторами дегидрирования Pt/Sn [1]. Цель работы состоит в выявлении методом DFT моделирования механизмов каталитического действия кластера Pt₂V₂ в реакциях дегидрирования циклоалканов и десорбции молекул H₂.

Кривая минимальной энергии (МЕР) реакции дегидрирования метилциклогексана до толуола на кластере Pt₂V₂ (рис. 1) получена методом NEB/PBE0/def2tzvp. Энергии переходных состояний TS, соответствующих последовательным разрывам 6 связей C–H в CH₃C₆H₁₁ (выделены красным), происходящим в связанной системе «субстрат-кластер», составляют не более 92 кДж/моль. Рассчитано значение $\Delta G^\circ = 125$ кДж/моль для отделения толуола от кластерного образования Pt₂V₂·6H. Гидрированный кластер может рассматриваться в качестве потенциального хранилища атомов H большой емкости – на 4 атома металла в Pt₂V₂ приходится 6 атомов H. Последовательная десорбция трех молекул H₂ от Pt₂V₂·6H происходит с атомов V при небольших энергетических затратах: 37, 65 и 94 кДж/моль.

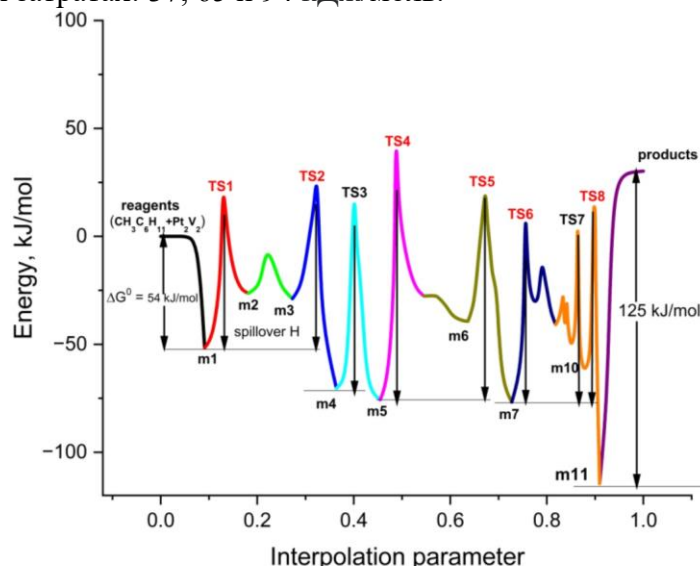


Рисунок 1. Кривая МЕР реакции $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11} + \text{Pt}_2\text{V}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Pt}_2\text{V}_2 \cdot 6\text{H}$

Ссылки

[1] Lozhkin A.D., Panina N.S., Buslaeva T.M., Bruk L.G. *Kinetics and Catalysis*, **2025**, 66, 342

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОПОРИСТОГО ФОРМИАТА АЛЮМИНИЯ В ОДНОСТАДИЙНОМ СИНТЕЗЕ N-АРИЛСУКЦИНИМИДОВ

Иноземцева Н.М., Соколов А.В.

Самарский государственный медицинский университет, 443099,
Российская Федерация, г. Самара, ул. Чапаевская, 89
a.v.sokolov@samsmu.ru

N-замещенные сукцинимиды обладают выраженной биологической активностью [1-3]. Основные используемые методы синтеза N-арилсукцинимидов имеют существенные недостатки, включающие агрессивность, токсичность, летучесть, высокую стоимость циклизующих реагентов и большое количество отходов. В данной работе продемонстрировано успешное применение микропористого металл-органического каркасного полимера (МОКП) формиата алюминия (ALF) в одностадийном синтезе N-арилсукцинимидов из янтарного ангидрида и ариламинов в эквимольном соотношении и массовом соотношении реагенты-МОКП равный 1:5, в результате которого были получены целевые соединения с выходами 48-95% при нагреве смеси до 165°C в течение 6 ч. В реакцию вступают анилины, имеющие электронодонорные и акцепторные группы, в том числе в орто-положениях, а также бис-ариламины образующие бис-сукцинимиды с умеренными выходами. Ограничениями данного метода являются температуры плавления исходных ариламинов и наличие объемных заместителей в орто-положении. Используемый МОКП может быть регенерирован без потери активности в серии из трех последовательных загрузок. Предлагаемый способ синтеза N-арилсукцинимидов характеризуется отсутствием растворителей, простотой масштабируемости и выделения целевого продукта и регенерируемостью ALF.

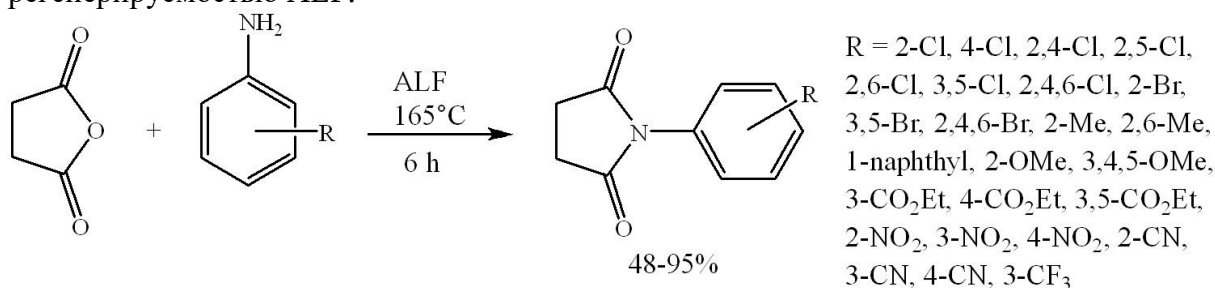


Рисунок 1. Синтез N-арилсукцинимидов с использованием ALF.

Литература

- [1] Gorecki L., Andrys R., Schmidt M., Kucera T., Psotka M., Svobodova B., Hrabcova V., Hepnarova V., Bzonek P., Jun D., Kuca K., Korabecny J., Musilek K., *ACS Med. Chem. Lett.*, **2020**, 11, 65-71
- [2] Mahnashi M.H., Alam W., Huneif M.A., Abdulwaha A., Alzahrani M.J., Alshaibari K.S., Rashid U., Sadiq A., Jan M.S., *Molecules*, **2023**, 28, 1589
- [3] López S.N., Sortino M., Escalante A., F. de Campos, Corrêa R., Cechinel Filho V., Nunes R.J., Zacchino S.A., *Arzneim.-Forsch.*, **2003**, 53, 280-288

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОНФОРМАЦИОННО-ЖЕСТКИХ ДИГЛИКОЛЬАМИДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АМЕРИЦИЯ(III) И ЕВРОПИЯ(III)

Калинин М.А.¹, Евсюнина М.В.¹, Калле П.², Матвеев П.И.¹, Борисова Н.Е.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1.*

² *Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31*

E-mail: borisova.nataliya@gmail.com

Переработка высокоактивных отходов (ВАО) является актуальной задачей, решение которой необходимо для повышения эффективности и экологической безопасности ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Одним из наиболее перспективных подходов к ее решению являются гидрометаллургические методы, обеспечивающие разделение актиноидов и лантаноидов. Ключевую роль в этих процессах играют экстрагенты, обладающие высокой эффективностью и селективностью.

Дигликольамиды (ДГА) являются востребованным классом нейтральных экстрагентов, применяемых для группового извлечения америция и лантаноидов из рафинатов. В данной работе изучено влияние циклических заместителей, введенных в различные положения координационного ядра дигликольамидов, на их экстракционные характеристики. Выявлены зависимости структура - экстракционные свойства, демонстрирующие влияние молекулярной архитектуры экстрагентов на эффективность извлечения целевых компонентов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых экстракционных систем для переработки ВАО.

Рисунок 1. Дигликольамиды нового поколения для переработки ВАО.

Ссылки

- [1] Kalinin, M. A.; Evsiunina, M. v.; Kalle, P.; Lyssenko, K. A.; Matveev, P. I.; Borisova, N. E. Small Cyclic Diglycolamides: Tautomerism, Solvent Extraction and Coordination with f - Elements: One Strain to Rule Them All. *Inorg Chem* 2024, 63 (1), 602–612.
- [2] Evsiunina, M. V.; Kalinin, M. A.; Kalle, P.; Iakovlev, D. A.; Kalmykov, S. N.; Matveev, P. I.; Borisova, N. E. Rigidified Cyclic Diglycolamides: Coordination and Extraction of Trivalent f-Elements. *Dalton Transactions* 2026.
- [3] Mikhail A. Kalinin, Mariia V. Evsiunina, Paulina Kalle, Petr I. Matveev, Nataliya E. Borisova. Radical Switching Am/Eu Selectivity in Sterically Restricted Diglycolamides. *Dalton Transactions* 2026.

ФОРМИАТ МАГНИЯ - ВОДОРАСТВОРИМЫЙ МОКП КАК НАНОКОНТЕЙНЕР ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ХРАНЕНИЯ БРОМА И МЯГКОГО БРОМИРОВАНИЯ

Кветкин Е.А.¹, Вологжанина А.В.², Карноухова В.А.², Александров Е.В.³, Соколов А.В.¹

¹ Самарский государственный медицинский университет, 443099,
Российская Федерация, г. Самара, ул. Чапаевская, 89

² Институт элементоорганических соединений

им. А.Н.Несмеянова, 119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

³ Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, 1005005,
Российская Федерация, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1.

E-mail: eakvetkin@gmail.com

Металлоорганические каркасные полимеры (МОКП) обладают широкими возможностями для сорбции различных молекул «гостей». В данной работе известный МОКП α - $\text{Mg}_3(\text{HCOO})_6$ выступает в качестве «хозяина» для молекул Br_2 с образованием стабильного и простого в использовании бромлирующего агента $\text{Br}_2@ \alpha\text{-Mg}_3(\text{HCOO})_6$ с содержанием брома до $0,32 \text{ г}^{-1}$. Композит $\text{Br}_2@ \alpha\text{-Mg}_3(\text{HCOO})_6$ получен с помощью сорбции брома из газовой фазы. Синтезированный материал был исследован с помощью инфракрасной и рамановской спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа, монокристаллической рентгеновской дифракции, *ab initio* расчетов и анализа поверхности по методу Хиршфилда, которые показали наличие галогенной связи. Композит служит наноконтейнером брома и обратимо высвобождает молекулы «гостя» при нагревании без потери кристалличности МОКП. $\text{Br}_2@ \alpha\text{-Mg}_3(\text{HCOO})_6$ выступает в качестве бромлирующего агента для активированных (гетеро)ароматических субстратов и олефинов (схема 1).

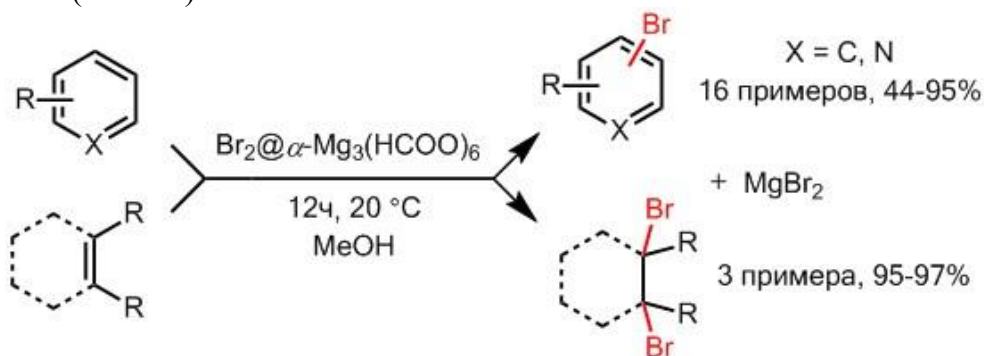


Схема 1. Общая схема бромирования субстратов с помощью $\text{Br}_2@ \alpha\text{-Mg}_3(\text{HCOO})_6$

Бромирование протекает в спиртовой среде в мягких условиях. В водной среде композит разлагается с образованием нетоксичных бромида и формиата магния. Полученный композит представляет интерес для практического применения в органическом синтезе и может быть использован в качестве удобного и экологичного решения для хранения и транспортировки брома.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-03-2026-024) и РНФ (грант № 25-43-20006).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КСИМЕДОНА С ПАРА-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Иванова В.Ю.¹, Безрядин С.Г.², Чевела В.В.¹, Шашин М.С.³, Семенов В.Э.³

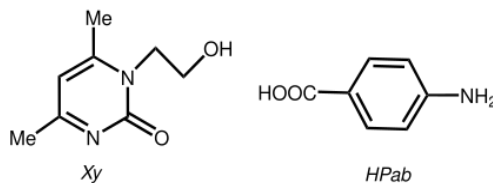
¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, РТ, Россия 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1,

² Филиал РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в г. Оренбурге, Оренбург, Россия 460047, Оренбург, ул. Юных Ленинцев, д. 20

³ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, РТ, Россия 420088, ул. ак. Арбузова, д. 8
E-mail: sergbezryadin@mail.ru

Производные пиримидина привлекают внимание своей разнообразной биологической активностью, а в качестве лигандов играют важную роль в теоретическом и прикладном отношении. В координационной химии актуальной проблемой является разработка методов и методик синтеза комплексов с производными пиримидина, а также установление закономерностей их образования и взаимосвязи между строением и физико-химическими свойствами [1]. В настоящей работе объектами исследования являются отечественный лекарственный препарат Ксимедон 1-(2-гидроксиэтил)-2-оксо-4,6-диметилпиримидин *Xy* и *para*-аминобензойная кислота *HPab*. Солеподобный

аминобензоат Ксимедона обладает нейро- и гепатопротекторными свойствами [2].



Совместным применением методов рН-метрии и математического моделирования изучено взаимодействие в системе Ксимедон–*para*-аминобензойная кислота в водном растворе при широком изменении мольного соотношения $C_{HPab}:C_{Xy}$. Показано образование ассоциата состава $Xy...HPab$ и определена его константа кислотности $pK_{a,112} = 6.33$. Кислотные свойства молекулярного комплекса $Xy...HPab$ выражены несколько слабее, чем у *para*-аминобензойной кислоты *HPab* и протонированной формы пиримидина HXy^+ . Взаимодействие пиримидина и *para*-аминобензойной кислотой в водном растворе подтверждено данными УФ, ИК-спектроскопии и квантовохимическими расчетами (программа ORCA метод DFT) в различных конформациях ассоциата $Xy...HPab$. *Para*-аминобензойная кислота в водном растворе связана водородными связями преимущественно с О- донорными атомами ксимедона. Наличие в растворе противоположно заряженных ионов HXy^+ и Pab^- предполагает образование ионных пар и возможность осаждения солеподобного аминобензоата пиримидина из неводных и водных растворителей при охлаждении.

Ссылки

- [1] Иванова В.Ю., Чевела В.В., Шашин М.С., Семенов В.Э., Зайнулин Р.Р. *Известия Академии наук. Серия химическая*. **2024**. № 11. С. 3381-3388.
[2] Парфенов А.А., Выштакалюк А. Б., Гумарова Л.Ф., и др. *Известия Академии наук. Серия химическая*. **2019**. № 12. С. 2307-2315.

ПОСТСИНТЕТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ MOF-808 S-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ Cu- СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Мотылов С.Е.^{1, 2}, Вергун В.В.¹, Исаева В.И.¹

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва, Ленинский проспект, 47

² РХТУ им. Д. И. Менделеева, Высший Химический Колледж РАН,
Москва, Миусская площадь, 9
E-mail: motilov2015@yandex.ru

Металл-органические каркасы (МОК) - перспективный класс координационных полимеров, физико-химические свойства которых могут быть «настроены» путем постсинтетической модификации. Особый интерес представляют МОК на основе Zr^{4+} , отличающиеся высокой химической и термической устойчивостью, благодаря прочным связям Zr-O в составе кластеров $Zr_6O_4(OH)_4^{12-}$ [1]. MOF-808(Zr) является удобной платформой для функционализации, благодаря, высокой удельной поверхности, пористости и наличию доступных координационных центров при оксокластерах.

В настоящей работе образцы MOF-808 синтезировали в сольвотермальных условиях при термическом нагреве по ранее разработанной экспресс-методике [2] в «зеленой» системе растворителей H_2O -НСООН (95 °С, 1ч). Эта методика обеспечивает высокую кристалличность и улучшенные текстурные характеристики (удельная поверхность 2317 м²/г и объем пор 0,884 см³/г) образца MOF-808. Полученный материал постсинтетически модифицировали S-содержащими лигандами - тиогликолевой кислотой и цистеином, путем обработки в водном растворе (25 °С). На следующей стадии S-содержащие материалы MOF-808 модифицировали ионами Cu^{2+} путем обработки в водном растворе $Cu(AsO)_2$. Далее, образцы модифицированного MOF-808 промывали H_2O и MeOH, при этом не наблюдалось смывания $Cu(AsO)_2$. Это говорит о необратимом характере адсорбции Cu^{2+} с формированием связи Cu-S.

Методом РФА установлено, что модифицированные материалы сохраняют структуру MOF-808 и характеризуются фазовой чистотой. По данным РФЛА, наибольшее содержание меди в материале достигает 16,7 масс. %. Из результатов исследования методом электронной микроскопии следует, что морфология частиц MOF-808 после модификации существенно не изменяется, а элементы S и Cu равномерно распределены в образцах.

В рамках настоящей работы, синтезирован и всесторонне охарактеризован материал MOF-808, содержащий HS-лиганды с привитыми на них ионами Cu^{2+} . Он может быть исследован в качестве перспективного катализатора формирования связи C-N согласно реакции Чана-Лама.

Ссылки

- [1] Furukawa H. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 4369–4381
[2] Deyko G. S. *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2026**, 407, 114118

ZIF-67 КАК СИСТЕМА ДОСТАВКИ ТЕРИФЛУНОМИДА И ЛАКВИНИМОДА

Кочкина Н.Е.¹, Бутикова О.А.^{1,2}, Делягина Е.В.^{1,3}, Терехова И.В.¹

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Академическая, д.1

² Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, ул. Бардина, д.4

³ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, ул. Ермака, д.39

E-mail: nek@isc-ras.ru

В настоящей работе металлоорганический каркас ZIF-67 исследован в качестве перспективной матрицы для доставки малорастворимых в воде и физиологических средах лекарственных препаратов — терифлуномида (TEF) и лаквинимода (LQM), применяемых в терапии рассеянного склероза.

Композиты ZIF-67/TEF и ZIF-67/LAQ получали двумя методами: *in situ* (соосаждение) с введением препарата на стадии формирования каркаса и постсинтетической загрузкой путём сорбции в поры предварительно синтезированного ZIF-67.

Установлено, что метод постсинтетической сорбции обеспечивает более высокую степень загрузки TEF, тогда как для LQM оптимальным оказался подход *in situ*. По данным РФА и ДСК, каркасная структура ZIF-67 сохраняется при обоих методах синтеза. В случае *in situ*-получения наблюдаются незначительные сдвиги основных рефлексов содалитовой топологии ZIF-67, свидетельствующие об изменении параметров элементарной ячейки его кристаллов в результате инкапсуляции молекул-гостей. Лекарственные вещества распределены в порах каркаса на молекулярном уровне без образования собственной кристаллической фазы.

СЭМ-анализ выявил выраженное влияние способа загрузки на морфологию частиц. Постсинтетическая сорбция сохраняет характерную для чистого ZIF-67 ромбододекаэдрическую форму, тогда как соосаждение приводит к формированию сферических агрегатов с развитой иерархической поверхностью, что указывает на модифицирующее влияние молекул препаратов на процессы нуклеации и роста кристаллов. Методом ИК-спектроскопии выявлена физическая природа взаимодействия лекарств с каркасом. Отсутствие значимых смещений характеристических полос поглощения свидетельствует о преобладании ван-дер-ваальсовых взаимодействий и водородных связей над химической координацией.

Кинетика высвобождения в фосфатном буферном растворе (pH 6,8; 37°C), моделирующем кишечную среду, продемонстрировала выраженный *burst*-эффект: за первые 15 мин в раствор переходило до 85 мас.% TEF и 65 мас.% LQM. Полное высвобождение достигалось за 3 ч для TEF и 2 ч для LQM, что существенно превышает скорость растворения индивидуальных кристаллических субстанций.

Полученные результаты демонстрируют перспективность ZIF-67 в качестве носителя для повышения биодоступности малорастворимых лекарственных препаратов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №24-73-10085).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абрамов П.А. — 73
Авдеева В.В. — 58, 118, 119, 121, 125
Айдакова К.А. — 43, 80, 109, 114
Александров Е.В. — 148
Алимов Д.А. — 109
Альбрехт Я.Н. — 87
Арзуманян А.В. — 94
Артемкина С.Б. — 65, 113
Артемьев А.В. — 34
Артюхова Н.А. — 45
Афаунов Р.Э. — 57
Афонин М.Ю. — 71
Ахмадеев Б.С. — 22

Б

Бабайлов С.П. — 59
Баенхаев П.С. — 105
Баранов А.Ю. — 34
Баранцев Д.А. — 110
Бачинский А.В. — 36
Безрядин С.Г. — 149
Белкова Н.В. — 32
Белов П.П. — 141
Белоусов Ю.А. — 29
Бердюгин С.Н. — 64
Берёзин А.С. — 46, 60, 89
Бизяев С.Н. — 69
Биляченко А.Н. — 36, 96, 137
Блинникова Д.А. — 97
Богояков А.С. — 43, 45, 55, 80, 109, 114
Борисова Н.Е. — 147
Брук Л.Г. — 145
Брылев К.А. — 22, 42, 54, 91
Брянкин Д.В. — 115
Бузанов Г.А. — 119, 121
Булавченко А.И. — 76
Бурдина Д.Д. — 80
Бурлакова М.А. — 97
Бурмакина Г.В. — 139
Буслаева Т.М. — 145
Бутикова О.А. — 151
Бушуев В.А. — 25, 116
Бушуев М.Б. — 69, 127
Быков А.Ю. — 121
Бычков Г.Д. — 93

В

Вараксина Е.А. — 29
Вартанова Н.О. — 84
Вацадзе С.З. — 31
Вашурин А.С. — 134
Вергун В.В. — 104, 150
Верпекин В.В. — 139
Верхов Ф.К. — 127
Вершинина Т.Н. — 84
Виноградова К.А. — 46, 60, 89
Виноградов В.Ю. — 61
Владимирова А.Е. — 99
Вологжанина А.В. — 148
Волостных М.В. — 47
Волошин Я.З. — 16
Волчек В.В. — 64

Воронина Ю.К. — 134
Воронкова В.В. — 138
Воронов Е.М. — 126
Воротникова Н.А. — 52
Воротников Ю.А. — 52
Вотинцева И.К. — 117

Г

Гайфулина В.К. — 56
Гайфулин Я.М. — 42, 54, 128
Герусова А.Е. — 118
Гладаренко В.А. — 21
Голдыбин Н.Р. — 102
Голомолзина И.В. — 43
Голубев А.В. — 58, 68, 119, 121
Гончаренко В.Е. — 29
Гончарова И.К. — 94
Горбачук Е.В. — 53, 81
Горбунова Ю.Г. — 47
Горшков А.П. — 95
Гостева А.Н. — 61
Грачёв А.А. — 141
Гуляева Е.С. — 32
Гусельникова О.А. — 20
Гущин А.Л. — 95

Д

Давыдова М.П. — 34
Дейко Г.С. — 104
Делягина Е.В. — 151
Демаков П.А. — 41, 86, 90, 126
Дрожжин Н.А. — 84
Дубских В.А. — 49
Дурицын Р.В. — 103
Дыбцев Д.Н. — 39, 40, 41, 49, 76

Е

Евсюнина М.В. — 147
Евтушок В.Ю. — 50, 51
Евтушок Д.В. — 52, 92
Егоров П.А. — 78
Еременко И.Л. — 17, 67, 99, 101, 132
Ерзунов Д.А. — 134
Ермолаев А.В. — 62
Ермоленко Ю.В. — 68
Ефанова К.Д. — 119
Ефимов Н.Н. — 99
Ефремов А.А. — 66

Ж

Жданов А.П. — 136
Жижин К.Ю. — 15, 16, 68, 121, 136, 145
Жирнова К.Р. — 101
Житкеев Р. — 66, 109, 111

З

Завьялова Е.Г. — 84
Заломасва О.В. — 51
Зимонин Д.В. — 139
Зорина-Тихонова Е.Н. — 99, 101

И

Иванова В.Ю. — 149
Иванов А.А. — 52
Иванцов А.И. — 75
Иванчикова И.Д. — 51

Иноземцева Н.М. — 146

Исаева В.И. — 104, 150

К

Калинин М.А. — 147

Калле П. — 147

Калмахелидзе М.В. — 120

Карасик А.А. — 21

Карлов С.С. — 19

Карноухова В.А. — 148

Кашник И.В. — 91

Квашнин А.Г. — 93

Кветкин Е.А. — 148

Кибис Л.С. — 50

Кискин М.А. — 25, 99, 116, 132, 134

Климина К.В. — 98

Клюкин И.Н. — 145

Клямер Д.Д. — 122

Коваленко К.А. — 40, 48, 49, 129

Коголев Д.А. — 20

Козлова Е.А. — 26, 53

Козлова К.С. — 98

Козлова С.Г. — 57

Козулин Ф.С. — 51

Козырева А.И. — 92

Кокина Т.Е. — 69

Коковкин В.В. — 63

Колодин А.Н. — 76

Колоколов Д.И. — 27

Комаровских М.Р. — 96

Комаров В.Ю. — 69

Конохова А.Ю. — 71

Конченко С.Н. — 71, 103, 130

Конькова А.В. — 52

Коршунов В.М. — 29

Кочкина Н.Е. — 151

Кошелев Д.С. — 24

Круглов И.А. — 93

Крючкова Н.А. — 60, 89

Кубасов А.С. — 15, 58, 68, 118, 119, 121, 125

Кузнецова О.В. — 55

Кузнецов Н.Т. — 15, 68, 136

Куклич С.Р. — 116

Кутумов С.П. — 94

Л

Лавренова Л.Г. — 37

Лавров А.Н. — 69

Ларионов К.П. — 87

Летягин Г.А. — 43, 80, 114

Литвинова Ю.М. — 42, 54, 128

Лобанова В.В. — 88

Лопаткин В.А. — 50

Лукошкова А.А. — 58, 121

Лысова А.А. — 40, 49, 76

М

Магдеев К.Д. — 141

Майоров Н.С. — 78

Макогон У.А. — 100

Максимовский Е.А. — 76

Максимчук Н.В. — 51

Мамонтов Г.В. — 82, 85, 88

Марюнина К.Ю. — 80

Маслов С.И. — 86

Матвеев П.И. — 147

Мацкан П.А. — 82, 85

Метлина Д.А. — 29

Метлин М.Т. — 29

Миличко В.А. — 35

Миронова О.А. — 130

Миронов Ю.В. — 22, 38, 42, 62

Митрошин А.Д. — 141

Михайлов М.А. — 53, 81

Михейлис А.В. — 106

Мориллов Д.П. — 70, 102

Морозов В.А. — 80

Мотылов С.Е. — 104, 150

Муратиди М.А. — 120

Мусина Э.И. — 21

Мустафина А.Р. — 22

Муханова Е.А. — 120

Мушенков В.А. — 84

Н

Наумов Д.Ю. — 46, 60, 89

Нафиков М.Д. — 46, 60, 89

Нефедов С.Е. — 67

Нечаев А.Н. — 84

Никифорова М.Е. — 132

Николаев В.А. — 64

Николаенкова Е.Б. — 127

Новиков С.С. — 136

О

Овчинникова А.А. — 41, 90

Орлова А.В. — 24

П

Павлова В.В. — 74, 79, 108

Павлов Д.И. — 74, 100, 105

Панина Н.С. — 145

Пасько В.И. — 141

Поддубиков А.В. — 84

Подлипская Т.Ю. — 76

Подъячева О.Ю. — 50

Полтарак А.А. — 113

Полтарак П.А. — 65, 113

Пономарева О.Ю. — 84

Порываев А.С. — 18, 66, 87, 109, 111, 122, 124

Постников П.С. — 20, 115

Потапов А.С. — 35, 74, 100, 105

Приходченко П.В. — 28, 78

Проценко А.Н. — 143

Пушкаревский Н.А. — 130

Пыцкий И.С. — 138

Р

Рахманова М.И. — 127

Романенко Г.В. — 43, 45, 55, 80, 114

Рыжиков М.Р. — 57

Рядун А.А. — 83

С

Садовнич А.И. — 85

Самсоненко Д.Г. — 40

Самулионис А.С. — 25

Светогорова А.К. — 99, 101

Седлова Д.В. — 32

Седых Е.С. — 106
Селезнев В.Е. — 130
Семенов В.Э. — 149
Семенов Ф.А. — 129
Сибиряков М.С. — 91
Сидоров А.А. — 17, 84, 132
Скабицкий И.В. — 75
Скворцова С.В. — 127
Слепенков С.А. — 79
Смолянинов И.В. — 134
Соколов А.В. — 146, 148
Соколов М.Н. — 22, 53, 81
Стонкус О.А. — 50
Стороженко П.А. — 141
Стрельцова В.С. — 128
Сухих Т.С. — 46, 53, 69, 71, 103, 130
Сыроковашин М.М. — 46, 60, 89
Сырцов Д.А. — 66, 109

Т

Тагильцев К.А. — 81
Тайгина М.Д. — 46, 60, 89
Тайдаков И.В. — 29
Терехова И.В. — 30, 151
Тихонова Т.А. — 125
Ткачев А.В. — 69
Толстиков С.Е. — 43, 45
Томас М.А. — 40
Томилов А.С. — 66, 122, 124
Тонкова С.С. — 134
Турышев Е.С. — 136

У

Уварова М.А. — 67
Уланчиков А.А. — 83, 106
Уточникова В.В. — 24

Ф

Файзуллин Б.А. — 22
Фатюшина Е.В. — 84
Федин В.П. — 35, 40, 41, 76
Федин М.В. — 18, 66, 87, 109, 111, 122, 124
Федулов Е.А. — 143
Филиппов О.А. — 32
Фишер А.И. — 145
Фокин С.В. — 43, 55, 114
Фоменко Я.С. — 106
Фурсова Е.Ю. — 55

Х

Хазиева А.Р. — 22
Харламова Т.С. — 70, 102
Хисамов Р.М. — 46
Хисамутдинов А.Д. — 21
Холдеева О.А. — 33, 50, 51
Холодков Д.Н. — 94
Художитков А.Э. — 27

Ц

Цельх Л.О. — 24
Цымбаренко Д.М. — 97

Ч

Чевела В.В. — 149
Челомбитько М.А. — 143
Черкасова Е.В. — 110

Черкасова Т.Г. — 110
Чернавин П.А. — 43
Чубакова Э.Т. — 45
Чугунов Д. — 106
Чудин О.С. — 139

Ш

Шакирова О.Г. — 143
Шамшурин М.В. — 72
Шаповалов С.С. — 75
Шашин М.С. — 149
Шевчук Е. — 83
Шестопапов М.А. — 98
Шеховцов Н.А. — 69, 106, 127
Широкушкина А.С. — 123
Шмелев М.А. — 17, 84
Шубина Е.С. — 32

Ю

Юдин В.Н. — 51
Юй С. — 35
Юкляева Д.А. — 108
Юшина И.В. — 76

Я

Язикова А.А. — 66, 122, 124
Ямбулатов Д.С. — 25, 116
Яньшолте В.В. — 51
Яхваров Д.Г. — 26

А

Amanova D.U. — 144
Arteev I.S. — 137
Astakhov G.S. — 137

В

Babayeva G.O. — 140

Д

Daminova Sh.Sh. — 140, 144

Ф

Feng X. — 112

Н

Han G.-Y. — 112
Huang Z. — 137

М

Matamova G.G. — 140
Murodov S.S. — 140, 144

Р

Radjabova Z.Z. — 144
Rixsiboyeva S.M. — 140

С

Sunnatillayeva M.M. — 144

Т

Tian Y. — 70

W

Wang Yefan — 135

Y

Yu Xiaolin — 133, 135

Научное издание

**Х Всероссийская конференция
по химии полиядерных соединений и кластеров
«Кластер-2026»**

КЛАСТЕР-2026

Сборник тезисов

Ответственные за выпуск:

д.х.н. НАУМОВ Николай Геннадьевич

к.х.н. ГАЙФУЛИН Яков Максумович

Техническое редактирование и верстка

Н.Г. Наумов

Подписано к печати и в свет 28.08.2026.

Формат 60×84/8.

Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 19,5. Уч.-изд. л. 9,20.

Тираж 160 экз. Заказ № 130.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.