

КЛАСТЕР-2012

VII Всероссийская конференция
по химии полиядерных
соединений и кластеров

Молодежная школа-конференция
«От полиядерных комплексов
и кластеров к наноматериалам»

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

17-22 июня 2012 г.
Новосибирск

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Российский фонд
фундаментальных исследований
<http://www.rfbr.ru>



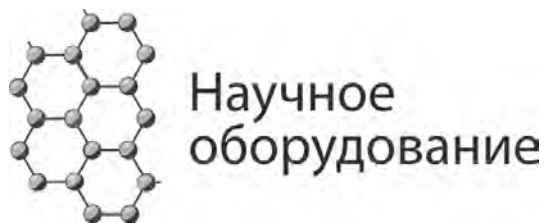
Корпорация "Брукер"
<http://www.bruker.com/ru>



Компания "Миллаб"
<http://www.millab.ru>



Компания "Научное оборудование"
<http://www.spegroup.ru>



Russian Academy of Sciences, Department of Chemistry and Material Science
Scientific Council RAS on Inorganic Chemistry
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
International Tomography Center SB RAS
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS
Mendeleev Russian Chemical Society

**VII Russian Conference on Chemistry of
Polynuclear and Cluster Compounds
«Cluster-2012»**

June 17–22, 2012

Book of abstracts

Novosibirsk, 2012

Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах
Научный совет РАН по неорганической химии
Сибирское отделение РАН
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Международный томографический центр СО РАН
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
РХО им. Д.И. Менделеева

**VII Всероссийская конференция по химии
полиядерных соединений и кластеров
«Кластер-2012»**

17–22 июня 2012 года

Сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2012

УДК 547.1'13

Сборник тезисов докладов VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012».

Ответственный за выпуск д.х.н. Н.Г. Наумов: ИНХ СО РАН, 2012, 344 с.

ISBN 978-5-901688-25-0

VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, корпорации «Брукер», компаний «Миллаб» и «Научное оборудование».

В сборнике тезисов доклада отражена информация о новейших достижениях специалистов, работающих в областях, связанных с фундаментальными задачами координационной и металлорганической химии, а именно с синтезом и изучением полиядерных систем, а также занятых исследованием их электрохимических, магнитных, фотолюминесцентных и каталитических свойств. Особый акцент сделан на функциональные свойства кластеров и полиядерных соединений, конструирование молекулярных устройств и молекулярных магнетиков.

Научная программа конференции включает в себя следующие направления:

- направленный синтез и трансформация полиядерных соединений и кластеров;
- новые подходы к химическому конструированию гетерометаллических соединений;
- особенности электронного строения полиядерных соединений;
- электрохимия и электросинтез полиядерных соединений;
- влияние лигандной оболочки на функциональные свойства полиядерных соединений;
- конструирование новых типов лигандов для полиядерных соединений;
- углеродные нанокластеры;
- полиядерные соединения в нано-, биотехнологиях и катализе.

ISBN 978-5-901688-25-0

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, 2012

ПРЕЗИДЕНТ КОНФЕРЕНЦИИ

академик Р.З. Сагдеев

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ КОНФЕРЕНЦИИ

академик И.Л. Еременко (Москва)
чл.-корр. В.П. Федин (Новосибирск)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

академик С.М. Алдошин (Черноголовка)
чл.-корр. М.Ю. Антипин (Москва)
д.х.н. В.К. Бельский (Москва)
д.х.н. Н.Т. Берберова (Астрахань)
чл.-корр. В.И. Бухтияров (Новосибирск)
чл.-корр. А.Е. Гехман (Москва)
д.х.н. О.А. Дьяченко (Москва)
академик М.П. Егоров (Москва)
д.х.н. К.Ю. Жижин (Москва)
академик НАН Украины Г.Л. Камалов (Одесса)
чл.-корр. О.И. Койфман (Иваново)
академик А.И. Коновалов (Казань)
д.х.н. Н.П. Кузьмина (Москва)
академик Н.Т. Кузнецов (Москва)
чл.-корр. В.Ю. Кукушкин (С-Петербург)
чл.-корр. М.В. Ковальчук (Москва)
д.х.н. Ю.В. Миронов (Новосибирск)
академик А.М. Музафаров (Москва)
академик И.И. Моисеев (Москва)
академик В.И. Минкин (Ростов-на-Дону)
академик В.М. Новоторцев (Москва)
чл.-корр. НАН Украины В.В. Павлищук (Киев)
д.х.н. А.А. Пасынский (Москва)
чл.-корр. НАН Украины В.И. Пехньо (Киев)
чл.-корр. В.Ф. Разумов (Черноголовка)
д.х.н. А.А.Сидоров (Москва)
академик О.Г. Синяшин (Казань)
чл.-корр. И.Л. Федюшкин (Нижний Новгород)
академик А.Ю. Цивадзе (Москва)
д.х.н. М.В. Цодиков (Москва)
академик В.Н. Чарушин (Екатеринбург)
чл.-корр. В.К. Черкасов (Н. Новгород)
д.х.н. И.Т. Чижевский (Москва)
академик О.Н. Чупахин (Екатеринбург)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета
чл.-корр. В.И. Овчаренко (Новосибирск)

Члены программного комитета

д.х.н. А.А.Сидоров (Москва)
д.х.н. В.Е. Федоров (Новосибирск)
д.х.н. Г.В. Романенко (Новосибирск)

Локальный комитет

чл.-корр. В. П. Федин
д.х.н. С.В. Коренев
д.х.н. Н.Г. Наумов
д.х.н. М.Н. Соколов
д.х.н. В.Е. Федоров
д.х.н. Н.В. Гельфонд

Учёный секретарь конференции

д.х.н. С.Н. Конченко (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

Дорогие коллеги!



От всей души рад приветствовать вас в новосибирском Академгородке. Проведение здесь одной из самых крупных и представительных химических конференций – признание заслуг сибирской химической школы и её вклада в развитие химии многоядерных и кластерных соединений. Мне приятно отметить, что первая конференция, посвященная данной тематике, проходила в Новосибирске в 1983 году, и ее главным организатором был Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР. Ей предшествовал II Всесоюзный семинар-дискуссия по химии и физике кластерных и полиядерных соединений, который проводился в Шушенском в 1981 году.

За прошедшие годы это научное направление значительно выросло и укрепилось, что свидетельствует о его значимости для фундаментальной науки. С каждым днём многоядерные

и кластерные соединения находят всё более широкое применение в различных областях химии, материаловедения и медицины. Их используют в катализе, при разработке адресной доставки лекарств, при создании новых материалов, при синтезе новых типов магнетиков и многих других исследованиях.

Выражаю надежду, что конференция 2012 года в Новосибирске станет одной из самых представительных по числу участников. Её программа напряжённа и разнообразна, насыщена интересными докладами. Проведение конференции в новосибирском Академгородке предоставит также её участникам возможность посетить научно-исследовательские институты СО РАН, Новосибирский университет и Технопарк.

Хочу пожелать всем участникам конференции вдохновенной творческой работы, добрых встреч со старыми друзьями и коллегами, новых знакомств, укрепления прежних и создание новых творческих контактов, новых научных озарений, генерации ярких идей и новых инновационных решений.

Академик Р.З. Сагдеев

Устные доклады

NEW WAYS TO TERNARY METAL CHALCOGENIDE CLUSTER MOLECULES STABILIZED BY LIGANDS

Eichhöfer A., Hampe O., Lebedkin S., Mereacre V., Buth G., Weigend F., Jiang J.

Institut of Nanotechnology, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Germany

E-mail: andreas.eichhoefer@kit.edu

Compared to binary materials, ternary compounds offer a broader spectrum of tunable properties. We succeeded to synthesize a series of ternary metal chalcogenide cluster molecules with copper and iron.^[1] Most interestingly the use of low amounts of iron salt in these reactions resulted in the synthesis of a new and unusual type of an 'iron doped' copper selenide cluster $[\text{Cu}_{30}\text{Fe}_2\text{Se}_6(\text{SePh})_{24}(\text{dppm})_4]$.^[2] The inclusion of the iron atoms has a distinct influence on the magnetic and optical properties of the compound compared to similar clusters containing only copper and selenium atoms.

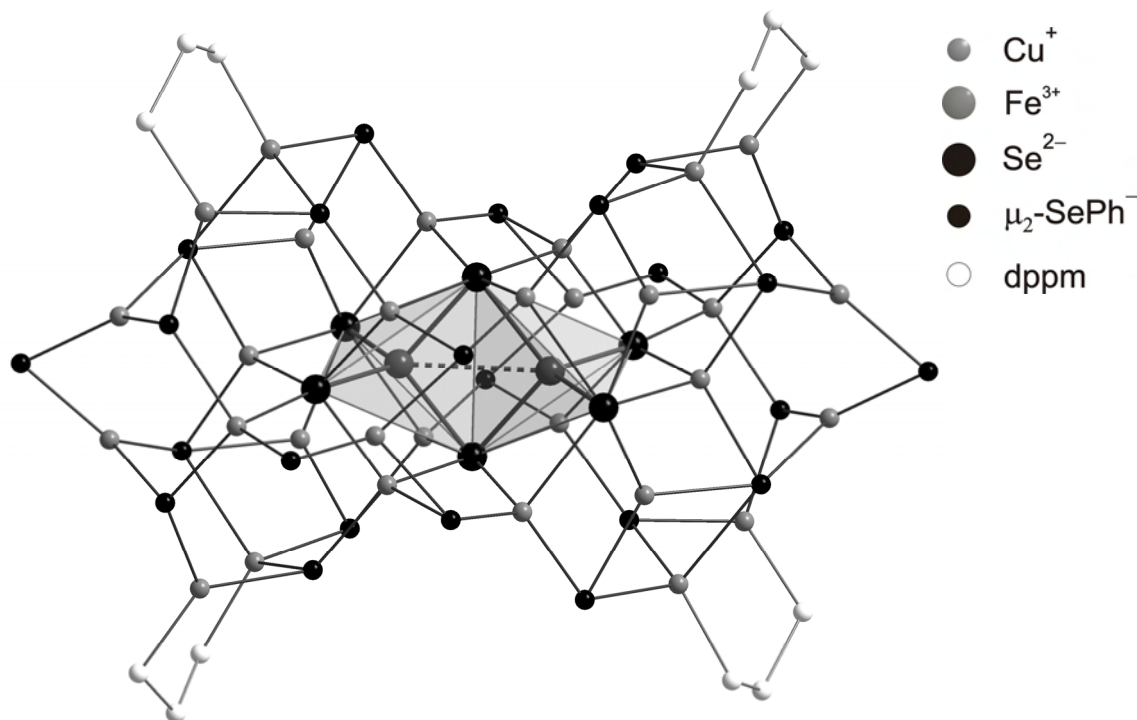


Fig. 1. Molecular structure of the cluster $[\text{Cu}_{30}\text{Fe}_2\text{Se}_6(\text{SePh})_{24}(\text{dppm})_4]$.
Nonbonding distance $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ 302.7(2) pm

In addition we were able to show that the use of bis-trimethylsilylamide transition metal complexes soluble in organic solvents offers new perspectives for the synthesis of metal chalcogenide cluster molecules, especially for multi-component clusters. This was illustrated by the synthesis of the mixed cadmium-manganese chalcogenide clusters $[\text{Cd}_4\text{Mn}_6\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ and $[\text{Cd}_4\text{Mn}_4\text{S}(\text{SePh})_{14}(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$.^[3] These cluster molecules display interesting properties such as a photoluminescence in the red to near-infrared spectral region which is particularly bright at temperatures below ~ 100 K and to a certain degree site occupation flexibility especially in solution leading to formulas like $[\text{Cd}_{4+x}\text{Mn}_{4-x}\text{S}(\text{SePh})_{14}(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ ($x < 0$ Mn enrichment; $x > 0$ Cd enrichment) without a significant decrease in the stability. First reactions with different stoichiometric ratios of the metal

precursor complexes suggest that it is possible to adjust the overall cluster composition (narrow spectrum of different individuals) in a broad range for the same cluster cage finally leading to a magnetic doping of $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{P}^{\text{r}}\text{Pr}_3)_4]$ cluster molecules with manganese(II) or other 3d metal ions.

By a different reaction procedure we were also able to synthesize the ionic, mixed copper–tin sulfide cluster $(\text{NBu}_4)[\text{Cu}_{19}\text{S}_{28}(\text{SnPh})_{12}(\text{PET}_2\text{Ph})_3]$.^[4] Structural characterization by single crystal X-ray analysis reveals that the cluster anions consist in principle of a copper sulfide core decorated by PhSn^{3+} groups. The cluster displays near-infrared, temperature-dependent photoluminescence at ~820–930 nm in the solid state, which is especially bright at temperatures below ~100 K.

Acknowledgements. This work was supported by the the Helmholtz association (POF NanoMikro), the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Center for Functional Nanostructures CFN) and the National Science Foundation of China. The authors thank Prof. Dr. D. Fenske Pro. Dr. A. K. Powell and Prof. Dr. C.-Y. Su for generous support and helpful discussions.

1. A. Eichhöfer, D. Fenske, J. Olkowska-Oetzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 74-79.
2. A. Eichhöfer, J. Olkowska-Oetzel, K. Fink, V. Mereacre, A.K. Powell, D. Fenske, G. Buth, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8977-8984.
3. A. Eichhöfer, O. Hampe, S. Lebedkin, F. Weigend, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 7331-7339.
4. A. Eichhöfer, J. Jiang, S. Lebedkin, D. Fenske, D. McDonald, J.F. Corrigan, C.-Y. Su, *Dalton Trans.* **2012**, DOI: 10.1039/c2dt11840h.

НЕОБЫЧНЫЕ ФОТОМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ФОТОХРОМНЫХ СПИРОПИРАНОВ

Алдошин С.М., Моргунов Р.И.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: sma@icp.ac.ru

Были изучены фотомагнитные свойства кристаллов биметаллических оксалатов $\text{Cat}^+[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$, в структуре которых имеются магнитная подрешетка трис(оксалато) металлов и фотохромная решетка диамагнитных катионов спиропиранов Sp^+ . Наряду с фотомодулируемыми изменениями коэрсивной силы и остаточной намагниченностью [1], был обнаружен необычный эффект термозависимого (термоиндуцированного) парамагнетизма (ТИП) [2]. Для изучения этого эффекта были проведены обширные исследования по кристаллохимической инженерии новых фотомагнитных материалов различного состава и строения, а именно: $\text{Sp}[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$, $\text{Sp}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$, Sp^+X^- , $\text{Sp}^+\text{X}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Были впервые получены и изучены соли $\text{Sp}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$, в которых катионы фотохромных спиропиранов находятся в закрытой, Sp^+ , и открытой мероцианиновой, Mc , формах. Структура, фотохромные и магнитные свойства синтезированных соединений были изучены различными методами: рентгено-структурным анализом, SQUID магнетометрией, УФ- и ЭПР-спектроскопией, квантово-химическими расчетами.

На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что ТИП обусловлен структурными особенностями катионных форм диамагнитных Sp молекул, образующих при определенных условиях неравновесные, но устойчивые в определенном кристаллическом окружении бирадикальные структуры. Обсуждается зависимость ТИП от способа кристаллизации и структуры полученных кристаллов, от типа и структуры анионов, от образования кристаллогидратов и количества молекул кристаллизационной воды, от температуры.

Особое внимание уделяется практическому применению ТИП для создания фотомагнитных материалов, сочетанию ТИП с пара- и ферромагнетизмом в кристаллах с парамагнитными и ферромагнитными подрешетками, фотомодулированию магнитных свойств в гибридных кристаллах.

1. Aldoshin S. M., Sanina N. A., Minkin V.I., Voloshin N.A., Ikorskii V.N, Ovcharenko V.I., Smirnov V.A., Nagaeva N.K. *Journal of Molecular Structure*, **2007**, 826, 69-74. С.М. Алдошин, Н.А. Санина, В.А. Надточенко, Е.А. Юрьева, В.И. Минкин, Н.А. Волошин, В.Н. Икорский, В.И. Овчаренко, *Изв. АН, сер. хим.*, **2007**, 6, 1055-1061.
2. R. V. Morgunov, F. V. Mushenok, S.M. Aldoshin, N.A. Sanina, *JETF*, **2009**, 109, 667-675. Ф.Б. Мушенок, Р.Б. Моргунов, С.М. Алдошин, Н.А. Санина. *Химическая физика*, **2010**, 29, 85 – 93. Ф.Б. Мушенок, Р.Б. Моргунов, Н.А. Санина, С.М. Алдошин, Е.А. Юрьева. *Изв. АН, сер. хим.*, **2011**, 7, 1365-1371.

TOWARD THE IDEAL CATALYST FOR ORGANIC SYNTHESIS: FROM ATOMIC CENTERS TO METAL CLUSTERS AND NANOPARTICLES

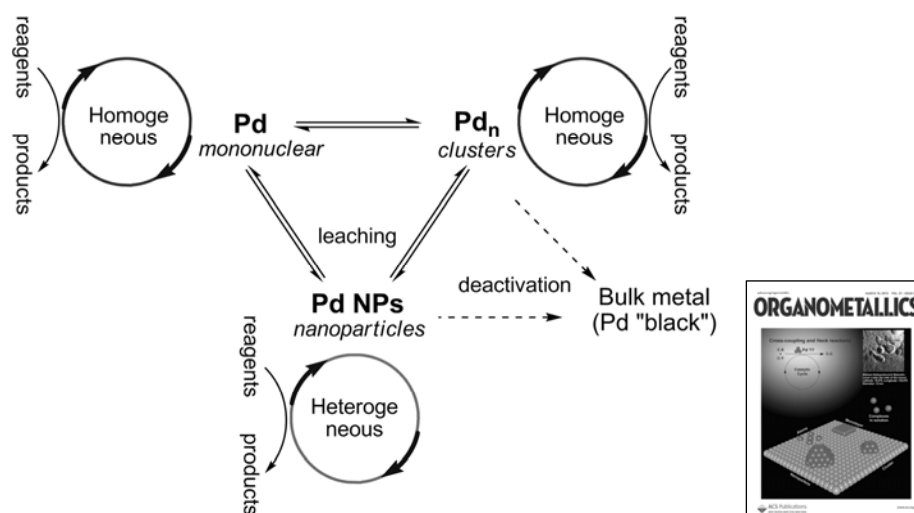
Ananikov V.P.

Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: val@ioc.ac.ru

Pd-mediated carbon-carbon bond formation is a well-established and outstanding tool utilizing homogeneous catalysis in the areas of organic synthesis, pharmaceutical and medicinal chemistry, natural product synthesis, material science, and several other fascinating applications. Homogeneous catalysis in cross-coupling, Heck, carbonylation reactions, and also carbon-heteroatom bond formation has shown tremendous recent growth. Rapid methodology development in the areas of selective construction of C-C and C-Heteroatom bonds revealed unique features on the nature of Pd catalysis: adaptive interconversion of different active species taking place during the catalytic transformation.

In the present study transition-metal-catalyzed reactions are discussed in view of evolution of active species in solution and finding the relationship between the nature of catalyst active species to the efficiency and selectivity of the reaction (Scheme 1) [1].



Scheme 1. Interconversion of catalyst active species in solution

The questions of particular importance are catalytic properties related to mononuclear Pd complexes and Pd clusters in solution, interconversion between homogeneous and heterogeneous catalytic systems, leaching, and stability/recycling of Pd catalysts. The optimal strategy to select efficient catalytic system for C-C and C-Heteroatom bonds formation will be presented and discussed.

1. V. P. Ananikov et al. (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, doi = 10.1021/ja210596w (b) *Organometallics* **2012**, 31, 1595. (c) *Organometallics* **2012**, 31, 2302. (d) *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1596. (e) *Chem. Eur. J.* **2011** 17, 12623. (f) *Synlett* **2011**, 2021. (g) *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 400. (h) *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2979. (i) *Organometallics* **2010**, 29, 5098. (j) *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2063.

**MODERN CONCEPTS ABOUT NATURE OF METAL-METAL CHEMICAL BONDS
IN MULTINUCLEAR COMPLEXES AND CLUSTERS ON THE BASIS OF
EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES OF
THE ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION FUNCTION**

Antipin M.Yu.

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) RAS, Moscow, Russia
E-mail: m_antipin@yahoo.com

The nature of the metal-metal bonding in multinuclear complexes of transition metals and clusters is still the object of many discussions in the literature. Earlier, in structural chemistry only two main approaches were used to “prove” the presence/absence of such a bond, namely analysis of the metal-metal distances which could be less, approximately equal or even larger than the sum of corresponding atomic (covalent radii). In the last case relatively large distances but smaller than the sum of the van-der-Waal radii were also considered as metal-metal bond. An electron counting (“18 electrons” rule) was found also to be very important in many cases to prove an existence or absence of metal-metal bond. But there are many exclusions from this “rule”. In numerous quantum calculations the problem of metal-metal bond is usually solved via the total energy partition on different components including metal-metal ones. Nevertheless, there is another general approach to describe chemical bonding in molecules and crystals, (attractive interatomic interactions) in the frame of R.Bader’s theory “Atoms in Molecules” (AIM), and which is based on analysis topological characteristics and properties of the total electron density distribution (EDD) function which might be calculated from quantum chemistry, or, that is most important, reconstructed with very high accuracy from the high resolution experimental X-ray diffraction data from crystals. This makes Bader’s approach very attractive because EDD is experimentally observable function and thus chemical bond (including metal-metal one) may be described in terms not orbitals but some observable EDD characteristics. Some examples of using AIM theory to describe the nature of metal-metal bonds in big number of metal complexes and clusters will be presented and discussed in the lecture.

**MONODISPERSE PLATINUM NANOPARTICLES SUPPORTED ON ALUMINA:
FROM PROCESSES IN PRECURSOR SOLUTIONS TO
STUDY OF THE SIZE EFFECTS IN COMBUSTION OF
HYDROCARBONS OVER Pt–Al₂O₃ CATALYSTS**

Bukhtiyarov V.I.

Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: vib@catalysis.ru

Application of nanomaterials in catalysis has a long story and started before extensive usage of the prefix ‘nano’. Supported metal catalysts, where nanosized noble metal (Pt, Pd, Rh) particles have been supported on oxide matrixes, are the most evident examples which prove the above statement. The original motivation of applying the nanosized metals in heterogeneous catalysis was optimization of the noble metal loading due to enhancement of the surface-to-volume ratio. However then, it has been shown that specific catalytic activity (or turnover frequency, TOF) for some reactions can vary when the sizes of metallic particles are reduced to nanometer scale. This phenomenon, which was designated as the size effect, is both of fundamental (elucidation of the “structure-activity” relationship) and of practical significance, since allows one to improve the catalyst performance.

Practical impact of this phenomenon led to extensive investigations of the size effects in many catalytic reactions. It has been concluded that practical application of the size effects is impossible without development of the methods for reproducible synthesis of the supported metal particles which should provide:

- 1) the mean particle size optimal from catalytic point of view;
- 2) narrow particle size distribution around the optimal particle size;
- 3) high stability of the metallic particle against sintering under the reaction conditions;
- 4) economical practicability of the synthetic procedure.

Review of the methods, which provides implementation of these conditions, led us to conclusion that the formation of μ -hydroxo Pt(IV) complexes in the parent nitrate solution is one of the most effective way to prepare monodisperse platinum particles supported on alumina. It has been shown that the key factors to control of the particle size are the composition of the precursor solutions and pre-treatment of the support.

A series of supported Pt/Al₂O₃ catalysts with narrow particle size distributions were prepared by incipient wetness impregnation of Al₂O₃ with the Pt parent solutions. The prepared catalysts were used both for catalytic testing in combustion of *n*-alkanes and for physical-chemical characterization.

It has been established that the specific catalytic activity in the deep oxidation of *n*-alkanes over Pt/Al₂O₃ increases with an increase in the Pt particle size. The SCA (specific catalytic activity) variation range (size effect) depends on the length of the carbon chain of the alkane (size of the molecule). For small molecules (C₁–C₂) SCA changes by a factor of 3–4 times, whereas for the larger molecules of *n*-butane and *n*-hexane, SCA increases 20–30 times as the size of the platinum crystallites increases from 1 to 11 nm. Practical result of the study is a possibility to improve essentially the performance of the catalysts and/or to decrease (up to few times) of loading the Pt-group metals via optimization of the mean sizes of active metal nanoparticles.

ДИЗАЙН ПОЛИЯДЕРНЫХ АРХИТЕКТУР НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ РЕЦЕПТОРОВ

Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

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

E-mail: yulia@igic.ras.ru

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

E-mail: tsiv@phyche.ac.ru

Металлокомплексы порфиринов выполняют важнейшие функции в природе, являясь основными компонентами гемоглобина, миоглобина, хлорофилла, некоторых ферментов. Как правило, тонкая регулировка природных процессов происходит за счет образования упорядоченных ансамблей на основе порфириновых рецепторов. Таким образом, создание аналогичных синтетических супрамолекулярных систем является актуальным для моделирования природных процессов. С другой стороны, известно, что полиядерные системы на основе порфириновых рецепторов способны проявлять специфические оптические, магнитные, проводящие и каталитические свойства, что вызывает интерес с точки зрения создания новых полифункциональных материалов¹.

Для создания полиядерных систем, как правило, используются порфирины, имеющие на периферии функциональные группы различной реакционной способности. Так, например, в качестве рецепторов в дизайне полиядерных ансамблей были использованы пиридил-, имидазол-, карбоксилато-, amino-, гидроксо-, нитро-, циано-, сульфонилзамещённые порфирины. Варьированием количества и местоположения функциональных заместителей в порфиринах и соотношения металл:порфирин в условиях самосборки получают молекулярные ансамбли различной топологии (*1D*, *2D* и *3D*), в том числе и гетероядерные.

Фосфор-кислород содержащие функциональные группы представляют особый интерес в качестве периферийных заместителей порфиринов вследствие их склонности к образованию прочных водородных связей, а также различной координационной способности в зависимости от степени окисления и геометрии фосфорного центра. До недавнего времени сведения о синтезе и изучении фосфорсодержащих порфиринов ограничивались единичными работами, при этом выходы целевых соединений были очень низкими.

Представляемый доклад посвящен обзору последних достижений в области дизайна полиядерных архитектур на основе функционализированных порфириновых рецепторов. Особое внимание будет уделено химии полиядерных систем на основе фосфорилсодержащих порфиринов.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (11-03-00968) и Российскую Академию наук.

1. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., and Tsivadze A.Y., in Handbook of Porphyrin Science, eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, and R. Guilard, World Scientific Publishing, 2012, p. in press.

**MOLYBDENUM CLUSTER CHALCOGENIDES:
NEW PROMISING THERMOELECTRIC COMPOUNDS**

Al Rahal Al Orabi R., Fontaine B., Gautier R., Gall P., Gougeon P., Potel M.

*Institut des sciences chimiques de Rennes,
UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1- ENSC Rennes, Rennes, France
E-mail: rgautier@ensc-rennes.fr*

The term metal atom cluster, introduced by F. A. Cotton in the early 1960's, defines a finite group of metal atoms held together via metal–metal bonds. Typical examples are found for octahedral nano-sized metallic clusters of transition elements which are easily obtained by solid state synthesis at high temperatures. They are associated with halogen or chalcogen ligands to form M_6L_{14} and M_6L_{18} depending upon the coordination mode of the capping ligands (triangular faces or edges of the octahedron). In molybdenum cluster chemistry, the Chevrel phases have been extensively studied mainly because of their superconducting properties. These phases consist of a stacking of Mo_6Q_8 units and contain channels where additional metal atoms can be inserted, forming $M_xMo_6Q_8$ compounds where M can be a variety of atoms. Investigations of their transport properties have shown that they are interesting candidates at high temperature (1000K) [1].

Molybdenum clusters with a nuclearity higher than six can also be obtained and derive from the one-dimensional trans-face sharing of Mo_6 octahedra. Among them the ternary $Ag_xMo_9Se_{11}$ (with $x \sim 3.6 - 3.8$) show outstanding low lattice thermal conductivities that give rise to a rather high value of the dimensionless thermoelectric figure of merit ZT of 0.65 at 800 K for $x = 3.8 - 3.9$ [2]. Since this family of materials seems to be promising for thermoelectric power generation applications, several additional molybdenum cluster selenides have been synthesized and their crystal structures have been studied by single crystal X-ray diffractions techniques. Band structure calculations were carried out for a better understanding of their structural and physical properties.

1. T. Caillat, J.-P. Fleurial, G. J. Snyder, *Solid State Sci.*, **1999**, 1, 535-544.
2. T. Zhou, B. Lenoir, M. Colin, A. Dauscher, R. Al Rahal Al Orabi, P. Gougeon, M. Potel, E. Guilmeau, *App. Phys. Lett.*, **2011**, 98, 162106.

**CHALCOGENIDE MOLYBDENUM CLUSTERS
COORDINATED TO 1,10-PHENANTHROLINE, 2,2'-BIPYRIDINE
AND THEIR FUNCTIONALIZED DERIVATIVES**

Gushchin A.

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, Russia
E-mail: gushchin@niic.nsc.ru*

The chemistry of transition metal complexes with α -diimine ligands is being extensively investigated in the laboratories of many developed countries in concern with the abundance of interesting physical-chemical properties and different areas of applications of such complexes. For example, electronic effects in these complexes may lead to the appearance of non-linear optical phenomena or the specific light absorption resulting in these complexes being used as near IR radiation detectors [1]. The clinical tests on using binuclear Rh(II) complexes with 2,2'-bipyridine (bipy) as new anti-cancer drugs are being carried out [2].

Moreover, polypyridine complexes may function as sensitizing dyes in solar energy converting devices, e.g. in solar cells used for water photolysis and hydrogen generation. Complexes of Ru(II) with functionalized bipy derivatives as well as heteroleptic diimino-dithiolate complexes of Pt(II) which belong to the push-pull complexes seem to be the most perspective among such dyes [3].

The coordination of 1,10-phenanthroline (phen), bipy and their derivatives to the $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+}$, $\text{Mo}_3\text{Q}_7^{4+}$ (Q = S, Se) и $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters has been investigated in this work.

We have chosen easily available sulfide, bromide and aqua-complexes of Mo(IV): $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]^{2-}$, $[\text{Mo}_3\text{Q}_7\text{Br}_6]^{2-}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, correspondingly as initial compounds. Besides, for the first time we have managed to obtain the complex $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ containing thiourea molecules that seems to be more convenient starting compound than aqua-complex due to more labile thiourea ligands and high solubility of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4$ in organic solvents.

Reactions of $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]^{2-}$ with phen or bipy in DMF at 110° C result in appearance of neutral complexes $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2(\text{diimine})_2]$. The crystal structure of $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2(\text{bipy})_2]$ has been determined by X-ray single crystal analysis.

Reactions of $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ with excess of α -diimine when heated in acetonitrile result in $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\text{L}]$ (L = phen, Me_2phen) and $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\text{L}]\text{Br}\}$ (L = Me_2bipy , $(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bipy}$) containing one coordinated diimine ligand with high yields. The crystal structure of $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\text{L}]\text{Br}\}$ (Fig. 1) has been determined by X-ray single crystal analysis.

Electronic absorption spectra of $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4((\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bipy})]\text{Br}\}$ in different solvents show intensive absorption band at nearly 500 nm ($\epsilon \sim 20000$ l/mole cm), which belongs to the LL'CT from bromide ligands to bipy ligand. A hypsochromic shift of this band occurs with the growth of solvent polarity. Maximum shift is about 30 nm - from DMSO to CH_2Cl_2 . Preliminary results of the investigation of photocatalytical properties of $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4((\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bipy})]\text{Br}\}$ show that the compound catalyzes the process of hydrogen generation from aqueous solution of sodium sulfide under visible light action.

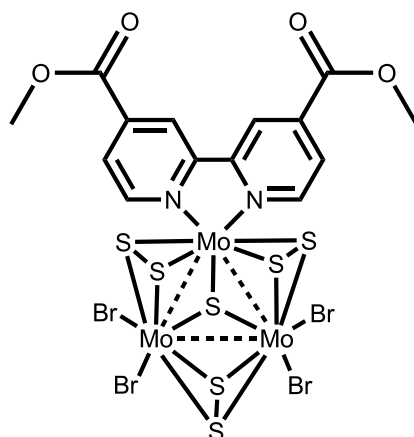


Fig. 1. The structure of cluster complex $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4((\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bipy})]$ in $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4((\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bipy})]\text{Br}\}$

The heteroleptic compounds $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\text{L}]\text{Br}\}$ were then used for preparation of push-pull complexes by substitution of other four bromide ligand. Thus, we have succeeded in obtaining some neutral diimino-dithiolate complexes $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}(\text{dmit})_2]$ with one diimine (phen, bipy) as π -acceptors and two dithiolates ($\text{C}_3\text{S}_5^{2-}$, dmit) as π -donors, which are the first examples of cluster push-pull complexes; their electrochemical and optical properties being studied now. Push-pull complexes of d^8 transition metals attract more and more attention of the scientists due to their ability to second order non-linearly optical behavior [1].

Reactions of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ with phen or bipy in DMF leads to the substitution of all the thiourea molecules and formation of chiral tris-diimine complexes $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3\text{Cl}_3]^+$. They are the first examples of complexes $\text{M}_3\text{Q}_4^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) with α -diimines. New chiral heterometallic cuboidal complex $[\text{Mo}_3(\text{CuI})\text{S}_4(\text{phen})_3\text{Cl}_3]^+$ has been obtained by the reaction of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{phen})_3\text{Cl}_3]^+$ with CuI. Preparation of optically pure tris-diimine complexes being studied now and catalytical properties of $[\text{Mo}_3(\text{CuI})\text{S}_4(\text{phen})_3\text{Cl}_3]^+$ in cyclopropanation reactions will be studied.

The work has been financially supported by RFBR 12-03-00305-a project. Authors would like to acknowledge Dr. Pavel Abramov and Dr. Alexander Virovets for X-ray analysis as well as Prof. Alexander Vorontsov (Boreskov Institute of Catalysis) for photocatalytical experiments.

1. Deplano P. et al., *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1434–1447.
2. Sorasaene K. et al., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, No. 3, 661-663.
3. Hagfeldt A. et al., *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595-6663.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ И КЛАСТЕРНЫЕ АЛКОКСИДЫ РЕНИЯ И D-ЭЛЕМЕНТОВ V–VIII ГРУПП (СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ)

Дробот Д.В.¹, Чернышова О.В.¹, Смирнова К.А.¹, Мазилин И.В.¹,
Крыжовец О.С.¹, Шевельков А.В.², Ильин Е.Г.³

¹Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: dvdrobot@mail.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Сообщение посвящено изложению результатов разработки оригинальных методов контролируемого синтеза моно-, би- и триметаллических оксоалкоксoproизводных рения и d-элементов V-VIII Периодической системы. Разработанные методы синтеза включают: 1) анодное растворение металлов в спиртовых средах; 2) взаимодействие оксида рения (VII) с алкоксoproизводными d-элементов [1, 2].

Получены кластерные тетраядерные алкоксoproизводные рения: $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$ (Re–Re 2,54–2,65 Å), $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr-}i)_{10}$ (Re–Re 2,52–2,55 Å); индивидуальные алкоксoproизводные рения с переменным отношением оксо- и алкоксo-лигандов: $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$, $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_4\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$ и индивидуальные $\text{Ni}(\text{Co})(\text{OMe})_2$; биметаллические производные рения, молибдена или вольфрама с фиксированным и переменным по отношению двух металлов составом: $\text{ReMoO}_2(\text{OMe})_7$, $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$, $\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$; биметаллические алкоксoproизводные рения, ниобия или тантала с различным отношением Re/Nb и Re/Ta: $\text{Nb}_2(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Ta}_2(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Nb}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Ta}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Nb}_4\text{O}_2(\text{OEt})_{14}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Ta}_4\text{O}_2(\text{OEt})_{14}(\text{ReO}_4)_2$; триметаллические алкоксoproизводные рения, ниобия и тантала с варьируемым (по отношению Nb/Ta) составом: $\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Nb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Nb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_2(\text{OEt})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ (здесь Me – метил CH_3 , Et – этил C_2H_5 , Pr-*i* – изопропил C_3H_7). Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, ИК-спектроскопии, ДТГ, ХА и др.

Основная идея состоит в использовании дизайна прекурсоров (гетерометаллических и кластерных алкоксo- и оксоалкоксo-производных, содержащих требуемые металлы в необходимых отношениях) для получения материалов, обладающих прогнозируемым комплексом свойств и качеств.

Показано, что термическое разложение алкоксoproизводных позволяет получать сплавы Re с Mo или W, Ni или Co в форме порошков наноразмерного диапазона, индивидуальные оксиды тугоплавких металлов и их твердые растворы при низкой (< 600°C) температуре, сложнооксидные фазы в системах Re–Nb(Ta)–O. Показано, что алкоксoproизводные являются перспективными прекурсорами для получения высокоэффективных катализаторов нового поколения.

Автор выражает благодарность сотрудникам, аспирантам и студентам, чьи результаты обобщены в сообщении, а также профессорам Г.А. Сейсенбаевой и В.Г. Кесслеру, совместно с которыми выполнялись отдельные этапы работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №03-03-32750, № 06-03-32444, №09-03-00328 и №12-03-00699).

1. П.А. Щеглов, Д.В. Дробот, Изв. АН. Сер. Хим. 2005, 10, 2177.
2. P.A. Shcheglov, D.V. Drobot "Rhenium alkoxides", *Russian Chemical Bulletin*. 2005 , 54, 10, p. 2247-2258
3. П.А. Щеглов, Д.В. Дробот, Г.А. Сейсенбаева, В.Г. Кесслер, Патент РФ №2227788. *Бюл.* 2004, 12.

DESIGN AND DESTRUCTION OF COORDINATION FRAMEWORKS

Dybtsev D.N.

*Division of Advanced Materials Science,
Pohang University of Science & Technology (POSTECH), Pohang, Republic of Korea
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
E-mail: dan@niic.nsc.ru*

Metal-organic polymers are infinite coordination structures, assembled from metal ions and organic bridging ligands. Last decade has seen a remarkable development in the synthesis of new porous coordination polymers as well as an extensive study of their sorption, catalytic, luminescence and other properties. Crystal structure of the chemical compound has a crucial effect on the functional properties of the corresponding material, therefore, rational design of porous coordination frameworks quickly emerged as one of the most important, yet challenging directions in this field.

Some simple uninodal topologies, such as primitive cubic or diamond could be readily assembled by connecting together octahedral or tetrahedral building units, respectively. For example, binuclear metal carboxylates $[M_2(RCOO)_4L_2]$, commonly referred as “paddle-wheel” complexes, are a very convenient building units for the design of various 3D porous frameworks with the primitive cubic topology. The judicious choice of the organic ligands allows facile control of the framework interpenetration, structure and chemical functionality of the pores. More complicated binodal network topologies, including fluorite or cubic- C_3N_4 , were also successfully assembled. The synthesised compounds demonstrate interesting adsorption, luminescence properties which assumes their potential use for gas storage applications or in sensing devices.

Crystalline metal-organic coordination frameworks have well-defined pre-arranged distribution of organic units in the solid structure. The thermal decomposition of such compounds in inert condition should afford porous carbon materials with persistent atomic arrangements hence reproducible properties. We systematically studied the thermal decomposition of various zinc-organic framework templates and thoroughly investigated the carbon products. The carbon products are amorphous, however, their porous properties are highly reproducible and could be controlled and predicted through the chemical composition of the coordination template. Contrary, the structure of the framework seems to have very little effect on the porosity of the product. The proposed mechanism of the high-temperature metal-organic framework decomposition explains the experimental observations and provides important insights into the formation of porous carbons. The great stability of carbon materials combined with decent porosity and high consistency of corresponding properties are very valuable for many real-life applications of such porous materials.

This work was supported by WCU Programs of MOEST (Project No. R31-2008-000-10059-0) and Russian Foundation of Basic Research.

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF RARE EARTH CAGE COMPLEXES

Junk P.C.

School of Chemistry, Monash University, Australia

E-mail: peter.junk@monash.edu

Interest in the synthesis of rare earth oxido/hydroxido polynuclear cluster/cage complexes has greatly increased in the past few years because of the potential application of these compounds in material science, catalysis, and biomedics [1, 2]. The main strategy used for the synthesis of these lanthanoid cages is a “controlled hydrolysis” of hydrated salts, such as $\text{LnX}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$; $\text{X} = \text{Cl, I, OTf, ClO}_4$; $n = 5, 6$), in presence of an hydrophobic “protecting ligand”. However, although a variety of structures have been reported so far, there is still no clear understanding about the relationship between the size of the metal cation, the bulkiness of the ligand, and the final shape of the cage [3]. Recently, Roesky et al have reported an elegant method for the synthesis of pentanuclear lanthanoid cage complexes involving β -diketonate complexes $[\text{Ln}_5(\text{OH})_5(\text{Ph}_2\text{acac})_{10}]$ [4]. We have now extended this reliable synthetic route for the preparation of gram scale lanthanoid clusters of differing nuclearity (Fig. 1). Furthermore, we are studying simple transformations of the functional groups in the outer ligand shell in order to make the cage water soluble, while preserving the cluster core intact. We are particularly interested in assessing the applicability of these compounds as X-ray, optical and MRI contrast agents, and compare them to the traditional rare earth chelate complexes [5].

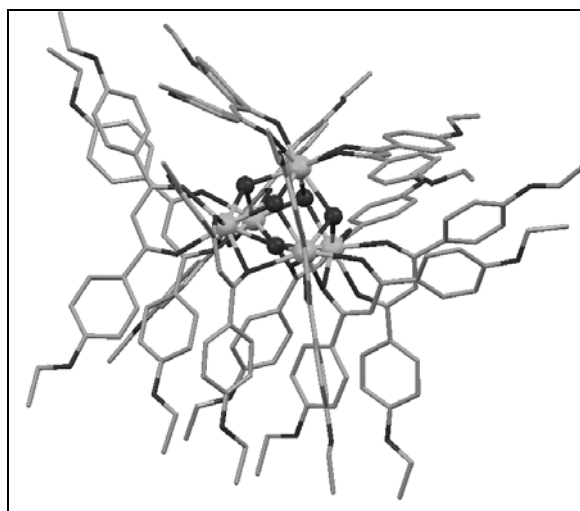


Fig. 1. X-ray crystal structure of $[\text{Ho}_5(\mu_3\text{-OH})_5\text{L}_{10}]$

1. J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 53.
2. G. A. Pereira *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3832.
3. R. Wang, Z. Zheng, T. Jin, R.J. Staples, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1813.
4. P. W. Roesky *et al.*, *Chem. Commun.* **2004**, 738.
5. L. Thunus, R. Lejeune, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 184, 125

**ЗАМЕЩЕННЫЕ КЛОЗО – ДЕКАБОРАТЫ В СИНТЕЗЕ
БИОНЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ
ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: zhizhin@igic.ras.ru

В докладе будут представлены разработанные нами новые подходы к химическому конструированию бионеорганических систем на основе *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. В докладе, наряду с синтетической частью, будут представлены некоторые результаты исследования основных медико-биологических характеристик соединений этого типа (токсичность, биораспределение бора, фармакокинетика). На основании этих данных будет показано влияние химической структуры некоторых замещенных кластеров бора – веществ для нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей на острую токсичность этих соединений.

Многолетние исследования в области химии кластеров бора, позволили по оригинальным методам синтезировать и систематически исследовать серию новых теоретически и практически важных веществ и функциональных материалов, обладающих специальными свойствами [1]. Реализованные нами подходы базируются на комбинации в одной молекуле *клозо*-боратных фрагментов, обеспечивающих эффективный захват нейтронов, и фрагментов, которые будут способствовать адресной доставке молекулы в заданную точку организма. Синтез подобных соединений осуществлен как методами постадийной сборки, так и модификации природных (или синтетических) биологически активных соединений. Высокая эффективность обеспечивается двумя основными факторами: с одной стороны, значительным содержанием атомов бора в *клозо*-боратных заместителях, а, с другой стороны, адресной доставкой соединений в мишени - опухолевые клетки организма.

Предложены новые подходы и стратегии к синтезу замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, в основе которого лежат реакции нуклеофильного замещения, протекающие в растворах солей аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ [2]. В реакциях с участием этого аниона выходы замещенных производных приближаются к количественным, и образуются только монозамещенные продукты. Диапазон вводимых заместителей при этом достаточно широк, так как в качестве нуклеофилов могут быть использованы практически любые малоосновные соединения. В частности, данный подход был применен нами для создания модифицированных *клозо*-боратами макроциклов. Выполнено целенаправленное конструирование производных *клозо*-декаборатного аниона с пendantsными функциональными заместителями, позволило разработать методики синтеза гибридных *клозо*-борат-клатрохелатов [3]. Одним из наиболее эффективных методов функционализации кластерных анионов бора на сегодняшний день является раскрытие циклического заместителя в диоксановом производном аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Полученные соединения могут выступать в качестве лигандов за счет атомов кислорода спейсерной цепи и гетероатомов пendantsных групп. Разработан перспективный метод получения замещенных производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, основанный на присоединении протоногенных нуклеофилов к анионам $[2-B_{10}H_9(NCR)]^-$, и характеризующийся легкостью выполнения синтезов, высокими выходами

и широким диапазоном модифицируемых соединений [4] от биогенных аминов до циклодекстринов.

Полученные производные клозо-декаборатного аниона были использованы в дальнейшем как прекурсоры для синтеза высокоэффективных полидентатных лигандов с контролируемым типом и числом донорных атомов. Введение в качестве функциональной группы остатка природной аминокислоты позволяет успешно решать поставленные задачи – создание эффективного лигандного центра и наличие потенциальной биологической активности. Так, взаимодействие диоксанового производного декагидро-клозо-декаборатного аниона с натриевыми солями аминокислот (глицина, цистеина, серина) приводит к раскрытию циклического заместителя атомом кислорода карбоксильной группы. Таким образом, разработанные нами методики получения функционализированных кластерных анионов бора являются удобными средствами конструирования бионеорганических борсодержащих систем и лигандов с заданным числом и типом донорных атомов. Это создает хорошие предпосылки для получения соединений с потенциальной фармакологической активностью, в том числе препаратов сочетанного действия, позволяющий осуществлять как ^{10}B -НЗТ злокачественных опухолей, так и для МРТ-диагностику.

Авторы приносят благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (проект №11-03-00904). Отдельные разделы работы выполнены в рамках гранта Президента Российской Федерации МД-3876.2011.3.

1. Кузнецов, Н.Т., и др. *Развитие концепции ароматичности*. М.: Наука, **2009**, 484с.
2. K. Yu. Zhizhin, et al, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **2010**, *55*, 2089-2127.
3. Н.Т. Кузнецов, и др., *Изв. АН. Сер. хим.* **2011**, 2469-2472.
4. А. П. Жданов, и др., *ЖНХ*, **2011**, т. 56, №6, с. 903-911.

NOBLE METALS – CONTAINING POLYOXOMETALATES

Izarova N.V.^{1,2}, Kortz U.¹¹*School of Engineering and Science, Jacobs University, Bremen, Germany**E-mail: n.izarova@jacobs-university.de*²*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Polyoxometalates (POMs) [1] containing noble metals, in particular palladium and platinum, have gained special attention over the last years [2-4]. Incorporation of noble metal ions in POM frameworks allows keeping the former soluble in aqueous or organic media and at the same time encapsulated in a fully inorganic, thermally and redox stable metal-oxo matrix. Such features offer a distinct advantage over noble metal coordination complexes displaying a set of organic ligands or organometallic moieties, susceptible to oxidative degradation.

Here we report on a novel series of Pd^{II}-containing polyoxotungstates based on the monolacunary Keggin-type $[\text{Pd}_2(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$, $n = 10$; ^[2] $\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}$, Ge^{IV} , $n = 12$) and Dawson-type $[\text{Pd}_2(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$ [5] polyanions comprising two POM ligands linked via two Pd^{II} centers in a square-planar coordination environment (Figure 1). Several structural isomers differing in the relative orientation of the POM ligands have been isolated. The stability of the Pd^{II}-containing POMs in both aqueous and organic media has been investigated using ³¹P and ¹⁸³W NMR spectroscopy. The Pt^{II} analogue $[\text{Pt}_2(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$ has also been prepared and characterized in the solid state and in solution, whereas reaction of $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ with Pt^{IV} led to rather unexpected products.

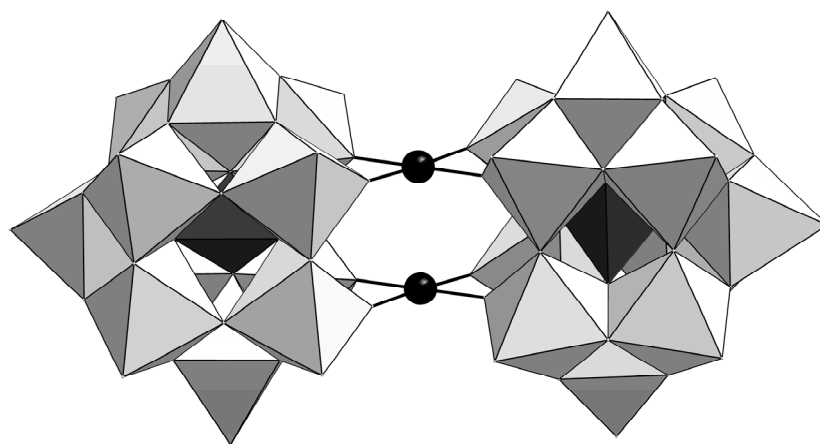


Fig. 1. Structure of *anti*- $[\text{Pd}_2(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$.

Shading code: WO₆ grey octahedra, XO₄ dark-grey tetrahedra, Pd black balls

Acknowledgements. We thank German Science Foundation (DFG-IZ-60/1-1 and DFG-KO-2288/9-1) and Jacobs University for research support.

1. Pope M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, **1983**.
2. Putaj P., Lefebvre F., *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 255, 1642-1685.
3. Lee U., Joo H.-C., Park K.-M., Mal S.S., Kortz U., Keita B., Nadjio L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 793-796.
4. Izarova N.V., Vankova N., Banerjee A., Jameson G.B., Heine T., Schinle F., Hampe O., Kortz U., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7807-7811.
5. Izarova N.V., Banerjee A., Kortz U., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10379-10386.

MO/V/TE POLYOXOMETALATE-BASED SYSTEMS : KEY INTERMEDIATES FOR LIGHT ALKANES OXIDATION CATALYSTS

Canioni R., Roch C., Leclerc N., Cadot E.

*Institut Lavoisier of Versailles, CNRS 8180,
University of Versailles Saint Quentin, Versailles, France
E-mail: cadot@chimie.uvsq.fr*

Efficient heterogeneous catalysts for selective oxidation of light alkanes are still of substantial importance in catalytic technology. In this context, Mo/V/Te containing based oxides constitutes one of the best achievements as catalysts for the selective oxidation of light alkanes (from ethane to butane) [1]. These elements can be included in complex oxide phases, designed as “M1” or “M2” phase, highly efficient and viable catalysts for the conversion of ethane into ethene. Further, these elements can be also distributed within molecular solids based on the Keggin-type phosphomolybdate anion

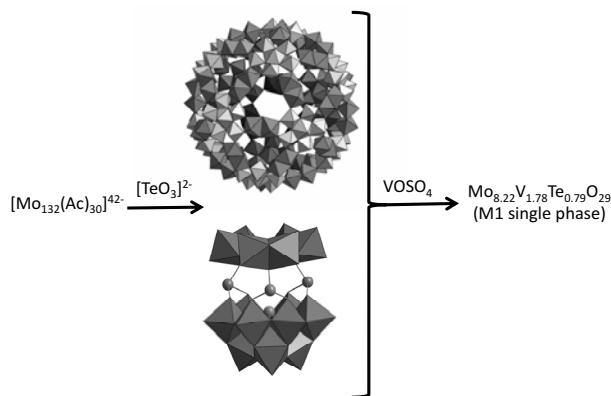


Fig. 1 : Reaction pathway for the preparation of the M1 phase from Keplerate anion, tellurite and vanadyl

combining tellurium and vanadium as counter cations to give active phases in the selective oxidation of butane into methacrylic acid. In this communication, we will focus on new Mo/V/Te POM systems, used as precursors for catalytic applications.

$\{\text{Mo}_{132}\}$ Keplerate anion [2] reacts with tellurites to give a soluble precursor to produce in hydrothermal conditions single phase M1 MoVTeO light alkanes oxidation catalyst (see Figure 1) [3]. Characterization of this Te-containing intermediate by single-crystal X-ray diffraction, ^{125}Te NMR, UV-visible, redox titration reveals a molybdotellurite anion described as a crown-capped Keggin derivative.

In the presence of tetrahedral assembling group $\{\text{XO}_4\}$ with $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Si}$ or Ge , the combination of Mo/V/Te leads to the first Te bicapped Keggin derivatives $\{\text{Te}_2\text{XMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}\}^{n-}$. Unusual magnetic (strong antiferromagnetic coupling) and electrochemical properties (four electrons reversible transfer) of these mixed Mo/V/Te polyoxometalates will be presented and discussed in relationship with their molecular structure.

1. (a) DeSanto Jr., D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, B. H. Toby and T. Vogt, *Topics in Catal.* 2003, **23**, 23; (b) M. Baca, M. Aouine, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *J. Catal.* 2005, **233**, 234.
2. A. Müller, E. Krichemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman and F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 3359.
3. R. Canioni, C. Marchal-Roch, N. Leclerc-Laronze, M. Haouas, F. Taulelle, J. Marrot, S. Paul, C. Lamonier, J.-F. Paul, S. Loridant, J.-M. M. Millet, E. Cadot, *ChemCommun.* 2011, 1226.

CHEMICAL DESIGN OF POROUS COORDINATION POLYMERS BASED ON 3d-3d' OR 3d-4f HETERONUCLEAR BUILDING BLOCKS AND POLYPYRIDINES

Egorov E.N.¹, Polunin R.A.², Dorofeeva V.N.², Burkovskaya N.P.¹, Kiskin M.A.¹,
Kolotilov S.V.², Pavlishchuk V.V.², Novotortsev V.M.¹, Eremenko I.L.¹

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*
E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

²*Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry NASU, Kiev, Ukraine. E-mail: svk001@mail.ru*

Search for compounds that exhibit multifunctionality is the actual problem of modern chemistry. Porous coordination polymers (PCPs), magnetic and luminescent properties of which can be modified due to guest molecules adsorption or desorption, are promising candidates for multifunctional systems creation [1–4]. These effects can be caused by the crystal structure transformation, including structural rearrangement, the coordination of the substrate to metal ion, etc., as well as by non-covalent interactions of matrix and substrate. Metal containing and/or organic fragments, which are the carriers of physico-chemical properties, play an important role for these systems design. For example, the possibility to tune magnetic properties of PCPs by solvate molecules desorption or, *vice versa*, by adsorption of some substrates, can be achieved by appropriate choice of "building blocks" with specific magnetic behavior (for example, desired magnetization or the spin-crossover effect) [1–3]. Similarly, the optical properties of PCP can be controlled, for example, the introduction of paramagnetic substrates in pores quench the luminescence [1, 4].

The assembly of PCPs on the basis of polynuclear complexes with preservation of the structure and topology of these "building blocks" is a nontrivial task. It appeared that not all the molecular complexes are stable in reactions, leading to PCPs formation, and may of them undergo rearrangement or destruction of the metal core, associated with a nuclearity change (as a rule, such reactions lead to nuclearity decrease and formation of mono- or binuclear fragments).

In this report the results on the synthesis and studies of molecular magnetically active and photoluminescent homo and heterometallic complexes ($\{M(O_2CR)_2\}$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$), $\{Cu_2(Piv)_4\}$, $\{Zn_2Ln(O_2CR)_6(NO_3)\}$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$), $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}$)) are presented. The possibility of 1D or 2D PCPs preparation by linking of these "blocks", as well as some other mono- and homometallic binuclear particles, with polypyridine ligands was shown. The influence of the geometry of initial metal-containing fragments and/or a bridging ligand (such as 4,4'-bipyridine, bis-(4-pyridyl)ethylene, tris-(4-pyridyl)-triazine and tris-(3-pyridyl)-triazine, etc.) on the structure of the resulting coordination polymers was demonstrated. For example, it was found that ligand's topology can be the factor, which controls formation of 2D polymers or discrete 24-nuclear complexes (Fig. 1), as well as other 2D or 1D coordination polymers, discrete bi- and trinuclear compounds.

Due to crystal structure flexibility, the pore volume of some PCPs can vary depending on temperature (up to 40 % change in the temperature range 120–296 K) or depending on the nature of solvate molecules in pores [5]. Increasing the bridging ligands length leads to formation of more flexible crystal structures, which, in turn, caused decrease of nitrogen and hydrogen sorption capacity at 78 K, but increase of alcohols and alkanes adsorption volume at 295 K [6]. It was found that some substrates could initiate structural transformations of PCPs,

but other could not. Sorption behavior of studied PCPs strongly depends on the nature of functional groups (hydrophilic or hydrophobic). Sieving effect (higher H₂ adsorption compared to N₂) was found for some samples, which could be explained by the presence of ultramicropores in crystal structures. These studies open the ways for creation of selective sorbents of the basis of PCPs, which additionally possess useful magnetic or optical properties.

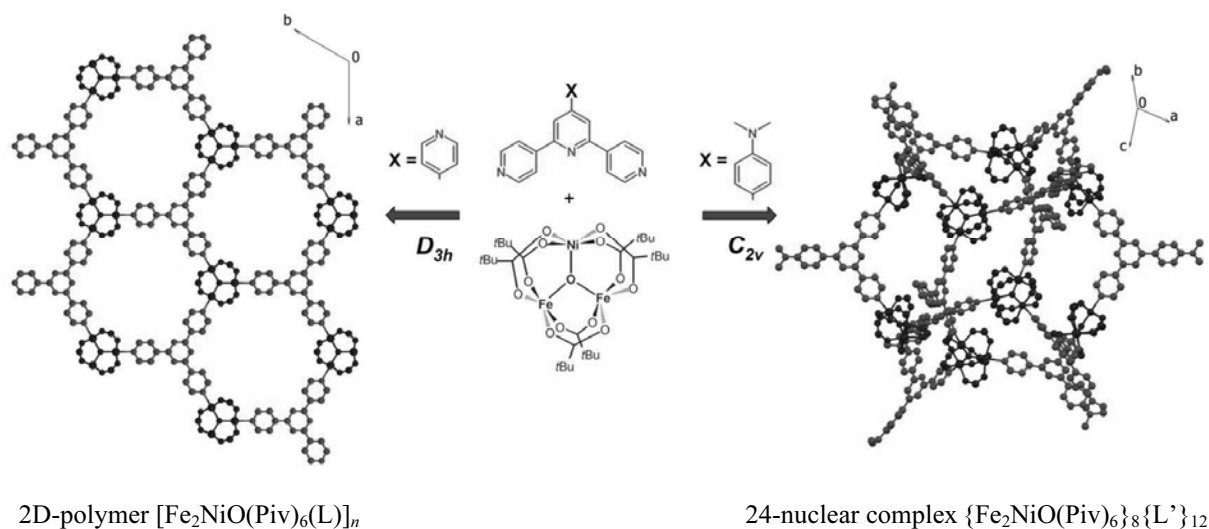


Fig. 1. Formation of different products depending on bridging ligand topology [7]

Magnetic and luminescent properties of PCPs were studied. It was found that magnetic characteristics of PCPs mainly depended on exchange interactions within polynuclear core, which is important for assembling of PCPs with desired magnetic behavior.

Acknowledgements. Partial funding by the joint grant of the National Academy of Sciences of Ukraine (No. 7/2-2012) and RFBR (No. 12-03-90418), The Council on Grants of the President of the Russian Federation (NSh-2357.2012.3, MK-1185.2011.3), the Russian Academy of Science, and the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (GK 14.740.11.0363).

1. Batten S.R., Neville S.M., Turner D.R., *Coordination Polymers Design, Analysis and Application*, The Royal Society of Chemistry, London, **2009**, 424 p.
2. Kurmoo M., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1353–1379.
3. Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1330–1352
4. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B., *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1126–1162.
5. Polunin R.A., Kolotilov S.V., Kiskin M.A., Cador O., Golhen S., Shvets O.V., Ouahab L., Dobrokhotova Zh.V., Ovcharenko V.I., Eremenko I.L., Novotortsev V.M., Pavlishchuk V.V., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 4985–4992.
6. Polunin R.A., Kiskin M.A., Cador O., Kolotilov S.V., *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 380, 201–210.
7. Dorofeeva V.N., Kolotilov S.V., Kiskin M.A., Polunin R.A., Dobrokhotova Zh.V., Cador O., Golhen S., Ouahab L., Eremenko I.L., Novotortsev V.M., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 5006–5012.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ ПАЛЛАДИЯ – ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ К КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ НАНОМАТЕРИАЛАМ

Козицына Н.Ю., Якушев И.А., Нефедов С.Е., Доброхотова Ж.В., Иванов В.К.,
Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: nkoz@igic.ras.ru

Гетеробиметаллические материалы и катализаторы на основе палладия представляют академический и практический интерес для материаловедения и катализа. Традиционно такие материалы получают сплавлением металлических компонентов или соосаждением смесей соответствующих солей. В качестве альтернативы в настоящей работе предлагается заранее синтезировать координационное или металлоорганическое соединение, содержащее в одной молекуле благородный металл и металл-модификатор, и проследить контролируемым образом за его химическими превращениями в процессе приготовления катализатора.

В рамках этого подхода синтезирована и структурно охарактеризована методом РСА серия гетеробиметаллических комплексов палладия(II), в которых атом Pd^{II} связан с атомами переходных (Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Ag^I, Au^{III}), пост-переходных (Zn^{II}), щелочноземельных (Ca^{II}, Sr^{II}, Ba^{II}) и редкоземельных (Ce^{IV}, Nd^{III}, Eu^{III}, Sm^{III}, Tm^{III}, Yb^{III}) металлов с ацетатными или пивалатными мостиковыми группами [1, 2].

В этих соединениях атом палладия прочно связан с атомом дополнительного металла карбоксилатными мостиками и находится на расстоянии, близком к сумме ковалентных радиусов, что обеспечивает сохранение близкого контакта между атомами Pd и дополнительного металла в ходе термических и окислительно-восстановительных превращений. Такое строение обеспечивает внутримолекулярный перенос электронов между атомами палладия и др. металла в ходе каталитических реакций, в которых чередуются стадии восстановления Pd(II) и окисления образовавшегося Pd(0). Полученные гетерометаллические комплексы являются удобными исходными соединениями для синтеза каталитически активных нанокластеров и наноматериалов.

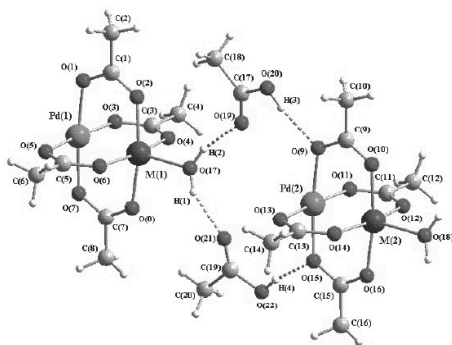


Рис. 1. Структура фрагмента линейного 1-D полимера
 $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)\times(\text{HOOCMe})$;
M= Zn^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Mn^{II} по данным РСА

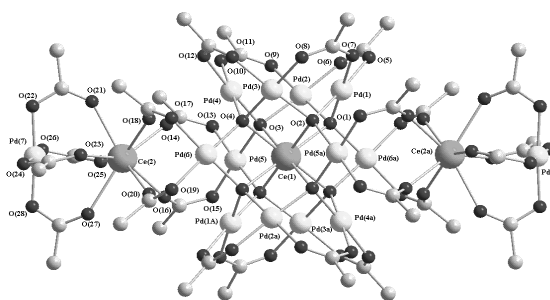


Рис. 2. Структура комплекса
 $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Ce}(\text{OOCMe})_4]_2$
 $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4]_2\text{Pd}_4\text{CeO}_8$ по данным РСА

Обсуждаются кристаллическая структура, термические и редокс-превращения синтезированных гетерометаллических комплексов.

Показано, что непосредственный контакт атома Pd с атомом дополнительного металла сохраняется при восстановительном термораспаде комплексов. В случае комплексов, содержащих 3d-металлы, образуются нанокристаллические сплавы: PdZn (25 ± 5 нм), Pd₃Ni₂ (10 ± 5 нм) + Pd_{0.85}Ni_{0.15} (16 ± 5 нм) и PdAg (13 ± 2 нм). Восстановительный термораспад комплексов со щелочноземельными металлами и РЗЭ приводит к наночастицам металлического палладия и оксида или карбоната дополнительного металла [2–4].

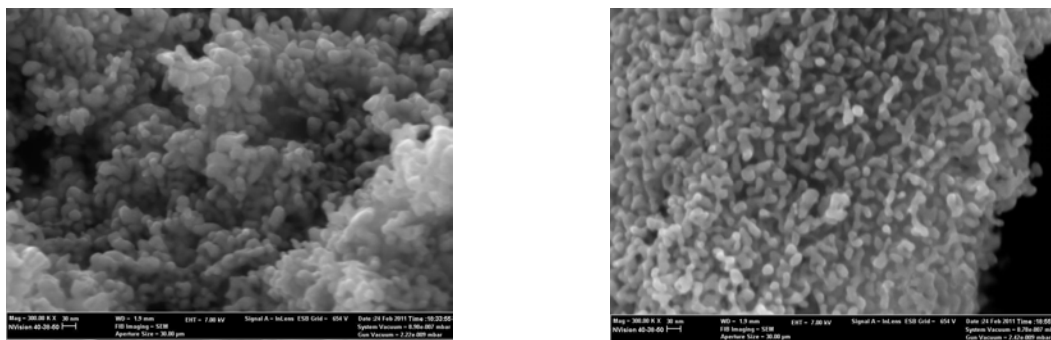


Рис. 3. Микрофотографии продуктов термолитиза комплексов Pd(μ -OOCMe)₄Co(OH₂) и Pd(μ -OOCMe)₄Ni(OH₂)

Микроструктура образцов изучена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на рабочей станции Carl Zeiss NVision 40 с использованием детекторов вторичных и обратно-рассеянных электронов. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием детектора Oxford Instruments X-Max. Микрофотографии продуктов восстановительного термолитиза гетеробиметаллических комплексов свидетельствуют о гомогенном (на наноуровне) распределении палладия и переходных элементов в получаемых катализаторах.

Активность и селективность катализаторов, приготовленных из гетерометаллических комплексов, изучена в реакциях избирательного гидрирования ацетилена в этилен, алкилирования изобутана и гидроолигомеризации бутенов и окислительного сочетания алкинов [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 12-03-00917), Фонда Президента РФ (НШ-5232.2012.3, НШ-1670.2012.3) и программ Президиума РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов»).

1. N.Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, N.V. Cherkashina, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2072–2086.
2. Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, Ж.В. Доброхотова, В.Н. Икорский, И.П. Столяров, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев. *Росс. Нанотехнологии* **2008**, 3, 100–114.
3. S.E. Nefedov, I.A. Yakushev, N.Yu. Kozitsyna, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 948–951.
4. Н.Ю. Козицына, М.Н. Варгафтик, С.Е. Нефедов, И.А. Якушев, И.И. Моисеев. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 454–456.
5. O.P. Tkachenko, A.Yu. Stakheev, L.M. Kustov, I.V. Mashkovsky, M. van den Berg, W. Grünert, N.Yu. Kozitsyna, Zh.V. Dobrokhotova, V.I. Zhilov, S.E. Nefedov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Catalysis Letters* **2006**, 112, 155–161.

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА d^2d^2 КОМПЛЕКСОВ $[M_2X_9]^{3-}$ (M= V, Nb, Ta и X = Cl, Br, I)

Габуда С.П., Козлова С.Г., Рыжиков М.Р.

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

E-mail: sgk@niic.nsc.ru

Молекулярные двоядерные комплексы переходных металлов (V, Nb, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt и Cu), в которых возможны связи металл-металл, обладают разнообразными физическими свойствами. Расстояния металл-металл, магнетизм, электронные переходы, реакционная способность и другие физико-химические характеристики объясняются теоретическими моделями, основанными на электронном строении молекулярных орбиталей и на взаимодействии между атомами металла в рамках перекрывания их d-орбиталей, образующих связующие и разрыхляющие σ -, π - и δ -связи.

В настоящем докладе будет уделено внимание электронному строению димерных d^2d^2 комплексов $[M_2X_9]^{3-}$ (M= V, Nb, Ta и X = Cl, Br, I). Эти комплексы характеризуются магнитными свойствами, которые, до сих пор, не нашли адекватного теоретического объяснения. По данным теоретического анализа при использовании решений с нарушенной спиновой симметрией (broken symmetry) [1], все указанные системы должны характеризоваться температурно-зависимыми магнитными свойствами, тогда как экспериментальные данные показывают на их преимущественно температурно-независимое поведение [2-4].

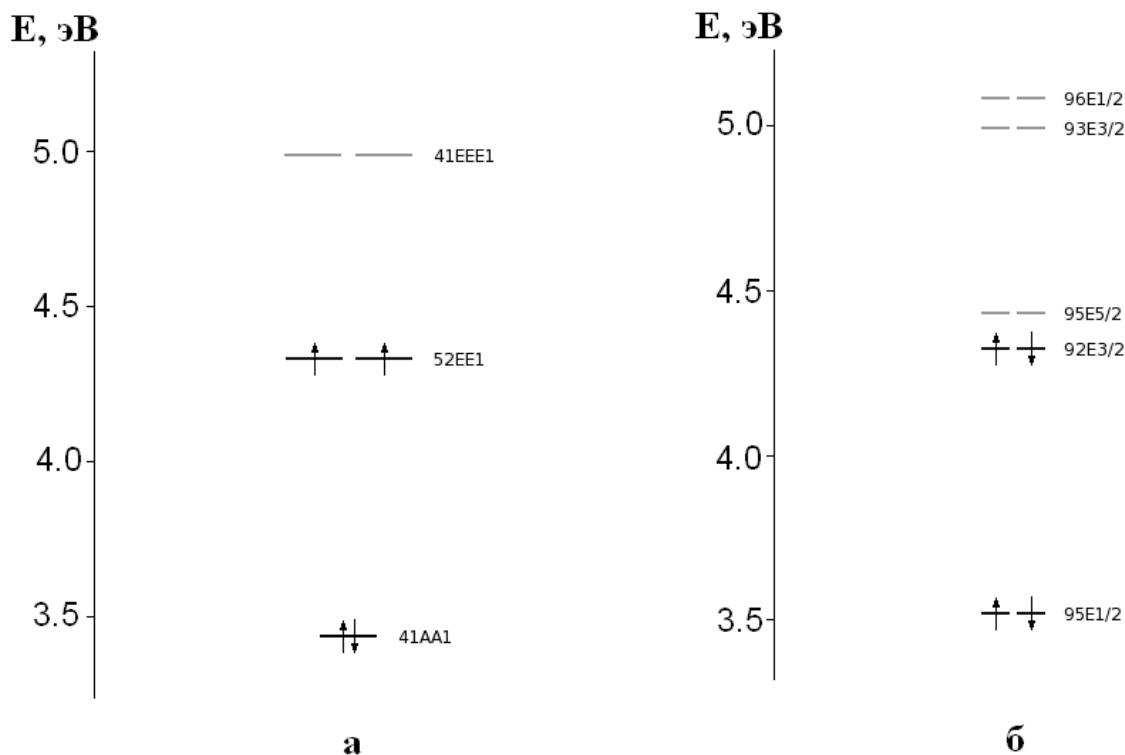


Рис. 1. Расположение энергетических уровней в приближении без учета спин-орбитального взаимодействия (а) и с учетом спин-орбитального взаимодействия (б)

На рис. 1 представлены схемы расположения электронных уровней для комплекса $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$, рассчитанных в нашей работе с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия. Как видно из рисунка, в случае учета спин-орбитального взаимодействия, основное состояние комплекса $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$ является спин-спаренным (полный спин $S=0$). В этом случае, система может быть охарактеризована как система с ван-флековским температурно-независимым парамагнетизмом, что согласуется с экспериментами. Если спин-орбитальное взаимодействие не учитывать, то система должна быть парамагнитной с полным спином $S \neq 0$. В таблице 1 представлены рассчитанные значения энергетической щели между верхней заполненной и нижней свободной молекулярными орбиталями с учетом спин-орбитального взаимодействия. Во всех системах расщепление уровней за счет спин-орбитального взаимодействия присутствует: минимальное значение найдено для $[\text{V}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, максимальное для $[\text{Ta}_2\text{I}_9]^{3-}$. Полученные результаты будут обсуждаться с известными теоретическими расчетами и экспериментальными данными.

Таблица 1. Энергетическая щель между ВЗМО-НСМО с учетом спин-орбитального взаимодействия (эВ)

$\text{V}_2\text{Cl}_9^{3-}$	$\text{V}_2\text{I}_9^{3-}$	$\text{Nb}_2\text{Cl}_9^{3-}$	$\text{Nb}_2\text{I}_9^{3-}$	$\text{Ta}_2\text{Cl}_9^{3-}$	$\text{Ta}_2\text{I}_9^{3-}$
0.028	0.049	0.056	0.109	0.152	0.183

Расчеты систем $[\text{M}_2\text{X}_9]^{3-}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ и $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) проведены в рамках теории функционала плотности, реализованного в программном комплексе ADF 2010 [5].

1. Stranger R., McGrady J.E., Lovell T., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6795-6806.
2. Cotto n F. A., Feng X., Gütlich P., Kohlhaas T., Lu J, Shangt M., *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3055-3063.
3. Maas E. T., McCarley Jr. E., McCarley R. E., *Inorg. Chem.*, **1973**, 12(5),1096-1101.
4. Leuenberger B., Briat B., Canit J.C., Furrer A., Fischer P., Gudel H.U., *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2930-2935.
5. Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2010.02; Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, 2010.

МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОМЕРНЫХ, ДИМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ АНИОНОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

Конарев Д.В.¹, Хасанов С.С.², Симонов С.В.², Любовская Р.Н.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: konarev@@icp.ac.ru

²*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: khasanov@issp.ac.ru

Фуллерены – полиэдрические молекулы, состоящие из углерода, которые являются трехмерными π -акцепторами и отличаются от планарных π -акцепторов сферической формой, большими размерами, уникальной электронной структурой, высокой симметрией. На основе фуллеренов получены соединения с уникальными физическими свойствами, в том числе сверхпроводники M_3C_{60} и чисто органические ферромагнетики. Молекула фуллерена C_{60} может принимать до 12 электронов и отдавать до двух электронов, т.е. зарядовые состояния могут варьироваться в широком интервале. При этом анионы фуллеренов способны димеризоваться и полимеризоваться, образуя необычные σ -связанные структуры, проявляющие интересные физические свойства. Это приводит к большому разнообразию как структур, так и свойств ионных соединений фуллеренов.

В докладе рассмотрены методы получения ионных соединений фуллеренов C_{60} и C_{70} , свойства и электронная структура мономерных анион-радикалов и дианионов фуллеренов, а так же магнитные и оптические свойства димерных и полимерных структур из анионов фуллеренов.

Получена серия солей фуллерена C_{60} , содержащих дианионы C_{60}^{2-} . Магнитное поведение этих солей согласуется с диамагнитным основным состоянием дианионов, и наличием вышележащего триплетного уровня, отделенного от основного уровня энергетической щелью $980-1120\text{ см}^{-1}$. Проведены расчеты искажений фуллеренового каркаса C_{60} и его электронной структура в моно- и дианионном состоянии [1].

Показано, что анион-радикалы фуллеренов имеют большую склонность к димеризации с образованием диамагнитных димеров $(C_{60}^-)_2$ и $(C_{70}^-)_2$, связанных одной C-C связью. Димеризация происходит в интервале температур $120-280\text{ K}$, приводит к переходу соединения в диамагнитное состояние, либо к уменьшению эффективного магнитного момента комплекса [2]. Показано, что димеры $(C_{70}^-)_2$ существенно более стабильны, чем димеры $(C_{60}^-)_2$. Димеризация обратима, и в некоторых случаях, зависит от скорости охлаждения. При разной скорости охлаждения можно получить мономерную «замороженную» фазу, промежуточную фазу, содержащую одновременно мономеры и димеры фуллеренов, а так же фазу, содержащую только димеры фуллеренов. Все три фазы имеют разные магнитные свойства [3]. Обсуждаются спектры димеров в видимой и ближней ИК-области.

Дианионы C_{70}^{2-} образуют диамагнитные зигзагообразные полимеры, в которых каждый дианион связан с двумя соседними дианионами одиночными C-C связями. Показано, что спектры C_{70}^{2-} в видимой и ближней ИК-области сильно изменяются при полимеризации.

Авторы благодарят совместный грант РФФИ-JSPS № 12-03-92107 за поддержку.

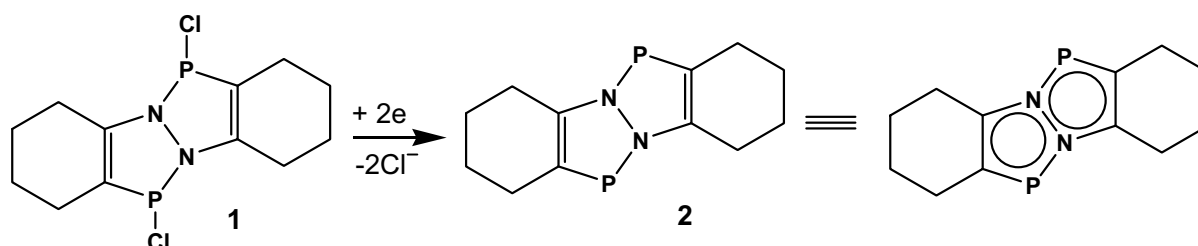
1. Konarev D.V., Kuz`min A.V., Simonov S.V., Khasanov S.S., Yudanov E.I., Saito G., R.N. Lyubovskaya, **2012**, готовится
2. Konarev D.V., Khasanov S.S., Mukhamadieva G.R., Zorina L.V., Otsuka A., Yamochi H., Lyubovskaya R.N., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3881-3887.
3. Konarev D.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N., *Inorg. Chem.*, **2012**, в печати.

АННЕЛИРОВАННЫЕ ДИАЗАФОСФОЛЫ - НОВЫЙ ТИП ЛИГАНДОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

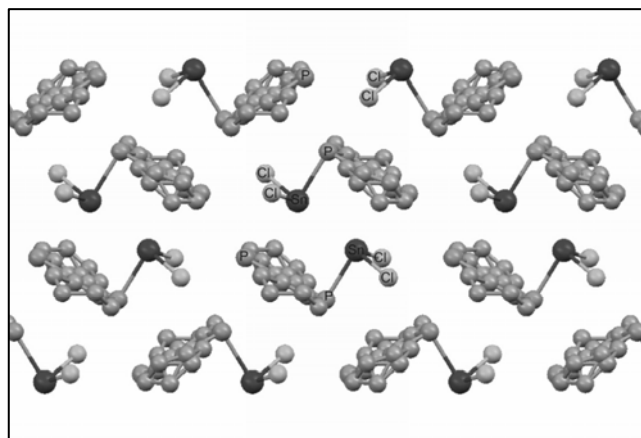
Корнев А.Н., Суцев В.В., Панова Ю.С., Лукьянова О.В., Фукин Г.К., Абакумов Г.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: akornev@iomc.ras.ru

Восстановлением аннелированного дихлордиазафосфола (**1**) получен принципиально новый тип элементоорганической ароматической системы, в которой взаимодействие двух «неспаренных» электронов от атомов фосфора, находящихся на расстоянии 4.2 Å, осуществляется в неальтернантной системе (соединение **2**).



В стабилизации ароматической 10-электронной системы (NICS(0) = -11.4) принимает участие плоский гидразиновый фрагмент, предоставляющий 4 электрона. Образующееся таким образом синглетное состояние выгоднее триплетного согласно DFT расчетам на 40.1 ккал/моль. Энергетическая щель НОМО-LUMO (2.8 eV) соответствует узкой полосе 438 nm в электронном спектре поглощения. Ближайшее расстояние между атомами фосфора соседних молекул в кристалле **2** (4.180 Å) больше суммы Ван-дер-ваальсовых радиусов (3.60 Å).



Координационная активность атомов фосфора в молекуле **2** существенно выше, чем в моноядерных диазафосфолах. Атом металла, координируясь на один из атомов фосфора, вызывает сильную поляризацию молекулы. Это, в свою очередь, определяет упорядоченность молекул в кристалле. Соединение **2** образует комплекс (1:1) с дихлоридом олова (см рис.). В кристаллической структуре {**2**·SnCl₂} наблюдаются короткие межмолекулярные

контакты Sn-Sn, P-P, Sn-P, P-Cl, не превышающие сумму ван-дер-ваальсовых радиусов элементов. Такое строение тесно связано с подвижностью равновесия: **2**·SnCl₂ ↔ **1** + Sn, на смещение которого сильно влияет полярность среды. Соединение **2** образует комплекс более сложного строения с дихлоридом ртути: {[**2**]₃HgCl₂}(μ-Cl)₂}⁺Cl⁻. Все комплексы, образуемые **2** с солями металлов, интенсивно окрашены. Растворы обладают сольвато- и термохромизмом, природа которых обсуждается в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-97029-р) и Программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-7065.2010.3).

**PALLADIUM, PLATINUM AND GOLD:
THE ROLE OF NOBLE METALS IN POLYOXOMETALATE CHEMISTRY**

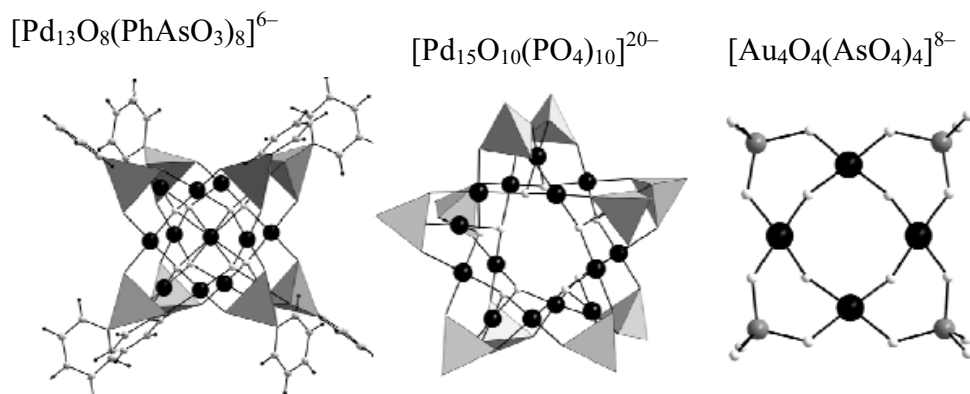
Kortz U., Izarova N.V., Barsukova-Stuckart M.

Jacobs University, School of Engineering and Science, Bremen, Germany
E-mail: u.kortz@jacobs-university.de

In 2008 a facile synthetic strategy was discovered for the preparation of POMs built exclusively of square-planar d^8 noble metal centers [1]. The polyoxopalladate(II) family $[\text{Pd}_{13}\text{O}_8(\text{LO}_3)_8]^{n-}$ ($\text{L} = \text{As}^{\text{V}}\text{O}, \text{As}^{\text{V}}\text{Ph}, \text{Se}^{\text{IV}}$) with the shape of a distorted cube has been synthesized in aqueous media, as well as the pentagonal star-shaped $[\text{Pd}_{15}\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_{10}]^{20-}$. The $\{\text{Pd}_{12}\text{O}_8(\text{LO}_3)_8\}$ heteropolypalladate host shell in the above species can stabilize coordination numbers of 6 and even 8 for the central, encapsulated Pd^{II} ion guest. In addition, the latter can be replaced by a large series of lanthanide ions with different sizes, resulting in 12 derivatives with the formula $[\text{LnPd}_{12}\text{O}_8(\text{PhAsO}_3)_8]^{5-}$, indicating unique structural adaptation of the $\{\text{Pd}_{12}\text{L}_8\text{O}_{32}\}$ host shell to the respective Ln ion. Very recently, many different 3d metal ion guests M could be incorporated in the 12-palladate host for various capping groups L, resulting in >20 derivatives with the formula $[\text{MPd}_{12}\text{O}_8(\text{LO}_3)_8]^{n-}$. In addition, the dicopper(II)-containing 22-palladate(II) $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Pd}^{\text{II}}_{22}\text{O}_{12}(\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4)_{12}(\text{OH})_8]^{20-}$ was isolated, representing the largest polypalladate(II) to date and exhibiting interesting magnetic interactions between the two Cu^{II} ions [2]. The 6-vanadato-7-palladate(II) $[\text{Pd}_7\text{V}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]^{6-}$ exhibits an open, bowl-shaped structure and solution stability as shown by ^{51}V NMR [3].

The area of noble metalates was also expanded towards gold, by preparing the polynuclear gold(III)-oxo complex ion $[\text{Au}_4\text{O}_4(\text{AsO}_4)_4]^{8-}$ [4]. This polyoxoaurate exhibits a tetrameric structure with square-planar coordinated Au^{III} ions linked by oxo bridging ligands and arsenate capping groups.

The results of catalytic, magnetic, electrochemical and computational studies for some of the above compounds will also be presented.



1. Chubarova, E.V.; Dickman, M.H.; Keita, B.; Nadjo, L.; Miserque, F.; Mifsud, M.; Arends, I. W. C. E.; Kortz, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9542-9546.
2. Barsukova-Stuckart, M.; Izarova, N.V.; Jameson, G. B.; Ramachandran, V.; Wang, Z.; van Tol, J.; Dalal, N.S.; Ngo Biboum, R.; Keita, B.; Nadjo, L.; Kortz, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2639-2642.
3. Izarova, N.V.; Vankova, N.; Banerjee, A.; Jameson, G.B.; Heine, T.; Schinle, F.; Hampe, O.; Kortz, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7807-7811.
4. Izarova, N. V.; Vankova, N.; Heine, T.; Ngo Biboum, R.; Keita, B.; Nadjo, L.; Kortz, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1886-1889.

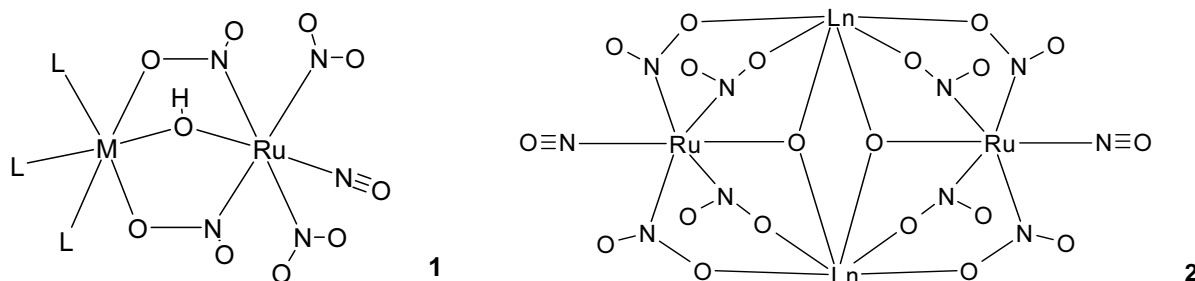
НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ НИТРОЗОРУТЕНИЕВЫХ АНИОНОВ

Костин Г.А., Бородин А.О.

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

E-mail: kostin@niic.nsc.ru

Гетерометаллические комплексы нитрозорутения представляют интерес как фотоактивные материалы и предшественники для получения нанодисперсных смешанно-металлических порошков. Новый подход, основанный на реакции аниона $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ с катионами металлов первого переходного ряда или лантаноидов в присутствии органических лигандов, позволяет получать с высокими выходами гетерометаллические комплексы, в которых анион рутения $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ координирован к атому второго металла посредством мостиковых OH и NO_2 – групп. [1, 2].



В зависимости от природы гетерометалла реализуются основных два основных типа координации аниона. В комплексах **(1)** с катионами первого переходного ряда (Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) анион выступает в роли тридентатного лиганда. В комплексах **(2)** с лантаноидами в координации участвуют все четыре нитрогруппы аниона и гидроксогруппа.

Для комплексов **(1)** квантово-химическими расчетами показано, что их обусловлена переносом электронной плотности с нитрогруппы рутениевого фрагмента и терминальных нитрогрупп на катион M^{2+} . Зарядовые характеристики мостиковых групп практически не изменяются при координации [3].

Термическое разложение гетерометаллических комплексов **(1)** в инертной атмосфере приводит к образованию твердых растворов Ru-M, в том числе метастабильных (в случае Ni и Cu). Термолиз комплексов **(2)** в зависимости от природы лантаноида приводит к образованию систем, включающих металлический рутений и оксид лантаноида или смешанных оксидных фаз RuLnO_x .

1. Костин Г.А., Бородин А.О., Шубин Ю.В. и др., *Коорд. хим.*, **2009**, 35, 57-64.
2. Borodin A.O., Kostin G.A., Plusnin P.E. et al *Eur. Journ. Inorg. Chem*, **2012**, DOI: 10.1002/ejic.201101301.
3. Костин Г.А., Бородин А.О., Крючкова Н.В. и др., *Коорд. хим.*, **2012**, 38, № 7 в печати.

REVEALING INTERMOLECULAR INTERACTION IN HETEROMETALLIC COORDINATION POLYMERS BASED ON VOLATILE METAL BETA-DIKETONATES AND KETOIMINATES

Krisyuk V.V., Baidina I.A., Basova T.V., Bulusheva L.G., Igumenov I.K.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
E-mail: kvv@niic.nsc.ru

The design and preparation of ordered metal–organic solids represent an attractive approach towards new functional materials. Molecular species containing more than one metal ion offer the possibility of cooperative behaviour between the metal centres, which may lead to new properties and reactivity. At the same time, these metal centers can bear different ligands with various chemical groups. Hence unlimited possibilities are open up for obtaining new substances and properties. Our interests in this area are concentrated in preparation of volatile heterometallic complexes to find out the regularities in their structure and properties and to prepare new materials. The volatility of the compounds allows to prepare thin film materials and to study their optical, luminescent, magnetic, and sensory properties and their use as precursors for vapor deposition of inorganic films.

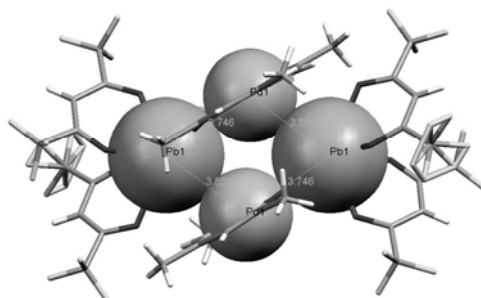


Fig. 1. Fragment of crystal structure of *cis*-Pd(ki)₂*Pb(hfa)₂

It was shown for copper and lead beta-diketonates that heterocomplex compounds of different ratio are formed through the incorporation of copper complexes (guest) between the molecules of the lead complex (host), forming chains of coordination polymers by means of bridging donor atoms. The molecular structure of the copper and lead complexes within the heterometallic compounds does not change substantially. As the initial complexes, these heterocomplex compounds are volatile and sublime on heating in vacuum. Their structure and thermal behavior strongly depend on the structure of ligands in the precursor complexes [1-5]. Metal beta-ketoiminates have two times less number of donor atoms which are able to act as bridges under formation of the coordination polymer and thus their structure and properties will be quite interesting. We were the first to obtain and provide a structural description of a volatile heterometallic compound of the composition [*cis*-Cu(ki)₂*Pb(hfa)₂]₂ based on copper ketoiminate, which easily sublimates in vacuum, retaining its stoichiometry and structure. Now we focus our efforts to prepare stable heterometallic compounds based on palladium beta-ketoiminates and lead beta-diketonates. First results confirm that coordination behaviour of metal complexes is quite distinct in comparison with copper based complexes. In our opinion there are some noncovalent metal-metal interactions in the crystal structure of these complexes (Figs. 1, 2). DFT calculation of intermolecular interaction energy and the gradients of the residual electron density between atoms of neighboring molecules

confirmed this suggestion (Figs 3). The energy of intermolecular interaction covers the energy consumption for transformation of the original molecules, and the energy gain increases with increasing the chain length of the coordination polymer. The calculated IR spectra of a fragment of the structure were correlated with the experimental spectra and found good agreement to obtain experimental confirmation of the observed intermolecular interaction.

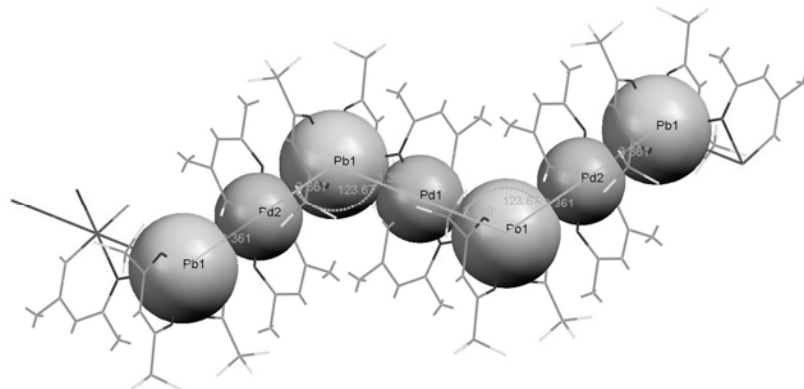


Fig. 2. Fragment of crystal structure of *trans*-Pd(ki)₂*Pb(hfa)₂

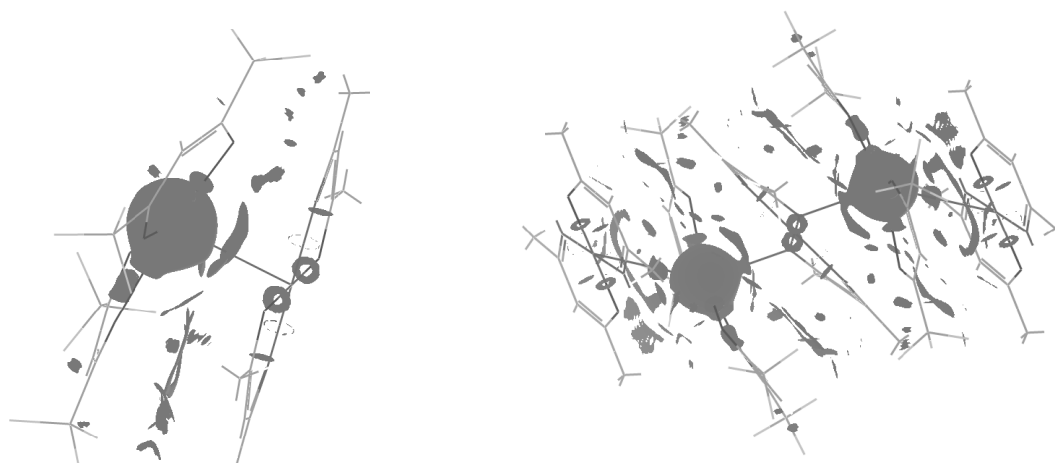


Fig. 3. Visualization of intermolecular interaction as isosurfaces of reduced density gradient in fragments of *trans*-Pd(ki)₂*Pb(hfa)₂ polymeric chain

1. Baidina I.A., Krisyuk V.V., Korol'kov I.V., Stabnikov P.A., *Journal of Structural Chemistry*, **2011** 52(5), 560-567.
2. Baidina I.A., Krisyuk V.V., Stabnikov P.A., Self-assembled Supramolecular structures based on lead and copper beta-diketonates, *MOLMAT 2008 Proceedings*, Toulouse, France, P213.
3. Baidina I.A., Krisyuk V.V., Peresyapkina E.V., Stabnikov P.A., *Journal of Structural Chemistry*, **2008**, 49(3), 489-493.
4. Baidina I.A., Krisyuk V.V., Peresyapkina E.V., Stabnikov P.A., *Journal of Structural Chemistry*, **2008**, 49(2), 304-308.
5. Baidina I.A., Krisyuk V.V., Stabnikov P.A., *Journal of Structural Chemistry*, **2006**, 47(6), 1111-1116.

THE TRANSFORMATIONS OF THE $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ CATIONIC CLUSTER IN THE REACTIONS WITH METAL COMPLEX ANIONS OF DIFFERENT NATURE: $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{CoX}_4]^{2-}$ (X=Cl, Br)

Kushch L.A.¹, Sasnovskaya V.D.¹, Yagubskii E.B.¹, Simonov S.V.²,
Zorina L.V.², Shibaeva R.P.²

¹*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia*
E-mail: lkushch@icp.ac.ru

²*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Russia*

In the last two decades, the design and synthesis of molecular nanomagnets, so-called single-molecule magnets (SMMs) and single-chain magnets (SCMs), have become one of the main research trend in the field of molecular magnetism [1]. Both the class of molecular nanomagnets have attracted widespread attention owing to their unusual properties to scale a single molecule or a single polymeric chain (superparamagnetism, slow magnetic relaxation, blocking and quantum tunneling of the magnetization, quantum interference) [2]. Many of SCMs are built from the anisotropic magnetic blocks (SMMs) which are linked by appropriate bridging ligands in the chains with strong intrachain magnetic interactions, and negligible interchain interactions. $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ family exhibits the SMM properties and is used for the creation of SCM [3]. These clusters have double-cuboidal structure and involve two inner Mn^{III} ions and two outer Mn^{II} ions. The external Mn^{II} ions may be hexa- or hepta-coordinated and have labile terminal ligands that are always either coordinating anions and/or solvent molecules. These ligands are easily exchangeable by appropriate bridging ligands, resulting in a formation of extended coordination networks (1-, 2-, 3-D) of the $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]$ building blocks.

We studied the reaction of the $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cluster with different type of anion complexes: photochromic $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ (nitroprusside, NP), $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{CoX}_4]^{2-}$ (X = Cl, Br), as possible bridging ligands. Our investigations have shown that the nature of metal complex anion dramatically influence on the character of the transformations starting Mn_4 cluster. The using in the reaction nitroprusside anion gives rise to the formation of bimetallic chain cluster $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2\text{FeNO}(\text{CN})_5] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ [3b], the first in $\text{Mn}_4(\text{hmp})_6$ family, while the incorporation in reaction of $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anion produces discrete $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReCl}_6)$ cluster with paramagnetic anion. In contrast to NP and $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, new binuclear $[\text{Fe}_2(\text{hmp})_2\text{Cl}_4]$ complex was formed in the reaction between starting Mn_4 cluster and $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ during slow diffusion of the starting component solutions into clear solvent. The adding of $\text{Cat}_2[\text{CoX}_4]^{2-}$ (X=Cl, Br; Cat=(C_4H_9)₄N) to solution of $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ results in the decomposition of starting Mn_4 SMM with the formation of complexes: $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{hmp})_6\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{MnBr}_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ and $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{hmp})_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{MnCl}_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ respectively. The structure and magnetic properties of the some obtained compounds will be presented.

Acknowledgements. The work was supported by the RFBR grant 10-03-00128.

1. (a) Gatteschi D., Sessoli R., Villain J., *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, U.K., **2006**.
2. (a) Gatteschi D. and Sessoli R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42 268; (b) Coulon C., Miyasaka H. and Clérac R., *Struct. Bond.* **2006**, 122 163; (c) Bogani L., Vindigni A.,

- Sessoli R., Gatteschi D., *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 4750; (d) Sun H.-L., Wang Z.-M., Gao S., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 1081.
3. (a) Rubeau O., R. Clérac, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4325; (b) Kushch L.A., Sasnovskaya V.D., Yagubskii E.B., Khasanov S.S., Simonov S.V., Shibaeva R.P., Korolev A.V., Starichenko D.V., Anokhin A.O., Irkhin V.Yu., Shvachko Yu.N., *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 378, 169-173.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛА И 1,2,4-ТРИАЗОЛА

Лавренова Л.Г.

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

E-mail: ludm@niic.nsc.ru

Координационные соединения ионов металлов с азотсодержащими пятичленными гетероциклическими лигандами обладают способностью к повышенному отклику на изменение внешних условий. Так, в октаэдрических или псевдооктаэдрических комплексах 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4 - d^7 при определенной силе поля лигандов наблюдается спин-кроссовер. Изменение спиновой мультиплетности может происходить под влиянием температуры, давления или облучения светом определенной длины волны. В комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II), имеющих олиго- или полиядерное строение, между неспаренными электронами ионов металлов проявляются обменные взаимодействия антиферро- или ферромагнитного характера, а при определенных условиях наблюдается магнитное упорядочение. Магнитные фазовые переходы происходят благодаря кооперативным взаимодействиям в твердой фазе комплексов, для осуществления которых необходимо соединить парамагнитные центры мостиками. Мостиками могут служить как сами лиганды, способные координироваться по бидентатно-мостиковому типу, так и мостиковые анионы, в частности, галогенид-ионы [1-3].

Одним из перспективных классов лигандов для синтеза магнитно-активных соединений является 1,2,4-триазол и его 4-замещенные производные. Эти лиганды координируются к ионам металлов по бидентатно-мостиковому типу, вследствие чего образуются олиго- или полиядерные соединения. В комплексах различных солей железа(II) с 1,2,4-триазолами наблюдается спин-кроссовер, а в полиядерных комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II) проявляются обменные взаимодействия. Наиболее часто эти взаимодействия имеют антиферромагнитный характер, однако в ряде случаев обнаружены ферромагнитные взаимодействия. Пиразолы, заместители в которых не имеют донорных атомов, координируются к металлам монодентатно атомом N(2) гетероцикла. В этом случае для получения полиядерных магнитно-активных соединений в их состав вводятся мостиковые анионы, в частности, галогенид-ионы.

В докладе будут представлены магнитные свойства комплексов 3d-металлов с различными производными 1,2,4-триазола, а также комплексов галогенидов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом, в которых наблюдаются ферромагнитные обменные взаимодействия.

Исследования проведены в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

1. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З., *Успехи химии*, **1999**, 68, 381-400.
2. Шведенков Ю.Г., Вировец А.В., Лавренова Л.Г., *Известия АН. Сер. хим.*, **2003**, №6, 1281 – 1285.
3. Shvedenkov Y., Bushuev M., Romanenko G., Lavrenova L., Ikorskii V., Gaponik P., Larionov S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1678-1682.

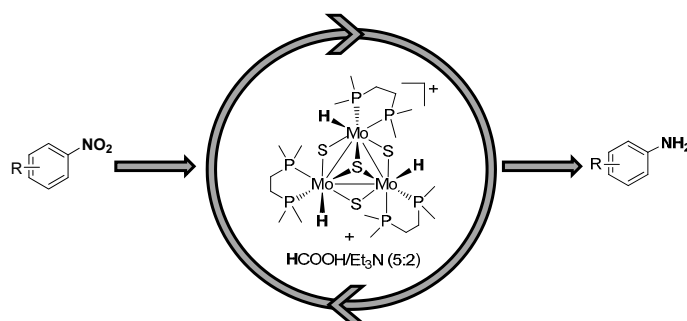
FUNCTIONALIZATION OF CLUSTER CHALCOGENIDES DIRECTED TO THEIR APPLICATIONS IN CATALYSIS AND MOLECULAR ELECTRONICS

Llusar R.

Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Castelló, Spain

E-mail: rosa.llusar@qfa.uji.es

Transition metal cluster chalcogenides are very versatile systems due to the robustness of their cluster units and the easy modification of their coordination environments.[1] The work of our group has been devoted to explore this versatility through functionalization of these systems with diphosphines and more recently with heterodentate P,N ligands, in order to design new homogeneous catalysts with potential applications in organic synthesis.[2] Special emphasis will be made in the catalytic applications of group six cluster hydrides regarding the activation of carbon-halogen bonds [3] or the selective reduction of nitroarenes, represented in the figure. Detailed mechanistic studies that combine spectrometric and spectroscopic techniques with theoretical investigations will be presented. Our first attempts to incorporate these molecular clusters into mesoporous silica will also be discussed [4].



The second part of my talk will be devoted to the development of single component molecular conductors based on cluster complexes coordinated to dithiolenes and the design of heteroleptic derivatives containing α -diimine ligands that could act as catalyst in the hydrogen fotogeneration from water [5]. The possibility to modulate the physical properties of these dithiolene clusters by using bifunctional ligands, that could react with a second transition metal, will also be discussed.

Acknowledgements. Financial support from the Spanish MINECO and Generalitat Valenciana is gratefully acknowledged. Special thanks go to the members of my group, former and present, and collaborators along these years for their efforts and dedication.

1. R. Llusar, C. Vicent *Inorg. Chem. In Focus III* (capítulo 7), ed. G. Meyer, D. Naumann, L. Wesermann, **2006**, Wiley-VCH, Weinheim.
2. M. Feliz, E. Guillamón, R. Llusar, S-E. Stiriba, J. Pérez-Prieto, M. Barberis *Chem. Eur. J.* **2006**, 1486.
3. T. F. Beltrán, Marta Feliz, Rosa Llusar, Jose A. Mata, Vi. S. Safont *Organometallics* **2011**, 30, 290.
4. A. I. Carrillo, J. García-Martínez, R. Llusar, E. Serrano, I. Sorribes, C. Vicent, J. Al. Vidal-Moya *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2012**, 151, 380.
5. R. Llusar, C. Vicent *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1534.

СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНОВ И ФУЛЛЕРЕНОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Любовская Р.Н.¹, Жиляева Е.И.¹, Любовский Р.Б.¹,
Шилов Г.В.¹, Конарев Д.В.¹, Хасанов С.С.²

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: lyurn@icp.ac.ru

²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

В связи с интенсивным развитием нанотехнологий, особое место занимает создание новых органических материалов с электронными системами пониженной размерности, изучение электронных процессов и межслоевого транспорта носителей заряда в них. Это может привести к принципиально новым эффектам и практическим приложениям. Квазидвумерные органические проводники как правило, получают на основе планарных органических гетероциклических π -доноров. Эти соединения построены из чередующихся слоев органических катион-радикалов и анионов. В таких анизотропных проводниках сопротивление вдоль проводящих слоев существенно ниже, чем в поперечном направлении. В большинстве слоистых органических металлов при понижении температуры сопротивление как вдоль, так и поперек слоев уменьшается. Мы получили соединения, в которых при понижении температуры изменение сопротивления вдоль слоев и перпендикулярно им имеет различный характер.

В докладе обсуждается синтез, кристаллическая структура, проводящие и магнитные свойства квазидвумерных соединений двух классов.

На основе катион-радикальных солей **бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF)** получена серия органических металлов $(BEDT-TTF)_4MX_4(Solv)$ слоистого строения, где $[MX_4]^{2-}$ ($M = Co, Mn, Zn$) – анионы двухвалентных металлов тетраэдрической геометрии, *Solv* - галоидсодержащие бензолы. Особенностью этих соединений является металлический характер проводимости в слоях и полупроводниковый – поперек слоев [1].

На основе **фуллерена** впервые получен уникальный квазидвумерный металл $[MDABCO^+](C_{60}^{\bullet-}) \cdot TPC$, в котором сосуществуют слои $C_{60}^{\bullet-}$ с металлической проводимостью и слои $C_{60}^{\bullet-}$ с антиферромагнитным взаимодействием спинов [2] ($MDABCO^+$ – катион N-метил-диазабицикло-октана, TPC - триптицен). При понижении температуры в $[MDABCO^+](C_{60}^{\bullet-}) \cdot TPC$ не наблюдается² димеризации $C_{60}^{\bullet-}$, тогда как в большинстве соединений анион-радикалы фуллерена димеризуются с образованием диамагнитных димеров $(C_{60}^-)_2$, что приводит к резкому изменению магнитных свойств [3] и препятствует появлению проводимости.

Обсуждаются фазовые переходы и факторы, влияющие на формирование проводящих слоев с различными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-03-01039а) и Программы Президиума РАН №8.

1. Shilov G.V., Zhilyaeva E.I., Flakina A.M., Torunova S.A., Lyubovskii R.B., Aldoshin S.M., Lyubovskaya R.N. *CrystEngComm.*, 2011, **13**, 1467.
2. Konarev D.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Maesato M., Saito G, Lyubovskaya R.N., *Angew. Chem.*, 2010, **49**, 4829.
3. Конарев Д.В., Хасанов С.С., Любовская Р.Н., *Известия РАН Сер Хим.*, 2007, № 3, 361.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ БИАДЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРОВ НИОБИЯ

Мазалов Л.Н.¹, Крючкова Н.А.¹, Гуштин А.Л.¹, Диков Ю.П.², Лаврухина С.А.¹

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

E-mail: lm@niic.nsc.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

Среди халькогенидных кластеров ниобия наиболее распространенным является семейство биядерных кластеров $Nb_2Q_4^{4+}$ ($Q = S, Se$), координированных различными органическими и неорганическими лигандами. Такие соединения рассматриваются в качестве молекулярных моделей халькогенидов ниобия, которые являются катализаторами многих промышленно важных процессов. Методами рентгеновской эмиссионной и рентгеноэлектронной спектроскопии с привлечением расчетных методов квантовой химии проведено изучение особенностей электронного строения биядерных кластерных комплексов ниобия с координированными ацетилацетонатными и оксалатными лигандами, $[Nb_2S_4(acac)_4]$ и $[Nb_2S_4(ox)_4]^{4-}$, соответственно, а также NbS_2 и $Nb_2S_4Br_4$.

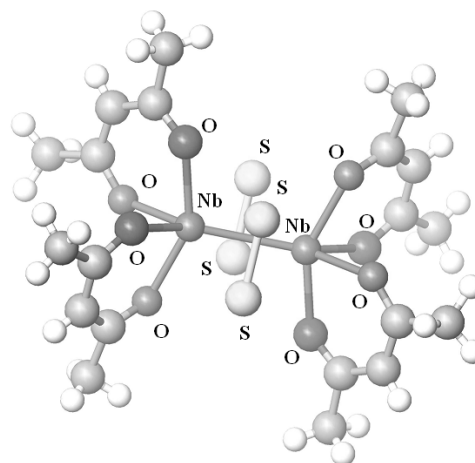


Рис. 1. Строение комплекса $[Nb_2S_4(acac)_4]$

Получены $S(K\beta)$ и $Nb(L\beta_{2,15})$ - рентгеновские эмиссионные спектры, дающие информацию о строении ВЗМО комплексов, а также рентгеновские фотоэлектронные спектры $Nb(3d)$, $S(2p)$, $O(1s)$, $C(1s)$, позволяющие оценить зарядовое состояние атомов, входящих в состав комплексов ниобия.

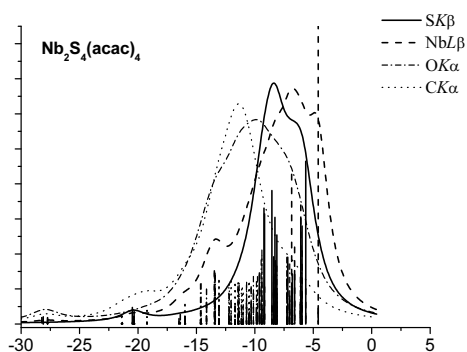


Рис. 2. Полная рентгеноспектральная картина для комплекса $[Nb_2S_4(acac)_4]$

Расчеты электронного строения модельных комплексов проведены методом теории функционала плотности с использованием программного пакета Jaguar 7.5, Shrodinger Inc. Построены экспериментальные и теоретические рентгеновские спектры комплексов, позволяющие определить характер участия $3p$ -АО серы и $4d$ -АО ниобия в построении ВЗМО комплексов.

На основании анализа рентгеновских эмиссионных $K\beta$ -спектров серы, $L\beta_{2,15}$ -спектров ниобия и результатов квантовохимических расчетов рассматривается проблема связи «сера-сера» и «ниобий-ниобий» в кластере $Nb_2S_4^{4+}$ в изучаемых соединениях.

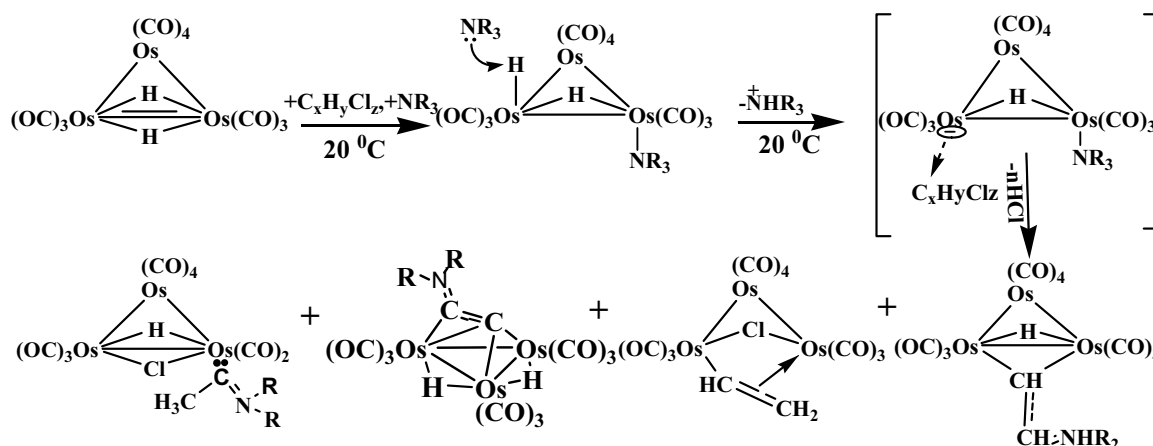
ГОМОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЛАСТЕРЫ ОСМИЯ В РЕАКЦИЯХ С АМИНАМИ И ГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДАМИ

Максаков В.А., Савков Б.Ю., Афонин М.Ю., Кирин В.П.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

Центральной идеей катализа кластерами является участие в таких процессах нескольких металлоцентров, причем, предполагается, что наиболее эффективными должны быть кластеры, содержащие атомы металлов с различными свойствами, то есть гетерометаллические. Настоящий доклад посвящен реакциям активации аминов и галоидуглеводородов трехосмиевыми карбонилгидридными кластерами, в которых соседние атомы металла играют совершенно разные роли – один атом выступает в качестве основания Льюиса, а другой – кислоты Льюиса. В исследованных реакциях при комнатной температуре происходит образование или разрыв связей C–C, C–N, C–H, N–H, C–Cl, C–Os, N–Os, Os–Cl.

В общем виде такие реакции можно записать следующим образом:



Ключевыми стадиями исследованных реакций являются отрыв основанием терминального атома водорода в виде протона, нуклеофильная атака отрицательно заряженного атома металла на галоидуглеводород и аминирование образовавшейся в реакции неопределенной органической частицы. Механизм реакции очень сложен и зависит от многих факторов. Так, при использовании ациклических аминов, в качестве основных продуктов образуются кластеры с координированным через мостиковый атом углерода енамином, а в случае использования гетероциклов, содержащих атомы азота и кислорода, в основном образуются комплексы с терминально координированным карбеновым лигандом. В ряде случаев в аналогичных реакциях полезно использовать два разных по основности амина – более основный – для отрыва водорода от кластера, а менее основный, но более реакционноспособный, для аминирования органического лиганда. В значительной степени тип образующихся продуктов зависит и от используемых галоидуглеводородов.

Образующийся в таких реакциях карбонилат-анион $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-$ был использован также для синтеза новых гомо- и гетерометаллических кластеров. В результате были синтезированы новые комплексы с металлокаркасами Os_6 , Os_3Co , Os_3Rh и другие.

**ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ: СТАРЫЕ, НОВЫЕ И ЖЕЛАЕМЫЕ.
ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРОВОДИМЫЕ В ИНСТИТУТЕ
КАТАЛИЗА (НОВОСИБИРСК) ПО ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОМУ
СИНТЕЗУ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**

Максимов Г.М.

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

E-mail: maks@catalysis.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) – обширный класс полиоксоанионов, образованных, главным образом, полиэдрами W, Mo, V в высших степенях окисления и содержащих другие атомы (гетероатомы). Гетерополикислоты (ГПК) – это ПОМ в виде протонных кислот. В настоящее время известно около 150 ГПК 12-15-ти структурных типов [1]. Синтетическая химия ПОМ быстро развивается, чего нельзя сказать о химии ГПК: за последние 20 лет получен лишь десяток достоверных новых ГПК. Наибольшую активность в этом направлении проявляет Институт катализа СО РАН (Новосибирск), что связано с применением ГПК в катализе. Здесь всесторонне изучаются ГПК разных структур и составов: их кислотность, стабильность в растворах и твёрдом состоянии, что жизненно важно для практических целей. Широкое применение электрохимического метода синтеза – электродиализа – позволило радикально упростить синтез таких ГПК, как $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_6P_2W_{21}O_{71}(H_2O)_3$, $H_6P_2M_{18}O_{62}$ (M=W, Mo) и подробно изучить возможности синтеза комплексных ГПК состава $H_nXW_{11}ZO_{39}$ (X=P, Si, Z – катион металла). Так были получены новые ГПК: $H_5PW_{11}ZO_{40}$ ($Z^{4+} = Zr, Ce, Th$), $H_5PW_{10}Nb_2O_{40}$, $H_6PW_{11}BiO_{40}$, $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$. Впервые достоверно установлено существование ГПК $H_{21}V_3W_{39}O_{132}$ и $H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$ и изучены их свойства.

Для кислотного катализа непревзойдёнными пока ещё остаются ГПК $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_6P_2W_{18}O_{62}$. Нужды катализа заставляют проводить синтетические исследования в двух направлениях:

- увеличивать кислотность ГПК. Это можно достичь, уменьшая заряд аниона путём замены P^{5+} на другой гетероатом, в частности S^{6+} ;
- получать очень крупные ГПК, малорастворимые или, в идеале, нерастворимые.

В докладе приводятся обзор известных ГПК и его анализ, а также текущая деятельность Института катализа по синтезу новых ГПК и ГПК-подобных катализаторов.

1. Максимов Г.М., *Успехи химии*, **1995**, 64, №5, 480-496.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ И МЕХАНИЗМА ТЕРМОЛИЗА МОЛИБДЕН- И ВОЛЬФРАМФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЯМР ^{31}P В РАСТВОРАХ И ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Максимовская Р.И.

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

E-mail: rimax@catalysis.ru

Гетерополикислоты (ГПК) – это комплексные неорганические кислоты на основе слабой кислоты (фосфорной, кремниевой и др.) и полиоксометаллатов W или Mo^{VI} . Более исследованы и чаще используются ГПК $\text{H}_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ и $\text{H}_6[\text{P}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]$ ($\text{M}^{\text{VI}} = \text{Mo}, \text{W}$). ГПК образуются в интервале pH ~1-3, где в чисто вольфраматных и молибдатных растворах выпадают гидратированные триоксиды, $\text{MO}_3 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$. Одна молекула H_3PO_4 удерживает в растворе кластер из 12 MO_3 , образуя комплексный анион со структурой Кеггина, устойчивый до высокой кислотности и выделяемый в составе свободной кислоты в форме высоководного кристаллогидрата оксониевой соли. Теряя при нагреве кристаллизационную и структурную воду, ГПК разлагается при более или менее высокой температуре. Температура разложения – одна из фундаментальных характеристик ГПК. Но установление момента разложения часто проблематично и зависит от критерия оценки термостабильности. Разброс данных в разных работах составляет до 200° . Для $\text{H}_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ критической является температура $\sim 400^\circ\text{C}$, когда удаляются протоны кислоты с частью атомов O аниона, в спектрах ИК и КР исчезают признаки структуры Кеггина, теряются растворимость и способность к регенерации ГПК в парах воды и появляется MoO_3 . Состояние фосфора в продуктах термолиза долго оставалось неясным из-за его низкого содержания или аморфного характера фосфорсодержащих фаз. Обычно предполагалось, что фосфор выделяется как P_2O_5 . Применение ЯМР ^{31}P помогает в значительной степени восполнить этот пробел.

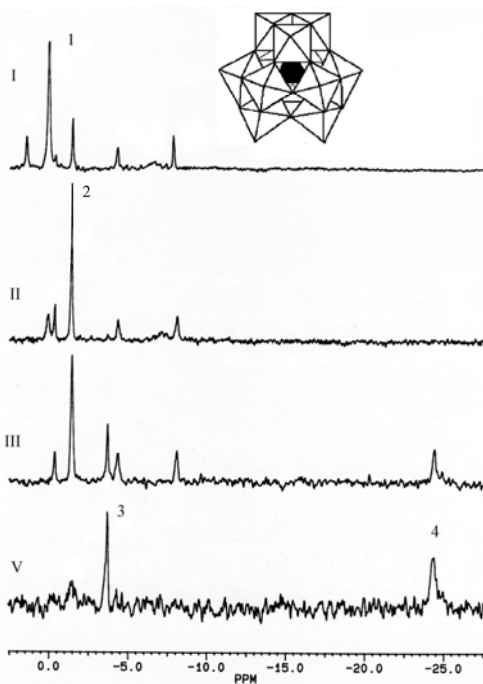


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{31}P последовательных водных смывов $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, прогретой при 450°C , и модель структуры ее аниона. Линии от комплексов: $\text{H}_x\text{PO}_4^{x-3}$ (1), $[\text{H}_y\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{y-9}$ (2), $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (3) и $\text{PMo}_{12}\text{O}_{38}^+$ (4)

Изучены спектры ЯМР ^{31}P твердых образцов, водных растворов и вытяжек препаратов ГПК после термообработки. Найдено [1-3], что после полной потери протонов ($\sim 400^\circ\text{C}$) примерно половина $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ разлагается на MoO_3 и кислый фосфат молибденила, $(\text{MoO}_2)[\text{HPO}_4]$, а другая часть превращается в ангидрид, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{38.5}$, который около 500°C разлагается на MoO_3 и пиррофосфат молибденила, $(\text{MoO}_2)_2[\text{P}_2\text{O}_7]$. В растворе ангидрида в воде наблюдался впервые высокотемпературный комплекс, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{38}^+$ (Рис.1). ГПК $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ сохраняется полностью при прогреве до 450° , частично – при 500° и разрушается при $500\text{-}550^\circ$, давая нерастворимые

фазы [4]. Разложение происходит, по-видимому, только через ангидрид, так как фазы, аналогичные рассмотренным фосфатам молибденила, в PW системе не существуют.

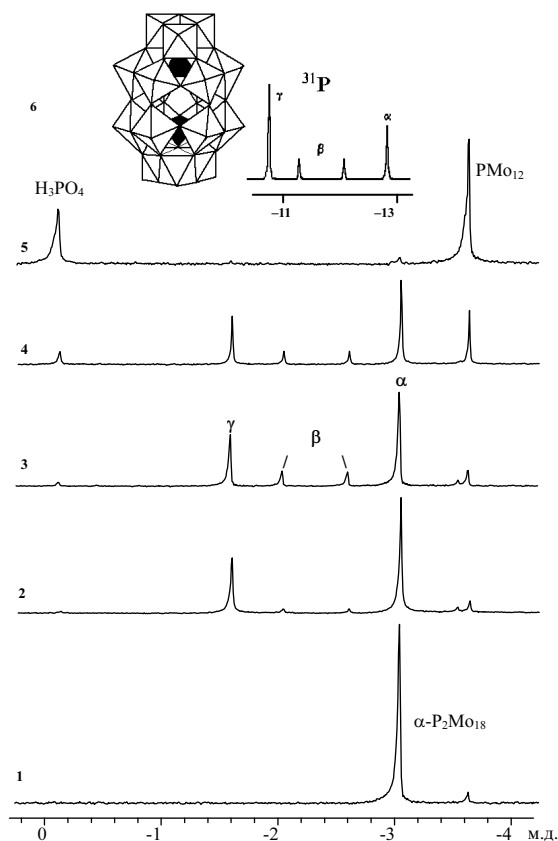


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{31}P водно-диоксановых (1:1) растворов ГПК $\alpha\text{-H}_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, исходной (1) и прогретой 1 час при 150 (2), 200 (3), 300 (4) и 350°C (5), водного раствора смеси α , β - и γ -изомеров $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ и модель структуры $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (6)

При нагревании $\alpha\text{-H}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходят дегидратация (100–200°C), протонирование аниона и превращение (150–300°C, до 60%) в γ -изомер, идентифицированный в растворе по спектру ЯМР ^{183}W [5]. Далее происходит ступенчатое депротонирование $\gamma\text{-}[\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ и образование частичных ангидридов. Только первые три стадии обратимы, причем регенерация исходной ГПК происходит более 3 месяцев. Для $\alpha\text{-H}_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, по спектрам ЯМР ^{31}P (Рис. 2) обнаружено образование при нагреве $> 80^\circ$ впервые наблюдаемых γ - и β -изомеров и превращение в ГПК $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ около 350°C [6]. Обратное превращение γ - и β -

в $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ проходит за 1 час в водном растворе и за сутки в смеси вода-диоксан. В твердой фазе такое превращение проходит ~ за неделю при 50–70% влажности. В сухой атмосфере в герметичных ампулах γ - и β -изомеры сохранялись больше месяца.

Выражаю благодарность В.М. Бондаревой, Г.М. Максимова и Г.С. Литвак за совместную работу.

1. Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В., Максимовская Р.И. и др. *Кинетика и катализ*, **1994**, 35, 129–134.
2. Максимовская Р.И., Бондарева В.М., *Журн. неорганической химии*, **1994**, 39, 1298–1306.
3. Максимовская Р.И., Бондарева В.М., Литвак Г.С. *Журн. неорганической химии*, **1996**, 41, 1173–1180.
4. Максимовская Р.И. *Кинетика и катализ*, **1995**, 36, 910–917.
5. Максимовская Р.И., Максимов Г.М. *Журн. неорганической химии*, **1995**, 40, 1363–1371.
6. Максимовская Р.И., Максимов Г.М., Литвак Г.С. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2003**, 97–102.

ВОЗМОЖНОСТИ ЯМР В ИЗУЧЕНИИ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ КЛАСТЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

Матвеев В.В., Шмырева А.А

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vmatveev@nmr.phys.spbu.ru

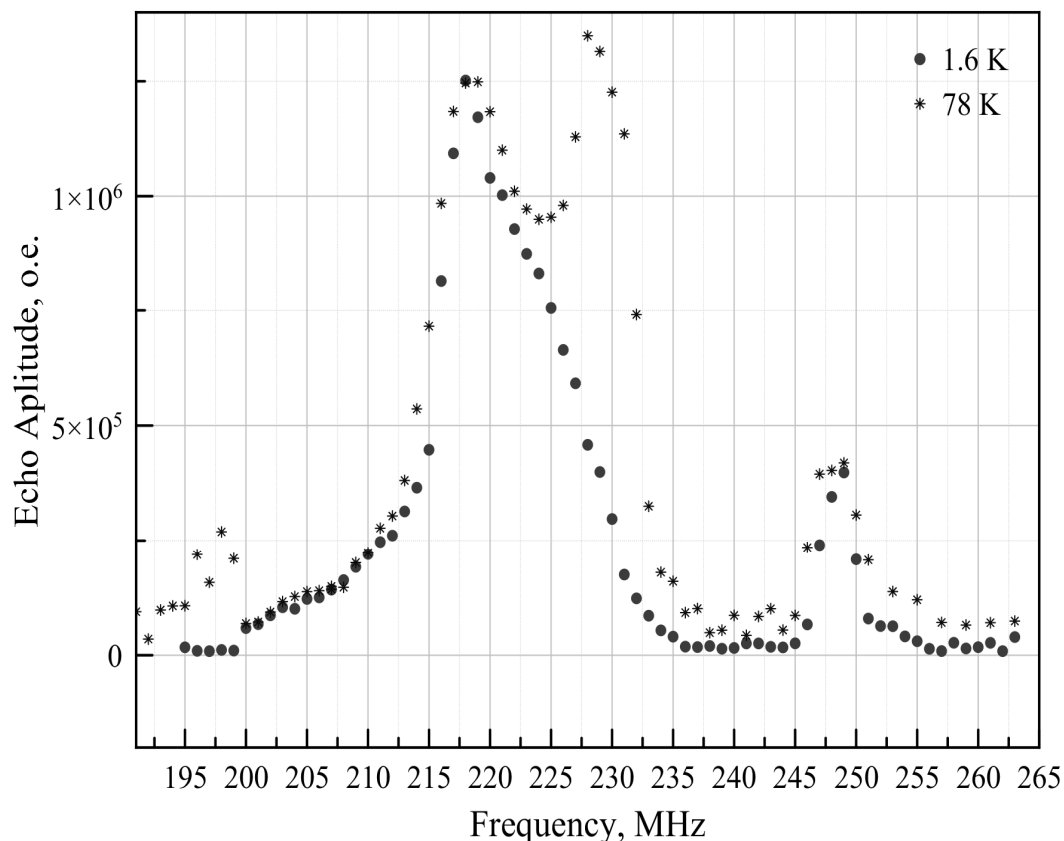
Термин «кластер» используется в современной физико-химии как минимум в двух разных смыслах. В первом, традиционном смысле имеется в виду полиядерный комплекс, содержащий несколько ионов металла. Во втором случае говорят о кластерах металлов, то есть о (нано)частицах, содержащих или небольшое, строго определенное число атомов, равное так называемым магическим числам, или просто какое-то число атомов; т.е. в этом случае речь идет о кристаллитах металла с линейными размерами в так называемом «нанодиапазоне» от 1 до 100 нм.

В первой части предлагаемого доклада дан краткий обзор литературных данных по применению ЯМР в варианте «ЯМР в магнитоупорядоченном состоянии» для изучения локальной магнитной структуры так называемых «молекулярных магнитов: Mn_{12} -Ас, Fe_8 », т.е. классических кластеров (полиядерных комплексов), содержащих несколько парамагнитных ионов марганца или железа. Продемонстрировано, что каждая такая частица (кластер) имеет достаточно сложную магнито-упорядоченную структуру с несколькими структурно- и магнитно-неэквивалентными положениями ионов металла, и ЯМР (как спектры, так и релаксация) на ядрах ^{57}Fe (при естественном изотопном составе) и ^{55}Mn позволяет наблюдать и детально характеризовать магнитную структуру такой частицы.

Во второй части доклада рассматривается применение «ЯМР в магнитоупорядоченном состоянии» для тестирования локальных структурных и магнитных свойств магнитных наноматериалов, создаваемых на основе дисперсий ферромагнитных наночастиц (кластеров) кобальта в различных матрицах, таких как силикагель, объемный полиэтилен, ультрадисперсный тефлон, наноалмазы и т.д. С использованием литературных данных и собственных результатов демонстрируется эффективность использования ЯМР кобальта-59 для получения информации о деталях состава и строения как чисто кобальтовых, так и биметаллических Co/Fe наночастиц. В частности, по спектрам ^{59}Co удастся наблюдать за изменением фазового состава наночастиц металлического кобальта при изменении прекурсоров, а также других условий синтеза, отслеживать как характеристики наночастиц зависят от времени хранения (эффект старения) и т.д.

Отдельно рассмотрен физический эффект, связанный с увеличением магнитного момента атомов кобальта для части атомов на поверхности металлического ядра наночастицы (кластера). Такой эффект был ранее предсказан теоретически и подтвержден рядом косвенных экспериментальных наблюдений. Преимущество метода ЯМР в этой ситуации заключается в возможности прямого детектирования таких атомов, поскольку увеличенный магнитный момент приводит к появлению отдельной спектральной линии в области более высоких частот.

Такие линии были обнаружены для кобальтовых нанокomпозитов в силикагеле, см. [1] и [2]; пример подобного спектра приведен ниже. Кроме того, спектры ряда кобальт-содержащих наноструктур и наноматериалов, ранее приведенные в литературе, также содержат линии, которые могут быть объяснены присутствием атомов кобальта с увеличенным μ . Интересно отметить, что во всех таких ситуациях наличествует контакт ферромагнитного металлического кобальтового ядра (или слоя) с окружением, обладающим антиферромагнитными свойствами.



Авторы благодарят А.А. Вдовина и Н.Г. Акатьева за помощь в эксперименте, профессоров Ю.Д. Третьякова, С.П. Губина и Г.Ю. Юркова – за предоставление образцов кобальтсодержащих нанокomпозитов, профессора Roberto De Renzi – за предоставленную возможность провести измерения на оборудовании университета Пармы.

Работа выполнена при финансовой поддержке тематического плана НИР СПбГУ.

1. Nikolaychuk G.A., Lukashin A.V., Matveev V.V., Pleshakov I.V., *Lect. Notes Phys.* **2002**, 593, 203-219.
2. Matveev V.V., Shmyreva A.A., De Renzi R. et al, *to be submitted*.

**ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ.
НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Милаева Е.Р.^{1,2}, Назаров А.А.¹, Шпаковский Д.Б.¹, Орлова С.И.¹

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

²*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: milaeva@org.chem.msu.ru

Представлен новый подход к созданию перспективных кандидатов для терапии патологических состояний, индуцированных окислительным стрессом организма, в том числе, нейродегенеративных и опухолевых заболеваний. Методология основана на конструировании мишень-направленных физиологически активных комплексов металлов и элементоорганических соединений с использованием аналогов природных органических веществ ряда токоферолов [1] и ретиноевой кислоты [2].

Представлен обзор разработанных методов получения, физико-химических свойств и физиологической активности новых соединений, содержащих фармакофорные органические фрагменты. Биологическая активность исследована *in vitro*, *ex vivo*, *in vivo* в окислительных процессах пероксидного окисления липидов митохондрий, нейронов, гомогенатов печени и мозга крыс и рыб, липосом и структурных фрагментов липидов, в ферментативных реакциях (ксантинооксидаза, липоксигеназа, каталаза, супероксиддисмутаза, цитохромы P450), а также с использованием широкого набора раковых клеточных линий человека. Изучены активность в реакциях окисления, растворимость, перенос через гематоэнцефалический барьер, ингибирование ключевых ферментов защитной системы [3-7].

Показана ключевая роль металла в модулировании активности органических фармакофоров. Новые мембранно-активные соединения представляют интерес как протекторы окислительного стресса, мито- и нейропротекторы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-00776, 11-03-12088, 11-03-01134, 10-03-01137), Программы ОХНМ РАН «Медицинская химия», ФЦП (02.513.12.0033), NATO PDD(CP)-(СВР.NR.NRCLG 982211,983167; EAP.CLG 983239).

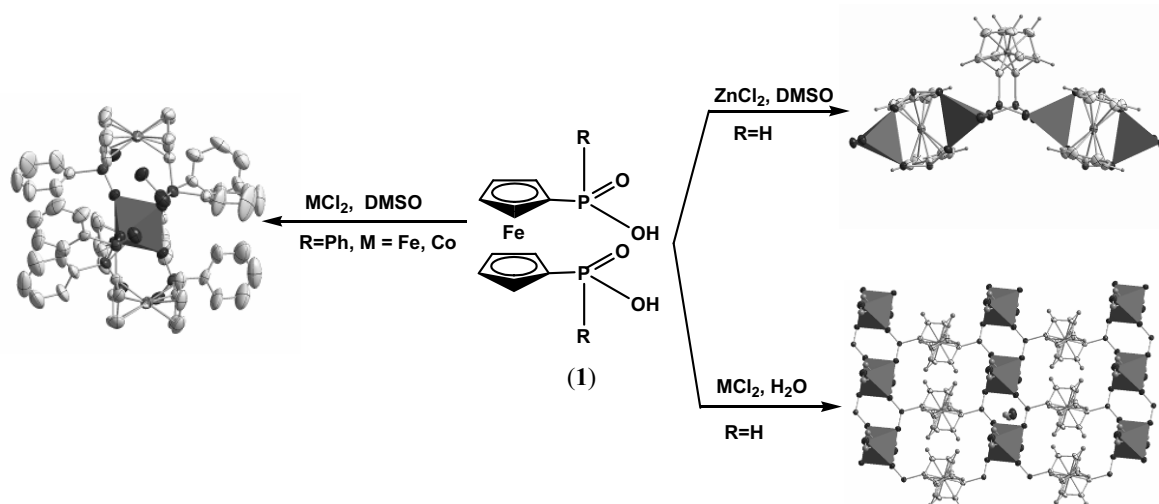
1. E.Milaeva, Metal-based antioxidants – potential therapeutic candidates for prevention the oxidative stress-related carcinogenesis *Curr. Topics Medicinal Chemistry*, **2011**, *11*, N21, p.2703-2713.
2. A.A.Nazarov, P.J.Dyson, Metal phosphorus complexes as antitumor agents. In *Phosphorus Chemistry: Catalysis and Material Science Applications*. Gonsalvi, L.; Peruzzini, M., Eds. Springer **2011**; 36, 445-461.
3. E.R.Milaeva, S.I.Orlova et al, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, N12, p.2514-2521.
4. I.I.Ozturk, A.K.Metsios, E.R.Milaeva, et al. *Med Chem Res*, **2011**, DOI 10.1007/s00044-011-9905-9.
5. E.R.Milaeva, S.I.Filimonova, et al, *Bioinorg. Chem. & Appl.* **2010**. 2010, ID 165482.
6. K.Kurzatkowska, D.Shpakovsky, et al, *Talanta*, **2009**, *78*, 126-134
7. E.R.Milaeva, O.A.Gerasimova, et al, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1348.

COORDINATION PROPERTIES OF FERROCENYL(ARYL)PHOSPHINIC ACIDS

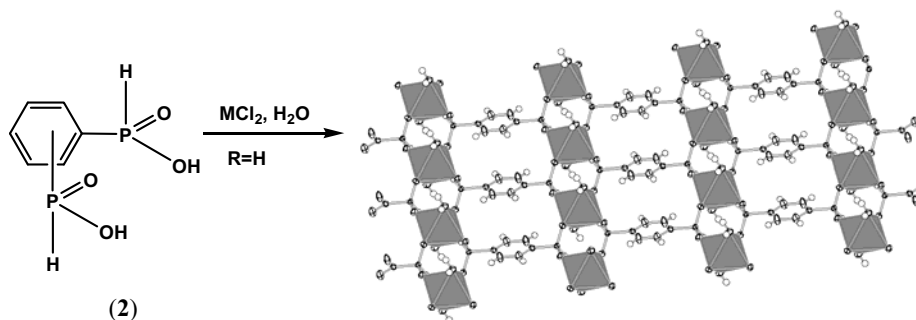
Milyukov V.A., Kataeva O.N., Shekurov R.P.,
Krayushkina A.V., Krivolapov D.B., Sinyashin O.G.

A.E. Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry RAS, Kazan, Russia
E-mail: miluykov@iopc.ru

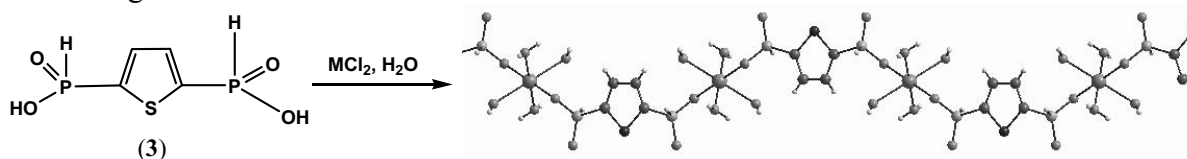
A series of new ferrocenephosphinic acids (**1**) was synthesized and used for the design of supramolecular architectures based on their complexes with transition metals.



The number of the donor atoms, reciprocal rotation of the cyclopentadienyl rings in the ligand, coordination geometry of the metal center, reaction and crystallization conditions determine the formation of coordination networks. A variety of supramolecular architectures was obtained and proved by X-ray single crystal diffraction, the factors stabilizing supramolecular organization of coordination polymers being analyzed.



Based on arylenediphosphinic acid (**2**) were obtained new coordination 1D, 2D-polymers and metalloorganic frameworks.



ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ ХАЛЬКОГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ

Миронов Ю.В., Яровой С.С., Брылев К.А., Федоров В.Е.

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

E-mail: yuri@niic.nsc.ru

В последние годы бурное развитие химии кластерных соединений рения привело к открытию реакций замещения ацидолигандов на другие неорганические, а также органические лиганды. В частности, нам удалось показать, что, благодаря высокой стабильности кластерного ядра возможно проведение реакций в достаточно жестких условиях. Так нами были впервые получены октаэдрические хальцианидные кластерные комплексы рения, а, впоследствии, халькогидроксиокомплексы рения. Последние и являются предметом настоящего исследования и были получены реакцией полимерных халькогалогенидов $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ с расплавом КОН при температурах 200-250°C на воздухе.

В работе будут рассмотрены два типа реакций присущих халькогидроксиокомплексам, а именно, реакции координации металлов к атомам кислорода ОН лигандов, а также реакции замещения ОН лигандов на другие неорганические и органические лиганды. Нами были получены и структурно охарактеризованы кластерные комплексы типа $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{RCOO})_6]$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$). Также они были охарактеризованы методами элементного анализа ИК, ^1H ЯМР, UV/VIS, люминесцентной и масс спектроскопии. Исходя из гидроксиокомплексов были получены и комплексы с органическими молекулярными лигандами. В частности нам удалось синтезировать хорошо растворимые в органических растворителях молекулярные комплексы состава $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{tBuPy})_4(\text{OH})_2]$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$). Строение комплексов было установлено методом РСА, соединения изучены методами ЯМР, масс-спектрометрии, изучены люминесцентные свойства. Начато исследование реакций замещения оставшихся OH^- лигандов. Были получены и структурно охарактеризованы комплексы состава $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{tBuPy})_4(\text{H}_2\text{PO}_2)_2]$.

Исходя из халькогидроксиокомплексов рения были синтезированы и структурно охарактеризованы соединения с двумя типами терминальных лигандов – OH^- и CN^- , а именно *trans*-(Cs/K) $_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_2(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_4(\text{CN})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для получения таких комплексов предложен простой и удобный метод, заключающийся во взаимодействии водных растворов $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$) и KCN. Методом РСА на монокристаллах установлено, что OH^- группы находятся в транс-положении друг относительно друга.

Также был найден простой и удобный способ синтеза двенадцатиядерного биоктаэдрического тиогидроксиокомплекса рения состава $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{S}_{17}\text{C}(\text{OH})_6]$. Комплекс был получен реакцией цианидного комплекса с расплавом КОН на воздухе. Строение этого комплекса также было установлено методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 11-03-00157-а и 10-03-01040-а).

NANOSIZED Pt₂Al CLUSTERS

Moiseev I.I.

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

E-mail: iimois@igic.ras.ru

Alumina platinum catalyst was found to perform reactions of a number bio-based feedstock after long-time treatment with hydrogen or an alcohol at an elevated temperature [1]. The data of XAFS spectroscopy suggest formation of surface localized Al₂Pt subunits after reductive thermal treatment. The Al₂Pt intermetallic particles are assumed to be responsible for the catalytic phenomena.

1. Yandieva F. A., Tsodikov M. V., Chistyakov A. V., Kugel' V. Ya., Zubavichus Ya. V., Veligzhanin A. A., Kitaev L. E., Yushchenko V. V., Gekhman A. E., Moiseev I. I. *Kinetics and Catalysis*, **2010**, *51*, 548–558.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ И НАНОФАЗ

Мороз Э.М.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: emoroz@catalysis.ru

Уровень современных исследований в области разработки новых эффективных материалов определяется не только развитием новых методов синтеза и корректных подходов тестирования их физико-химических свойств, но и уровнем проведения их структурной диагностики, поскольку особенности структуры часто определяют их итоговые свойства. Исследование структуры традиционно проводят рентгеновскими методами. Однако структурная диагностика материалов, содержащих кластеры и нанодомены, требует разработки специальных методик, учитывающих специфику рассеяния рентгеновских лучей на объектах малого размера. Рентгенографический метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП) [1,2], имеющий более общее название как метод распределения парных функций (PDF-analysis) [3], основан на интегральном анализе всей кривой рассеяния рентгеновских лучей в дифракционном эксперименте. Метод дает информацию о межатомных расстояниях и координационных числах независимо от агрегатного состояния материала и не требует предварительных знаний о структуре. По рассчитанным значениям межатомных расстояний (МА) и координационных чисел (КЧ) можно сделать одномерное описание ближнего порядка атомов в структуре, аналогично одномерной функции Паттерсона. Поскольку при наличии ближнего порядка кратчайшие расстояния проявляются всегда, метод РРЭП может быть эффективно использован для обнаружения кластеров и фаз с размерами менее 1-3 нм, которые не выявляются при обычном рентгенографическом анализе. Анализ проводится фактически не по межплоскостным расстояниям, как это делается в методе РФА, а по МА и КЧ. Как и многие другие рентгеновские методы, основанные на «одномерных» радиальных распределениях, такие, например, как метод EXAFS, анализ распределения парных функций стал интенсивно развиваться с 80-х г.г. благодаря применению рентгеновского синхротронного излучения (СИ). В лекции будут представлены основы метода РРЭП, условия проведения эксперимента и способы расчетов кривых РРЭП, рассмотрены недостатки и достоинства метода по сравнению с методом EXAFS.

Для исследования структуры кластеров (нанодоменов), образованных в объеме или на поверхности наноструктурных образований, используются разностные кривые интенсивности (РКИ) или разностные кривые радиального распределения электронной плотности (РКРРЭП). Для получения корректной информации о локальной структуре материалов методом РРЭП разработана процедура построения модельных кривых с включением в них ложных пиков, возникающих из-за изменения пределов интегрирования при Фурье-преобразовании («эффекта обрыва»). Это дает возможность изучать методом РРЭП не только аморфные, высокодисперсные, кластерные, но и окристаллизованные материалы.

Для определения строения нанобъектов, в частности, фазового состава или структуры кластеров используется сравнительный метод. Анализ проводится путем сравнения экспериментальных кривых РРЭП с модельными, построенными по известным структурным данным для предполагаемых в изучаемом образце фаз или кластеров [4,5]. Это позволяет не только выявить высокодисперсные фазы, но и определить структур-

ные особенности нанообъекта, дефектность составляющих его фаз по сравнению с их известными аналогами. В сравнительном методе возможно построение парциальных модельных кривых и их сопоставление с отдельными участками экспериментальных кривых РРЭП. При таком сравнении в экспериментальной кривой могут быть зафиксированы изменения в определенных фрагментах структуры, в частности, в анионных и катионных подрешетках, отдельных слоях в слоистых структурах и т.д. Возможности метода РРЭП по детализации структурных изменений, связанных с дефектами, с размерными эффектами весьма высоки.

В Институте катализа СО РАН накоплен большой опыт по применению метода РРЭП в исследовании фазового состава и структурных особенностей высокодисперсных катализаторов и носителей различного химического состава. При исследовании синтеза и каталитических свойств комплексов переходных металлов с лигандами, закрепленными на поверхности оксидных носителей [6], изучено строение полиядерных комплексов палладия на поверхности силикагеля состава $P_2Pd_n(OH)(OSiO)$, где n – число атомов палладия в кластере, которое изменяли от 1 до 5. Показано, что при увеличении количества атомов палладия в кластере растет количество расстояний Pd-Pd, составляющих ядро кластера. При n , равном 3 и 4, образуются кластеры в виде равнобедренного треугольника и тетраэдра соответственно, закрепленные дифосфиновыми лигандами на поверхности силикагеля. При n , равном 5, появляются расстояния, характерные для фазы гидроксида палладия.

Структурное исследование нанесенных катализаторов методом РРЭП привело к выявлению структурных аспектов закрепления кластерных образований, на поверхности носителя. Так, для металлов с г.ц.к структурой, нанесенных на низкотемпературные оксиды алюминия, впервые показано, что это происходит путем эпитаксиального роста кластеров металла на определенной грани структуры носителя [7]. Впервые выявлены структурные аспекты формирования соединений меди в составе медноцерийциркониевых катализаторов [8]. При изучении медноцериевых катализаторов обнаружено преимущественное образование кластеров оксида меди, связанных с поверхностью носителя через медноокислородную прослойку, закрепленную на плоскости (100) CeO_2 , часть катионов меди при этом входит в поверхностные слои структуры носителя с образованием вакансий по кислороду. При исследовании медноциркониевых катализаторов показано, что оксидные соединения меди формируются на различных модификациях носителя по-разному. В случае ZrO_2 моноклинной структуры происходит эпитаксиальный рост объемных частиц CuO в направлении [110] на плоскостях носителя (200). На носителе тетрагональной структуры образованию объемной структуры CuO предшествует формирование оксидных цепочек, закрепленных на поверхности носителя. При исследовании состояния компонентов в тройных медноцерийциркониевых катализаторах обнаружено взаимодействие катионов меди с поверхностью обоих оксидов.

1. Мороз Э.М., Успехи химии, **2011**, 80, 315-336.
2. Moroz E.M., Zyuzin D.A., Z.Kristallogr., **2007**, Suppl 26, 273-278.
3. Egami T., Local Structure from Diffraction, Plenum, New York, **1998**
4. Мороз Э.М, Зюзин Д.А, Шеффер К.И., Журн. структур. химии, **2007**, 48, 269-273
5. Пахарукова В.П., Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Журн. структур. химии, **2010**, 51, 288-294
6. Семиколенов В.А., Лихолобов В.А. и др. Кинетика и катализ, **1981**, 22, 1247-1252
7. Moroz B.L., Zyuzin D.A. et al The 9th European Conference on Catalysis (EuropaCat IX), Spain, Aug. 30 – Sept. 04, **2009**, Extended abstracts (on CD) P10-108
8. Pakharukova V.P., Moroz E.M. et al. J. Phys. Chem. C, **2009**, 113, 21368–21375

POLYNUCLEAR COMPLEXES WITH NITROXIDES

Ovcharenko V., Fursova E., Kuznetsova O., Fokin S., Romanenko G.,
Tretyakov E., Bogomyakov A., Sagdeev R.

International Tomography Center SB RAS, Novosibirsk, Russia

This report deals with several problems in the field of multispin compounds based on polynuclear complexes with persistent nitroxides. The possibility of using polynuclear compounds as analytical reagents in quantitative analysis of stable radicals was discussed. The second point is the idea of using specially designed polynuclear compounds as analytical reagents in biology. The possibility of creating bulk magnets based on small polynuclear complexes with nitroxides was studied. Several aspects of the thermally induced structural dynamics of exchange clusters were also considered.

Acknowledgements: The work was supported by RFBR (grant Nos. 11-03-12001, 12-03-00067, 11-03-00027, 12-03-00010), the RF President's Grants MK-3112.2011.3, RAS, and SB RAS.

К ВОПРОСУ О СВЯЗЕВОЙ ИЗОМЕРИИ. ПАРАМАГНИТНЫЕ ТРЕУГОЛЬНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ

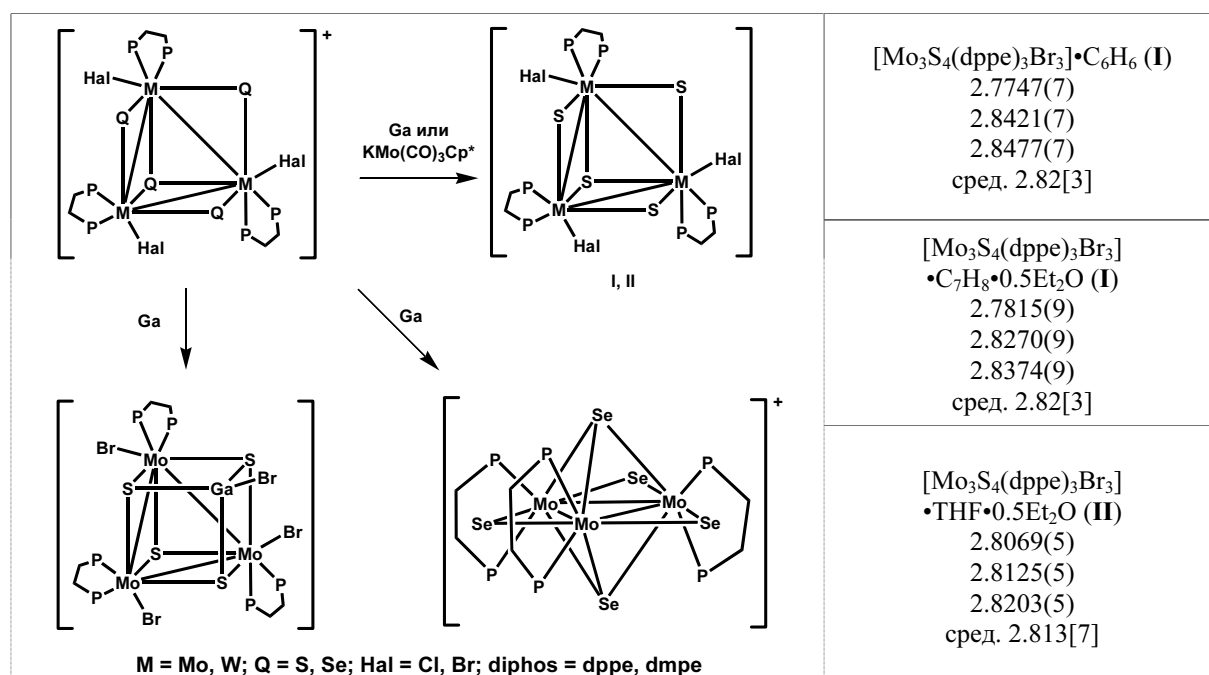
Петров П.А., Конченко С.Н.

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

E-mail: panah@niic.nsc.ru

Возможность существования «связевых изомеров» (*bond-stretch isomers*) – молекул, отличающихся лишь длинами одной или нескольких связей – была предложена Хоффманом в 1972 году. Примерно тогда же Чаттом с сотрудниками были описаны как «связевые изомеры» комплексы $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, различающиеся лишь длинами связей $\text{Mo}=\text{O}$ (1.80(2) и 1.676(7) Å) при идентичном (*гран-, ос-*) строении координационного узла. Впоследствии Паркин показал, что один из «изомеров» на деле является сокристаллизатом $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ и $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, причем даже небольшие примеси последнего могут существенно влиять на наблюдаемую в РСА длину связи $\text{Mo}=\text{O}$ [1]. В последние годы наблюдается новая волна интереса к проблеме «связевых изомеров», однако, насколько нам известно, однозначных свидетельств их существования до сих пор нет [2].

Взаимодействие катионных кластеров $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{dppe})_3\text{Hal}_3]^+\text{Hal}$ с различными восстановителями приводит, в зависимости от условий, к парамагнитным кластерам с остовами M_3Q_4 , $\text{M}_3\text{Q}_4\text{Ga}$, M_3Q_5 или к диамагнитным с остовом $\text{M}_3\text{Q}_4\text{Hal}$ (Схема 1). Парамагнитный $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]$ был выделен в виде трех кристаллических фаз с различным составом кристаллизационных растворителей. При этом было зафиксировано две геометрии кластерного остова, существенно отличающихся длинами связей $\text{Mo}-\text{Mo}$. В форме I, зафиксированной в сольватах с толуолом и бензолом, треугольник Mo_3 сильно вытянут, тогда как в форме II (сольват с ТГФ) близок к правильному (см. табл.). Тем не менее, средние длины связей $\text{Mo}-\text{Mo}$ в обеих формах практически идентичны, что позволяет выдвинуть предположение о проявлении связевой изомерии в данных комплексах.



Кластеры с ядром Re_3S_4 , координированным дифосфиновыми лигандами, оставались неизвестными до самого недавнего времени. Полученный нами первый пример таких кластеров – $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$ – является, как оказалось, высокоспиновым ($S = 3/2$) при комнатной температуре, что было подтверждено данными магнетохимических измерений и ЭПР-спектроскопии [3]. Также было установлено, что терминальные бромидные лиганды являются лабильными и могут быть обменены на хлорид-ионы в чрезвычайно мягких условиях (CH_2Cl_2 , комн. темп.). Эти факторы позволяют рассматривать производные $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}$ как перспективные строительные блоки для получения магнитно-активных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00385) и гос. контракта 02.740.11.0628.

1. Parkin G., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 887–911.
2. Rohmer M.-M., Benard M., *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 340–354.
3. Petrov P.A., Virovets A.V., Bogomyakov A.S. *et al.*, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2713–2715.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Sm, Eu И Yb С ХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Пушкаревский Н.А., Смоленцев А.И., Конченко С.Н.

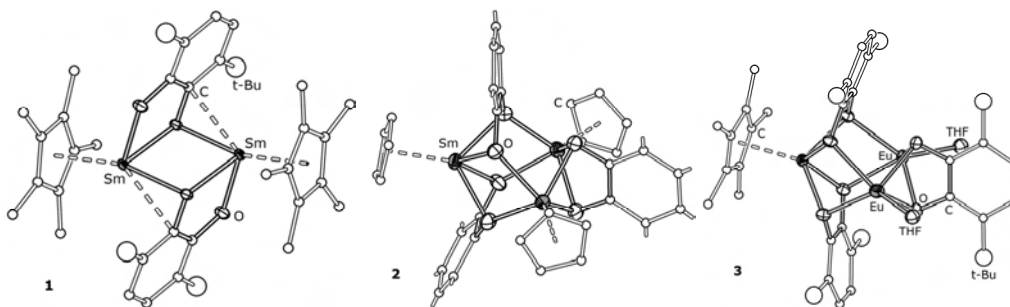
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: nikolay@niic.nsc.ru

Несмотря на огромный интерес к комплексам с хиноновыми лигандами, комплексы лантаноидов с хиноновыми лигандами представляют малоизученную область химии. Известны немногочисленные соединения Ln(III), и единичные примеры с металлами в степени окисления 2+ [1]. Получение таких комплексов представляет большой интерес, поскольку от них можно ожидать уникальных магнитных свойств.

В данной работе обсуждается синтез, строение и магнитные свойства новых комплексов Sm, Eu, и Yb (Ln) с хиноновыми лигандами, полученных взаимодействием нейтральных хинонов (Q), 3,6-бис(*m*-бутил)-*o*-бензохинона (BBVQ) и 9,10-фенантренхинона (PhenQ), с комплексами металлов (II): $[LnCr^*_2(THF)_2]$ и $[SmI_2(THF)_2]$.

Получены полиядерные молекулярные комплексы, содержащие Ln(II) и Ln(III): 1) в реакциях $[SmCr^*_2(THF)_2]$ получены димерный $[(SmCr^*)(\mu, \eta^2-BBVQ)]_2$ (**1**) и тримерный $[(SmCr^*)_3(\mu_3, \eta^2-PhenQ)_2(\mu, \eta^2-PhenQ)]$ (**2**), в которых атомы Sm трехвалентны; 2) в отличие от Sm, в реакции $[EuCr^*_2(THF)_2]$ не происходит окисления всего Eu(II) в Eu(III), образующийся $[(EuCr^*)(Eu(THF))_2(\mu_3, \eta^2-BBVQ)_2(\mu, \eta^2-BBVQ)]$ (**3**) содержит два атома Eu^{2+} и один — Eu^{3+} . Во всех случаях один или оба лиганда Cr^* являются восстановителями наряду с Ln^{2+} (и уходят в виде Cr^*_2), в результате хинон восстанавливается до катехолатного состояния. За счет окисления лигандов Cr^* в реакции BBVQ с $MgCr^*_2$ образуется катехолатный комплекс $[Mg(THF)_2(\mu, \eta^2-BBVQ)]_2$.



В реакции $[SmI_2(THF)_2]$ с BBVQ также происходит окисление Sm(II) до Sm(III) и I до I_3^- ; выделенная кристаллическая фаза является сокристаллизатом димерного и тримерного комплексов: $0,5[(Sm(BBVQ)_2)_2(\mu, \eta^2-BBVQ)_2] \cdot [(Sm(BBVQ)_2)(Sm(BBVQ))_2(\mu_3, \eta^2-BBVQ)_2(\mu, \eta^2-BBVQ)](I_3) \cdot 3PhCH_3$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№10-03-00385-a), госконтракта 02.740.11.0628 и программы Президиума РАН № 8 (проект № 14).

1. Kuzyaev D.M., Vorozhtsov D.L., Druzhkov N.O., Lopatin M.A., Baranov E.V., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Abakumov G.A., Vochkarev M.N., *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 698, 35–41.

NEW COORDINATION POLYMERS AND COORDINATION OLIGOMERS OF THE RARE EARTH ELEMENTS

Roesky P.W.

Institute of Inorganic Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Karlsruhe, Germany
E-mail: roesky@kit.edu

The aim of our recent research is the construction of well-defined and structurally characterized nanoscaled systems which are based on lanthanide metals. By using these systems, we are interested in the chemical and physical properties of these materials. The molecular scaffolds we are working on are centered on lanthanide hydroxy clusters, metal–organic frameworks (MOFs), and infinite coordination polymers (ICPs). Most of the reported lanthanide hydroxy clusters were obtained either by hydrothermal synthesis or by partial hydrolysis of air sensitive material. We and others have established a synthetic protocol to obtain these species in gram scale in a predictable manner [1-2]. These kinds of compounds are tremendously stable in different chemical environments. Lanthanide clusters are known to feature two potentially useful properties: luminescence [3] and magnetism [4]. Different kinds of ligands could be attached in a controlled manner onto the cluster on specific positions [5-11]. In this context we attached different natural amino acids to selective binding sites of the cluster's periphery, which allows an unprecedented predictability with respect to coordination geometries [12]. Depending on the nature of these aggregates, we obtained Single Molecule Magnets (SMM), e.g. a pentanuclear dysprosium hydroxy cluster showing SMM behavior is reported [4].

Acknowledgements: This work was supported through the DFG-Center for Functional Nanostructures within Research Area C.

1. Kremer, C.; Torres, J.; Domínguez, S.; Mederos, A. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 567-590.
2. Zheng, Z. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Elements*; Gschneidner Jr., K. A., Bünzli, J.-C. G.; Pecharsky, V. K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2010; Vol. 40, p 109-239.
3. Hauser, C. P.; Thielemann, D. T.; Adlung, M.; Wickleder, C.; Roesky, P. W.; Weiss, C. K.; Landfester, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 286-296.
4. Gamer, M. T.; Lan, Y.; Roesky, P. W.; Powell, A. K.; Clerac, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6581-6583.
5. Bürgstein, M. R.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5213-5218.
6. Bürgstein, M. R.; Roesky, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 549-551.
7. Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5963-5965.
8. Andrews, P. C.; Beck, T.; Forsyth, C. M.; Fraser, B. H.; Junk, P. C.; Massi, M.; Roesky, P. W. *Dalton Trans.* **2007**, 5651-5654.
9. Baskar, V.; Roesky, P. W. *Dalton Trans.* **2006**, 676-679.
10. Löble, M. W.; Casimiro, M.; Thielemann, D. T.; Ona-Burgos, P.; Fernandez, I.; Roesky, P. W.; Breher, F. *Chem.--Eur. J.* **2012**, *18*, 5325-5334.
11. Thielemann, D. T.; Klinger, M.; Wolf, T. J. A.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Busse, M.; Roesky, P. W.; Unterreiner, A.-N.; Powell, A. K.; Junk, P. C.; Deacon, G. B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11990-12000.
12. Thielemann, D. T.; Fernandez, I.; Roesky, P. W. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6661-6666.

ПРЕВРАЩЕНИЯ МНОГОЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ НИКЕЛЯ

Романенко Г.В., Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З.

Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

В дизайне многоядерных соединений $3d$ металлов в качестве мостиковых лигандов очень часто используются анионы карбоновых кислот. Среди них пивалат-анионы (Piv) вызывают повышенный интерес, поскольку они способствуют растворимости соединений с переходными металлами в малополярных органических растворителях. Такие комплексы перспективны как компоненты гомогенных каталитических систем, а также как исходные матрицы для транспорта металлов на поверхности подложек. Реакции полиядерных соединений металлов с органическими парамагнетиками могут также запускать самосборку магнитноактивных гетероспиновых структур высокой размерности. Так, при исследовании продуктов взаимодействия $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{THF})_4]$ с нитронилнитроксильными радикалами, содержащими в боковой цепи алкильные или гетероциклические заместители, удалось выделить целое семейство гетероспиновых соединений, в том числе, способных к кооперативному магнитному упорядочению. И в этом случае важным фактором, способствующим эффективному взаимодействию нитронилнитроксильного радикала с полиядерным соединением, послужила хорошая растворимость последнего в малополярных органических средах. В результате исследования системы $\text{NiCl}_2\text{-KPiv}$ удалось выделить семейство пивалатов $\text{Ni}(\text{II})$ различной ядерности с неизвестной ранее архитектурой металл-кислородного остова, в том числе, и способных к магнитному упорядочению [1-4]. Кроме того, получены первые комплексы многоядерных пивалатов с нитроксильными радикалами [5].

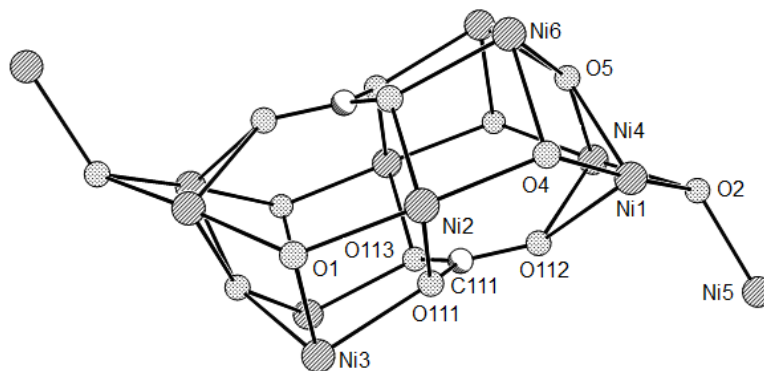


Рис. 1. Металл-кислородный остов в молекуле $[\text{K}_4\text{Ni}_{12}\text{Piv}_{16}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOAc})_4]$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-03-00025, 08-03-00038, 08-03-00025, 09-03-00091, 09-03-12108, 11-03-00027), РАН и СО РАН.

1. Кузнецова О.В., Фурсова Е.Ю., Романенко Г.В., Овчаренко В.И., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2006**, 1863-1874.
2. Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G. et al., *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5338-5350.
3. Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Овчаренко В.И. и др., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2008**, 1175-1182.
4. Кузнецова О.В., Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И. и др., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2008**, 2156-2158.
5. Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Романенко Г.В. и др., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2010**, 330-334.

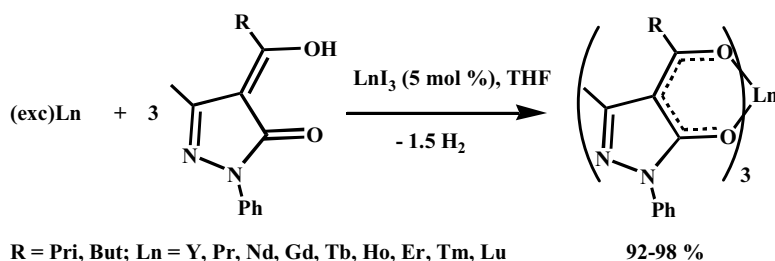
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРАЗОЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ

Сафронова А.В., Беганцова Ю.Е., Баринова Ю.П., Бочкарев Л.Н.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: san@iomc.ras.ru

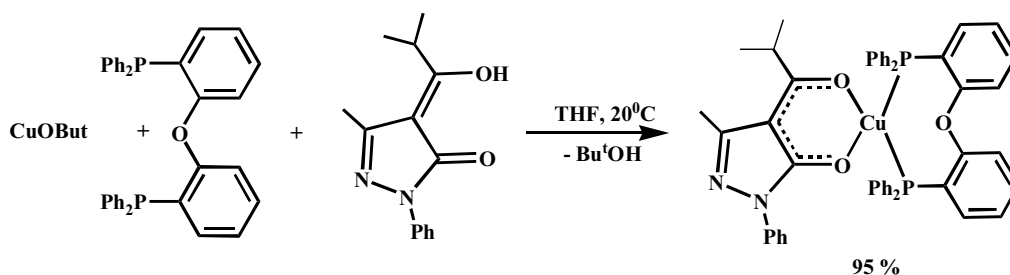
В настоящей работе синтезированы и структурно охарактеризованы новые пиразолонатные комплексы меди, платины, иридия и редкоземельных металлов (РЗМ). Установлено, что все полученные соединения могут быть использованы в качестве эффективных эмиссионных материалов для органических светодиодов (OLED).

Для получения безводных пиразолонатов РЗМ разработан новый метод, заключающийся в реакции редкоземельных металлов с пиразолоном в присутствии каталитических количеств трийодидов соответствующих РЗМ:



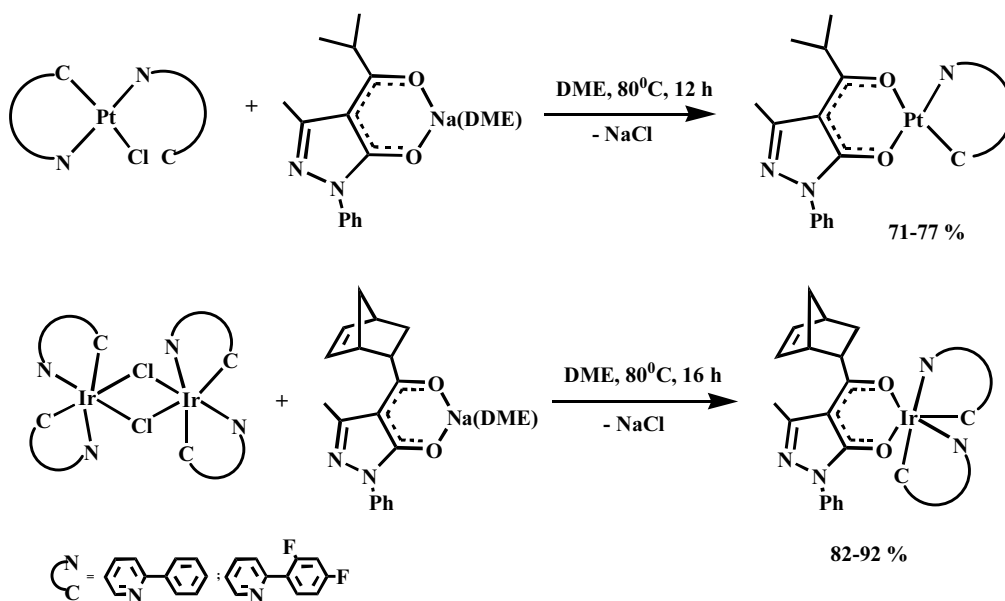
Синтезированные пиразолонатные производные РЗМ сублимируются в вакууме (10^{-3} Торр) в интервале температур 230-270 °С. Согласно рентгеноструктурному анализу сублимированные соединения представляют собой биядерные комплексы, в которых атомы РЗМ связаны пиразолонатными мостиковыми группами. Комплекс тербия в составе модельного OLED-устройства (ITO/TPD/(Pr¹-PMP)₃Tb/BATH/Alq₃/Yb) проявил исключительно металл-центрированную электролюминесценцию (CIE: x = 0.38, y = 0.58) с максимальной яркостью 1600 кд/м².

Пиразолонатный комплекс меди синтезирован в соответствии со схемой:



Светодиод на основе комплекса меди с конфигурацией ITO/TPD/Cu-комплекс/BATH/Alq₃/Yb генерировал излучение желто-оранжевого цвета (CIE: x = 0.52, y = 4.6) с максимальной яркостью 280 кд/м².

Фенилпиридиновые комплексы платины и иридия с пиразолонатными лигандами получены реакцией хлоридов соответствующих металлов с пиразолонатными производными натрия:



Комплексы платины в составе OLED-устройства ITO/TPD/Pt-комплекс/BATH/Yb генерировали электролюминесценцию оранжевого цвета (CIE: $x = 0.61$, $y = 0.38$) с максимальной яркостью до 5300 кд/м^2 . При допировании комплексов платины в матрицу поливинилкарбазола с концентрацией от 1 до 10 мас. % наблюдается электролюминесценция сине-зеленого, белого и оранжевого цветов.

Норборнензамещенные пиразолонатные производные иридия были использованы для получения методом метатезисной полимеризации иридийсодержащих сополимеров, которые проявили электролюминесценцию желто-зеленого цвета с максимальной яркостью до 800 кд/м^2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-03-97021_p_поволжье_a и № 12-03-00250_a).

ПОЛИАДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.

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

E-mail: sidorov@igic.ras.ru

Использование анионов замещенных малоновых кислот позволило получить ряд интересных полиядерных систем, показывающих перспективность таких хелатно-мостиковых анионов дикарбоновых кислот для синтеза гомо- и гетерометаллических координационных полимеров разной размерности и достаточно больших полиядерных молекул и анионов с атомами Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и V(IV) (оксованадия(IV)). По сравнению с известными соединениями малоновой кислоты переход к ее замещенным аналогам позволил заметно увеличить структурное разнообразие образующихся соединений, получить ряд соединений необычного строения.

В полученных из водных растворов гетерометаллических соединениях с анионами диметилмалоновой, 1,1-циклопропандикарбоновой, 1,1-циклобутандикарбоновой и бутылмалоновой кислот оказалось возможным сочетание атомов переходных металлов, переходных и непереходных металлов в стехиометрических соотношениях. Большая часть полученных нами координационных полимеров построена за счет различных способов связывания бисхелатных дианионных фрагментов, образованных атомами меди(II) или оксованадия(IV) и двумя хелатно связанными анионами замещенной малоновой кислоты, с участием, в большинстве случаев, в построении полимерной структуры мостиковых молекул воды. В системах M^{II} -Ba ($M=Co, Cu, Zn$) наблюдалось формирование пористых 3D полимеров с прямыми параллельными гидрофобными каналами (диаметр около 8\AA). Сотоподобная система каналов образована бис-хелатными дианионными фрагментами $[M(\text{mal})_2]^{2-}$ (mal =анионы вышеуказанных замещенных малоновых кислот), связанных ионами Ba^{2+} , окружение которых достраивается молекулами воды. Прочность пористой структуры подтверждается сохранением ее даже при полном удалении воды при 200°C . Бисхелатный дианионный фрагмент, типичный для координационных полимеров незамещенной малоновой кислоты, в случае ее замещенных аналогов для кобальта и цинка, пока наблюдался только в системах M^{II} -Ba.

Существенное влияние на строение образующихся соединений оказывал углеводородный заместитель аниона замещенной малоновой кислоты: даже очень близкие по своим геометрическим характеристикам диметилмалонатный и 1,1-циклопропандикарбоксилатный анионы формируют обычно различные кристаллические упаковки. Размер иона щелочного металла также влиял на строение полимерных структур $(M')_2[VO(\text{mal})_2]$ и $(M')_2[Cu(\text{mal})_2]$, ($M'=Li, Na, K$). Причем в случае соединения состава $Li_2[VO(\text{Bu-mal})_2]\cdot 2H_2O$ было получено соединение, построенное в кристалле из дискретных молекул $\{Li_4(VO)_2(\text{Bu-mal})_4(H_2O)_4\}$, в котором ионы лития связывают между собой два фрагмента $VO(\text{Bu-mal})_2$. В отличие от калиевого и натриевого производных, имеющих полимерное строение и растворимых только в воде, литиевое соединение растворимо еще и в этаноле.

Если для меди(II) и оксованадия(IV) было характерно образование соединений состава $(M')_2[M(\text{mal})_2]$, то для двухвалентных кобальта и никеля было характерно образование тридцатишестиядерных анионных комплексов $[M_{36}(\text{OH})_{20}\text{mal}_{30}]^{8-}$, выделенных с катио-

нами всех щелочных металлов и тетрабутиламмония из водных и спиртовых растворов. Соединения никеля проявляют ферромагнитные свойства. Следует обратить внимание на то, что получено достаточно ограниченное количество полиядерных соединений металлов большой ядерности. Так примерно два десятка известных тридцатишестиядерных комплексов представлены практически только двумя типами изоструктурных оксометаллатов. Это иллюстрирует малую изученность такой области как химия полиядерных молекул с большим количеством атомов металла и перспективность анионов дикарбоновых кислот для получения новых классов многоядерных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 11-03-00735 и 11-03-12109), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363), Российской академии наук и Сибирского отделения Российской академии наук.

CLUSTERS AND POLYOXOMETALATES – A FRUITFUL SYMBIOSIS

Sokolov M.N., Adonin S., Korenev V., Kalinina I.

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia**E-mail: caesar@niic.nsc.ru*

Lacunary derivatives of Keggin and Dawson-type polyoxometalates (POM) are excellent ligands for coordination to mononuclear, polynuclear and cluster cations. They offer almost unlimited possibilities of incorporating desired moieties in order to introduce catalytic centers, biological activity, luminescence, paramagnetism etc. In the present work we have explored coordination of noble metals, rhenium, and chalcogenide clusters of Mo and W to lacunary tungstates $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, $[\text{HBW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ and to the family of 1:9 heteropolytungstates – $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ and analogues.

Complexes of POM with noble metals, in which M-M bonded binuclear units Rh_2^{4+} and Ir_2^{4+} are coordinated to two tetradentate POM ligands $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ and $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ have been prepared. Reaction of $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2]^{10-}$ with Rh(II) acetate under hydrothermal conditions leads to oxidation of Rh(II) to Rh(III) with the formation of $[(\text{W}_9\text{O}_{33})_2\{\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}]^{14-}$, which belongs to a new type of polyoxometalates. Reaction $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ with $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ leads to incorporation of the quadruply bonded unit Re_2^{6+} into the Keggin structure with the formation of the unique "dumbbell-shaped" complex $[\text{Re}_2(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{8-}$.

A series of unique hybrid chalcogenide cluster-incorporated POM has been prepared, in whose structures the POM standard building block $\{\text{W}_3\text{O}_4\}^{10+}$ is replaced by topologically similar cluster fragments $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}^{4+}$ or $\{\text{Mo}_3\text{S}_2\text{O}_2\}^{4+}$ with Mo-Mo bonds, which includes $[\text{EW}_{15}\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{9-}$ (E = As, Sb) and $[\text{AsW}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{9-}$. It is the first example of POM structures with built-in sulfide ligands, which represent a new center of coordination for "soft" metal ions. The $[\text{AsW}_{15}\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{9-}$ anion reacts with CuCl with the formation of a new heterometal derivative $[\text{AsW}_{15}\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{9-}$.

Interaction of $[\text{HBW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ with $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+}$ leads to formation of a new complex $[(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2\{\text{Mo}_6\text{O}_6\text{S}_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{W}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2\}]^{14-}$. In its structure there are two borotungstate fragments, which are connected via a bridge from three condensed cations $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. Starting from a phosphotungstate with a lacunary structure, a cluster-POM hybrid complex $[\text{K}_4\{\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2\}_2(\text{WO}_2)(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{30-}$ was prepared and investigated in detail.

A sulfurated analogue of Mo keplerate has been prepared and its aggregation in aqueous solution was shown to produce large nanosized aggregates (up to 300-500 nm in diameter).

All the complexes were characterized by X-ray analysis, NMR, IR, electrospray mass-spectra. Reactivity pathways of the new complexes are discussed.

**OCTAHEDRAL RHENIUM CLUSTERS:
FROM SOLID STATE COMPOUNDS TO HYBRIDS AND NANOMATERIALS**

Cordier S.¹, Molard Y.¹, Grasset F.¹, Amela-Cortes M.¹, Aubert T.¹, Shestopalov M.A.²,
Ledneva A.Y.², Brylev K.A.², Naumov N.G.², Mironov Y.V.²

¹*Institut Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS/Universite Rennes 1, Rennes, France*
E-mail: stephane.cordier@univ-rennes1.fr

²*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*
E-mail: naumov@niic.nsc.ru

Some years ago, the groups working on cluster chemistry of the Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry in Novosibirsk and that of the Rennes Institute of Chemical Sciences joined their efforts to design molecular assemblies and nanomaterials based on octahedral rhenium metal atom clusters. In the solid state, Re_6 clusters are associated with halogen and/chalcogen ligands in face-capping (Q^i) and apical positions (L^a) to form $\text{Re}_6\text{Q}_8^i\text{L}_6^a$ units. Owing to the delocalization of electrons on all the metal centers, $\text{Re}_6\text{Q}_8^i\text{L}_6^a$ units exhibit unusual physico-structural and electronic properties such as luminescence or low and reversible oxidation potential. An interesting feature is that apical ligands can be exchanged in organic or inorganic melts as well as in solution. This enables the fictionalization of the clusters that can in situ self-assemble to form supramolecular architectures and metal organic framework or that can be further involved in the elaboration of hybrid nanocomposites (co-polymers & liquid crystals), nanoparticles and functional surfaces. In this contribution, we will show how rhenium clusters can be tailored for the design of nanomaterials via solution chemistry. We will evidence how the charge of the unit, the nature, the number and positions of functional ligands among apical positions determine the organization of targeted materials.

I Metal Organic Frameworks [1].

Direct reaction in a sealed glass tube between melted pyrazine (pyz) and $\text{Cs}_3\text{Re}_6\text{Q}_7\text{Br}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ containing $[\text{Re}_6\text{Q}_7^i\text{Br}^i\text{Br}_6^a]^{3-}$ units led to the substitution of three apical bromine ligands by three pyrazine groups. The resulting *fac*- $\text{Re}_6\text{Q}_7^i\text{Br}^i(\text{pyz})_3\text{Br}_3^a$ building unit, based on a Re_6 metal atom cluster, is neutral and noncentrosymmetric. The crystal structure of *fac*- $\text{Re}_6\text{Q}_7^i\text{Br}^i(\text{pyz})_3\text{Br}_3^a$ ($\text{Q} = \text{S}$ or Se) displays an original, neutral metal-organic framework based on the self-assembling of *fac*- $\text{Re}_6\text{Q}_7^i\text{Br}^i(\text{pyz})_3\text{Br}_3^a$ hybrid building units. The latter are held together by supramolecular interactions: π - π , hydrogen bonds and van-der-Waals contacts. It gives rise to a honeycomb porous structure of parallel hollow open-ended channels wherein the water molecules are intercalated.

II Hybrid Nanomaterials.

The preparation of hybrids by solution chemistry requires the synthesis of soluble precursors. Afterwards, hybrids can be obtained (i) by grafting of functional ligands on the cluster (ii) pairing of the inorganic cluster units with functional counter-cations. Hitherto, the most widely used precursor to obtain functional rhenium cluster units was $(\text{TBA})_4\text{Re}_6\text{Q}_8^i\text{I}_6^a$ obtained by cationic metathesis from the double salt $\text{CsI}-\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{Q}_8^i\text{I}_6^a$. $\text{Re}_6\text{Q}_8^i(\text{PET}_3)_{6-x}^a\text{I}_x^a$ units and their isomers are obtained from the reaction of $(\text{TBA})_4\text{Re}_6\text{Q}_8^i\text{I}_6^a$ with PET_3 . After removal of remaining I^a ligands, functional $\text{Re}_6\text{Q}_8^i(\text{PET}_3)_{6-x}^a\text{L}_x^a$ units are obtained by anchoring pyridine derivatives on apical positions. Such reactions are made in small scale with low yield. The team of the Nikolaev Institute for Inorganic Chemistry developed methods to prepare in Novosibirsk different kind of $\text{Re}_6\text{Q}_8^i\text{L}_{6-x}^a\text{L}'_x^a$ units differing by the nature of ligands in apical positions. Particularly interesting are compounds containing

OH, CN or both groups in apical positions: $K_4Re_6Q_8^i(OH)_6$, $Cs_{1.5}K_{2.5}Re_6S^i_8(CN)_4(OH)_2$ and $KCs_3Re_6Se_8(CN)_6$. The latter precursors have been involved in the elaboration of:

- **Phosphorescent nanoparticles [2]**. Rhenium clusters have been embedded in silica nanoparticles starting from $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$, $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ and $Cs_{1.68}K_{2.32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$. The obtained $A_4[Re_6Q_8L_6]@SiO_2$ nanoparticles are 30 nm in size with good monodispersity and a perfectly spherical shape, as shown by scanning electron microscopy (SEM). The presence of cluster units inside the silica matrix was evidenced by scanning transmission electron microscopy in annular dark-field mode (ADF-STEM). The $A_4[Re_6Q_8L_6]@SiO_2$ nanoparticles show red and NIR emission under UV excitation, even when dispersed in water.

- **Hybrid co-polymers and functional surfaces [3, 4]**. The reaction between $K_4Re_6S_8(OH)_6$ and terbutylpyridine (TBP) enables the substitution of 4 OH group by four (TBP) leading to the neutral $Re_6Q_8(TBP)_4(OH)_2$ that is soluble in organic media. Interestingly, the $Re_6Q_8(TBP)_4(OH)_2$ unit react with carboxylic acids to form the corresponding carboxylate that are in situ grafted on the clusters via a Re-oxygen bond. The reaction of $Re_6Q_8(TBP)_4(OH)_2$ with methacrylic acid yield a functional building block that has been co-polymerized with methyl methacrylate to form a hybrid co-polymer. This hybrid exhibits the mechanical properties of PMMA and the luminescence properties of the cluster. Molecular junctions were obtained by reaction of $Re_6Q_8(TBP)_4(OH)_2$ with a silicon surface functionalized by an organic chain ended by a carboxylic acid group. Local tunnel spectroscopy measurements evidenced a larger HOMO-LUMO energy gap after grafting. I(V) characteristics have been measured by the mercury drop technique.

- **Liquid crystals [5]**. $KCs_3Re_6Se_8(CN)_6$ has been used as precursor for the pairing of dialkyl dimethylammonium cation containing cyanobiphenyl moieties terminated alkyl chains (KAT⁺) with $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-}$ and $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ units to form $(KAT)_3Re_6Se_8(CN)_6$ and $(KAT)_4Re_6Se_8(CN)_6$. Lyotropic liquid crystalline mesophases were observed independently of the cluster charge and a thermotropic monotropic lamellar smectic A liquid crystalline phase is obtained for $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-}$ cluster.

Acknowledgements. This work was supported by RFBR (grant 11-03-91052) and CNRS (PICS 5822). Christiane Perrin and Vladimir Fedorov are kindly acknowledged for useful discussions.

1. Shestopalov M. A., Cordier S., Hernandez O., Molard Y., Perrin C., Perrin A., Fedorov V. E., Mironov Y.V., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1482.
2. Aubert T., Ledneva A.Y., Grasset F., Kimoto K., Naumov N.G., Molard Y., Saito N., Haneda H., Cordier S., *Langmuir*, **2010**, *26*, 18512–18518.
3. Molard Y., Dorson F., Brylev K. A., Shestopalov M. A., Le Gal Y., Cordier S., Mironov Y.V., Kitamura N., Perrin C., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 5613-5619.
4. Cordier S., Fabre B., Molard Y., Fadjie-Djomkam A.B., Tournier N., Ababou-Girard S., Ledneva A., Naumov N.G., Moréac A., Godet C., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 18622-18633.
5. Molard Y., Ledneva A., Amela-Cortes M., Cîrcu V., Naumov N. G., Mériadec C., Artzner F., Cordier S., *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 5122–5130

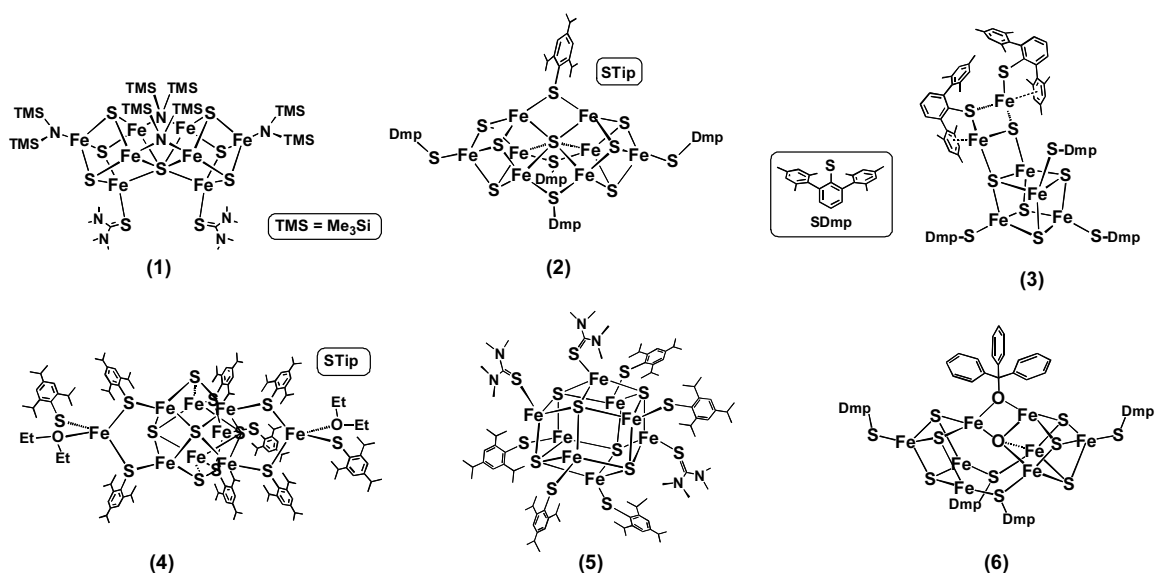
IRON-SULFUR AND IRON-MOLYBDENUM-SULFUR CLUSTERS MODELING THE ACTIVE SITES OF NITROGENASE

Tatsumi K.

*Research Center for Materials Science, and Department of Chemistry,
Graduate School of Science, Nagoya University, Nagoya, Japan
E-mail: i45100a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp*

We have developed a new synthetic route to metastable Fe/S clusters in non-polar solvents using $\text{Fe}\{\text{N}(\text{TMS})_2\}_2$ ($\text{TMS} = \text{SiMe}_3$) as the precursor, resulting in isolation of unprecedented clusters with structural diversity such as (1)–(6) shown in the figure. They show a realm of possibility in chemical synthesis of Fe/S clusters relevant to the active sites of reductases. They also suggest possibility that the nature might have “synthesized” a variety of clusters as active sites of enzymatic functions, which have yet to be found.

The $[\text{8Fe7S}]$ inorganic core of P-cluster (P^{N}) of the nitrogenase MoFe protein was synthesized from a reaction of (8:3:12:7) $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$, tetramethylthiourea (*tmtu*), 2, 4, 6-triisopropylbenzene-thiol (HSTip), and S_8 in toluene (1). Yet another type of $[\text{8Fe7S}]$ clusters (2) and $[(\text{SDmp})\text{Fe}_4\text{S}_3]_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SDmp})_2(\mu\text{-S})$, were synthesized from the reaction of a preformed di-iron complex $[\text{Fe}(\text{STip})]_2(\mu\text{-SDmp})_2$ with S_8 , the structures of which may link topologically the FeMo-co and P-cluster. This reaction system also provides cluster (3). Interestingly, the analogous reaction of $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ with 2 eq of HSTip and 1/16 eq of S_8 in toluene/ether gave rise to a $[\text{9Fe5S}]$ cluster (4), which consists of a trigonal prismatic $[\text{6Fe5S}]$ core without an atom encapsulated in the 6Fe trigonal prism. Cluster 4 is converted into a cuboidal $[\text{8Fe6S}]$ cluster (5) upon treating it with *tmtu*. We have also found formation of an O-atom incorporated $[\text{8Fe6S1O}]$ cluster (6) in the reaction of $[\text{Fe}(\text{OCPh}_3)]_2(\mu\text{-SDmp})_2$ with S_8 under the presence of a small amount of $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.



1. Y. Ohki, Y. Sunada, M. Honda, M. Katada, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4052 (2003).
2. Y. Ohki, Y. Ikagawa, and K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10457 (2007).
3. Y. Ohki, M. Imada, A. Murata, Y. Sunada, S. Ohta, M. Honda, T. Sasamori, N. Tokitoh, M. Katada, and K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13168 (2009).

СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 13-15 ГРУПП

Тимошкин А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: timoshkn@gmail.com

В докладе обобщены результаты квантово-химических расчетов и экспериментальных исследований олигомерных соединений элементов 13-15 групп [1-7]. Сопоставление рассчитанных методом B3LYP/TZVP относительных энергий изомеров различных структурных типов (рис. 1) позволяет сделать вывод о большей стабильности олигомеров $[MY_4H]_4$ по сравнению с $[MYH_2]_4$ и $[H_2MY]_4$ (M, Y -элементы 13 и 15 группы, соответственно) [4].

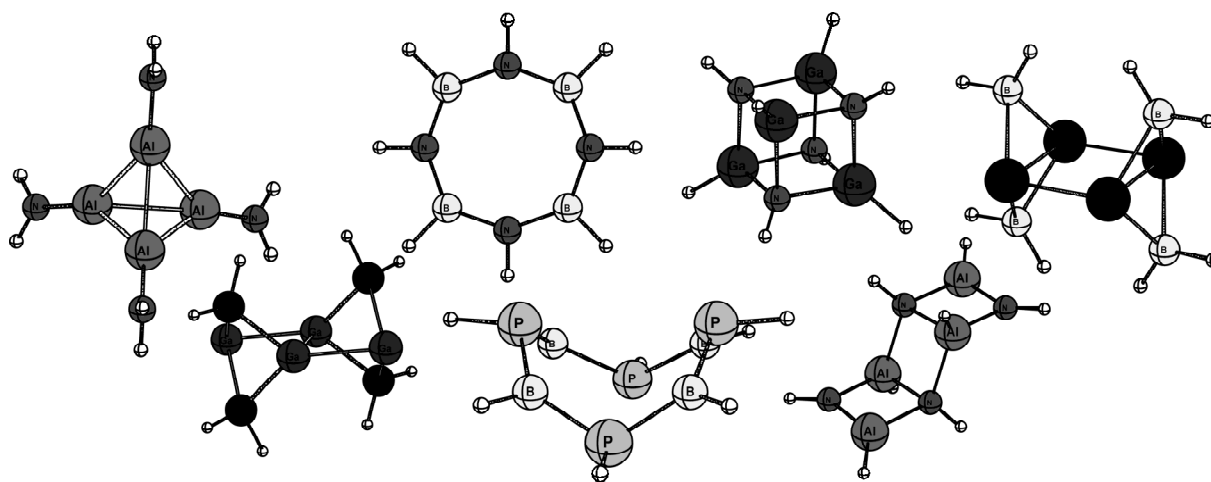


Рис. 1. Основные структурные типы тетрамерных соединений $M_4Y_4H_8$ [4]

Квантово-химические расчеты предсказывают принципиальную возможность стабилизации “голых” кубановых кластеров $[MY]_4$ путем донорно-акцепторного взаимодействия с кислотами и основаниями Льюиса [2].

Теоретически и экспериментально исследована реакционная способность олигомерных соединений по отношению к кислотам и основаниям Льюиса. Статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром показано, что тетрамерные кубановые кластеры $[EtGaPSi(Me)_2Thex]_4$ ($Thex = CMe_2^iPr$) и $[EtInP(Si^iBu_3)]_4$ не реагируют с пиридином [3], в то время как тримерный циклический $[MeAlN(2,6-(^iPr)_2C_6H_3)]_3$ обратимо присоединяет до трех молекул пиридина [1].

Методом 1H и 2H ЯМР спектроскопии показано, что в растворе $[BrBNH]_3$ в дейтеробензоле в присутствии $AlBr_3$ протекает быстрый обмен H/D, что является первым примером реакции электрофильного замещения боразинов в растворе [6]. Предложенный на основании квантово-химических расчетов механизм процесса включает образование боразониевого иона $[Br_3B_3N_3H_4]^+$ в качестве активного интермедиата (Рис. 2). Теоретические расчеты показывают, что аналогичный обмен H/D на атомах азота гетероцикла может протекать и для незамещенного боразина, что открывает путь к направленному синтезу его дейтеропродуктов.

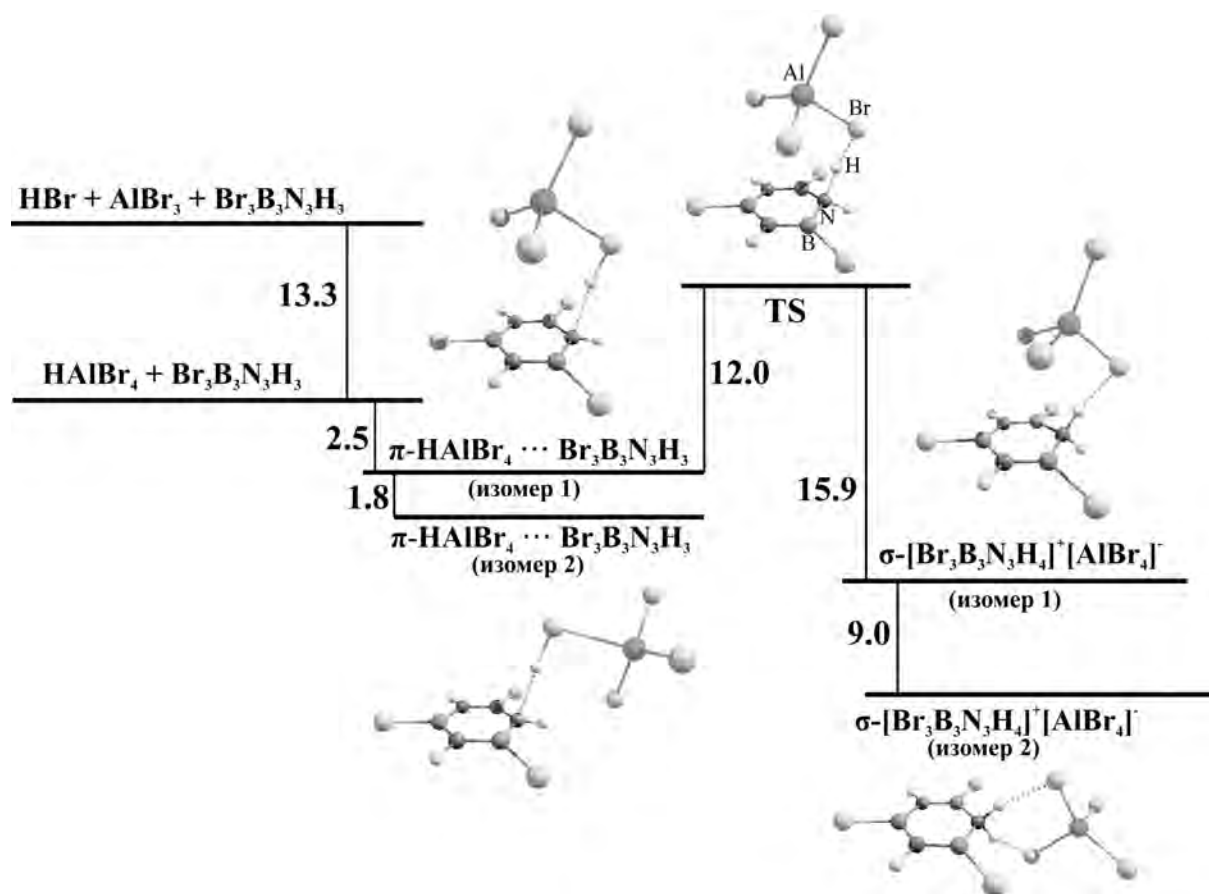


Рис. 2. Энергетическая диаграмма (относительные энергии в кДж/моль) процессов в системе $\text{HBr} - \text{AlBr}_3 - [\text{BrBNH}]_3$. B3LYP/TZVP уровень теории [6]

Квантово-химическим методом показано, что комплексообразование боразина и полиборазинов с кислотами Льюиса существенно понижает эндотермичность и энергии активации процессов гидрирования боразинов и полиборазинов [5,7]. Процесс гидрирования боразина становится энергетически выгодным после разрушения сопряженной π -системы гетероцикла.

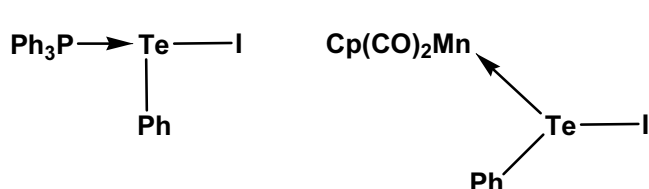
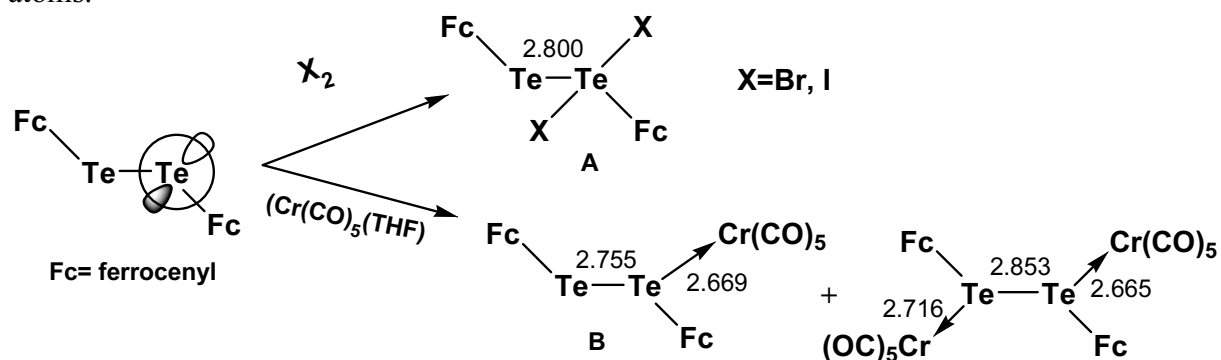
Автор выражает признательность фонду Александра фон Гумбольдта (Германия) и благодарен СПбГУ за финансовую поддержку работы (грант 12.37.139.2011).

1. Löbl J., Timoshkin A.Y., Trinh C., Necas M., Roesky H.W., Pinkas J., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5678-5685.
2. Timoshkin A.Y., *Inorg. Chem.*, **2009**, 45, 8145-8153.
3. Тимошкин А.Ю., Казаков И.В., фон Ханеш К., *Журн. Общ. Химии*, **2009**, 79, 895-901.
4. Timoshkin A.Y., Schaefer H. F., *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 516-525.
5. Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10357-10369.
6. Timoshkin A.Y., Kazakov I.V., Lisovenko A.S., Bodensteiner M., Scheer M., *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9039-9044.
7. Лисовенко А.С., Тимошкин А.Ю., *Изв. АН, сер. хим.*, в печати.

HYPERVALENT ORGANOTELLURIUM-HALIDE LIGANDS

Torubaev Yu.V.¹, Pasynskii A.A.¹, Pavlova A.B.¹, Mathur P.²¹*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russ. Acad. Sci. Moscow, Russia. E-mail: hansmail@rambler.ru*²*Chemistry Department, Indian Institute of Technology, Powai, Bombay, India
Chemistry Department, Indian Institute of Technology, Indore, India*

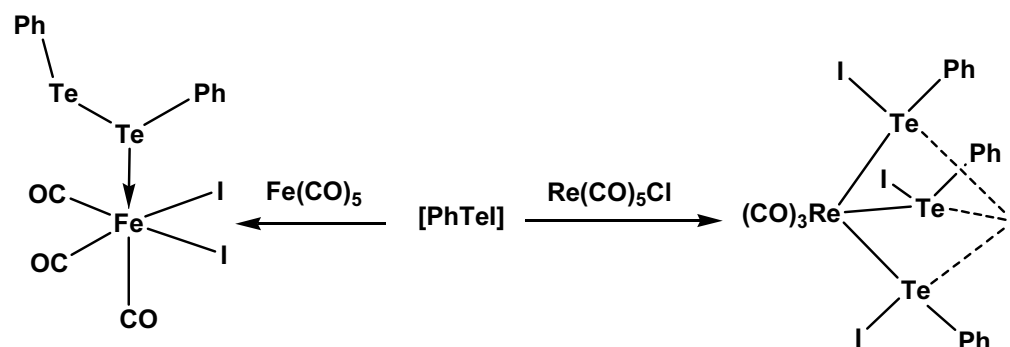
Until the recent, organotellurium halides were known to give complexes only with the N, P, S, halogens and other σ -donors, so acting as the acids in terms of Lewis acidity/basicity. Although the first examples of organometallic complexes with organotellurium halides acting as a Lewis bases towards the metal centers were described quite recently [1], the tendency of Te atom for additional bonding to the donor atoms was noted even there, resulting in some unusual molecular and crystal structures. This propensity of Te is usually attributed to the electron deficiency of the tellurium atom arising from the electron-withdrawing halogen atoms.



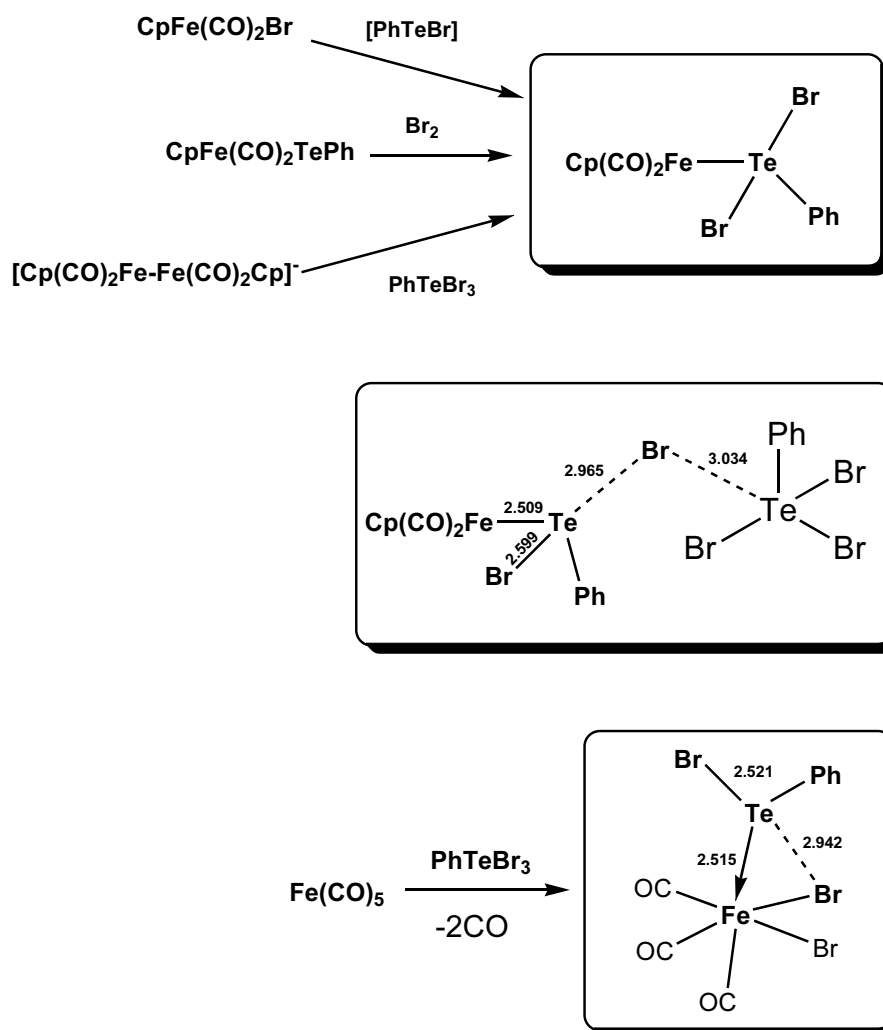
The same set of lone electron pairs of Te atom in R_2Te_2 can be donated to the metal atom of $Cr(CO)_5$ in **B** fragment or involved into 3c-4e bonding in **A**. Similarly, $[PhTeI]$ can give complexes both with donor Ph_3P [2] and acceptor $CpMn(CO)_2$ fragment.

Summarizing the reactivity of organotellurium halides towards the low-valent transition metal carbonyl complexes: we can point out that:

- $[PhTeI]$ act mostly as a *Te-ligand* but not as an oxidizing agent.



- PhTeX_3 act as an oxidizing agent, affording complexes with PhTeX (2e-donor), PhTeX_2 (1e-donor) and intermediate types of ligands.



Secondary Te-X interactions typically observed in organotellurium halides are not limited to the molecular structures only, but pertains to their crystal structures as well. Intermolecular secondary Te-X, which can be rationalized within the same 4c-4e model as used for the crystal structures, results in the various patterns of supramolecular organization of the organotellurium halides in the solid state.

It is noteworthy that the same Te-localized orbital is used for back $\text{M} \rightarrow \text{Te}$ donation (responsible for the considerable shortening of M-Te distance) and 4c-4e intermolecular interaction. Such a competition, along with the natural satisfaction of electron deficit on Te atom upon the formal substitution of halogen atom on to the metal fragment results in the considerable minimization of secondary $\text{Te} \leftarrow \text{X}$ intermolecular interactions in the solid state.

We gratefully acknowledge the financial support from the Department of Science and Technology, Government of India, and Russian Foundation for Basic Research (grant 12-03-00906) and the President of RF fellowships (grant MD-7122.2012.3).

1. Y. Torubaev, A. Pasynskii, P. Mathur, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 709.
2. P. D.Boyle, W. I.Cross, S. M. Godfrey et al. *Angew. Chem.* **2000**, 1796.

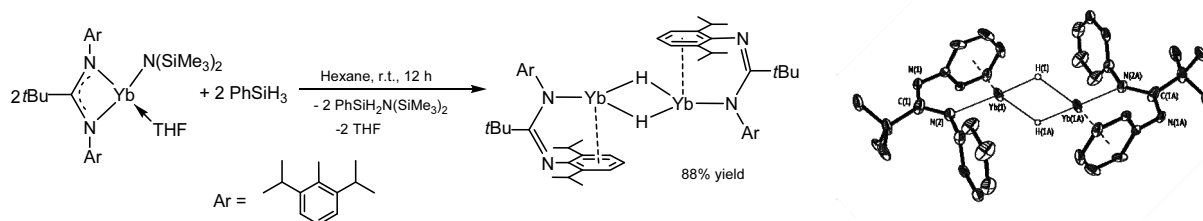
RARE-EARTH METAL HYDRIDO COMPLEXES SUPPORTED BY CHELATING N-LIGANDS

Trifonov A.A., Lyubov D.M., Basalov I.V.

G.A. Razuvaev Institute of organometallic chemistry RAS, Nizhny Novgorod, Russia

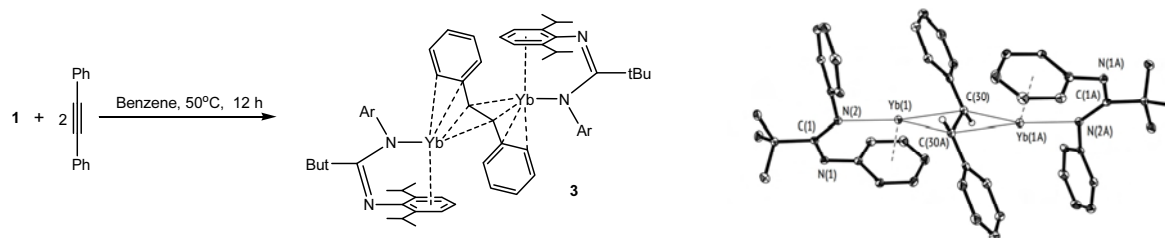
E-mail:trif@iomc.ras.ru

Yb(II) hydrido complex $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) supported by bulky amidinate ligand was synthesized by the σ -bond metathesis reaction of amido complex $\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ with equimolar amount of PhSiH_3 .

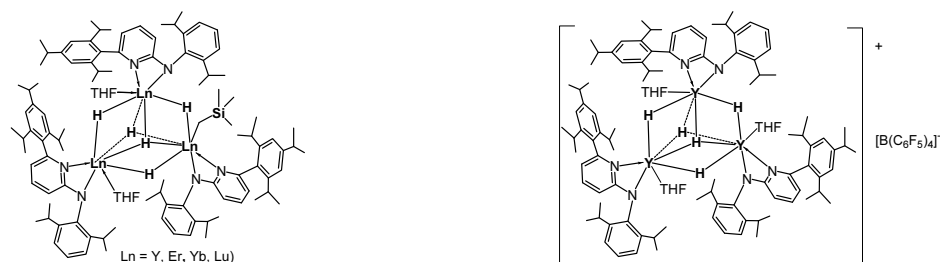


The amidinate ligands in **1** chelate the Yb(II) ions *via* κ^1 -amide and η^6 -arene interactions performing a coordination mode different from the κ^2 -N,N'-chelating one detected in the parent amido complex.

The Ln(II) hydrido complexes containing two reaction centers are of great interest for investigation of the reactivity pattern. The presence of low valent Yb(II) ion and hydrido ligand provides a basis for a rich redox chemistry of these complexes. The Yb-H bond can undergo insertions of multiple bonds and σ -bond metathesis reactions with the reagents containing acidic X-H bonds. Moreover the Yb ion can coordinate Lewis bases, while the basic M-H bond can form complexes with Lewis acids. The reaction of **1** with mild oxidant N,N'-dimethylthiuramdisulfide occurs without H_2 evolution but regardless the reagents ratio affords the bis(dithiocarbamato) amidinato Yb(III) complex $\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ (**2**). The reaction of **1** with 2 moles of $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ regardless the reagents ratio affords a product of addition of two Yb-H bonds to $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ molecule - $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}]_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-PhCHCHPh})$ (**3**).



The synthesis, structures and reactivity of trinuclear alkyl-hydrido and cationic hydrido clusters of Y, Er, Yb and Lu will be considered.



HETEROMETALLIC CLUSTERS OF THE GROUP 11 METALS: A NEW TURN IN THE OLD CHEMISTRY

Tunik S.P.¹, Koshevoy I.O.^{1,2}

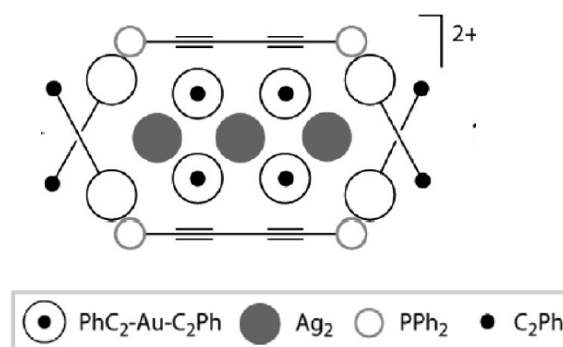
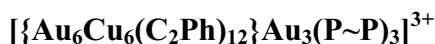
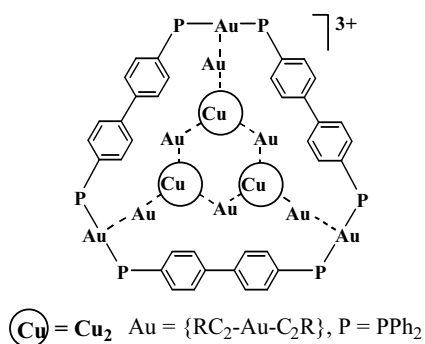
¹*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

E-mail: stunik@spbu.ru

²*University of Eastern Finland, Joensuu, Finland*

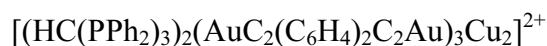
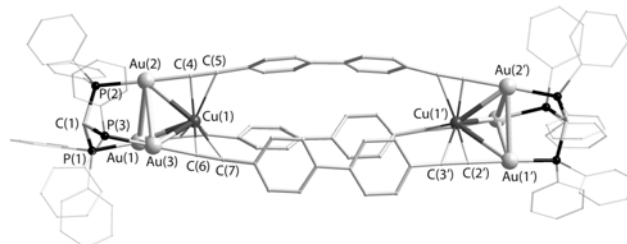
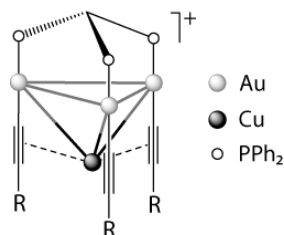
E-mail: igor.koshevoy@uef.fi

Chemistry of the polymetallic d¹⁰ coinage metal complexes have been studying for a long time due to their useful luminescence properties typical for the variety of M(I), M = Cu, Ag, Au compounds [1]. However, quite recently it has been found that reactions of alkynyl gold(I) complexes with polyphosphines in the presence of other relative ions (Cu⁺, Ag⁺) result in self-assembly of polynuclear heterometallic clusters with unusual supramolecular architecture [2, 3]. The cluster core of this type of complexes consists “{RC≡C-Au-C≡C-R}_n” gold-dialkynyl fragments put together through metallophilic interaction with encapsulated hetero-ions (Cu⁺, Ag⁺). The molecular aggregates are additionally stabilized by the cluster core wrapping with the gold-diphosphine “belts”: {Au(P-P)}₃³⁺ or {RC≡C-Au(P-P)}₂, as shown below for two representative examples.



The size and composition of the cluster core is primarily determined by geometrical parameters of the diphosphine ligands and vary from the smallest “Au₃Cu₂” one based on the PPh₂(C₆H₄)PPh₂ diphosphine up to the giant cluster, which contains 58 metal ions {Au₁₈Ag₃₀} inside the belt formed by the “stretched” PPh₂(C₆H₄)₅PPh₂ diphosphine.

The use of templating triphosphines, such as HC(PPh₂)₃ and Ph₂PCH₂PPhCH₂PPh₂, makes possible self assembly of another group of supramolecular complexes, which also contain heterometallic (Au-Cu, Au-Ag) cluster core with the metal ions bonded by metallophilic interactions:



The presence of heteronuclear core metal fragments effectively shielded from environment by the alkynyl and phosphine ligands determines unique electronic structure and photophysical properties of this type of complexes. It is worth noting that the photophysical characteristics of these complexes can be fine tuned by the variations in the alkynyl ligand substituents that is of particular importance for practical applications.

The compounds synthesized display extremely high phosphorescence quantum yield, up to 100%, both in solution and in solid state, with negligible quenching of emission by molecular oxygen. A group of Au-Ag and Au-Cu complexes demonstrate nonlinear optical properties to give two-photon absorption cross section ($> 100 \text{ GM}$) comparable with the efficient organic luminophors. Crystalline samples of a few compounds show thermo-chromic behavior whereas the complexes based on the triphosphine ligands also display luminescence sensitivity to the vapors of polar organic solvents like acetone, THF and methanol. General methods of the synthesis, molecular and electronic structure and photophysical properties of the compounds obtained will be presented in the lecture, together with the prospective of their applications in sensing, bioimaging and biochip technology.

Financial support from St. Petersburg State University (grant 12.37.132.2011), Russian Foundation for Basic Research (grants 11-03-00541-a and 11-03-92010-NNS-a)) and the Academy of Finland (grant 138560/2010, A.J.K.) is gratefully acknowledged.

1. López-de-Luzuriaga, J. M., Luminescence of Supramolecular Gold-Containing Materials. In *Modern Supramolecular Gold Chemistry*, Laguna, A., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2008; pp. 347-402.
2. Koshevoy I. O., Koskinen L., Haukka M., Tunik S. P., Serdobintsev P. Yu., Melnikov A.S., and Pakkanen T. A., Self-Assembly of Supramolecular Luminescent Au^I-Cu^I Complexes: “Wrapping” an Au₆Cu₆ Cluster in a [Au₃(diphosphine)₃]³⁺ “Belt”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3942–3945.
3. I. O. Koshevoy, Chia-Li Lin, A. J. Karttunen, J. Jänis, M. Haukka, S. P. Tunik, Pi-Tai Chou, T. A. Pakkanen, Highly luminescent octanuclear Au^I-Cu^I clusters adopting two structural motifs: the effect of aliphatic alkynyl ligands, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 11456–11466.

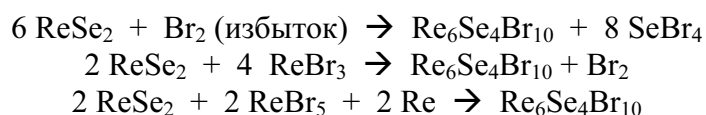
ВКЛАД ИНХ СО РАН В КЛАСТЕРНУЮ ХИМИЮ РЕНИЯ

Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Брылев К.А., Яровой С.С., Артемкина С.Б., Тарасенко М.С., Шестопапов М.А., Леднева А.Ю., Гайфулин Я.М., Ермолаев А.В.

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

Систематические исследования кластерных соединений рения проводятся в ИНХ СО РАН, начиная с 70-х годов прошедшего столетия. За это время в Институте синтезировано большое количество новых комплексов рения, содержащих металлокластеры различной нуклеарности – Re₄, Re₆, Re₉, Re₁₂, открыты оригинальные структурные типы, получены фундаментальные знания, имеющие принципиальное значение в кластерной химии переходных металлов.

Исследование бинарных халькогенидов рения позволило установить, что в то время как в системах Re-S и Re-Se образуются изоструктурные дихалькогениды ReS₂ и ReSe₂, содержащие ромбические металлокластеры Re₄, в системе Re-Te кристаллизуется теллурид рения Re₆Te₁₅ ([Re₆Te₈]Te₇), в структуре которого образуются октаэдрические металлокластеры. Замена в ReS₂ одного атома серы на теллур также сопровождается драматическим изменением в структуре “ReStе”, приводящим к преобразованию слоистой структуры ReS₂ в полимерную структуру шпинельного типа с тетраэдрическими металлокластерами Re₄S₄Te₄. В Re₄S₄Te₄ можно частично заместить атомы рения на молибден – Re_{4-x}Mo_xS₄Te₄ (0 < x < 1.2), а в [Re₆Te₈]Te₇ возможно замещение внутренних лигандов μ₃-Te на серу или селен с образованием соединений переменного состава типа [Re₆Te_{8-x}Q_x]Te₇ (Q = S, Se; 0 < x < 8). Взаимодействие [Re₆Te₈]Te₇ с бромом при комнатной температуре приводит к соединению состава [Re₆Te₄Br₄]Br₆. Подобные октаэдрические комплексы оказались устойчивыми кластерными соединениями рения, которые можно получить высокотемпературными реакциями, исходя из различных соединений рения:



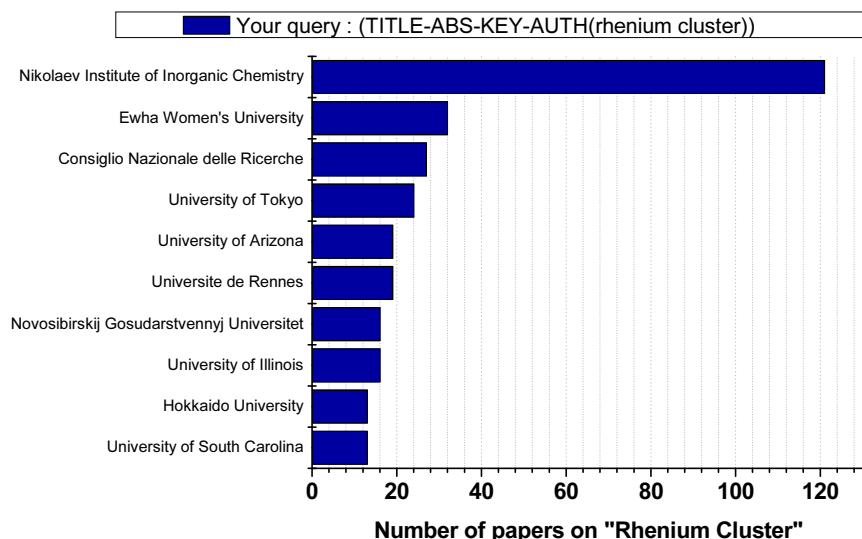
Синтез четырехъядерных комплексов [Re₄Q₄(TeY₂)₄Y₈ (Q=S, Se, Te; Y=Cl, Br) открыл путь к их широкой модификации за счет замещения внешних терминальных лигандов на разнообразные неорганические и органические группы. Большой интерес представляют реакции тетраэдрических кластеров с бидентатными органическими лигандами; так в соединении Re₄Te₄Cl₄(C₄N₃H₄)₄ две молекулы аминопиразина координируются как монодентатные лиганды, а две другие молекулы аминопиразина координируются по ребру тетраэдра Re₄ по бидентатно-мостиковому типу. Обнаруженная координация существенно расширяет круг возможных взаимодействий тетраэдрических комплексов.

Наиболее представительной группой кластерных соединений рения являются октаэдрические комплексы типа Re₆Q₈L₆ (Q = S, Se, Te; а L – различные ионы или молекулы). Авторами синтезирована представительная серия октаэдрических комплексов, изучена их кристаллическая и электронная структура, а также важнейшие химические и физические свойства.

Разработаны оригинальные методы синтеза комплексов различного типа, такие как реакции вырезания кластерного ядра, реакции в расплавах солей и органических лигандов и др. Развита концепция конденсации кластерных фрагментов в более высокоядерные комплексы: получены примеры превращений в цепочке $\text{Re}_3 \rightarrow \text{Re}_6 \rightarrow \text{Re}_9 \rightarrow \text{Re}_{12}$. Двенадцатиядерные комплексы рения – $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}/^{6-}$, с внедренным атомом углерода $\mu_6\text{-C}$ между двумя октаэдрами Re_6 являются уникальными соединениями в кластерной химии переходных металлов.

Среди большого числа полученных кластерных соединений рения особое место занимают цианидные комплексы типа $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$, $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4+}$, $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$, которые благодаря амбидентатной природе цианидных лигандов способны образовывать координационные полимеры самой разнообразной размерности за счет взаимодействия с катионами переходных и непереходных металлов. Получены цепочечные, слоистые и каркасные структуры, включая соединения с одномерными каналами. Показана возможность синтеза хиральных кластерных полимеров на основе тетрааминобутана, в которых цианидные комплексы играют роль достаточно крупных спейсеров. Установлено, что комплексы переменного состава типа $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Te}_{8-x}\text{Q}_x(\text{CN})_6]$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}; 0 < x < 8$), образующиеся в расплаве KCN , в действительности представляют собой набор индивидуальных химических форм с различным значением x , находящихся в равновесии.

По кластерным соединениям рения авторами данной работы опубликовано более ста статей в отечественных и международных научных журналах, включая обзоры и научно-популярные работы, сделаны доклады на различных конференциях, подготовлено и успешно защищено несколько кандидатских и докторских диссертаций. Вклад ИНХ СО РАН в кластерную химию рения хорошо иллюстрируется приведенной ниже картинкой, полученной из базы Scopus.



Авторы благодарят сотрудников ИНХ СО РАН член-корр. РАН В.П. Федина, д-ф.-м.н. С.Г. Козлову, к.х.н. А.В. Вировца, к.х.н. Н.В. Куратьеву, к.х.н. Д.Ю. Наумова, к.х.н. А.И. Смоленцева за плодотворное сотрудничество. Авторы благодарны РФФИ и другим фондам за финансовую поддержку работ на протяжении долгого времени.

СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА

Федотов А.С.¹, Цодиков М.В.¹, Голубев К.Б.¹, Уваров В.И.², Моисеев И.И.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Московская область, Россия

Мембранно-каталитические системы (МКС) представляют собой пористые керамические мембранные носители, приготовленные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в каналах которых на основе металлокомплексных предшественников сформированы наноразмерные активные компоненты: Pd, Mn, La-Ce, Pd-Co, Pd-Mn, Pd-Zn, Re-W, Au-Ni [1].

Пористую структуру и морфологию среза внутренней поверхности изучали методами гелиевой пикнометрии, ртутной порометрии, низкотемпературной адсорбции азота и рентгенодифракционного анализа (прибор Bruker AXS D8 ADVANCE, оснащенный детектором Vantec и медным антикатодом, $\text{CuK}\alpha=1,54\text{\AA}$). Установлено, что мембранные носители имеют распределение пор до 10^7 на 1 см^2 поверхности с эффективным диаметром 1-3 мкм и длиной канала 0,3 мм; удельную поверхность $\sim 0,08\text{ м}^2/\text{г}$; пористость $\sim 40\%$; плотность $\sim 7,73\text{ г}/\text{см}^3$. Содержание нанесённых катализаторов контролировалось весовым методом и варьировалось в пределах от 0,0038 до 0,0550 %масс.

С помощью энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6700F с автоэмиссионным катодом и детектором Noran Vantage показано, что каталитически активные компоненты формируются в виде оксидных фаз, равномерно распределенных на поверхности носителя (Рис. 1).

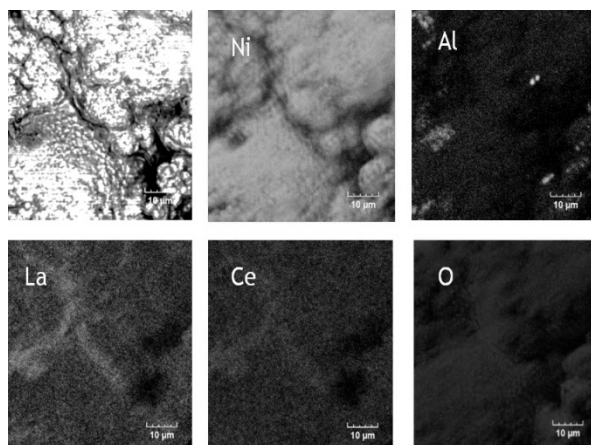


Рис. 1. EDX-анализ поверхности мембраны

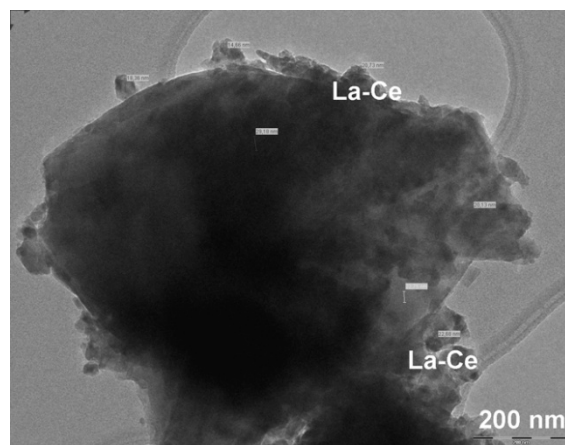


Рис. 2. ПЭМ, кластер La-Ce катализатора

С использованием метода термопрограммируемого восстановления водородом был исследован количественный состав активных компонентов.

Методом ПЭМ сверхвысокого разрешения (TOPCON EM-002B) установлено, что усредненный размер частиц составляет 15-20 нм (рис.2) [2].

В процессе углекислотного риформинга метана (УРМ) на МКС, содержащих La-Ce и Pd-Mn катализаторы были достигнуты производительности по синтез-газу 10500 и 7500 л/ч·дм³_{мембр.} с соотношением H₂/CO – 0,63 и 1,25 соответственно. Конверсия исходной газовой смеси состава CH₄/CO₂=1 при t = 650°C составила ~50 %. Максимальная наблюдаемая конверсия метана, достигнутая в процессе УРМ, на модифицированных Au-Ni и Mn-содержащими катализаторами, мембранах состава Ni-Al равнялась ~ 60% (t=750°C). Обнаружено, что УРМ на пористых МКС протекает значительно интенсивней при умеренных температурах в сравнении с традиционным реактором со стационарным слоем катализатора [3]. Показано, что в процессах углекислотной и паровой конверсии этанола и смеси этанол-глицерин высокую активность проявляют катализаторы, содержащие Pd и Au-Ni [4].

На базе МКС и твердооксидного топливного элемента создан макет лабораторной энергетической станции по выработке электроэнергии W = 60 Вт, являющийся прототипом автономных и малогабаритных энергетических установок, которые могут быть использованы для обслуживания наземных объектов, водного и железнодорожного транспорта.

Благодарности:

Работа поддержана грантами РФФИ 11-03-00777-а, Министерством образования и науки №16.516.11.6141 и совместным российско-французским контрактом между ИНХС РАН и нефтегазовой компанией TOTAL S.A. (Total DS 2715). Авторы выражают благодарность к.х.н. Николаеву С.А. (МГУ им. Ломоносова) за предоставленные образцы Au-Ni катализаторов.

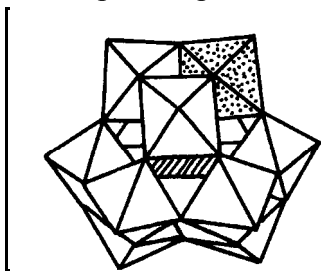
1. Цодиков М.В., Тепляков В.В., Федотов А.С., Бухтенко О.В., Жданова Т.Н., Уваров В.И., Боровинская И.П., Моисеев И.И. Патент РФ N2325219, B0 1D 71-02, CO 1B 3/38, 2006;
2. Цодиков М.В., Тепляков В.В., Федотов А.С., Уваров В.И., Руазар Д., Киннеманн А., Курсо К., Моисеев И.И. «Исследование структуры наноразмерных пористых мембранно-каталитических систем, активных в процессе углекислотной конверсии продуктов биомассы./ *Изв. РАН (сер. хим.)*, 2011, № 12, с. 65-83;
3. М. В. Цодиков, В. В. Тепляков, А. С. Федотов, Н. Ю. Козицына, В. Ю. Бычков, В. Н. Корчак, И. И. Моисеев, Углекислотный риформинг метана на пористых мембранно-каталитических системах./ *Изв. РАН (сер. хим.)*, 2011, N 1, сс. 54-61;
4. Цодиков М.В., Федотов А.С., Жмакин В.В., Голубев К.Б., Корчак В.Н., Бычков В.Н., Козицына Н.Ю., Моисеев И.И., Углекислотный риформинг спиртов с использованием пористых мембранно-каталитических систем./ *Мембраны и мембранные технологии*, 2011, Т. 1, № 2, сс. 139-148.

ЯМР РАЗНЫХ ЯДЕР В ИЗУЧЕНИИ ПОЛИОКСОАНИОНОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ КЕГГИНА

Федотов М.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: bic@catalysis.ru, nmrmartin@mail.ru

Хотя соединение $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ было описано еще Берцелиусом в 1826 г., точная формула и структура полианиона стала известна из работы Кеггина [1], в которой по дебаеграмме рентгеновского рассеяния была определена структура аниона и оконча-



тельно установлена формула соединения $\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (рисунок). Структура Кеггина включает в себя тетраэдр PO_4 внутри оболочки из 4-х триплетов W_3O_{13} , связанных между собой кислородными мостиками; μ_3 -мостиком, связывающим три атома W триплета является один из атомов O тетраэдра PO_4 . Такой симметричной структуре соответствует характеристичный спектр ЯМР на ядрах кислорода, состоящий из 4-х линий: линии концевых атомов кислорода (12 атомов),

двух близкорасположенных линий мостиковых атомов (12 внутритриплетных и 12 межтриплетных атомов) и линии атомов PO_4 (4 атома) – признак структуры Кеггина.

В растворах определенной альтернативой РСтА служит метод ЯМР на разных ядрах [2], из которых ЯМР ^{17}O играет главную роль. При этом важно изучать образцы с природным содержанием изотопа ^{17}O , иначе неравномерность обогащения мешает правильному определению соотношения атомов разного типа. Кроме того, существует зависимость « $\delta^{17}\text{O} - \gamma_{\text{M-O}}$ », позволяющая оценивать длину (кратность) связи М-О. ЯМР гетероатома (P, Si, Al) определяют число и соотношение форм в растворе, а ЯМР ^{183}W – число и соотношение атомов W разного типа в анионе. ЯМР ядер растворителя дают сведения о взаимодействии растворителя и аниона.

Широкая возможность модификации свойств за счет поворотной изомерии аниона Кеггина, замещения в нем атомов W на Mo в любом их соотношении, а также на многие другие атомы элементов, существование «дефектных» анионов типа $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ и сложенных из них других полианионов (ПА), (которые также имеют изомеры и замещенные ПА), позволяет подбирать ПА для заданных реакций, в том числе и каталитических.

В катализе используются уникальные свойства кислот ПА (гетерополикислот – ГПК [3]), которые являются суперкислотами и используются в кислотном катализе, и redox – свойства, в которых ПА являются многоэлектронными redox – агентами [4]. ПА могут рассматриваться как наноразмерные фрагменты оксидов в растворе, и в этом качестве использоваться для моделирования процессов на гетерогенных катализаторах. Со времени открытия каталитической пары ГПК–Pd (К.И. Матвеев, 1972) только в Институте катализа опубликовано более 600 работ по определению и изучению свойств ГПК и ПА, разработаны десятки каталитических систем и процессов с участием ГПК и ПА.

1. Keggin J.F., *Proc. Roy. Soc. London*, **1934**, A144, 75-100.
2. Федотов М.А., Максимовская Р.И., *Ж. структ. химии*, **2006**, 45, 961-984.
3. Максимов Г.М., *Усп. химии*, **1995**, 64, 480-496.
4. Кожевников И.В., Матвеев К.И., *Усп. химии*, **1983**, 52, 135-150.

NANOSIZED TRANSITION METAL CLUSTERS WITH MAIN GROUP ELEMENTS AS LIGANDS: SYNTHESIS, STRUCTURES AND PROPERTIES

Fenske D.

Institut für Anorganische Chemie, Karlsruhe, Germany

Institut für Nanotechnologie, Karlsruhe, Germany

There are a number of metal chalcogenide ions known in the gas phase. Examples are $[\text{Cu}_{2n+1}\text{E}_n]^-$ (E: S, Se), $[\text{Ag}_{2n+1}\text{E}_n]^-$ and $[\text{Ni}_x\text{S}_y]^-$ clusters. Obviously it is possible to stabilize these species with protecting PR_3 ligands. Ab initio calculations show that the influence of the tertiary PR_3 ligands depends on the cluster size and type of the PR_3 ligand used.

An easy route to such compounds is the reaction of transition metal halides with silylated derivatives of S and Se. An alternative way to get this compounds is the reaction of AgSR (R = organic group) with $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ (E: S, Se, Te) in the presence of phosphine ligands. This yields to the formation of core-shell clusters consisting of a Ag_2E core covered by a shell of AgSR-group. Examples are phosphine-stabilized clusters like $[\text{Ag}_{112}\text{Se}_{32}(\text{SeBu})_{48}(\text{PBu}_3)_{12}]$, $[\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{SeBu})_{92}(\text{dppp})_4]$ and many others like the largest ever synthesized Ag cluster with 490 Ag atoms.

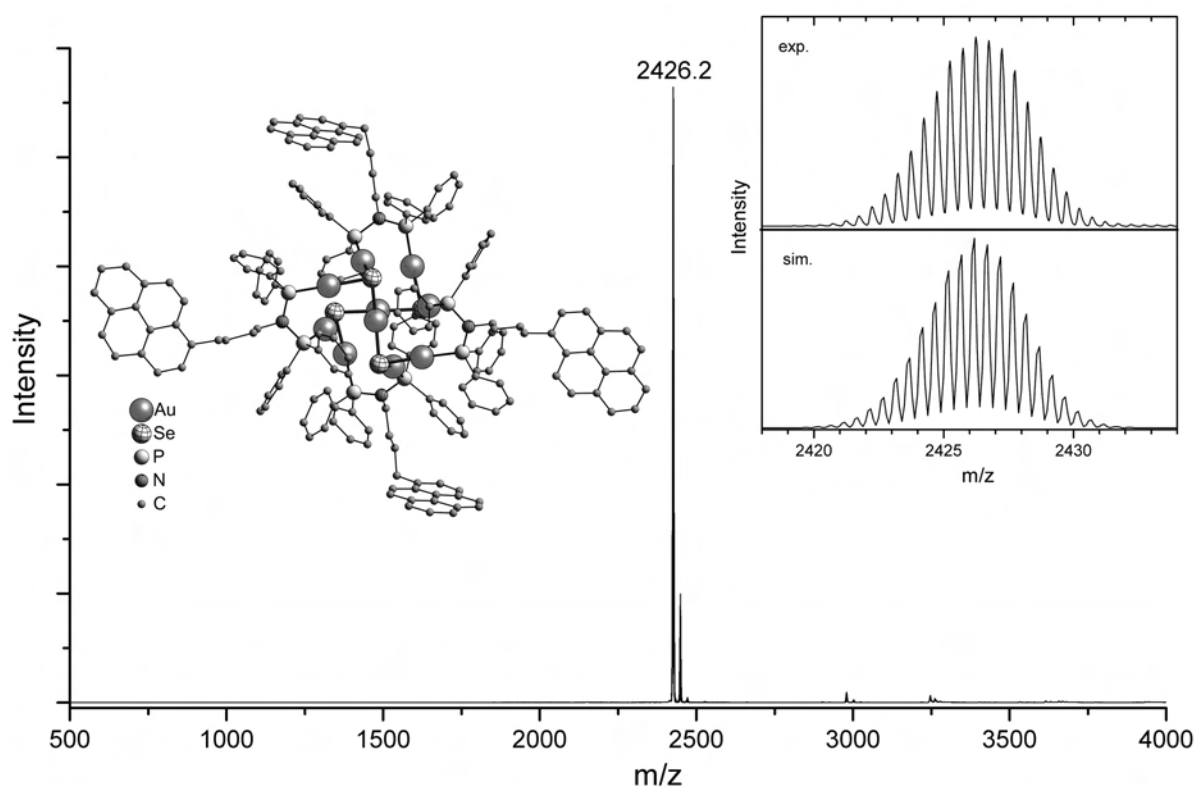
These materials may be regarded as sections cut out of the structure of binary phases, which are effectively shielded by an envelope of PR_3 or sometimes SR ligands. The structures, properties and results from ab initio calculations will be reported. Under high vacuum conditions the PR_3 ligands can be removed from the cluster surface. This results in the formation of an amorphous nano composite material. The size of the particles is between 3.0 – 5.0 nm with narrow size distribution.

FUNCTIONALIZED COINAGE METAL CHALCOGENIDE CLUSTERS – SYNTHESES, STRUCTURES AND OPTICAL PROPERTIES

Fuhr O.

*Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie,
Eggenstein-Leopoldshafen, Germany
E-mail: olaf.fuhr@kit.edu*

This talk will describe the syntheses and structures of clusters with different kinds of functional groups in the outer part of their ligand shell. Therefore two different approaches are available. On the one hand *para*-substituted phenyl selenolato compounds are used yielding clusters with high fluorescence, $[\text{Cu}_{12}\text{Se}_3(\text{Se}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_6(\text{PPh}_3)_6]$, or intermolecular coordination via additional sulfur functions, $[\text{Cu}_{93}\text{Se}_{42}(\text{Se}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SMe})_9(\text{PPh}_3)_{18}]_2$. [1] On the other hand functionalized bidentate phosphanes can be used to synthesize new gold selenide clusters. The figure shows the molecular structure and ESI-TOF mass spectrum of the dication $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{-pyrene}\}_4]^{2+}$ carrying four pyrene ligands which could act as antennas or linkers to graphite surfaces or carbon nanotubes.



1. M.-L. Fu, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 7052–7056; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6899–6903.

POLYOXOMETALATE-BASED HETEROGENEOUS CATALYSTS IN LIQUID PHASE SELECTIVE OXIDATION: COMPARISON OF DIFFERENT APPROACHES

Kholdeeva O. A.

Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: khold@catalysis.ru

The selective catalytic oxidation of organic compounds with environmentally benign, cheap and readily available oxidants is the most economic and ecological route to a wide variety of valuable oxygen-containing products and intermediates. Polyoxometalates (POMs for short) have received great attention as building blocks for designing heterogeneous selective oxidation catalysts due to unique ensemble of properties, such as metal oxide-like structure, thermodynamic stability to oxidation and hydrolysis in a wide range of pH, thermal stability, tunable acid and redox properties, etc. The apparent structural analogy of POMs and metal oxide surfaces allows considering POMs as discrete, soluble fragments of extended metal oxide lattices which can be comprehensively investigated at the atomic level.

Here we summarize our recent achievements [1-3] in the preparation of stable POM-based heterogeneous catalysts using different immobilization strategies, such as entrapment of POM into a silica matrix by sol-gel method, irreversible adsorption on active carbon, electrostatic attachment to NH₂-modified mesoporous silica and incorporation into nanocages of the metal-organic framework MIL-101 (Fig. 1). The catalysts characterization is reported, and the catalytic performance in liquid phase selective oxidation reactions is surveyed, with special attention to the questions of structure-function relations as well as catalyst stability, nature of catalysis and recycling behavior. The scope and limitations of the POM-based heterogeneous catalysts in liquid-phase selective oxidations are discussed.

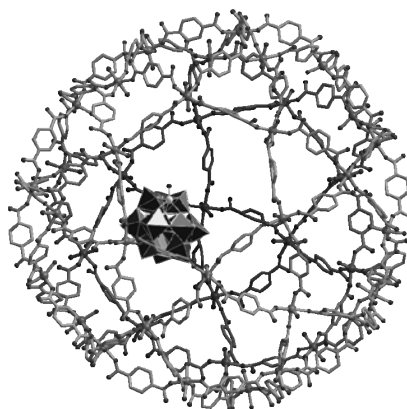


Fig. 1. Immobilization of Keggin-type POM within nanocage of MIL-101

1. O.A. Kholdeeva, Supported Polyoxometalate-Based Heterogeneous Catalysis for Liquid Phase Selective Oxidations, *in Heterogeneous Catalysis Research Progress*, Ed. M.B. Gunther, Nova Science Publ., Chapter 6, 2008, p. 267-297.
2. O.A. Kholdeeva, N.V. Maksimchuk, G.M. Maksimov, Polyoxometalate-Based Heterogeneous Catalysts for Liquid Phase Selective Oxidations: Comparison of Different Strategies, *Catal. Today*, **2010**, 157, 107–113.
3. N. V. Maksimchuk, O. A. Kholdeeva, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, MIL-101 Supported Polyoxometalates: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications in Selective Liquid-Phase Oxidation, *Israel J. Chem.* **2011**, 2, 281-289.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛООКСИДНЫЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ВЕРМИКУЛИТА
В ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА.
СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

Цодиков М.В.¹, Курдюмов С.С.¹, Мурзин В.Ю.^{1,2},
Максимов Ю.В.³, Максимовский Е.А.⁴

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», Москва, Россия*

³*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия*

⁴*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

В ходе создания металлооксидных катализаторов на основе вермикулита для реакций парциального окисления H_2S в S и парового риформинга метана (ПРМ) в синтез-газ обнаружено формирование суперпарамагнитных кластеров $\gamma-Fe_2O_3$, сплава $\gamma-FeNi$ и $\alpha-FeNi$, являющихся активными компонентами изучаемых реакций.

Путем кислотного травления вермикулита получены два типа носителей, представляющих собой слоистый силикат и смешанный оксид со структурой шпинели, выделенный из растворов травления.

Найдено, что слоистая матрица кремнезема (СМК) способна изменять межплоскостные расстояния при хемосорбции предшественников каталитически активных компонентов. СМК активно реагирует с хелатными и карбонильными комплексами железа, разлагая их при 20⁰С. Методами мессбауэровской спектроскопии, намагничивания, ПЭМ и EXAFS установлено, что возникающие при разложении комплексов суперпарамагнитные кластеры $\gamma-Fe_2O_3$ с размером 4-6 нм включаются в межслоевое пространство матрицы. Полученный таким путем железосодержащий катализатор проявляет высокую активность в окислении сероводорода, содержащегося в природном газе и «хвостах» Клаус-процесса, в серу. При очистке метана, содержащего до 1% H_2S , остаточное содержание сероводорода в газе не превышает 2-5 ppb.

Из растворов травления вермикулита был выделен смешанный металлооксид, который после термообработки обладает хорошо окристаллизованной структурой шпинели $Mg(FeAl)O_{4\pm\delta}$ и является носителем для катализатора ПРМ. Изучение эволюции структуры катализатора методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции, XAFS и ПЭМ показало, что после нанесения Ni-La-содержащих активных компонентов и восстановительной активации H_2 на поверхности катализатора формируются гибридные кластеры с конфигурацией ядро-оболочка. Ядро представляет частицы сплава FeNi с размером 12-15 нм, окруженные оболочкой суперпарамагнитных кластеров $\gamma-Fe_2O_3$ с размером 1-4 нм. (Рис. 1).

Гибридные кластеры распределены в носителе, представляющем сложную шпинель состава $Mg(FeAl)O_{4\pm\delta}$. Сильное взаимодействие кластеров оксида железа с ядром и носителем обуславливает устойчивость структуры к фазовым переходам при повышенной температуре протекания процесса ПРМ.

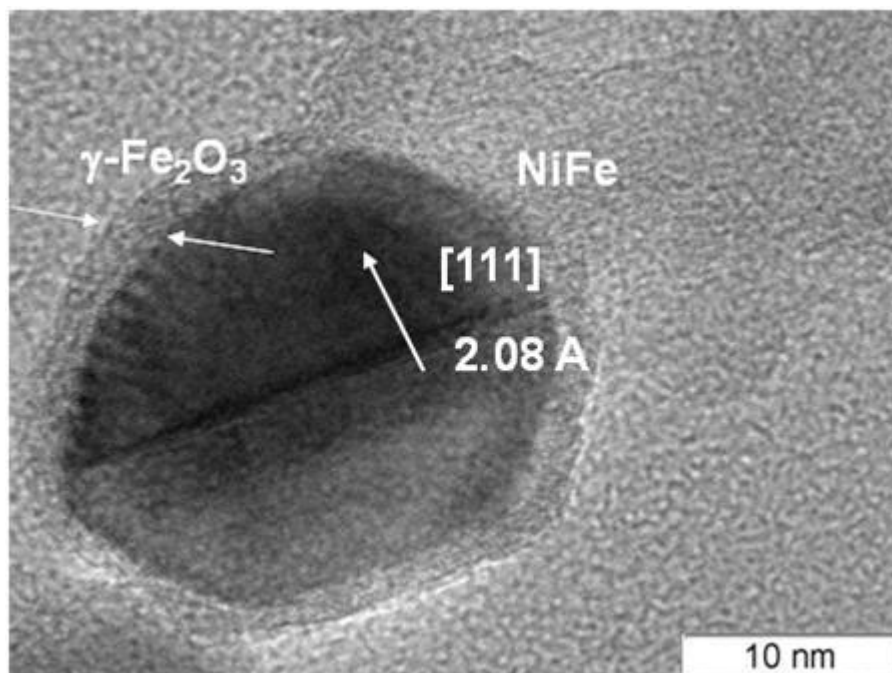


Рис. 1. Микрофотография гибридной частицы катализатора

Полученный таким путем катализатор проявляет высокую активность в процессе парового риформинга метана, содержащего до 30 ppm сероводорода. Предполагается, что кластеры стабилизированного γ - Fe_2O_3 оболочка являются активными компонентами разложения сероводорода до серы, в то время как ядро системы, состоящее из наноразмерных частиц сплава FeNi, проявляет высокую активность в процессе ПРМ, не уступающую промышленным катализаторам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-12014-офи-м-2011; проект № 11-03-00820). Авторы выражают благодарность академику РАН И.И. Моисееву, к.х.н. Кривенцову В.В. за обсуждение полученных результатов.

**ПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ
МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ.
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ. РОЛЬ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ**

Чвалун С.Н.

Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

Полимерные нанокomпозитов обладают уникальными электрофизическими, оптическими, магнитными и каталитическими свойствами, является важной задачей науки последних лет, комплекс которых определяется квантово-размерным и кулоновским эффектами в наночастицах и зависит от химической природы частиц, их размера и формы, расстояния между ними, распределения по размерам и упорядоченности (сверхструктуры). Полимерные нанокomпозиты привлекают внимание из-за возможности. Применение в качестве матрицы полимеров с различными диэлектрическими и полупроводниковыми свойствами также позволяет не только стабилизировать разнообразные наночастицы, но и целенаправленно варьировать параметры композитов. В связи с этим важнейшей задачей является изучение процессов структурообразования наночастиц в полимерной матрице.

В докладе на примере гибридных нанокomпозитов, синтезированных методом газофазной полимеризации на поверхности, рассмотрены некоторые аспекты их формирования. ГПП является перспективным методом получения различных функциональных тонкопленочных покрытий, используемых, например, в качестве межслоевого диэлектрика, специальных адгезивов и т.п. Варьирование параметров процесса позволяет управлять структурой и свойствами получаемых ультратонких пленок.

Тонкопленочные нанокomпозиты, полученные соконденсацией п-ксилилена и его производных и паров различных металлов и полупроводников, например, Ag, Pb, Sn, Cu, Pd, Ge, PbS проявляют ряд уникальных физико-химических свойств, в том числе размерно-зависимые. Они проявляют значительный фотоэффект, магниторезистивный эффект, высокую чувствительность к различным парам и газам, высокую химическую активность. Проведенные структурные исследования показали, что размер и фазовое состояние неорганических наночастиц зависит от условий получения образцов и строения полимерной матрицы. Частицы размером 4 – 15 нм находятся в аморфных областях полимера и характеризуются узким распределением по размерам.

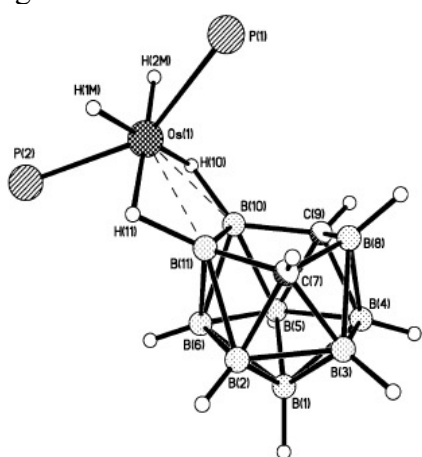
FLUXIONAL METALLACARBORANES OF PLATINUM METALS (Ru, Rh, Ir) AND THEIR POTENTIALITIES FOR CHEMISTRY AND HOMOGENEOUS CATALYSIS

Chizhevsky I.T.

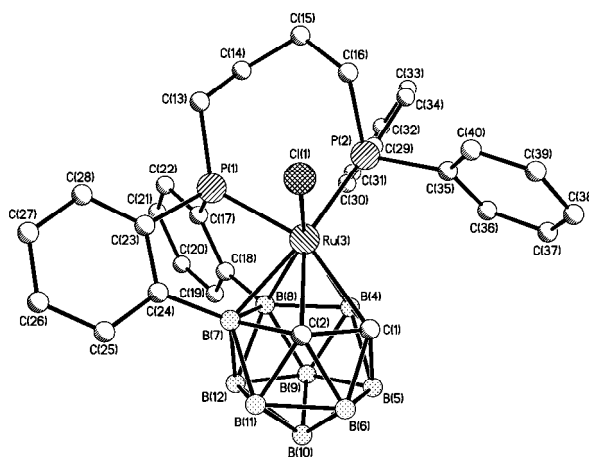
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia
E-mail: chizbor@ineos.ac.ru

Metallacarboranes frequently exhibit a fascinating variety of fluxionalities. Some of these fluxional complexes can be stabilized by modification their cluster constituents or by electronically/sterically changes, then isolated and examined. A number of metallacarborane examples of this type attract considerable attention as important substrates for interesting structural and reactivity chemistry studies, as well as potential catalytically active species, which can be successfully used for the development of regio- and enantioselective metallacarborane-catalyzed organic reactions.

Some time ago we began a systematic study of fluxional metallacarborane clusters focusing our initial attention on their dynamic behavior both in solution and in the solid state. Examples included mono- and dicarbon *closo*- and *exo-nido*-metallacarboranes (M = Rh, Ir, Ru) with different types of carboranes and ligands at the metal vertices, such as phosphines, diphosphines, bridging and terminal hydrides or dihydrides, cyclic diene or dienyl ligands based on C₈-ring systems and other carbocycles. Studies have led to systems displaying a variety of new intramolecular fluxional and rearrangement processes, such as (a) *exo-nido-to-closo* rearrangement of the *exo-nido*-dihydridoosmacarboranes derived from the {*nido*-7,9-RC₂B₉}⁻ monoanions, along with intramolecular H/H exchange between terminal Os(H)₂ and bridging {B-H}₂...Os hydrogen atoms; (b) translational scrambling of the {*exo*-RuCl(PPh₃)₂} fragment over the triangular cage faces of the monocarbon carborane {CB₁₀}⁻ ligand; (c) skeletal rearrangement processes of the cyclic and acyclic hydrocarbon ligands occurring due to an agostic C-H...M interaction in complexes; (d) low-temperature polyhedral rearrangement processes accompanied by change of the position of the cage carbon atoms in the carborane ligands.

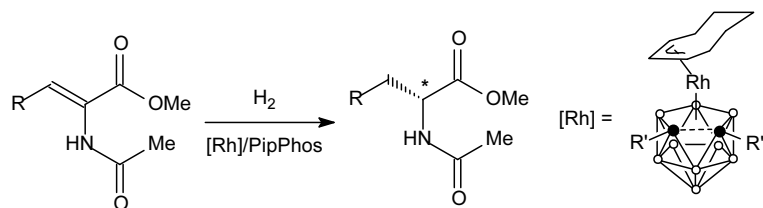


16-electron *exo-nido*-osmacarborane



17-electron *closo*-ruthenacarborane

The potential use of diamagnetic *closo*-rhodacarborane and paramagnetic (17-electron) *closo*-ruthenacarborane clusters as efficient catalyst precursors for asymmetric hydrogenation [1], regioselective hydroformylation (Rh-species) as well as for the atom transfer radical polymerization [2] (ATRP, Ru-species) of unsaturated compounds will be discussed.



Enantioselective hydrogenation of enamides

All X-ray diffraction studies were performed in the X-ray Structural Centre (INEOIS RAS) by Dr. F.M. Dolgushin and his colleagues. Much of the work on catalysis by metallocarboranes has been carried out in the collaboration with Dr. S.E. Lyubimov (INEOS RAS), Prof. D.F. Grishin and Dr. I.D. Grishin (Research Institute of Chemistry, Nizhny Novgorod State University).

We would like to thank Russian Foundation for Basic Research for support of this work (grants No 12-03-00102, 11-03-00074).

1. L.S. Alekseev, S.E. Lyubimov, F.M. Dolgushin, V.V. Novikov, V.A. Davankov, I.T. Chizhevsky, *Organometallics* **2011**, *30*, 1942-1950.
2. I.D. Grishin, D.I. D'yachihin, A.V. Piskunov, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, M.M. Il'in, V.A. Davankov, I.T. Chizhevsky D.F. Grishin, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7574-7585.

НОВЫЕ ГОМО-И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,3,5-ТРИКЕТОНОВ

Чижов Д.Л.¹, Слепухин П.А.¹, Новикова Р.К.¹, Ячевский Д.С.¹, Стариченко Д.В.²,
Швачко Ю.Н.², Королев А.В.², Чарушин В.Н.¹

¹*Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
E-mail: dlchizhov@ios.uran.ru

²*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

1,3,5-Трикетоны – являются дианионными *O,O,O* тридентатными лигандами, способными образовывать как моно-, так диядерные комплексы с ионами различных переходных металлов. Структурные особенности, магнитные и электрохимические свойства гомометаллических диядерных трикетонатов с ионами 3d-металлов изучены достаточно подробно [1], однако гетерометаллические аналоги до последнего времени практически не были исследованы из-за сложности их получения в чистом виде. Другим «белым пятном» координационной химии трикетонов являются их ди- и полиядерные комплексы с лантаноидами – до сих пор в литературе были описаны только моноядерные трикетонаты.

В настоящей работе установлено, что при взаимодействии гомометаллических фторсодержащих диядерных трикетонатов Mn^{II} и Co^{II} с эквивалентом $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в апротонных растворителях происходит реакция обмена ионами металлов, сопровождающаяся выделением хлоридов MCl_2 ($M = Mn^{II}, Co^{II}$). На основе обнаруженной реакции впервые получены и структурно охарактеризованы ди-, три- и тетраядерные гетерометаллические комплексы, содержащие ион трехвалентного железа (рис. 1). Геометрия некоторых из полученных комплексов (например, рис.1, b,c) является новой в ряду трикетонатов металлов. При использовании двух эквивалентов $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в реакции с трикетонатами Mn^{II} нам впервые удалось получить в кристаллическом виде и структурно охарактеризовать гомометаллический диядерный трикетонат Fe^{III} .

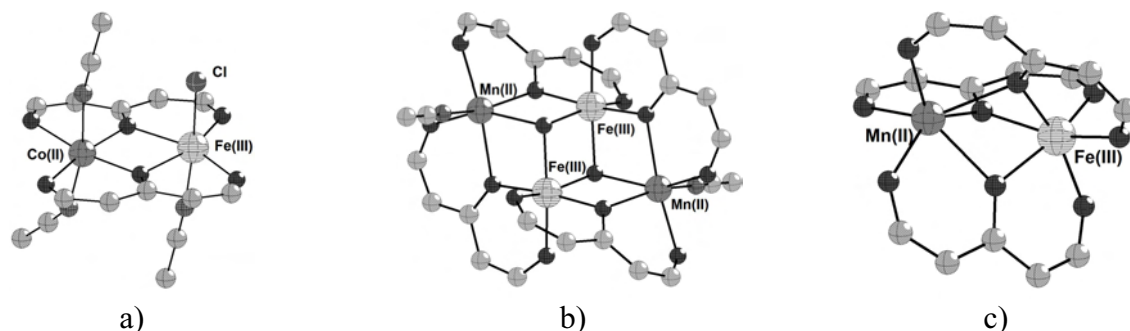


Рис. 1. Геометрия металлоцентров некоторых из полученных гетероядерных комплексов ($H_2L = 1,1,1,7,7,7$ -гексафторгептантрион-2,4,6; атомы водорода и CF_3 заместители не указаны): а) $[Co^{II}Fe^{III}(L)_2Cl \cdot (CH_3CN)_3]$; б) $[(Mn^{II})_2(Fe^{III})_2(L)_4(OH)_2 \cdot (CH_3CN)_2] \cdot (CH_3CN)_2$; в) металлоанион комплекса $[Bu_4N]^+[Mn^{II}Fe^{III}(L)_3]^-$

В ходе оптимизации условий синтеза фторсодержащих трикетонов нами с высокими выходами получены соответствующие трикетонаты дилития. На их основе впервые получены и структурно охарактеризованы ди- и тетраядерные трикетонатные

комплексы с трехзарядными ионами 5f-металлов (Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) (рис. 2). Использование трикетонатов лития является ключевым подходом для формирования полиядерных трикетонатов лантаноидов. Так, при взаимодействии 1,1,1,7,7,7-гексафторгептантриона-2,4,6 с $Gd(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$ или $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ в присутствии основания получен только моноядерный комплекс.

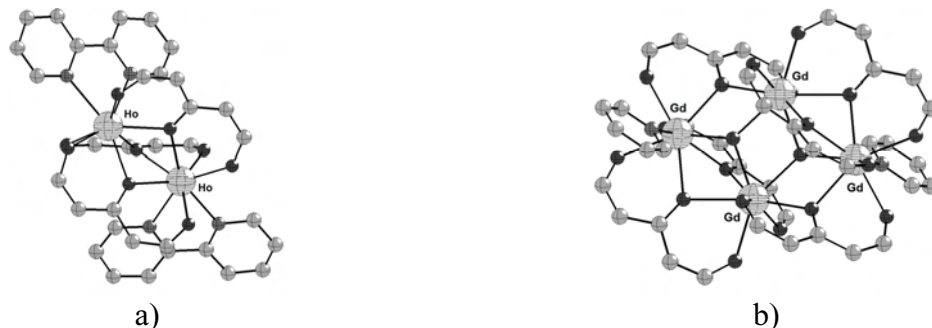


Рис. 2. Геометрия металлоцентров ди- и тетраядерных трикетонатов лантаноидов ($H_2L = 1,1,1,7,7,7$ -гексафторгептантрион-2,4,6; $bipy = 2,2'$ - бипиридил; атомы водорода и CF_3 заместители не указаны): а) $[(Ho^{III})_2(L)_3(bipy)_2]$; б) металлоанион комплекса $[Bu_4N]_2^+[(Gd^{III})_4(L)_6(OH)_2Py_2]^{2-}$

В докладе будут обсуждаться особенности синтеза новых комплексов, их структурные свойства, а также температурная зависимость магнитного момента некоторых из полученных координационных соединений.

Рентгеноструктурные исследования комплексов выполнены на автоматическом дифрактометре "Xcalibur S", решение и уточнение структур проведено с использованием программного пакета SHELXTL [2].

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проекты 12-М-23-2054, 12-П-3-1020).

1. Vigato P. A., Peruzzo V., Tamburini S., *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1099-1201.
2. Sheldrick G.M., *Acta Cryst.*, **2008**, A64., 112-120.

**МЕТАЛЛ-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ: ПОЗДНИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ
МЕТАЛЛЫ, СВЯЗАННЫЕ КЛАСТЕРАМИ И ПОЛИАНИОНАМИ
ЭЛЕМЕНТОВ 15-ОЙ ГРУППЫ В 3D СТРУКТУРЫ**

Шевельков А.В., Шестимерова Т.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова РАН, Москва, Россия
E-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

У широко известных металл-органических каркасов, также известных как металл-органические координационные полимеры, имеются полностью неорганические аналоги – металл-неорганические каркасы. Настоящий доклад посвящен соединениям, в которых металл-неорганические каркасы образованы в результате связывания катионов поздних переходных металлов кластерами или полианионами элементов 15-й группы. Образующиеся 3D кристаллические структуры характеризуются различной геометрией и топологией каркаса, который всегда несет положительный заряд, компенсируемый анионами, занимающими пустоты различной формы.

Разнообразие таких металл-неорганических каркасов обеспечивается двумя факторами. В первую очередь, это разнообразие линкеров – кластеров и полианионов элементов 15й группы. Они весьма разнообразны по своей природе и строению, среди них есть простые гантели, например As_2^{4-} , циклические кластеры, такие как P_6^{6-} и P_8^{8-} и даже одномерно-бесконечные анионы, например, $\infty^1(As^{1-})$. Второй фактор – это особенности координационных требований катионов поздних переходных металлов и возможность взаимной подстройки в системе гость-хозяин. Например, в $Hg_4Ag_5P_8Cl_5$ 3D каркас образуется в результате связывания катионов Hg^{2+} и Ag^+ , имеющих одинаковую координацию при разном заряде, через кластеры P_8^{8-} ; при этом различные катионы избирательно присоединяются к атомам фосфора, имеющим определенный заряд [1]. Напротив, в $[Hg_{11}As_4](GaBr_4)_4$ каркас подстраивается под размер однозарядного аниона, формируя связи Hg–Hg [2].

В работе обсуждаются способы формирования, топология и геометрия металл-неорганических каркасов указанного типа, рассматриваются особенности взаимодействия гость-хозяин и связанные с этим свойства соединений.

1. Oleneva O.S., Shestimerova T.A., Dikarev E.V., Shevelkov A.V., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7719–7722.
2. Olenev A.V., Shevelkov A.V., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2353–2354.

THE ROLE OF POLYPHOSPHORUS MOIETIES IN CLUSTER CHEMISTRY

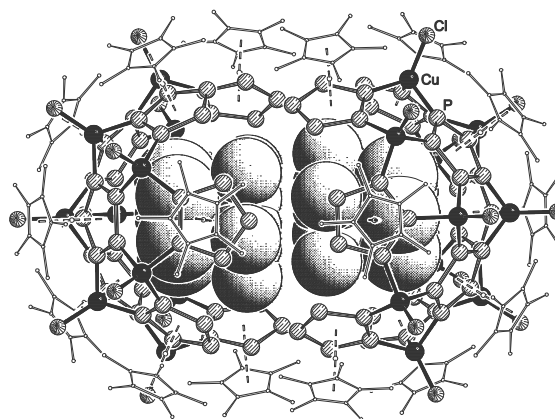
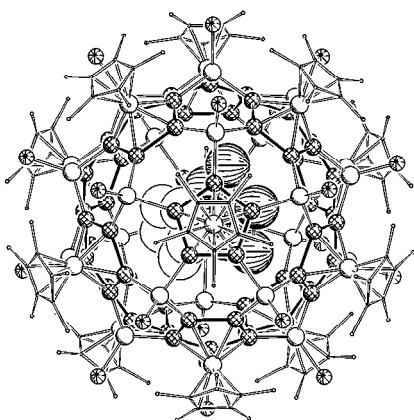
Scheer M., Dielmann F., Schwarzmaier C., Heindl C., Heinel S., Fleischmann M.

University of Regensburg, Regensburg, Germany
E-mail: manfred.scheer@ur.de

In the view of recent developments in the activation of P₄ phosphorus by transition metal and main group element compounds the role of polyphosphorus species and moieties in contemporary main group and transition metal chemistry must be redefined [1]. The talk will focus mainly on two related areas of research: (i) the presentation of novel synthetic concepts for E₄ activation (E = P, As) as well as for generating large polyelement units from E₄ moieties and (ii) the use of substituent-free polyphosphorus ligand complexes in an alternative supramolecular approach.

The first topic deals with the mono- and bimetallic activation of tetrahedral E₄ molecules, the development of novel E₄ transfer reagents as well as the subsequent aggregation processes of E₄ units by coordinatively unsaturated transition metal fragments to give the so far largest neutral polyelement moieties [2].

The second part deals with the use the *cyclo*-P₅ containing complex [Cp*Fe(η^5 -P₅)] as connecting unit for different metal centres to form oligomers, 1D and 2D coordination polymers, and fullerene-like aggregates. Furthermore, it is possible to encapsulate fullerenes or carboranes by the [Cp*Fe(η^5 -P₅)]/CuCl system using them as templates [3]. By tuning the stoichiometry novel organometallic capsules are obtained [4]. In contrast, the reaction of pentaphosphaferrocene with monocationic salts of transition metals and main group elements of the weakly coordinating anion [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻ leads to novel polycationic polymers, which show extensive dissociation and exhibit dynamic behaviour in solution [5]. These properties can be used to build up unprecedented organometallic-organic hybrid materials [6].



Acknowledgements: The Deutsche Forschungsgemeinschaft and the COST action CM0802 PhoSciNet are grateful acknowledged for financial support.

1. M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178 – 4235; B. M. Cossairt, N.A. Piro, C.C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4161 – 4177; M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236 – 4256.

2. F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7012 – 7016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860 – 6864.
3. M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresytkina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5046.
4. S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1435–1438.
5. M. Scheer, *Dalton Trans.*, **2008**, 4372 – 4386.
6. B. Attenberger, S. Welsch, M. Zabel, E. Peresytkina, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11718 – 11722; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11516 – 11519.

**METALLOID Al AND Ga CLUSTERS OPEN OUR EYES
TO THE COMPLEXITY OF CHEMICAL PROCESSES
DURING FORMATION AND DISSOLUTION OF METALS**

Schnoeckel H.

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Inorganic Chemistry, Karlsruhe, Germany
E-mail: hansgeorg.schnoeckel@kit.edu

In this contribution about metalloid clusters - the topology of their metal atoms reflects the arrangement in the metals - we demonstrate the outstanding character of this type of clusters in the entire field of cluster chemistry [1, 2, 3]. This relation is discussed for Al- and Ga clusters as two examples of base metals. For these metals, it could be expected that trapping metalloid clusters as intermediates between salt-like clusters and “naked” metal atom clusters as well as those between bulk metals and salts, was very challenging, because these clusters are not only thermodynamically unstable with respect to the bulk metal but also with respect to the bulk salt-like compound; i.e. most of them burn on air. In this respect, the metalloid Al and Ga clusters differ drastically from metalloid clusters of precious metals, which can be prepared and handled e.g. in H₂O-like solvents and under air conditions; i.e. these clusters – as an outstanding example only the metalloid Al₁₀₂R₄₄ [4, 5] cluster is discussed shortly – reflect the properties of the precious metals themselves. Since the preparation as well as handling of metalloid Al and Ga clusters have been expected to be a real challenge, we had developed a highly sophisticated method of a controlled disproportionation of metastable solutions of low valent Al and Ga halides about 20 years ago [6]. Thus, in principle, it was possible to trap intermediates, which also in a retrospective view seems to be a miracle. That means, this kind of fundamental chemistry “only” opens our eyes for the complexity of the formation process as well as for the dissolution process of metals; i.e. for two of the oldest technical chemical processes of humankind. We could show that the formation mechanism of the *multi* – metal - atom core of metalloid clusters really seemed to be a highly complex process on the atomic scale including aggregation steps as in supramolecular chemistry as well as irreversible redox cascades. However, the successful isolation and structural characterization of many metalloid Al and Ga clusters as snapshots on this highly complex process and as nuclei for the formation of the bulk metal – and possibly of metastable new modifications – open our eyes for a usually simple seeming process.

The same is valid for the dissolution process of metals: This process could either be investigated via retro steps of the cluster formation or via a step by step oxidation (solution) of naked metal atom clusters in the gas phase. Beside the first route, we have also investigated this solvation process in the gas phase via mass spectrometry [7]. The results from such reactions of the Al₁₃⁻ cluster as an outstanding model for the Al bulk phase with e.g. Cl₂, [8] HCl [9] and O₂ [10] on the atomic scale indeed exhibit elementary steps of the oxidation / solvation process of a metal surface and provide the possibility to describe the chemical reactivity of such clusters quantitatively via their rate constants [11].

Besides these insights into fundamental steps of chemistry, the properties of metalloid Al- / Ga clusters in the crystalline state open our eyes for a novel kind of cluster-to-cluster interaction: Based on the highly mixed valent state of the metal atoms of a Ga₈₄ cluster, unexpected electrical and superconducting properties have been detected for this cluster in the crystalline state [3, 12]. However, these properties are based on the perfect arrangement of these clusters in the crystal! Therefore, these results may have drastic consequences in many

fields of nanosciences, where the topological arrangement of the nanoscaled species is not fixed as well as in the crystalline state.

To sum up, the results presented here offer challenges for physics as well as for experimental chemistry for the next decades.

Acknowledgement: This research was financially supported by the Karlsruhe Institute of Technology (KIT), the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Center for Functional Nanostructures, CFN) and by the “Fonds der Chemischen Industrie” (FCI).

1. A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 3683–3704; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3532–3554.
2. H. Schnöckel, *Dalton Trans.*, **2008**, *33*, 4344–4362.
3. H. Schnöckel, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4125–4163.
4. P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science*, **2007**, *318*, 430–433.
5. A. Schnepf, C. Schenk, P. Henke, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, *637*, 15–23.
6. C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 129–149.
7. R. Burgert, H. Schnöckel, *Chem. Comm. Feature Article*, **2008**, *18*, 2075–2089.
8. R. Burgert, H. Schnöckel, M. Olzmann, K. H. Bowen, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 1505–1508; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1476–1479.
9. R. Burgert, S. Stokes, K. Bowen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7904–7908.
10. R. Burgert, H. Schnöckel, A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, G. F. Ganteför, B. Kiran, P. Jena, K. H. Bowen, *Science*, **2008**, *319*, 438–442.
11. M. Olzmann, R. Burgert, H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131*, 174304.
12. A. Schnepf, H. Schnöckel, , in *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*; Eds. Simon Aldridge, Tony Downs; John Wiley & Sons (**2011**).

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСПЛАВОВ ТЕРМОЛИЗОМ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ**

Шубин Ю.В., Коренев С.В.

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

E-mail: shubin@niic.nsc.ru

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Создание наноструктурированных полиметаллических систем на основе твердых растворов и интерметаллидов является необходимой компонентой в развитии современного приборостроения и микроэлектроники, химической промышленности и катализа. Разработка этого синтетического направления позволяет создавать материалы с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Используемые в настоящее время химические способы получения наноразмерных сплавов базируются, главным образом, на методах последовательного восстановления индивидуальных предшественников либо на коллоидном методе. Данные подходы имеют существенные недостатки, а именно – неопределенность фазового состава и строения получаемого материала, трудность точного соблюдения необходимого соотношения атомов в синтезируемых частицах, а также сравнительная сложность реализации методик.

Одним из весьма перспективных способов получения наносплавов является использование термолиза многокомпонентных соединений-предшественников (single-source precursors), содержащих в своем составе все компоненты сплава. Ключевым преимуществом данного подхода является то, что необходимое соотношение атомов металлов задается составом соединения-предшественника. Применительно к благородным металлам, такими предшественниками являются двойные комплексные соли (ДКС) и твердые растворы одноядерных комплексов. Термолиз ДКС в условиях сравнительно низких (100–400 °С) температур может приводить к получению как равновесных, так и метастабильных наноразмерных систем, образованных фазами неупорядоченных твердых растворов либо интерметаллических соединений. В совокупности с простотой синтеза ДКС, и легко контролируемым процессом термолиза эта методика приобретает серьезные преимущества для реализации в современных технологиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00668-а, 12-02-00943-а), Междисциплинарных проектов СО РАН № 64 и №124.

Устные молодёжные доклады

NEW CHALCOGENIDE CLUSTER COMPLEXES OF Rh AND Ir

Abramov P.A., Sokolov M.N.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: abramov@niic.nsc.ru

Chalcogenide clusters of noble metals possess unique structural and reactivity features which make them interesting objects for study [1]. Interaction of $[\text{Cp}'\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{PF}_6)_2$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) containing coordinated benzene as labile leaving group, or $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, with H_2Se under the same conditions leads to the formation of trinuclear rhodium cluster $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3\text{Se}_2]^{2+}$ ($\text{Cp} = \text{Cp}^*$, Cp') [2,3]. $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ under these conditions reacts with formation of a mixture of $[\text{Cp}^*_3\text{Ir}_3\text{Se}_2]^{2+}$, cuboidal $[\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4\text{Se}_4]^{2+}$ and $[\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4\text{Se}_7]^{2+}$. Cluster $[\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4\text{Se}_7]^{2+}$ (Fig. 1) was isolated when selenidation of $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ with H_2Se was carried out in the presence of glyoxal.

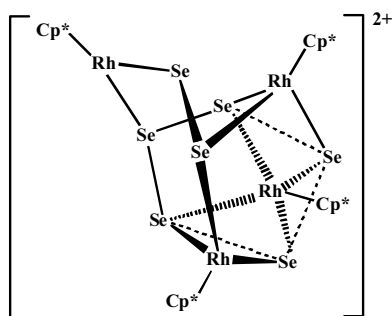


Fig.1.

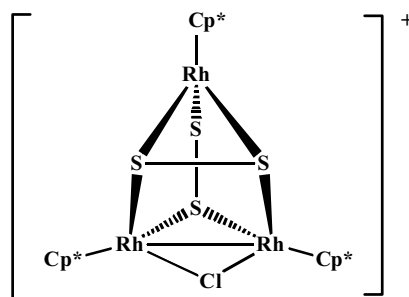
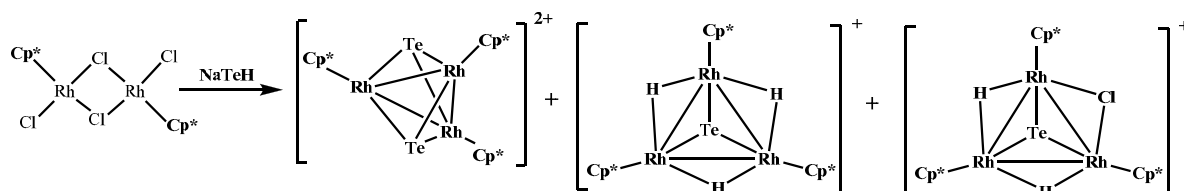


Fig.2.

Reaction of $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) with *in situ* generated NaTeH has produced a mixture of new telluride and hydride-telluride clusters, characterized with ESI-MS and NMR:



Heterometallic complexes $[\text{Cp}'\text{Rh}(\mu_3\text{-Cl})_3\text{Re}(\text{CO})_3]$ and $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu_3\text{-Cl})_3\text{Re}(\text{CO})_3]$, prepared from corresponding $[\text{Cp}'\text{RhCl}_2]_2$ and $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, react with hexamethyldisilthian $\text{Me}_3\text{SiSSiMe}_3$ as sulfide-transfer reagent yielding a mixture of homo- and heterometallic sulfide clusters of different nuclearity. Among the products trinuclear triangular clusters $[(\text{Cp}'\text{Rh})_3\text{S}_2]^{2+}$, $[(\text{Cp}'\text{Rh})_2\text{S}_2\text{Re}(\text{CO})_2]^{2+}$, as well as tetranuclear cuboidal clusters $[(\text{Cp}'\text{Rh})_4\text{S}_4]^{2+}$, $[(\text{Cp}'\text{Rh})_4\text{S}_6]^{2+}$ have been identified which have metal chalcogenide core arrangement like analogous iron-sulfide complexes [4]. The main product turned out to be $[\{\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3(\eta^3, \mu_3\text{-S}_2)(\eta^4, \mu_3\text{-S}_2)(\mu_2\text{-Cl})\}]^+$, which was structural characterized (Fig. 2).

1. Abramov P.A., Sokolov M.N. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, in press.
2. Abramov P.A., Sokolov M.N., Virovets A.V., Fedin V.P., *Journal of Structural Chemistry*, **2009**, 50, 162-165
3. Abramov P.A., Sokolov M.N., *Inorg. Chim. Acta.* **2012**, in press.
4. Kubas G.J., Vergamini Ph.J., *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2667-2676.

ЗАМЕЩЁННЫЕ МАЛОНАТЫ ОКСОВАНАДИЯ(IV) КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г., Ефимов Н.Н., Минин В.В.,
Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Ерёменко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: evgenia-vo@mail.ru

Изучено формирование новых полимерных гетерометаллических комплексов оксованадия(IV) с атомами бария, марганца(II) и кобальта(II), связанных анионами диметилмалоновой (H_2Dmm) и бутилмалоновой (H_2Bumal) кислот. Соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии, исследованы их магнитные свойства.

Комплексы состава $\{[Ba(VO)(Dmm)_2(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ (**1**) и $\{[Ba_3(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{12}] \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**) кристаллизуются из растворов, полученных взаимодействием сульфата ванадила и бариевой соли соответствующей замещённой малоновой кислоты в соотношении 1:2. Соединения построены из бисхелатных анионных металлофрагментов с атомом ванадия(IV), связанных с ионами бария карбоксилатными атомами кислорода (рис. 1). Комплекс **1** имеет слоистую структуру, комплекс **2** – цепочечную.

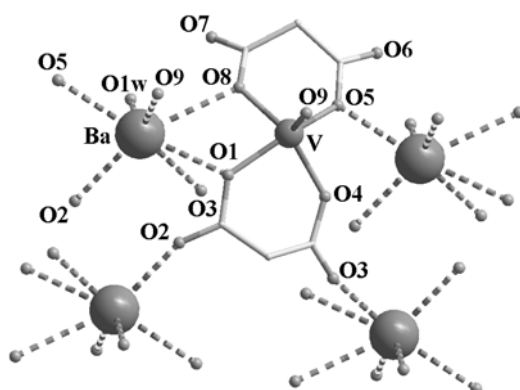


Рис. 1. Структурный фрагмент комплекса 1
(метильные заместители кислоты не показаны)

При действии на водные растворы полученных соединений сульфатами марганца и кобальта образуются гетерометаллические комплексы состава $\{[M(VO)(L)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ (**3**: $M=Mn$, $L=Dmm$; **4**: $M=Co$, $L=Dmm$; **5**: $M=Mn$, $L=Bumal$). В их структуре сохраняется бисхелатный ванадильный фрагмент, который можно рассматривать как металлсодержащий O-донорный лиганд. Комплексы **3-5** имеют 1D полимерное строение: дианионные ванадильные фрагменты связываются с атомами марганца или кобальта карбоксилатными атомами кислорода, не участвующими в хелатировании атомов ванадия, формируя цепи (рис. 2-3).

Гетерометаллические диметилмалонаты **3** и **4** изоструктурны, бутилмалонат **5** отличается от них строением цепей. Ванадиевые фрагменты, таким образом, развёрнуты друг относительно друга, что вся цепь принимает форму зигзага, а соседние цепи в кристаллической упаковке полимера переплетаются подобно «косичке».

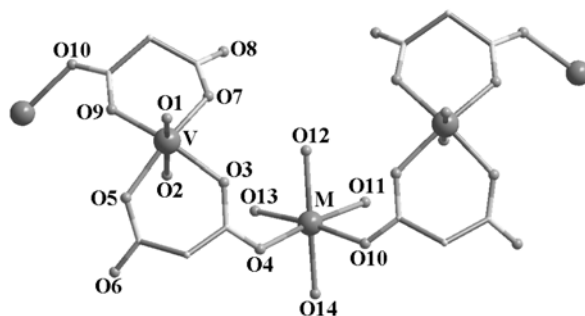


Рис. 2. Строение комплексов **3** (M = Mn) и **4** (M = Co)
(метильные заместители кислоты не показаны)

Для комплексов **3-5** в области низких температур наблюдается уменьшение величины эффективного магнитного момента, что соответствует антиферромагнитному типу взаимодействий. Спектры ЭПР поликристаллических образцов соединений **3** и **4** при комнатной температуре представляют собой одиночную линию с $g=2.012$ и 1.987 для $V^{IV}-Mn^{II}$ и $V^{IV}-Co^{II}$ полимера соответственно. Пик с $g=4.273$ в спектре комплекса **3**, наблюдаемый в «половинном» поле, может свидетельствовать о наличии в соединении обменных взаимодействий. В спектре полимера **4** такой пик не наблюдается.

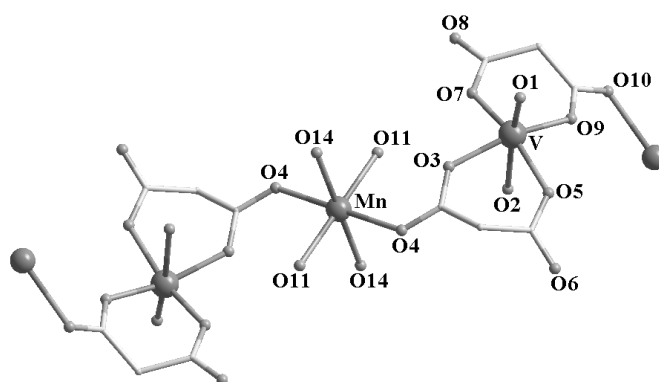


Рис. 3. Строение комплекса **5**
(бутильные заместители кислоты не показаны)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 11-03-00556, 11-03-00735 и 11-03-12109), Президиума Российской академии наук, Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363).

SYNTHESIS AND MAGNETO-STRUCTURAL CORRELATIONS OF 1,2-DIPHOSPHACYCLOPENTADIENYL TRANSITION METAL COMPLEXES

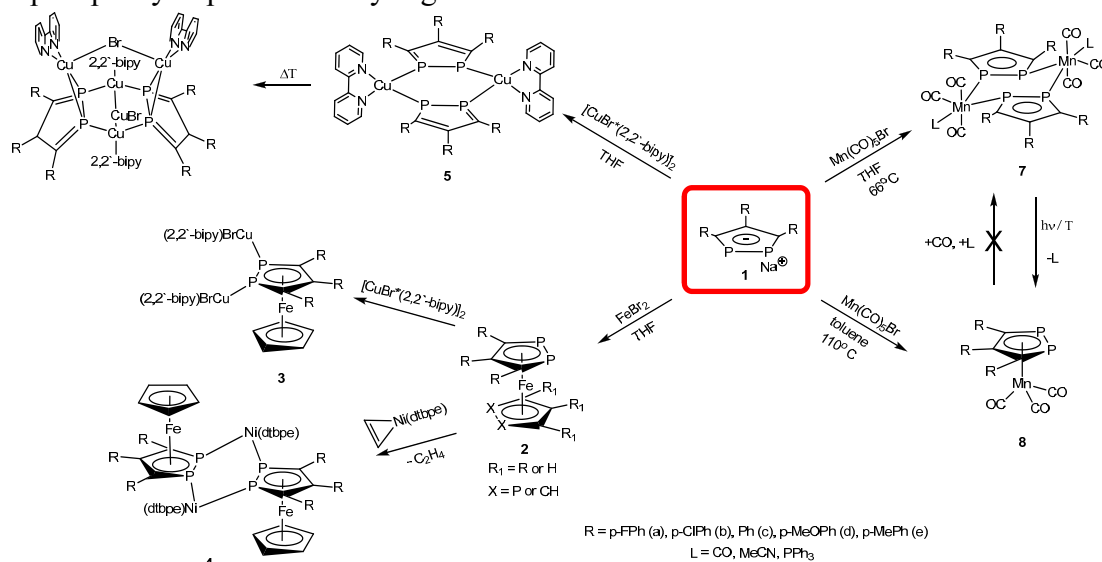
Bezkishko I.A.¹, Shakirova L.R.¹, Khairova R.R.¹, Miluykov V.A.¹,
Kataeva O.N.¹, Sinyashin O.G.¹, Lonneck P.², Hey-Hawkins E.²,
Krupskaya Yu.³, Kataev V.³, Buchner B.³

¹*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry RAS, Kazan, Russia*
E-mail: bezkishko@iopc.ru

²*Leipzig University, Institute of Inorganic Chemistry, Leipzig, Germany*
E-mail: hey@rz.uni-leipzig.de

³*Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW), Dresden, Dresden, Germany*
E-mail: V.Kataev@ifw-dresden.de

The 1,2-diphosphacyclopentadienide-anion (**1**) has a significant interest as promising ligand for preparation of polynuclear complexes or clusters. Thus, di- and tetraphoshaferrocenes (**2**) were obtained with high yield and characterized by X-ray analysis. The lone pair at phosphorus atoms can be further coordinated with Cu(I) or Ni(0) complexes. Binuclear complexes (**5**) or clusters (**6**) are formed in reaction (**1**) with Cu(I) derivatives. However, reaction of 1,2-diphosphacyclopentadienide tin derivative with Mn(CO)₅Br under various conditions lead to the formation of two types of complexes: binuclear (**7**) and mononuclear (**8**), the products of kinetic and thermodynamic control of the reaction respectively. We found that presence of strong acceptors at para-positions of arene rings in 1,2-diphosphacyclopentadienyl ligand increase the stability of binuclear complex of manganese (**7**) with bridging coordination mode while presence of donor groups lead to the formation of the mixture of binuclear and mononuclear complexes (**7**, **8**) already in mild conditions. Moreover, on series of binuclear manganese complexes (**7**) was found dependence of amplitude of antiferromagnetic interactions on substituents in para-position of arene ring of 1,2-diphosphacyclopentadienyl ligand.



Analysis of crystal structure of binuclear 1,2-diphosphacyclopentadienide metal complexes allow to find the correlation magnetic properties-structure in this series.

The authors are grateful to the Ministry of Education and Science of Russian Federation (contract № 16.740.11.0745).

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЙАЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

Быков М.В., Мисько О.И., Суслов Д.С., Губайдулина О.В.,
Белова М.В., Ткач В.С., Шмидт Ф.К.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
E-mail: bykov@chem.isu.ru

Процесс димеризации пропилена является стратегически важным для альтернативного получения углеводородного сырья, используемого в крупнотоннажных химических производствах, например, в производстве мономеров синтетического каучука, моющих средств, флотоагентов и, особенно, компонентов моторных топлив [1–3]. Каталитические системы, внедренные в промышленность для этого процесса, представлены преимущественно комплексами никеля(II) в сочетании с алюминий-органическими соединениями [1,4–7]. Выбор подобных систем был обусловлен, прежде всего, их высокой активностью и региоселективностью. Ярким примером использования каталитических систем на основе комплексов никеля(II) в промышленности является процесс Dimersol. В частности, 2005 г. в этом производстве было задействовано 35 заводов по всему миру с общей производительностью 3,5 миллионов тонн в год [5]. Процессы региоселективной димеризации пропилена в диметилбутены были также внедрены в производство компаниями Sumitomo и BP Chemicals [1].

В публикациях по димеризации пропилена в присутствии комплексов никеля и алюминийорганических соединений доминирующей является гипотеза гомогенного механизма катализа [8–10]. Наряду с этим, для аналогичных по составу каталитических систем, активных в родственных реакциях полимеризации диеновых углеводородов и циклоолефинов, в литературе рассматривается возможность образования наноразмерных структур как носителей каталитической активности [11,12]. Предполагается, что формируемые в условиях реакции наноразмерные частицы выполняют роль подложки для никелевых активных центров [12].

В докладе представлены результаты, обосновывающие возможность формирования в присутствии каталитических систем состава $Ni(acac)_2/AlR_2Cl$ ($R = Et, i-Bu$) и $Ni(acac)_2/AlEt_3$ наноразмерных частиц как каталитически активных структур в процессах образования димеров и тримеров пропилена.

При взаимодействии $Ni(acac)_2$ с $AlEt_3$ и AlR_2Cl (где $acac$ — ацетилацетонатный лиганд, $R = Et, i-Bu$) в толуоле ($10^\circ C$, $C = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) происходит восстановление $Ni(II)$ до $Ni(0)$ и формируется $Ni(0)_{колл.}$. Исследование реакционных систем $Ni(acac)_2/AlR_2Cl$ ($R = Et, i-Bu$) и $Ni(acac)_2/AlEt_3$ с помощью трансмиссионной электронной микроскопии позволило зарегистрировать высококонтрастные частицы диаметром около 3 нм. Изучение обсуждаемых реакционных смесей методом ЭПР спектроскопии также указывает на образование ферромагнитных кластеров никеля ($g = 2.2$, $\Delta H = 600$ Э). Образование частиц, близких по размерам $Ni(0)_{колл.}$, проявляется и фоном сплошного поглощения в оптических спектрах в видимой области (400–700 нм) продуктов взаимодействия компонентов этих систем.

Установлено, что в каталитических системах типа $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlR}_2\text{Cl}$ при димеризации пропилена происходит формирование частиц наноразмерного никеля, которые могут служить матрицей для формирования и фиксации каталитически активных комплексов. Показано, что введение H_2O как компонента каталитических систем типа $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlR}_2\text{Cl}$ до оптимального отношения $\text{Al}:\text{H}_2\text{O}$ может существенно увеличить активность катализаторов. Вода, вводимая в реакционную среду в дозированных количествах, на первом этапе взаимодействует с алюминийорганическим компонентом, на последующих этапах — с восстановленными формами никеля в процессе образования каталитически активных комплексов на поверхности частиц наноразмерного никеля. Для систем $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ использование n -октана в качестве растворителя позволяет получать относительно стабильные (до 10 ч) каталитически активные структуры. Следствием этого процесса является образование тримеров пропилена (до 36 % масс. от суммы продуктов).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, гос. контракт № 14.740.11.1180.

1. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Herrmann., B.; Cornils, W. A., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim: Weinheim, 2002; 1492 pp.
2. McGuinness D. S., *Chemical Reviews*, **2011**, *111*, 2321-41.
3. Janiak C., *Coordination Chemistry Reviews*, **2006**, *250*, 66-94.
4. Chauvin Y., Grubbs R. H., Schrock R. R., *Sciences-New York*; **2005**; *1*, 1-7.
5. Chauvin Y., *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2006**, *45*, 3740-3747.
6. Chauvin Y., Einloft S., Olivier H., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**, *34*, 1149–1155.
7. Heyndrickx W., Occhipinti G., Minenkov Y., Jensen V. R., *Chemistry a European Journal*, **2011**, *17*, 14628-14642.
8. Pillai S. M., Ravindranathan M., Sivaram S., *Chemical Reviews*, **1986**, *86*, 353-399.
9. Skupinska J., *Chemical reviews*, **1991**, *91*, 613-648.
10. Speiser F., Braunstein P., Saussine L., Welter R., *Organometallics*, **2004**, *23*, 2613-2624.
11. *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*; Rieger, B.; Saunders Baugh, L.; Kacker, S.; Striegler, S., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim: Weinheim, 2003; p. 331.
12. Taube R., Langlotz J., Müller G., Müller J., *Die Makromolekulare Chemie*, **1993**, *194*, 1273-1288.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИ- И ОЛИГОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III) С ИЗОНИКОТИНАТ-ИОНОМ

Васильченко Д.Б., Филатов Е.Ю., Байдина И.А., Корнев С.В.

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

E-mail: korenev@niic.nsc.ru

Несмотря на большое количество работ посвященных получению координационных полимеров лишь ограниченное число таких соединений известно для платиновых металлов, в особенности для родия. С другой стороны, комплексы родия(I) являются перспективными гомогенными катализаторами реакции конверсии водяного газа, карбонилирования метанола, восстановления нитроаренов, гидроформилирования и гидрокарбонилирования олефинов и других. В качестве предшественников данных каталитически активных комплексов успешно применялись комплексы родия(III), которые трансформировались в целевые соединения в восстановительных условиях проведения каталитического процесса. Таким образом, синтез координационных полимеров, с ионами родия(III) в качестве узлов, потенциально открывает путь к принципиально новым каталитическим материалам, сочетающим преимущества гомогенных и гетерогенных каталитических систем.

Ранее нами была выделена и охарактеризована серия разнозарядных комплексов родия $[\text{Rh}(\text{изо-NicH})_n(\text{изо-Nic})_{4-n}\text{Cl}_2]^{n-3}$ с изоникотиновой кислотой (*изо-NicH*). В этих комплексах изоникотиновая кислота координирована к родию(III) атомом азота, а депротонированные карбоксильные группы возможно использовать для координации к ионам другого металла.

В данной работе мы сообщаем новые результаты, полученные при изучении взаимодействия комплексных анионов $[\text{Rh}(\text{изо-Nic})_4\text{Cl}_2]^{3-}$ с акваионами кобальта(II), меди(II) и марганца(II), а также продуктов такого взаимодействия. Показано, что в узком диапазоне кислотности реакционной среды ($\text{pH} = 5 \dots 6$) с высоким выходом образуются олигоядерные комплексы $\{\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_n[\text{Rh}(\text{изо-Nic})_4\text{Cl}_2]_2\}$, в которых часть молекул воды в координационной сфере указанных металлов (M) замещена карбоксильными группами изоникотинат-ионов.

Обработка соли $\{\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_8[\text{Rh}(\text{изо-Nic})_4\text{Cl}_2]_2\}$ в гидротермальных условиях привела к частичной деструкции комплексных анионов родия, высвобождению свободной изоникотиновой кислоты и образованию продукта $\text{Cu}_5[\text{Rh}(\text{изо-Nic})_4\text{Cl}_2]_2(\text{изо-Nic})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде крупных зеленых кристаллов. Это соединение представляет собой биметаллический координационный полимер, а в его структуре ионы меди соединены между собой в бесконечные цепочки посредством карбоксильных групп анионов $[\text{Rh}(\text{изо-Nic})_4\text{Cl}_2]^{3-}$, аналогичных групп «свободного» (не координированного атомом азота к родию) иона *изо-Nic*⁻ и мостиковых OH-групп.

Полученные соединения охарактеризованы широким кругом методов, изучены их термические свойства, показана возможность получения биметаллических сплавов Rh-M (M = Co, Cu) и смешанных оксидов путем термолитического выделения соединений в соответствующей атмосфере.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 11-03-00168.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВЕНАДЦАТИЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Гайфулин Я.М., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В., Федоров В.Е.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: jacob.gaif@gmail.com

Первые двенадцатиядерные кластерные анионы $[\text{Re}_{12}(\mu_6\text{-C})(\mu_2\text{-S})_3(\mu_3\text{-S})_{14}(\text{CN})_6]^{8-/6-}$, были описаны в 2005 г. [1]. Эти комплексы состоят из двух октаэдрических фрагментов Re_6 , в которых шесть «внутренних» атомов рения связаны общим $\mu_6\text{-C}$ -атомом и тремя мостиковыми $\mu_2\text{-S}$ лигандами. Атомы рения остальных 14 треугольных граней октаэдров координированы $\mu_3\text{-S}$ -атомами серы, а шесть «внешних» атомов рения координированы терминальными CN-лигандами.

Кластерный анион $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$ нестабилен в водной среде и в присутствии кислорода быстро окисляется до устойчивой шестизарядной формы. Поэтому на данном этапе исследований основное внимание было уделено изучению химических свойств аниона $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$ и продуктов его химической модификации. Оказалось, что помимо общих для кластерных цианокомплексов рения химических свойств (образование соединений с катионами переходных металлов [2], замена терминальных лигандов), данный кластерный комплекс проявляет ряд неожиданных свойств.

Взаимодействие водного раствора соли $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ со щелочным раствором перекиси водорода приводит к последовательному двухстадийному окислению $\mu_2\text{-S}$ лигандов, что сопровождается изменением цвета раствора. Мы выяснили, что вторая ступень превращения происходит под действием облучения реакционной смеси ультрафиолетом. В качестве продуктов реакции получены несколько солей двух кластерных анионов, содержащих окисленные лиганды $\mu_2\text{-(SO}_2)$ и $\mu_2\text{-(SO}_3)$. Их кристаллическая структура исследована на монокристаллах солей с катионами $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Плавление $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ с KOH при температуре 300°C приводит к образованию гидроксиокомплекса состава $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3]. Взаимодействием водного раствора этого соединения с 10% раствором серной кислоты при комнатной температуре получен нейтральный аквакомплекс $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}](\text{H}_2\text{O})_{10}$, который при нагревании теряет все молекулы воды, превращаясь в нерастворимый комплекс состава $\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$. Он охотно реагирует с горячим водным раствором/расплавом KOH или KCN, превращаясь в соответствующие кластерные соли.

Кипячение $\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$ в ДМФА с избытком Et_4NBr и последующая кристаллизация с помощью Et_2O позволило получить первый галогензамещенный двенадцатиядерный кластерный комплекс рения, $(\text{Et}_4\text{N})_4(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}\text{Br}_6]$. Соединение охарактеризовано набором физико-химических методов, включая PCA.

Работа поддержана грантом РФФИ 10-03-01040.

1. Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6867–6871.
2. Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., *J. Coord. Chem.*, **2011**, *64:21*, 3832–3840.
3. Mironov Y.V., Kozlova S.G., Kim S.-J., Sheldrick W.S., Fedorov V.E., *Polyhedron*, **2010**, *29*, 3283–3286.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОДИФТОРИДА БОРА) ДИСУЛЬФИДА

Гельфанд Н.А., Портнягин А.С., Свистунова И.В.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

E-mail: gelfand_nataliya@mail.ru

В настоящее время в литературе описано строение многих β -дикетонатных комплексов дифторида бора, в том числе и содержащих в заместителе серу [1,2]. Прослежена взаимосвязь структуры и люминесцентных свойств в ряду ацетилацетонатов дифторида бора, показано наличие π -стекинг взаимодействия в кристаллах фенилтиоацетилацетоната дифторида бора, которое приводит к росту интенсивности и батохромному сдвигу полосы флуоресценции [2]. Показано что существует межмолекулярное взаимодействие между атомами фтора и углеродами хелатного цикла, а так же между атомами фтора и заместителями для хлор и бромацетилацетонатов дифторида бора [3]. В настоящей работе рассчитана и определена молекулярная структура бис(ацетилацетонато-дифторидабора) дисульфида.

Квантово-химический расчет выполнен методом теории функционала плотности (ТФП) при помощи пакета программ GAMESS. По данным расчета геометрии атом бора не лежит в плоскости аниона ацетилацетона, плоскостная деформация составляет $3,8^\circ$. Шестичленный цикл хелата искажен ввиду неравенства длин связей С-О, С-С и В-О. При замещении в γ -положении атома водорода на более объемную группу или атом происходит изменение конформации метильных групп хелатного цикла: в незамещенном ацетилацетонате один атом водорода каждой из метильных групп лежит в плоскости цикла и обращен в ту же сторону, что и γ -атом водорода, а в замещенном ацетилацетонате метильные группы "выкручиваются" таким образом, что атомы водорода метильных групп, находящиеся в плоскости цикла, направлены в противоположную сторону. Рассчитаны заряды на атомах, а так же спектр поглощения комплекса в сравнении с полученным экспериментально.

Результаты квантовохимических расчетов основных углов и длин связей в молекуле в целом согласуются с данными РСА, однако, имеется ряд значительных особенностей, наблюдаемых в РС эксперименте (рисунок 1).

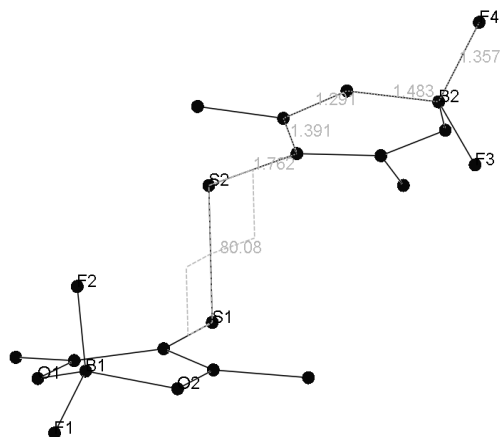


Рис. 1. Молекулярная структура бис(ацетилацетонато-дифторида бора) дисульфида

Исследование молекулярной структуры дисульфидного комплекса показывает, что хелатный цикл в нем, подобно другим ацетилацетонатам дифторида бора, не является плоским. В цикле присутствует два изгиба: один изгиб по линии, соединяющей атомы кислорода, второй – по линии, соединяющей β -углеродные атомы. Изгибы направлены в одну сторону и лежат над плоскостью, проходящей через атомы $O_1-C_\beta-C_\beta-O_2$, т.е. хелатный цикл имеет конформацию ванны. При этом излом по линии $O...O$ примерно в два-три раза больше, чем излом по линии $C_\beta...C_\beta$. Обе метильные группы расположены под указанной плоскостью. Вероятно, выход атома бора из плоскости цикла необходим, чтобы избежать углового напряжения. Ранее было показано, что в $F_2B(acac-X)$ длины связей и валентные углы попарно выровнены, однако, $(F_2B(acacS))_2$ составляет исключение – очевидно, появление в хелатном цикле крупного заместителя приводит к его искажению. Введение заместителя к центральному атому углерода ацетилацетоната дифторида бора, вызывает некоторое увеличение длины связей (наиболее существенно - на 0.04 \AA - увеличивается длина связей $C_\gamma-C_\beta$). Важными особенностями строения биядерного хелата являются различие длины однотипных связей для разных циклов, различие в углах $C_{2\gamma}-S_2-S_1$ и $C_{1\gamma}-S_1-S_2$, наличие торсионного угла 80.080 для связей S_1-C_γ и S_2-C_γ .

Исследование кристаллической структуры хелата позволило установить, что эти особенности являются следствием межмолекулярного π -стекинг взаимодействия копланарных дикетонатных колец соседних молекул, расстояние между которыми составляет 3.45 \AA (рисунок 2).

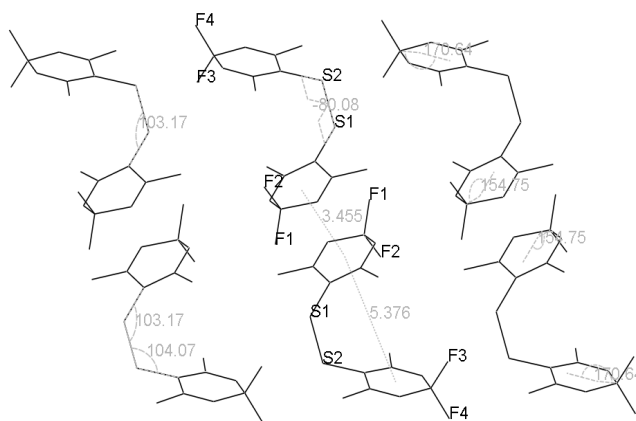


Рис. 2. Кристаллическая структура бис(ацетилацетонатодифторида бора) дисульфида

1. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Журн. структур. химии. – 2007.– 48. – № 6. – С. 1214-1217.
2. Guerro M., Roisnel T., Lorcyc D. // Tetrahedron. – 2009. – 65. – P. 6123-6127
3. И.В. Свистунова, А.В. Герасименко, В.В. Короченцев, Н.П. Шапкин, В.И. Вовна // Журн. структур. химии. – 2012. принято в печать.

**ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ
Zn-Ln (Ln = Eu, Tb) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

Егоров Е.Н.¹, Кискин М.А.¹, Колотилов С.В.², Козюхин С.А.¹,
Павлищук В.В.², Сидоров А.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: enegorov@mail.ru

²*Институт физической химии НАНУ, Киев, Украина*
E-mail: svk001@mail.ru

Гетерометаллические комплексы на основе ионов редкоземельных металлов, в которых ионы лантаноида и переходного металла связаны мостиковыми лигандами являются уникальными соединениями для получения фотолюминесцентных материалов (органические светоизлучающие диоды, люминесцентные сенсоры и др.). В таких соединениях фрагмент «переходный металл-органический лиганд» может играть роль «антенны», сенсублизирующей люминесцентные свойства иона 4f-металла [1-3].

Нами разработаны методики синтеза новых Zn-Ln гетерометаллических комплексов молекулярного строения $[(2,3\text{-Lut})_2\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CR})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO}_3)]$ (Ln = Eu, Tb, $\text{HO}_2\text{CR} = 3,5\text{-ди-}i\text{-трет-бутил-4-гидроксibenзойная кислота}$). Данные соединения имеют линейное строение и являются перспективными «строительными блоками» для получения координационных полимеров. Показано, что использование комплексов $[(2,3\text{-Lut})_2\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{NO}_3)]$ и/или взаимодействие исходных реагентов с полидентатными мостиковыми N-донорными лигандами (4,4'-бипиридин (bpy), 4-([4,2':6',4''-терпиридин]-4'-ил)-N,N-диметиланилин (tpydma)) приводит к образованию 1D координационных полимеров $[(\mu\text{-L})\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CR})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO}_3)]_n$ (L = bpy, Ln = Eu (1), Tb (2); L = tpydma, Ln = Eu (3), Tb (4)). Использование близкой по строению 3,5-ди-*трет-бутилбензойной кислоты* ($\text{HO}_2\text{CR}'$) и мостиковых полипиридинов (трис-(4-пиридил)триазин (4-tpt) и трис-(3-пиридил)триазин (3-tpt)) позволило получить и охарактеризовать координационные полимеры цепочечного и слоистого строения $[(\mu\text{-4-tpt})\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CR}')_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}')_4(\text{NO}_3)]_n$ (Ln = Eu (5), Tb (6)) и $\{(\mu_3\text{-3-tpt})_2[\text{Zn}_2\text{-Eu}(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{CR}')_2(\mu\text{-O}_2\text{CR}')_4(\text{NO}_3)]_3\}_n$ (Ln = Eu (7), Tb (8)) соответственно.

Полимерные комплексы 1–8, как и «исходные» молекулярные соединения, состоят из линейных трехъядерных фрагментов $\{\text{Zn-Ln-Zn}\}$, связанных мостиковыми N-донорными лигандами в полимерную архитектуру (рис. 1а). В трехъядерном фрагменте $\{\text{Zn-Ln-Zn}\}$ ионы Zn^{II} и Ln^{III} связаны мостиковыми карбоксилатными анионами.

В случае полимеров с bpy цепочки изолированы и направлены параллельно друг другу. Между цепочками соединений 3–6 наблюдается перекрывание ароматических фрагментов мостиковых полипиридинов с образованием трехмерной супрамолекулярной архитектуры (рис. 1б). Слои в 7 и 8 сформированы по типу пчелиных сот и взаимодействуют друг с другом за счет стеклинг-взаимодействий пиридинных фрагментов мостиковых молекул 3-tpt соседних слоев (кратчайшее расстояние 3.53 Å). Соединения 7 и 8 являются пористыми полимерами.

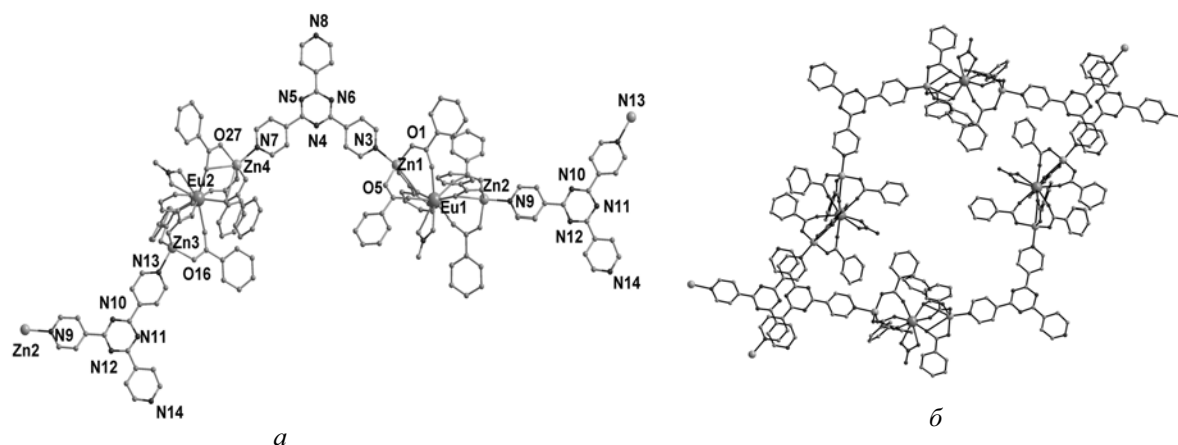


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи (а) и упаковки цепочек в кристалле (б) для **5**

Для синтезированных комплексов **1–8** изучены фотолюминесцентные свойства. В спектре испускания комплексов присутствуют интенсивные полосы, относящиеся к D→F переходам ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , обуславливающие яркую красную и зеленую эмиссии соответственно (рис. 2).

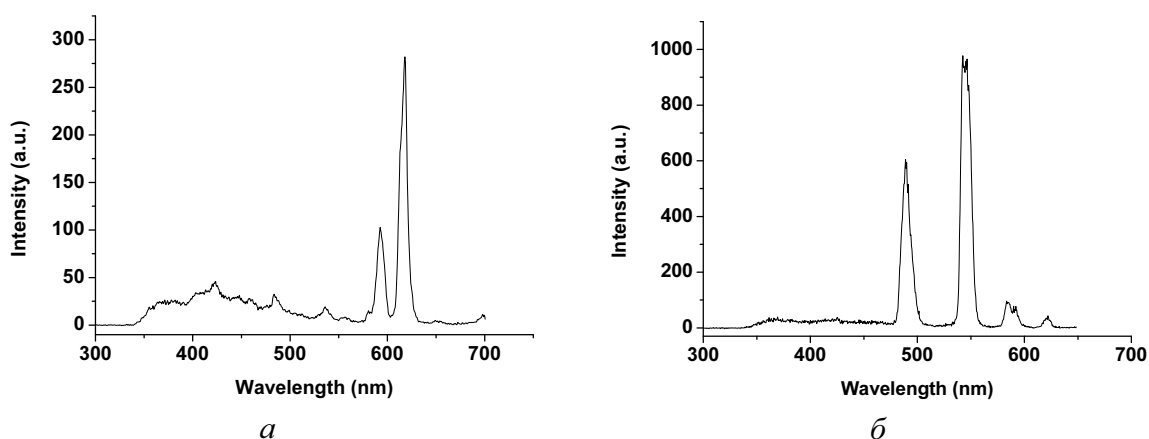


Рис. 2. Спектры эмиссии соединений **5** (а) и **6** (б) (твёрдый образец, комнатная температура)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-16.740.11.0161), РФФИ (12-03-90418) и Совета по грантам при Президенте РФ (МК-1185.2011.3, НШ-2357.2012.3).

1. Ch Y.-X., Niu S.-Y., Wanga R., Jin J., Zhang G.-N., *J. Luminescence*, **2011**, *131*, 1707.
2. Yue S.-T., Wei Z.-Q., Wang N., Liu W.-J., Zhao X., Chang L.-M., Liu Y.-L., Mo H.-H., Cai Y.-P., *Inorg. Chem. Comm.*, **2011**, *14*, 1396.
3. Wei T., Zhao S., Bi W., Lü X., Hui Y., Song J., Wong W.-K., Jones R.A., *Inorg. Chem. Comm.*, **2009**, *12*, 1216.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

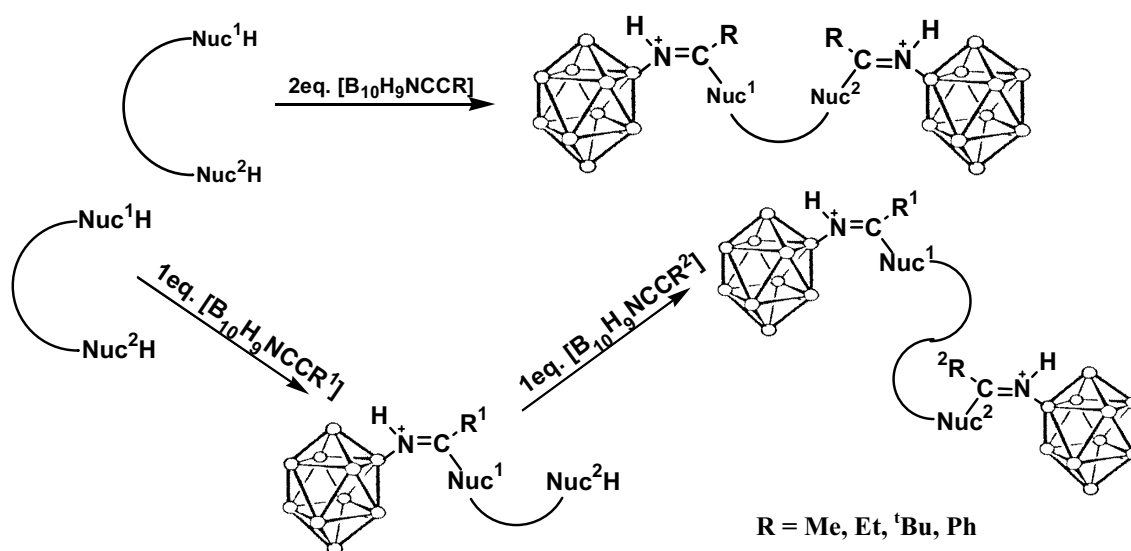
Жданов А.П., Жижин К.Ю.

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

E-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Присоединение нуклеофилов по кратной связи нитрильных производных $[B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, C(CH_3)_3, C_6H_5$) нуклеофильных реагентов (спиртов, аминов, оксимов) является перспективным способом направленной функционализации кластерных анионов бора [1, 2]. Подобные процессы отличаются высокими выходами, легкостью выделения целевых продуктов и простотой аппаратного оформления. Данный подход был распространен на функционализацию соединений, содержащих несколько одинаковых или различных групп с нуклеофильными свойствами.

На данный момент нами изучены особенности взаимодействия нитрильных производных с диолами и двухосновными аминами. Так, в зависимости от типа и реакционной способности нуклеофильного агента могут быть предложены два пути получения требуемых соединений:



Отличительной особенностью таких процессов является их ступенчатый характер. Так первоначально происходит присоединение только одной из нуклеофильных групп по кратной связи нитрильного заместителя. После завершения первой стадии продукт может быть выделен и использован уже в качестве нуклеофильного реагента, содержащего кластерный анион бора, для дальнейшей функционализации.

Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР спектроскопии на ядрах 1H , ^{11}B , ^{13}C , ИК- и ESI-спектроскопии.

Также планируется изучить способность синтезированных производных клозо-декаборатного аниона к комплексообразованию.

1. А.П. Жданов, М.В. Лисовский, Л.В. Гоева, Г.А. Разгоняева, И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. *Изв. АН, сер. Хим.*, **2009**, 1643.
2. А.П. Жданов, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. *Журнал неорганической химии*, **2011**, 56(6), 903.

CATALYTIC PROPERTIES OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK MIL-101 IN CYCLOADDITION OF CO₂ TO EPOXIDES

Zalomaeva O.V.¹, Chibiryayev A.M.^{1,2}, Kovalenko K.A.³,
Kholdeeva O.A.¹, Balzhinimaev B.S.¹, Fedin V.P.³

¹*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*

E-mail: zalomaeva@catalysis.ru

²*Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*

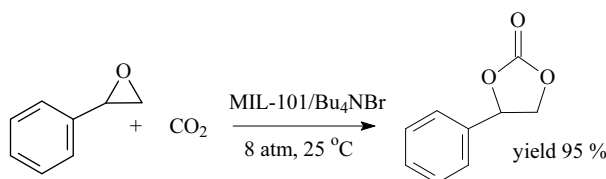
E-mail: chibirv@nioch.nsc.ru

³*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

Cyclic organic carbonates are widely used as intermediates for the synthesis of polycarbonates, alkylation agents, green solvents, fuel additives, etc. The cycloaddition of CO₂ to epoxides is a potentially significant method for both chemical utilization of CO₂ and production of cyclic carbonates. The search for efficient catalytic systems for this process is a challenging goal. Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted great attention due to their potential application in gas separations, gas storage, and heterogeneous catalysis. Recently Férey and co-workers reported the discovery of the mesoporous chromium terephthalate MIL-101 which possesses fairly good resistance to water, common organic solvents and temperature (up to 300°C) [1]. This MOF is an effective catalyst for various types of reactions and, furthermore, it is able to adsorb huge amounts of gases, including CO₂ [2]. These allow considering Cr-MIL-101 as a potential candidate for catalyzing cycloaddition of CO₂ to organic oxides.

Here we report on the catalytic performance of Cr-MIL-101 in the carboxylation reaction under mild (8 atm, 25-120°C) solvent-free conditions [3]. The effects of various reaction parameters (temperature, additives) on the reaction rate and selectivity have been studied using styrene oxide as a model substrate. In the presence of Bu₄NBr as co-catalyst, the carbonate selectivity as high as 97% was attained at 98% epoxide conversion after 48 h at room temperature.



The catalytic system Cr-MIL-101/Bu₄NBr was also effective in the carboxylation of propylene oxide (90% selectivity at 91% conversion) but revealed low activity with cyclohexene oxide. The possibility of the catalyst recovery and recycling has been explored.

The cycloaddition of CO₂ to styrene oxide at high pressure/temperature (100 atm, 70°C) conditions in the presence of Cr-MIL-101 was also studied. In this case, the addition of co-catalyst is not necessary to produce styrene carbonate with a moderate yield (56%).

1. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science*, **2005**, *309*, 2040-2042.
2. D.-Y. Hong, Y.K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1537-1552.
3. N.V. Maksimchuk, O.V. Zalomaeva, I.Y. Skobelev, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *Proc. R. Soc. A*, **2012**, doi:10.1098/rspa.2012.0072.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МАЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ (Cu^{II}, Co^{II}) С ИОНАМИ БАРИЯ

Заузолкова Н.В.¹, Зорина Е.Н.¹, Чернышев В.В.^{2,3}, Ковба М.Л.², Лермонтов А.С.¹,
Доброхотова Ж.В.¹, Сидоров А.А.¹, Новоторцев В.М.¹, Еременко И.Л.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: zauzolkova@igic.ras.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Взаимодействием CuSO₄·5H₂O с бариевой солью диметилмалоновой кислоты (Ba₂DMM) в воде и в растворе H₂O-EtOH с последующей кристаллизацией продуктов реакции получены 3D-полимерные соединения {Ba(H₂O)₄[(H₂O)Cu(DMM)₂]}_n (**1**) и {Ba(H₂O)[Cu(DMM)₂]}_n (**2**), соответственно, отличающиеся количеством воды в структуре (рис. 1). Методами ДСК и ТГА исследовано термическое поведение комплексов **1** и **2** в атмосферах воздуха и Ar в широком температурном интервале. Показано, что их дегидратация приводит к образованию безводного промежуточного продукта, предложенная кинетическая модель процесса дегидратации была использована для расчета температурной программы, позволившей получить кристаллический 3D-полимерный интермедиат {Ba[Cu(DMM)₂]}_n (**3**), структура которого расшифрована по данным порошковой рентгенографии.

Соединения **1** – **3** образованы бисхелатными фрагментами {CuDMM₂}²⁻, связанными с атомами бария координацией атомов кислорода анионов DMM²⁻. С уменьшением количества молекул воды в кристаллической упаковке комплексов **1** – **3** наблюдается, при сохранении структурного мотива 12-членного цикла и пор, увеличение расстояния между металлоцентрами и перекрытие циклических фрагментов.

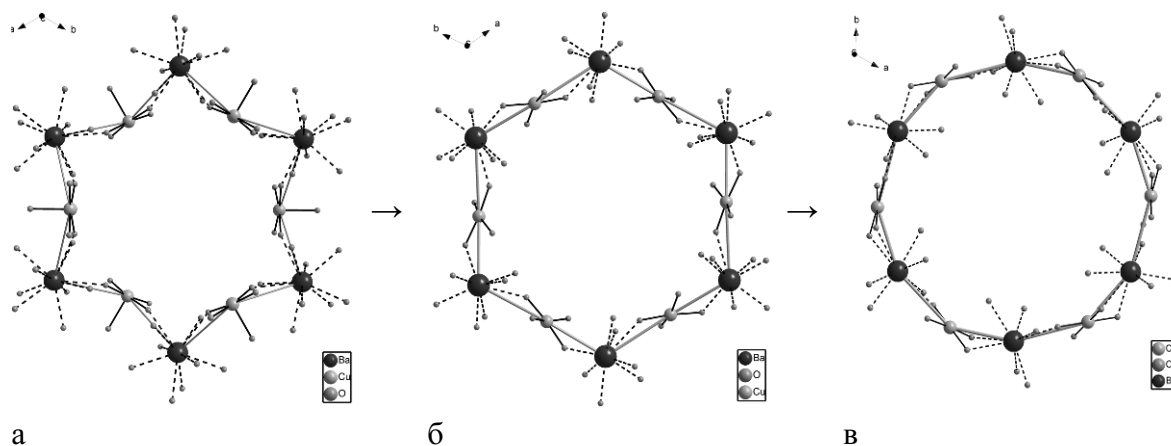
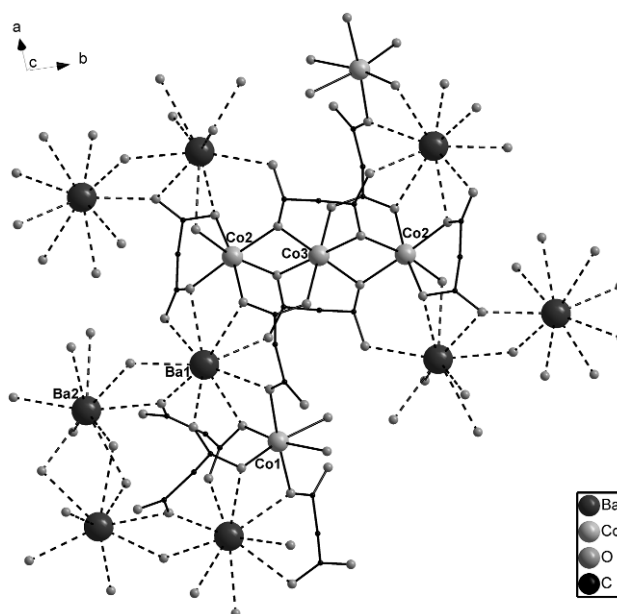


Рис. 1. Схематическое изображение циклических фрагментов в кристаллической упаковке комплексов **1** (а), **2** (б), **3** (в)

Показано, что твердофазный термолиз водных комплексов **1–3** при нагревании со скоростью 20 град/мин в потоке аргона 60 мл/мин до t=900°C и выдерживании в течение 10 часов в потоке кислорода 60 мл/мин обеспечивает получение образцов индивидуального кубического купрата бария с параметром решетки 18.2795(6) Å.

Рис. 2. Структурный фрагмент комплекса **5**

Реакцией $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с Ba_2DMM в водном растворе при добавлении в него MeCN ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}=1:2$) удалось получить изоструктурный **1** комплекс $\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4[(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{DMM})_2]\}_n$ (**4**), в то время как из раствора с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}=4:1$ кристаллизуется 2D-полимер $\{\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_6[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_3(\text{DMM})_4][(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{DMM})_4] \cdot 7(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**5**). Структура **5** (рис. 2) содержит бисхелатные фрагменты $\{\text{Co}(3)(\text{DMM})_2\}^{2-}$, каждый из которых связан с двумя атомами $\text{Co}(2)$, координирующими по одному дианиону DMM^{2-} , образуя макроциклический фрагмент типа металлокрауна. Такие трехъядерные блоки объединены в цепь связыванием мостикового DMM^{2-} , координированного на атоме $\text{Co}(1)$. Металлоцентры $\text{Co}(1)$ достраивают свое окружение до октаэдрического связыванием двух молекул воды и двух дианионов кислоты. Атомы Ba , координирующие атомы кислорода DMM^{2-} и молекул воды, объединяют отдельные цепи **5** в полимерный слой.

В условиях синтеза **1** при использовании малоновой кислоты с заместителями большего объема синтезированы полимеры бутилмалоновой $\{[\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{O})_9[\text{Cu}(\text{Bumal})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Bumal})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**6**) и циклобутандикарбоновой кислот $\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})[\text{Cu}(\text{CBDC})_2]\}_n$ (**7**) со сходным с **1** – **4** 12-членным циклическим фрагментом в кристаллической упаковке. Выделенный безводный комплекс 1,1-циклопропандикарбоновой кислоты $[\text{CuBa}(\text{CPDC})_2]_n$ (**8**) не содержит циклических фрагментов в упаковке, однако все еще сохраняет небольшие поры в структуре.

Изучен твердофазный термолиз выделенных комплексов. Обсуждаются сорбционные свойства соединения **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 11-03-00735, 11-03-12150 и 11-03-12109), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-2357.2012.3, НШ-1670.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363), Российской академии наук и Сибирского отделения Российской академии наук.

ДИМЕТИЛМАЛОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co^{II} И Ni^{II} С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

Зорина Е.Н.¹, Кискин М.А.¹, Александров Г.Г.¹, Лермонтов А.С.¹,
Сидоров А.А.¹, Богомяков А.С.², Ефимов Н.Н.¹, Ерёменко И.Л.¹

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

E-mail: kamphor@mail.ru

²Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия.

E-mail: bus@tomo.nsc.ru

Известные полиядерные архитектуры, образованные атомами переходных металлов и анионами незамещенной малоновой кислоты, представляют собой в основном координационные полимеры (цепочечные, слоистые или каркасные структуры), построенные на основе бисхелатного моноядерного дианионного фрагмента $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Mal})_2]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) [1-4]. Ранее были не известны полимерные металлосодержащие малонатные системы, содержащие большие кластеры 3d-металлов в качестве структурных единиц.

Взаимодействие $\text{Co}(\text{Piv})_2$ с K_2DMM (где DMM^{2-} - дианион диметилмалоновой кислоты) в EtOH приводит к формированию 2D-полимера $\{[\text{K}_2\text{Co}(\mu_5\text{-DMM})(\mu_6\text{-DMM})(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})(\mu\text{-H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**, рис. 1а). Длительное кипячение раствора полученного полимера в этаноле приводит к образованию соединения необычного строения, в котором полиядерный анион содержит 36 атомов кобальта(II) $\text{K}_6\text{H}_2[\text{Co}_{36}(\text{DMM})_{30}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\cdot 72\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Последующие исследования показали, что комплекс **2** можно получить при непосредственном взаимодействии K_2DMM с $\text{CoAc}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

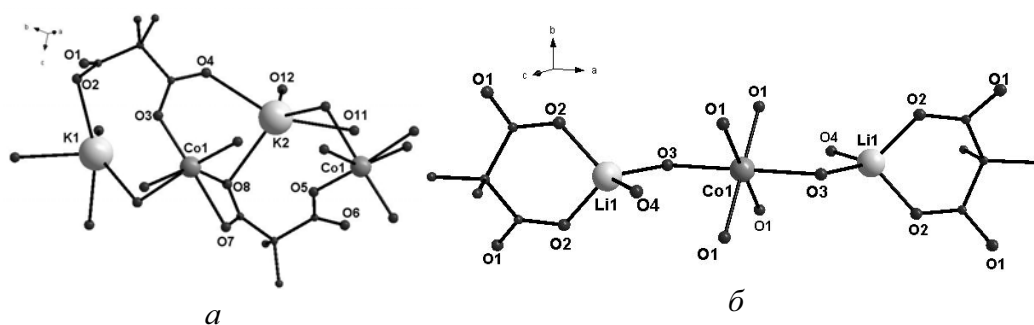


Рис. 1. Строение фрагментов полимерных соединений **1** (а) и **3** (б)

При взаимодействии пивалатов или ацетатов кобальта(II) и никеля(II) с солями щелочных металлов диметилмалоновой кислоты M^+DMM ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) в этаноле выпадают осадки, перекристаллизация которых из воды приводит к образованию комплексов с анионным 36-ядерным фрагментом, аналогичным наблюдаемому в соединении **2**. Общая формула выделенных соединений соответствует следующим $\text{M}'_6\text{H}_2[\text{M}_{36}(\text{DMM})_{30}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ или $\text{M}'_8[\text{M}_{36}\text{DMM}_{30}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$, $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

В полученных соединениях анион диметилмалоновой кислоты проявляет хелатно-мостиковую функцию и не образует типичных для малонатных систем бисхелатных фрагментов [1-4]. Ионы щелочных металлов связывают 36-ядерные фрагменты за счет координации атомов кислорода DMM^{2-} в полимерные цепочки и слою.

Использование в качестве однозарядного органического катиона NBu_4^+ позволяет выделять 36-ядерные соединения в молекулярном виде $(\text{NBu}_4)_6\text{H}_2[\text{M}_{36}(\text{DMM})_{30}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{8-}$ ($\text{M}=\text{Ni}$ (4), Co (5), рис. 2), которые растворимы в органических растворителях.

Обнаружено, что в реакции $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с Li_2DMM образуется 2D-полимер $[\text{Li}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-DMM})_2]_n$ (3, рис. 1б), в котором дианион DMM^{2-} образует шестичленный хелатный цикл с атомом Li, а атомы Co^{II} связаны с этими фрагментами через мостиковые атомы кислорода DMM^{2-} . Это крайне редкий случай образование шестичленных хелатных циклов с атомом лития, впервые обнаруженный для систем с анионами малоновых кислот.

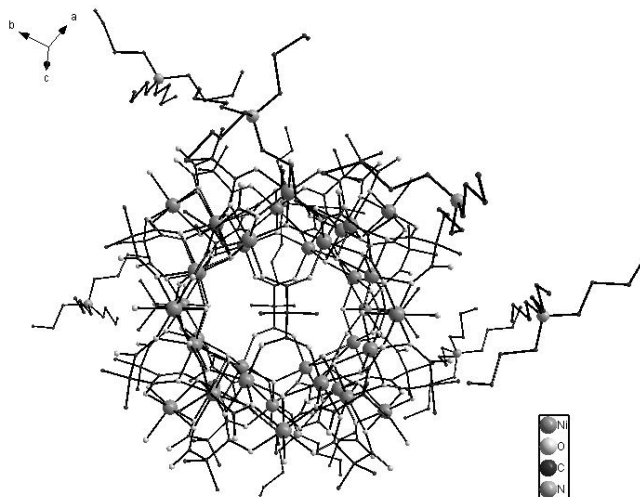


Рис. 2. Строение соединения 4

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-00735 и 11-03-12109), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363), Российской академии наук и Сибирского отделения Российской академии наук.

1. Sy A., Barry A.H., Gaye M., Sall A.S., Driss A., *Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online*, **2011**, 67, m601.
2. Muro I.G., Insausti M., Lezama L., Pizarro J.L., Arriortua M.I., Rojo T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 935-943.
3. Delgado F., Hernandez-Molina M., Sanchiz J., Ruiz-Perez C., Rodriguez-Martin Y., Lopez T., Lloret F., Julve M., *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, 6, 106–111.
4. Delgado F., Ruiz-Perez C., Sanchiz J., Lloret F., Julve M., *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 8, 507-529.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ АРИЛСУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ УГЛЕРОД–СЕРА

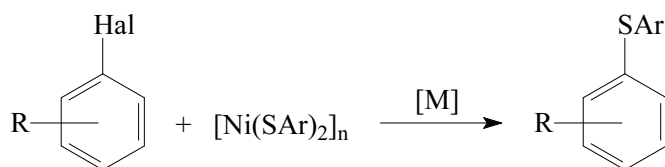
Кашин А.С., Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

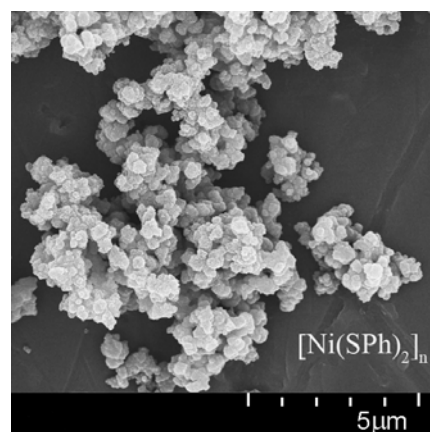
E-mail: a.kashin@ioc.ac.ru

В последние десятилетия наночастицы переходных металлов привлекают внимание исследователей как перспективные компоненты лекарственных и диагностических препаратов, материалов нового поколения, устройств микроэлектроники и целого ряда других приложений. Кроме того, наночастицы являются высокоэффективными катализаторами различных превращений. Возможность контролировать форму наночастиц позволяет регулировать их химические свойства.

Одним из типов наночастиц переходных металлов являются частицы халькогенидов металлов, в которых атомы металлов связаны между собой халькогенидными мостиками. По сравнению с наночастицами, в которых атомы металла находятся в нуль-валентном состоянии, они характеризуются более высокой устойчивостью и простотой синтеза из доступных реагентов [1].



[M] = [Pd]/L, [Cu]/L



Наночастицы халькогенидов металлов широко применяются в качестве катализаторов, например, в реакциях функционализации алкинов, что нельзя сказать о применении их в качестве реагентов в органическом синтезе [1, 2].

В настоящей работе исследована реакция наночастиц арилсульфидов никеля с арилгалогенидами в присутствии соединений палладия и меди, позволяющая получать соответствующие диарилсульфиды с выходами до 90%. Установлено влияние природы и количества используемой добавки металла и лиганда, а также условий синтеза наночастиц на селективность и выход реакции.

1. Ananikov V.P., Beletskaya I.P., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 4011-4023.
2. Beletskaya I.P., Ananikov V.P., *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 1596-1636.

NOVEL SELENIUM CONTAINING KEPLERATE BASED ON $\{W_{72}Mo_{60}\}$ -CORE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Korenev V.S., Abramov P.A.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: cluster2012@niic.nsc.ru

Polyoxometalates are discrete transition metal oxide anionic clusters with 1-3 nm in size. They exhibit various topologies and diverse chemical and electronic properties. They receive considerable interest because of their properties and potential applications in many fields such as analytical chemistry, catalysis, materials science, and medicine. In the polyoxometalate chemistry, porous spherical oxide-based clusters of the type $\{(M^{VI})M^{VI}_5\}_{12}(\text{linker})_{30}$, called keplerates [1], are notable not only for their unique structural features but also because of their host-guest properties: they can act as artificial cell membranes exhibiting gated pores while interacting specifically with their environments; they are also of interest for materials science [2-4].

It has been previously shown that internal surfaces of the keplerates can be used for coordination of different cations and anions. Even encapsulation of a cluster complex inside the cavity based on non-covalent interactions has been achieved, leading to a new type of supramolecular compound. Various keplerates containing both organic ($HCOO^-$, CH_3COO^-) and inorganic (SO_4^{2-} , HSO_4^- , $H_2PO_2^-$, HPO_4^{2-}) ligands in the internal cavity are known.

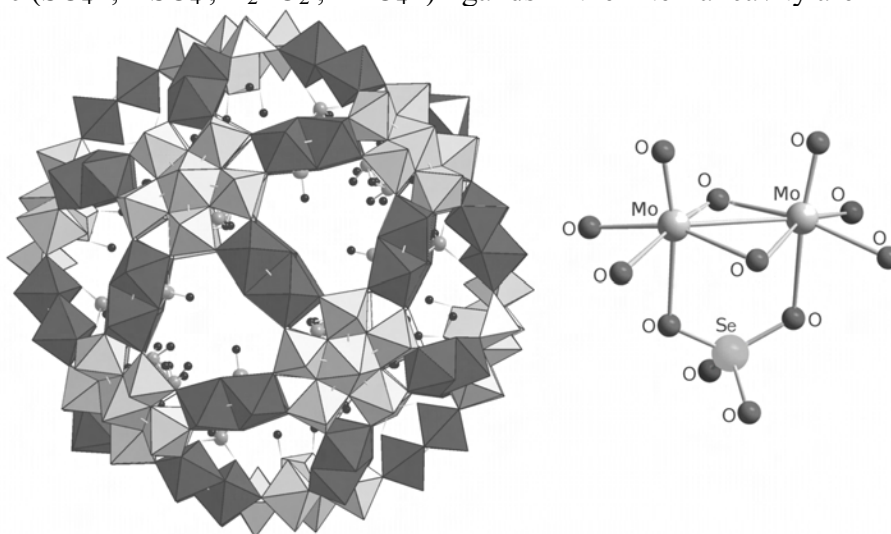


Fig. 1. Left. Polyhedral representation of $[\{W_6O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo_2O_4(SeO_4)\}_{30}]^{72-}$.
Right. Coordination of selenate-anion to $\{Mo_2O_4\}^{2+}$ bridging fragment

Herein we report the synthesis of a novel keplerate-type structures based on the $\{W_{72}Mo_{60}\}$ -core containing selenate and hypophosphite anions as internal ligands. Complex $[\{W_6O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo_2O_4(SeO_4)\}_{30}]^{72-}$ (Fig.1) was structurally characterized and studied in solution by ^{77}Se NMR and Raman spectroscopy.

1. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtman M., Peters F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3359-3363.
2. Hall N., *Chem. Commun.* **2003**, 803-806.
3. Long D.-L., Burkholder E., Cronin L., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 105-121.
4. Proust A., Thouvenot R., Gouzerh P., *Chem. Commun.* **2008**, 1837-1852.

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
[(n-Bu)₄N]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} И [Me(n-C₈H₁₇)₃N]₂{PO₄[WO(O₂)₂]₂}
МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ**

Ларичев Ю.В.¹, Тузиков Ф.В.^{1,2}, Полуянов С.А.^{1,2},
Селиванова Н.В.¹, Бердникова П.В.¹, Пай З.П.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: ylarichev@gmail.com

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Вольфрамсодержащие пероксокомплексы Q₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}, где Q – четвертичный аммониевый катион используют в качестве гомогенных катализаторов в реакциях окисления пероксидом водорода различных органических субстратов (алкенов, спиртов, альдегидов и др.) [1a, b] с получением ценных органических продуктов: эпоксидов, моно- и дикарбоновых кислот. Реакции осуществляют с применением метода межфазного катализа (МФК) [2a] в двухфазной системе (органическая фаза – водная фаза). МФК позволяет решить проблему избирательной растворимости и реакционной способности реагентов органического синтеза.

Несмотря на большой массив данных по структуре подобных пероксокомплексов в кристаллическом состоянии [3], остается открытым вопрос, сохраняется ли их структура при растворении в органических растворителях. Известно, что реакции в условиях МФК легко протекают в малополярных апротонных растворителях [2b], но полной ясности в вопросе выбора растворителя для реакций с участием пероксополиоксометаллатов в сочетании с катализатором межфазного переноса нет.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование растворов [(n-Bu)₄N]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} и [Me(n-C₈H₁₇)₃N]₂{PO₄[WO(O₂)₂]₂} в различных органических растворителях с использованием метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

Показано, что размер комплекса [(n-Bu)₄N]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} составляет 11.0±0.5 Å, тогда как для комплекса [Me(n-C₈H₁₇)₃N]₂{PO₄[WO(O₂)₂]₂} он равен 14.5±1.2 Å. Полученные различия в размерах молекул, наиболее вероятно, связано с отличием в размерах катионов рассматриваемых комплексов. Структуры данных молекул хорошо описываются в рамках модели core-shell с плотным ядром (вольфрамсодержащий анион) и более рыхлой оболочкой (четвертичный аммонийный катион). Кроме того, в первом приближении можно говорить о том, что в катионы расположены вокруг вольфрам содержащего аниона симметрично.

Установлено, что в растворах таких растворителей как декалин и нитробензол, наблюдаются некоторые структурные отличия, свидетельствующие о специфическом взаимодействии комплекса с растворителем. В случае таких растворителей, как ацетонитрил, толуол, хлороформ, ДМФА, ДМСО и т.п. комплексы присутствуют в растворе в виде индивидуальных молекул. Найдены структурные параметры комплексов, предложена модель структуры комплексов низкого разрешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект № 5.7.3.)

1. a) Pai Z.P. et al., Russ. Chem. Bull, **2005**, 54 (8), 1847; b) Pai Z.P. et al., React. Kinet. Catal. Lett, **2008**, 94 (2), 319.
2. a) Юфит С.С. Механизм межфазного катализа. - М.: Наука, 1984.-264 с.;b) Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ.- М.: Мир, **1987**, 485 с.
3. a) Venturello C., et al., J. Mol. Catal. Ser. A, Chem. **1985**. 32, 107; b) Z.P. Pai, D.I. Kochubey et al J. Mol. Catal. A: Chemical: **2010**, 332 (1-2), 122.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4\text{L}_2]$: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Ledneva A.Yu., Naumov N.G.

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: lednevaa@gmail.com

Октаэдрические кластерные комплексы рения состава $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]$, ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{L} = \text{CN}^-$, Hal^- , PR_3 и др.) интенсивно исследуются последние несколько десятилетий [1-3]. Такие 24-электронные кластерные комплексы обладают интересными физико-химическими свойствами: люминесцентными, окислительно-восстановительными. Также они являются удобными строительными блоками для получения координационных полимеров. Замещение терминальных лигандов L может приводить к изменению симметрии, заряда и окислительно-восстановительных свойств кластерного комплекса.

Нами разработана оригинальная методика получения новых кластерных комплексов с различными терминальными лигандами в кластерном ядре с заданной геометрией.

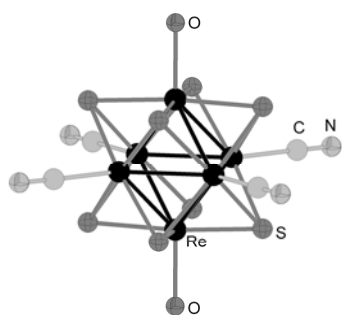
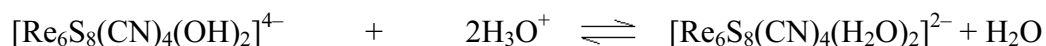


Рис. 1. Кластерный анион $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$

Метод основан на реакции вырезания кластерного фрагмента из полимерного соединения $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_9(\text{CN})_4$. Это соединение имеет линейное строение, где кластерные фрагменты $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4]^{2-}$ связаны мостиковыми сульфидными группами. При растворении в крепком растворе KOH происходит замещение S^{2-} -лиганда на OH^- и образуется комплекс, содержащий кластерный анион $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$. В анионе циано-группы расположены в экваториальной позиции, а гидроксид-лиганды занимают *транс*-положение. Лабильность OH^- лигандов позволяет использовать соли этого аниона для получения новых кластерных разнолигандных комплексов [4].

Ранее в [4] отмечалось, что при подкислении водного раствора $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ наблюдаются изменения в электронных спектрах поглощения, что было интерпретировано как протонирование гидроксогрупп:



Кластеры $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ являются растворимыми при любом значении pH раствора, что позволяет детально изучить протекающие реакции протонирования. В настоящей работе сообщается об оценке констант кислотности $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ($\text{pK}_{a1} = 1.9$, $\text{pK}_{a2} = 6.3$), подтверждается существования трех форм кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ методом кислотно-основного титрования. Описывается кристаллическая структура трех новых солей, содержащих кластерный аква-

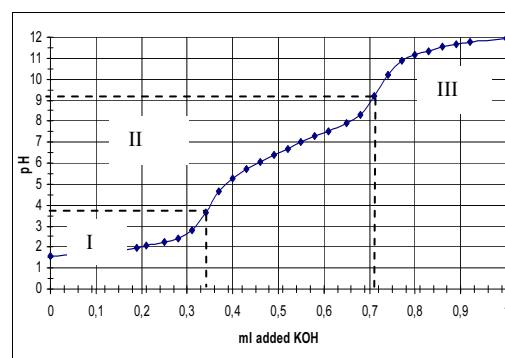
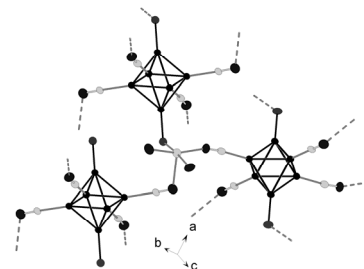


Рис. 2. Кривая обратного титрования; I – $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, II – $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, III – $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$

гидроксо анион $(\text{Ph}_4\text{P})_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (1), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{KRe}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3). В полученных соединениях водородные связи – структурообразующий элемент. В соединениях 1 и 2 кластерные фрагменты связываются в цепочки через сильные водородные связи $\text{HO} \dots \text{OH}_2$ между гидроксо и аква лигандами соседних кластерных анионов. При внедрении в структуру калия (3) образования подобных связей не наблюдается.

При координации $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ с атомами переходных металлов (Cu, Cd) происходит образование каркасных структур: $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2\}$ и $\text{Cs}_{0.6}\text{K}_{0.4}\{\text{Cd}(\text{OH})_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}$. Координация кластерного аниона к катионам переходных металлов осуществляется через цианогруппу, обладающую амбидентатным характером, и гидроксидный лиганд.



Авторы благодарят РФФИ 11-03-91052 (PICS 5822) и государственный контракт No. 02.740.11.0628 за финансовую поддержку исследований.

1. Gabriel, J. C. P.; Boubekeur, K.; Uriel, S.; Batail, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2037-2066.
2. Gray, T. G. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 213-235.
3. Fedorov, V. Y.; Mironov, Y. V.; Naumov, N. G.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P. *Usp. Khim.* **2007**, *76*, 571-595.
4. Naumov, N. G.; Ledneva, A. Y.; Kim, S. J.; Fedorov, V. E. *J. Clust. Sci.* **2009**, *20*, 225-239.

Cr- AND Fe-MIL-101 COORDINATION POLYMERS AS HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR LIQUID-PHASE SELECTIVE OXIDATION

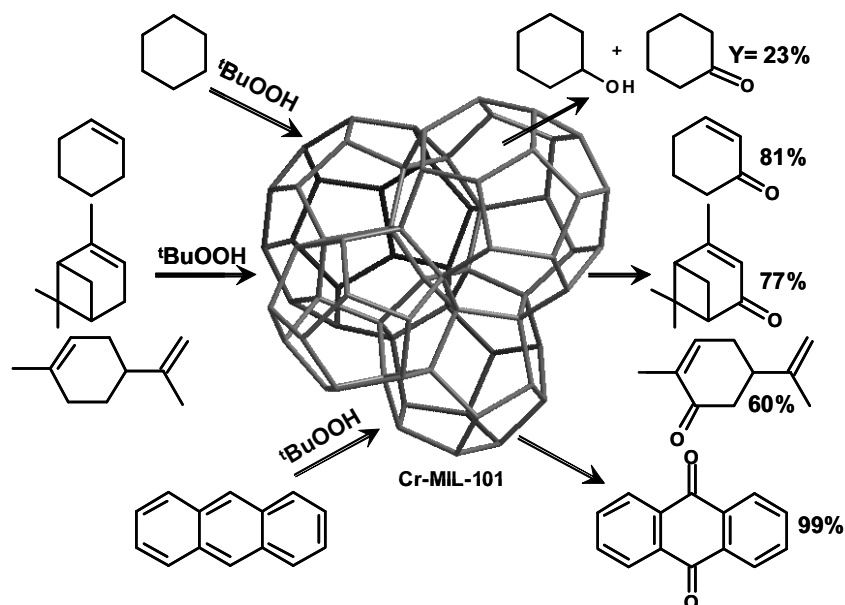
Maksimchuk N.V.¹, Skobelev I.Y.^{1,2}, Ivanchikova I.D.¹, Kovalenko K.A.³,
Sorokin A.B.², Fedin V.P.³, Kholdeeva O.A.¹

¹*Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*
E-mail: khold@catalysis.ru

²*IRCELYON, CNRS, Villeurbanne Cedex, France*
E-mail: alexander.sorokin@ircelyon.univ-lyon1.fr

³*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*
E-mail: cluster@niic.nsc.ru

The mesoporous chromium and iron terephthalates, Cr- and Fe-MIL-101 have a rigid zeotype (MTN type) crystal structure, consisting of quasi-spherical cages of two modes (2.9 and 3.4 nm) accessible through windows of *ca* 1.2 and 1.6 nm [1,2]. Both Fe and Cr-MIL-101 materials possess huge surface areas and mesopore volumes (typically, 3200-3900 m²/g and 1.4-2.1 cm³/g, respectively) as well as have good solvolytic and thermal stabilities (up to 180 and 250°C, respectively). Moreover, numerous coordinatively unsaturated transition metal sites can be easily created by a thermal activation in vacuum. All these allow considering Cr- and Fe-MIL-101 as prospective catalytic materials. Here we report our recent achievements in the catalytic applications of Fe- and Cr-MIL-101 and demonstrate their high efficiency as heterogeneous catalysts in the liquid-phase selective oxidation of hydrocarbons (alkanes, alkenes, aromatics) with environmentally benign oxidants.



Cr-MIL-101 demonstrated superior catalytic activity and selectivity (up to 86–93% at 70–87% substrate conversion) in the oxidation of a range of alkenes, including natural terpenes (α -pinene and limonene) which are liable to various isomerization and rearrangement processes, to the corresponding α,β -unsaturated ketones using *t*-BuOOH as oxidant (50°C, in benzene) [3]. Preliminary activation of the catalyst under vacuum at 150°C affected essentially the catalytic activity, while increasing the temperature of the catalyst pre-treatment from 150 to 180°C led to further increase of activity along with cyclohexenone selectivity.

Both Fe and Cr-MIL-101 were found to catalyse allylic oxidation of alkenes with molecular oxygen as well as oxyfunctionalization of cyclohexane with ^tBuOOH and O₂ in the absence of additional organic solvent [4]. The nature of the active metal had a strong impact on the product distribution. In both cyclohexene and α -pinene oxidation with O₂, Cr-MIL-101 allowed achieving higher selectivities towards enol/enone products than Fe-MIL-101. Cyclohexene or α -pinene oxidation over Cr-MIL-101 gave 94% cyclohexenol/-one total selectivity at 16% cyclohexene conversion or 70% verbenol/-one selectivity at 26% α -pinene conversion, while in the presence of Fe-MIL-101 only 73% selectivity to cyclohexenol/-one or 33% to verbenol (only traces of verbenone were found) at 8-12% substrate conversions were reached. Moreover, Fe-MIL-101 demonstrated quite different product distribution depending on the reaction temperature due to the different oxidation mechanisms. In the cyclohexane oxidation, the Cr-MIL-101/TBHP system produced cyclohexanol/-one with 92% selectivity at 25% substrate conversion, while Fe-MIL-101/TBHP/O₂ gave a mixture of cyclohexyl hydroperoxide along with cyclohexanol/-one with 99% total selectivity at 38% conversion.

Both Fe- and Cr-MIL-101 materials were highly efficient in the oxidation of anthracene with ^tBuOOH and produced 9,10-anthraquinone with 90-99% selectivity at complete substrate conversion (100°C, in chlorobenzene).

The elaborated MIL-101 materials kept their structure under turnover conditions, were stable to active metal leaching, behaved as true heterogeneous catalysts, were easily recovered by filtration and reused several times without loss of the catalytic performance.

The research was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants No. 09-03-12112 and 09-03-93109) and by CNRS in the framework of IRCELYON-BIC Associated European Laboratory. I.Y.S. acknowledges financial support from the French Embassy in Moscow for a doctoral fellowship.

1. Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surble S., Margiolaki I., *Science*, **2005**, *309*, 2040-2042.
2. Bauer S., Serre C., Devic T., Horcajada P., Marrot J., Férey G., Stock N., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 7568-7576.
3. Maksimchuk N.V., Kovalenko K.A., Fedin V.P., Kholdeeva O.A., *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352*, 2943-2948.
4. Maksimchuk N.V., Zalomaeva O.V., Skobelev I.Y., Kovalenko K.A., Fedin V.P., Kholdeeva O.A., *Proc. R. Soc. A*, **2012**, doi:10.1098/rspa.2012.0072.

EFFECTS OF STRAIN AND CHARGE TRANSFER ON METALLIC NANOPARTICLE CHEMICAL PROPERTIES

Mamatkulov M.¹, Filhol J.-S.²

¹*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*

E-mail: mikhail@catalysis.ru

²*CTMM, Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM2- ENSCM UMI,*

Université Montpellier 2, Montpellier, France

E-mail: filhol@univ-montp2.fr

Transition metal nanoparticles present catalytic properties which are different from those of extended surfaces of the same metal. There exist several explanations of this fact, such as: *i)* increase of the amount of weakly coordinated atoms with particle size decrease; *ii)* interaction of particle with oxide support; *iii)* specific electronic structure of nanoparticles.

In this work by means of density functional theory we studied specifically the properties of nanoparticle's facets compared to those of extended surfaces. A 201 platinum atom cuboctahedral particle was used as a model. The reactivity of this cluster (111) facet was compared to that of extended Pt(111) surface.

We have shown that notable differences between cluster's facet and extended surface of the same orientation arise due to 2 effects: *i)* reduction of interatomic distance with cluster's size; *ii)* charge transfer between 111 and 001 cluster facets due to difference of workfunctions of Pt(111) and Pt(001) surfaces. Such charge transfers in the latter effect become important in small particles and leave neutral the global charge of the nanoparticle.

To observe the influence of these two phenomena arising from nanoparticle's nature on its interaction with eventual adsorbate we used adsorption of CO molecule as a template and studied its adsorption energy and vibration frequency. Our calculations have shown that CO adsorbed on nanoparticle behaves quite differently from that adsorbed on Pt(111) surface. But for Pt(111) surface submitted to external strain and electric field the adsorbate properties such as vibration frequency and adsorption energy are in striking agreement with that of CO adsorbed on cluster facet.

These results show that cluster's facets behavior is similar to that of extended surfaces under external strain and electric field. The observed effects can have important consequences in electrocatalysis.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С N,N- И N,O-ДОНОРНЫМИ АЗОМЕТИНОВЫМИ И БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Николаевский С.А.¹, Кощиенко Ю.В.¹, Кискин М.А.²,
Богомяков А.С.³, Метелица А.В.¹, Бурлов А.С.¹

¹НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: sanikoil@ipoc.sfedu.ru

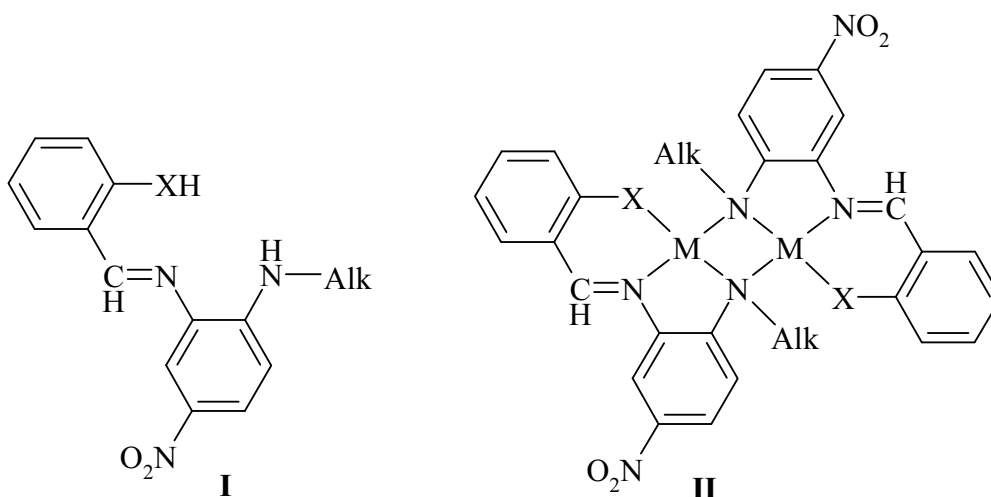
²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

³Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

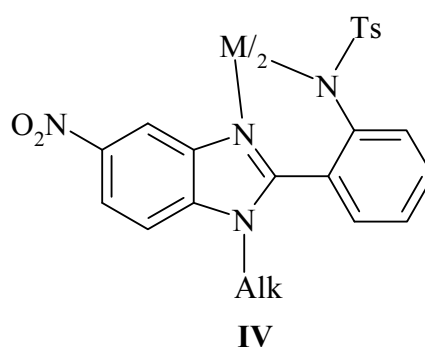
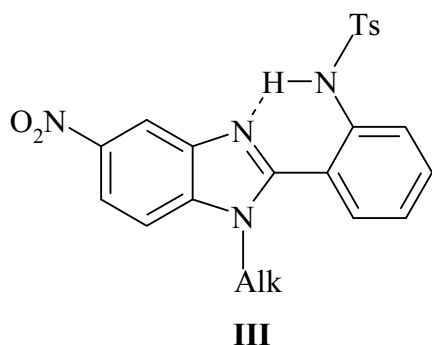
E-mail: bus@tomo.nsc.ru

В продолжение работ по синтезу, исследованию строения и магнитных свойств биядерных комплексов переходных металлов с тридентатными азометинновыми лигандами нами были синтезированы и охарактеризованы лигандные системы **I** и комплексы **II** на их основе.



Температурные (2–300 К) магнетохимические исследования соединений **II** выявили зависимость характера обменного взаимодействия между парамагнитными центрами от природы атома X. В случае X=O наблюдается обменное взаимодействие антиферромагнитного типа, а в случае X=NTs ферромагнитного типа.

Химическая модификация оснований Шиффа **I** привела к получению ранее не описанных производных бензимидазола **III**, содержащих NO₂-группу в 5-м положении бензимидазольного фрагмента. На основе N,N-донорных лигандных систем **III** были синтезированы и структурно охарактеризованы мооядерные комплексы **IV** с координационными узлами состава MN₄. Исследование спектрально-люминесцентных свойств соединений **III** и **IV** показало, что они демонстрируют флуоресценцию с чрезвычайно малыми квантовыми выходами ($\phi < 0.01$).



Восстановление нитрогруппы в соединениях **III** до аминогруппы приводит к получению 1-алкил-2-(2-тозиламинофенил)-5-аминобензимидазолов, обладающих интенсивной двухполосной флуоресценцией с аномальным Стоксовым сдвигом. Координационные соединения, полученные на основе 1-алкил-2-(2-тозиламинофенил)-5-аминобензимидазолов, в зависимости от природы металла-комплексобразователя имеют биядерную ($M = Zn$) или мооядерную ($M = Co, Ni$) структуру.

Таким образом, нами показано, что последовательная химическая модификация азометиновых лигандных систем типа **I** приводит к получению органических и координационных соединений, обладающих управляемыми практически полезными физико-химическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», грантов Президента РФ (НШ-927.2012.3) и РФФИ (12-03-00462-а, 10-03-90713-моб_ст и 11-03-90727-моб_ст).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЕВОЙ СОЛИ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ С РАСПЛАВОМ БЕНЗОЛ–1,2–ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

Огарков А.И.¹, Колокольников А.Н.², Чернявский А.С.¹, Сахаров С.Г.¹, Солнцев К.А.¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: ogarkov_al@rambler.ru

²Национальный исследовательский университет

"Московский энергетический институт", Москва, Россия

E-mail: eli.acid91@gmail.com

Ярко выраженная тенденция к реакциям замещения с сохранением борного остова кластерного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ во многом определяется пространственно-ароматическим характером химической связи [1, 2]. Тетрабутиламмониевая соль додекагидро–*клозо*–додекаборат (2–) аниона $(TBA)_2[B_{12}H_{12}]$ реагирует с бензол–1,2–дикарбоновой кислоты при температуре 190–195 °С в атмосфере сухого аргона с образованием карбоксилат–производного $[C_6H_4(C(O)O)_2 - B_{12}H_{10}]^{2-}$. В рассматриваемой реакции бензол–1,2–дикарбонвая кислота выступает в роли как реагента, так и растворителя.

В спектре ЯМР ^{11}B раствора карбоксилат–производного $[C_6H_4(C(O)O)_2 - B_{12}H_{10}]^{2-}$ сигналы сильно уширены, что существенно усложняет их анализ и интерпретацию изомерного состава. В этой связи посредством щелочного гидролиза аниона $[C_6H_4(C(O)O)_2 - B_{12}H_{10}]^{2-}$ синтезировано гидроксопроизводное $[B_{12}H_{10}(OH)_2]^{2-}$, идентификация которого проведена на основе элементного анализа, ИК– и ЯМР–спектроскопии.

Отнесение наиболее информативных полос поглощения, наблюдаемых в ИК–спектре (cm^{-1})

Соединение	Полосы поглощения		
	ν_{B-H} (сильн.)	ν_{B-O} (слаб.)	ν_{B-B}
1,2– $(TBA)_2[B_{12}H_{10}(OH)_2]$	2 475	1 165	1 011

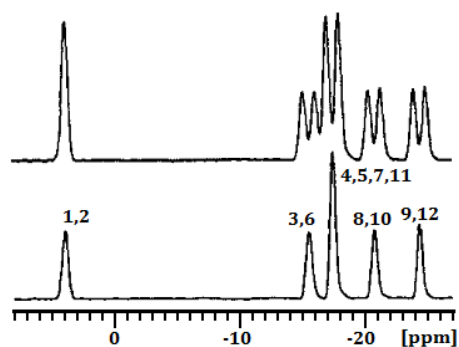
Данные ^{11}B ЯМР–спектроскопии

Мультиплетность в спектре ^{11}B	Химический сдвиг δ , ppm	Константа спин–спиновой взаимодействия $^1J(^{11}B, ^1H)$, Гц	Интегральная интенсивность	Отнесение
<i>s</i>	3.72	–	2	B(1, 2)
<i>d</i>	–16.16	121.3	2	B(3, 6)
<i>d</i>	–18.13	126.8	4	B(4, 5, 7, 11)
<i>d</i>	–21.51	129.1	2	B(8, 10)
<i>d</i>	–25.23	129.1	2	B(9, 12)

Гидролиз продукта реакции тетрабутиламмониевой соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с расплавом бензол–1,2–дикарбоновой кислоты в инертной атмосфере приводит к образованию *орто*–изомера 1,2– $[B_{12}H_{10}(OH)_2]^{2-}$.

Установлено, что введение гидроксильной группы в полиэдрический бороводородный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ существенно повышает растворимость его замещенных производных в воде, что может быть использовано при разработке перспективных биологически

активных соединений с различными гидрофобными группами для ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей.



^{11}B - и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектры

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

1. Aihara J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3339.
2. King R.B., *Chem. Rev. (Washington, D.C.)*, **2001**, *101*, 1119.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]$ КОМПЛЕКСАМИ С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ dpp-BIAN

Огиенко М.А., Конченко С.Н.

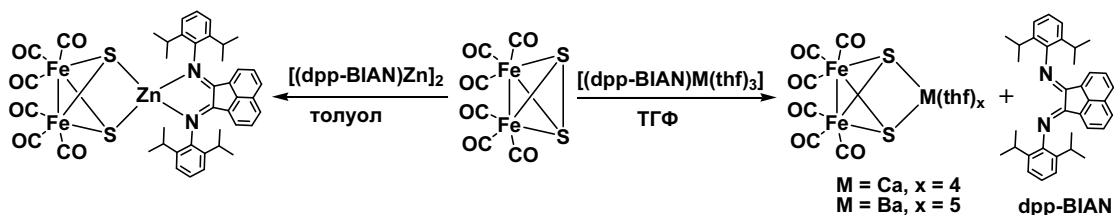
Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: k_cadet@mail.ru

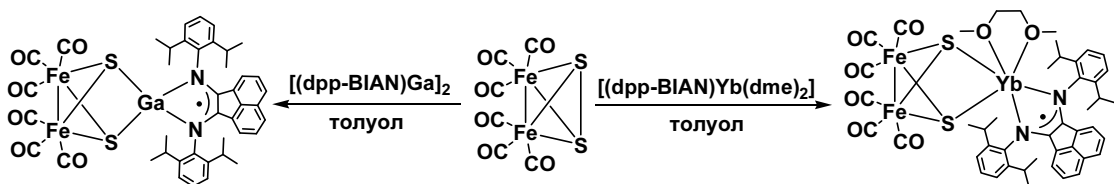
Железосульфидные кластеры являются абиологическими моделями различных ферментов, например гидрогеназ, и проявляют каталитическую активность в процессах фото- и электрохимического восстановления протонов до диводорода. Особый интерес представляют системы, в которых к фрагменту $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}$ через сопряженный линкер присоединены редокс-активные фрагменты с фотоиницируемыми возбужденными состояниями [1].

В данной работе изучены реакции $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]$ с комплексами металлов разной природы, содержащих лиганд $(\text{dpp-BIAN})^{n-}$ ($n = 1, 2$). Установлено, что во всех случаях происходит двухэлектронное восстановление $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]$, сопровождающееся разрывом связи S–S и приводящее к образованию гетерометаллических кластеров. При этом:

1) в случае комплексов Ca^{2+} , Ba^{2+} и Zn^{2+} лиганд $(\text{dpp-BIAN})^{n-}$ окисляется до $(\text{dpp-BIAN})^0$, который остается координированным к атому металла только в случае Zn:



2) в случае комплексов M^{2+} ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Yb}$) происходит окисление M^{2+} до M^{3+} и $(\text{dpp-BIAN})^{2-}$ до анион-радикальной формы $(\text{dpp-BIAN})^{\cdot-}$, что приводит к образованию парамагнитных гетерометаллических кластеров $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2\text{Ga}(\text{dpp-BIAN})]$ и $[(\text{CO})_6\text{Fe}_2(\mu\text{-S})_2\text{Yb}(\text{DME})(\text{dpp-BIAN})]$:



В докладе обсуждаются методы синтеза, строение и магнитные свойства полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00385), ГК № 02.740.11.0628.

1. Tard C., Pickett C.J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ ЦИНКА

Сапченко С.А., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Зеленина Л.Н., Федин В.П.

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

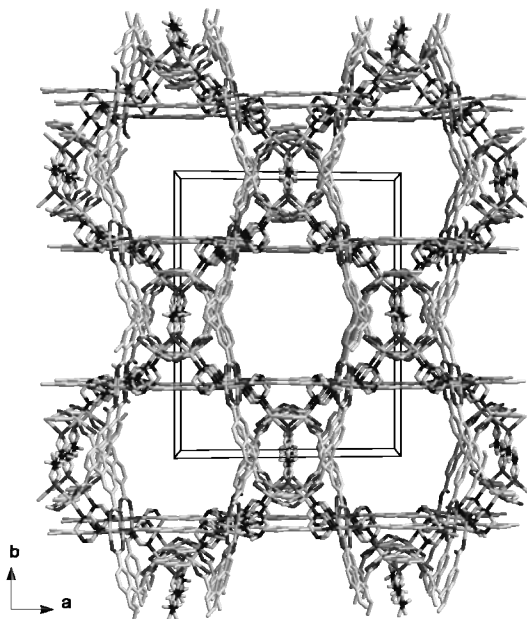
E-mail: cluster@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры являются объектом интенсивного изучения, в связи с широкими возможностями их применения для сорбции и очистки газов, в гетерогенном катализе и пр.

В данной работе мы описываем синтез, строение и исследование функциональных свойств металл-органических координационных полимеров на основе полиядерных карбоксилатов цинка: $(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2[\text{Zn}_3(\text{bdc})_4] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2[\text{Zn}_3(\text{bpdc})_4] \cdot 5\text{DMF}$ (**2**), $[\text{Zn}_4(\text{ndc})_4(\text{ur})_2(\text{dmf})] \cdot 5\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) и $[\text{Zn}_3(\text{ur})(\text{bpdc})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) (H_2bdc = терефталевая кислота, H_2bpdc = 4,4'- бифенилдикарбоновая кислота, H_2ndc = 2,6-нафталиндикарбоновая кислота, ur = уротропин) [1-3].

Структура соединений **1-4** установлена методами рентгеноструктурного анализа. Соединения **1-2** обладают анионной каркасной структурой (размеры каналов 4×6 Å). Структура соединения **3** содержит 1D каналы диаметром 9 Å, структура соединения **4** представляет собой трехмерную каркасную структуру с наибольшим диаметром каналов 8 Å. Соединения **3-4** устойчивы к обмену/удалению гостевых молекул растворителя.

Соединение **3** поглощает 0,92 масс. % водорода, соединение **4** – 0,90 масс. % (1 атм, 77 К). Также изучена сорбция ацетилена, окиси углерода и углекислого газа. Исходя из рассчитанных значений констант Генри процессов, определены факторы селективности для сорбции смесей $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$, CO_2/CO соединениями **3** и **4**.



Спектры люминесценции соединений **1-4** представляют собой широкую полосу, отвечающую переносу заряда с лиганда на металл. Для соединения **3** получены и струк-

турно охарактеризованы соединения включения с бензолом, ферроценом и нитридом серы. Обнаружена зависимость интенсивности люминесценции от природы гостя.

Методом статической тензиметрии изучены процессы парообразования соединений $[Zn_4(ndc)_4(ur)_2(dmf)] \cdot xGuest$, (Guest = H_2O , C_6H_6 , ДМФА, ферроцен). В результате исследования определены термодинамические характеристики процессов десорбции и рассчитаны стандартные энтальпии образования и абсолютные энтропии ($\Delta_f H_T$, S°_T) воды, dmf, бензола и ферроцена в координационном полимере.

Каталитические свойства соединений **3** и **4** были продемонстрированы на примере реакции Кнёвенагеля между бензальдегидом и малононирилом. При использовании соединения **3** достигнута 95% конверсия после 9 ч. реакции.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №11-03-00112 и 11-03-12038, Министерства образования и науки РФ ГК 1729.2012.3 и 02.740.11.0628.

1. Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P., *New J. Chem.*, **2010**, *11*, 2445-2450.
2. Сапченко С.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П., Болдог И., Домасевич К.В., *Коорд. химия*, **2011**, *2*, 102-108.
3. Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Melgunov M.S., Fedin V.P., *Dalton Trans.*, **2011**, *10*, 2196-2203.

СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Хаматгалимов А.Р.¹, Туктамышева Р.А.², Коваленко В.И.^{1,2}

¹*Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*

E-mail: koval@iopc.ru

²*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: regina_88_86@mail.ru

С момента открытия фуллеренов прошло уже более 25 лет и вполне разумно попытаться обобщить накопленные данные по структуре и стабильности фуллеренов. В докладе предложена классификация фуллеренов, исходя из их структуры, соответствия правилу изолированных пентагонов, их стабильности и пр.

Причины того, почему стабильны или нестабильны те или иные молекулы фуллеренов, зачастую не раскрываются. Действительно, на основании лишь топологических схем, которые обычно публикуются в литературе, невозможно судить ни о структуре молекул, ни о том, почему именно эти изомеры были получены, а остальные – нет. Наш эмпирический подход еще до проведения расчетов позволяет получить структурные формулы фуллеренов с указанием положения всех связей: простых, двойных и делокализованных в гексагонах в молекулах исследуемых фуллеренов, что позволяет объяснять причины их стабильности и нестабильности. Проводимые далее квантово-химические расчеты показали отсутствие противоречий между полученными результатами и известными экспериментальными и теоретическими данными.

Показано, что нестабильность фуллеренов может быть связана с двумя основными причинами: с топологией молекулы и с ее электронной структурой [1]. Так, стабильные фуллерены являются структурами с закрытой электронной оболочкой и характеризуются относительно равномерным распределением пентагонов, тогда как нестабильные характеризуются либо открытой электронной оболочкой (фуллереновый каркас содержит радикальные субструктуры), либо высокими локальными напряжениями, либо двумя этими причинами одновременно.

Предлагаемый подход оказался продуктивным и для объяснения структуры экзоэдральных производных высших фуллеренов. Совместный анализ экспериментальных данных РСА для различных экзоэдральных производных C₇₄, C₇₆, C₈₄ др. [2] с предложенными нами структурными формулами позволил объяснить картину присоединения перфторалкильных радикалов: адденды преимущественно присоединяются к радикальным субструктурам в положения с наибольшей спиновой плотностью и/или к гексагонам с делокализованной π-связью [3]. Другими словами, предложенная структурная концепция стабильности фуллеренов не только объясняет, но и позволяет прогнозировать результаты радикального присоединения к фуллеренам.

Работа поддержана РФФИ (грант 12-03-00409а).

1. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р., *Успехи химии*, **2006**, 75, 1094-1102.
2. Тамм Н.Б., Сидоров Л.Н., Троянов С.И., *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2.Химия.*, **2009**, 50, 411-427.
3. Коваленко В.И., Туктамышева Р.А., Хаматгалимов А.Р., Сорокина В.Г. // *Тез. докл. XVIII Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем»*, **2011**, 133.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ I ГРУППЫ

Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

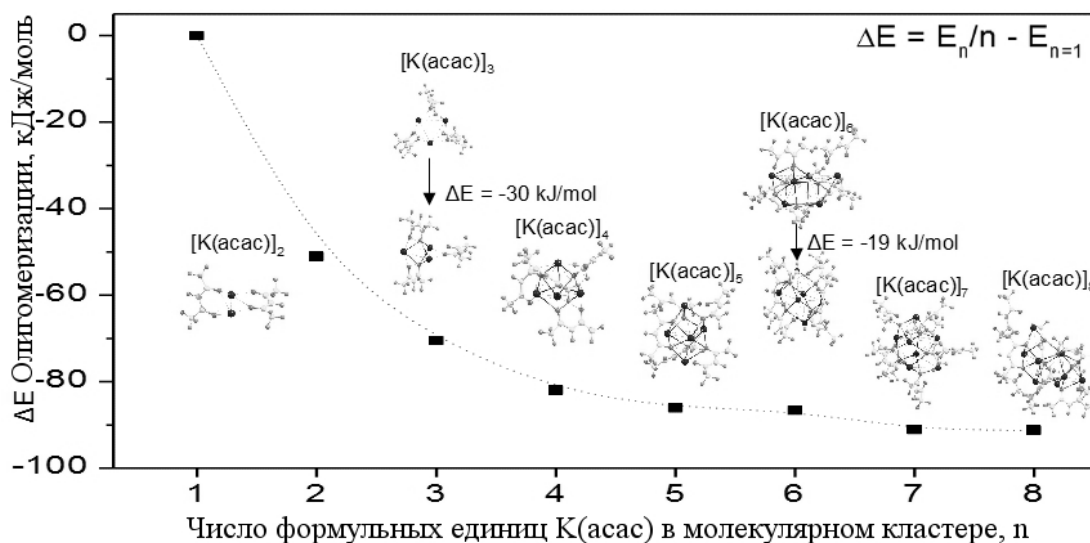
E-mail: korsakov@inorg.chem.msu.ru

β -дикетонаты, алкоголяты и карбоксилаты металлов часто используются в качестве исходных соединений для получения оксидных и фторидных пленок из газовой фазы или из растворов. Крупные катионы щелочных металлов образуют, как правило, полимерные координационные соединения с ионными взаимодействиями металл-лиганд. Лиганды в таких соединениях проявляют мостиковые функции, соединяя соседние катионы щелочных металлов и обеспечивая их высокие координационные числа. В то же время координационные соединения с разветвленными объемными лигандами (например с thd- = 2,2,6,6-тетраметилгептандион-3,5) проявляют заметную летучесть и растворимость в неполярных растворителях — свойства не характерные для ионных соединений. Нами было установлено, что ряд таких соединений имеет молекулярно-кластерное строение.

Так методом масс-спектрометрии с электро-распылительной ионизацией нами обнаружено в растворе K(thd) одновременное присутствие целой серии олигомерных частиц $[K(thd)]_n$ с $n=2\dots 9$. Для установления их строения и устойчивости проведено квантово-химическое моделирование (DFT B3LYP/6-31G*, Firefly 7.1.G, для упрощения расчетов в модели лиганд thd- заменили на acac = пентандион-2,4).

Моделирование молекул $M(acac)$ ($M = Na, K$) показало, что их объединение в ассоциаты $[M(acac)]_n$ ($n = 4-8$) с диаметром до 1.5 нм энергетически выгодно. Энергия системы понижается на $\Delta E_{olyg} \sim 130$ ($M = Na$) и 90 ($M = K$) кДж/моль, причем, чем крупнее кластер, тем больше энергетический выигрыш в расчете на формульную единицу « $M(acac)$ ».

Энергетический выигрыш олигомеризации в расчете на одну формульную единицу $K(acac)$, $\Delta E = E_n/n - E_{n=1}$



Молекулярные кластеры имеют оболочечное строение. В центральной части молекулы находится положительно заряженный полиэдр из ионов металла, связанных мостиковыми атомами кислорода β -дикетонат-анионов. Кратчайшие расстояния металл-металл в полиэдрах составляют 3.0-3.8 Å (для натрия) и 3.7-4.7 Å (для калия). Атомы кислорода располагаются снаружи полиэдра над ребрами и гранями, образуя отрицательно-заряженную оболочку, экранированную сверху оболочкой из органических заместителей, что объясняет летучесть таких соединений и растворимость в органических растворителях.

Если стоит синтетическая задача получения летучих *моноядерных* координационных соединений, то необходимо препятствовать олигомеризации за счет введения дополнительных нейтральных лигандов, насыщающих координационную сферу катиона. Нами проведено моделирование более 40 разнолигандных β -дикетонатов калия и натрия различного состава с дополнительными азот- (phen, bipy) и кислород-донорными (diglyme, triglyme, tetraglyme) лигандами. Расчеты молекул $M(\beta\text{-dik})(\text{bipy})$, $M(\beta\text{-dik})(\text{phen})$, $[M(\beta\text{-dik})(\text{phen})]_2$, $M(\beta\text{-dik})(\text{phen})_2$ (где $M = \text{Na}, \text{K}$; $\beta\text{-dik} = \text{acac}, \text{thd}$) показали, что их образование энергетически выгодно, но выигрыши от присоединения дополнительных нейтральных лигандов невелики и составляют 40-100 кДж/моль (для калия) и 70-130 кДж/моль (для натрия). Из этого следует, что процесс разнолигандного комплексообразования будет конкурировать с образованием молекулярных кластеров, и равновесие будет смещаться в сторону моноядерных комплексов лишь если ΔE образования $M(\beta\text{-dik})Q_n$ больше энергии олигомеризации (ΔE_{olyg}), что выполняется только для части рассмотренных соединений.

Моделирование разнолигандных комплексов с phen и bipy предсказывает образование димерных молекулярных кластеров $[\text{Na}(\text{thd})(\text{phen})]_2$ ($\Delta E=133$ кДж/моль) и $[\text{Na}(\text{thd})(\text{bipy})]_2$ ($\Delta E=103$ кДж/моль), димерного $[\text{K}(\text{thd})(\text{phen})]_2$ и мономерного $[\text{K}(\text{thd})(\text{phen})_2]$ ($\Delta E=105$ и 118 кДж/моль, соответственно). Существование этих соединений в растворе подтверждено электроспрэй-масс-спектрометрией, а их кристаллическое строение, установленное по данным рентгеноструктурного анализа близко к предсказанному квантово-химическим расчетом.

Расчеты молекул « $M(\beta\text{-dik})(\text{glyme})$ » (где $M = \text{Na}, \text{K}$; $\beta\text{-dik} = \text{acac}, \text{thd}$, glyme = diglyme, triglyme, tetraglyme) показали, что такие соединения могут быть получены только с фторированным β -дикетонат-анионом hfa- ($\Delta E=110-130$ (Na), 75-100 (K) кДж/моль). Предсказанные соединения были синтезированы и определены их кристаллические структуры. Оказалось, что изменение дентатности нейтрального лиганда приводит к существенному изменению мотива структуры. Олигомерные молекулярные кластеры были получены только в случае триглима: $[\text{Na}_3(\text{hfa})_3(\text{triglyme})]_2$, $[\text{Na}_3(\text{hfa})_3(\text{trigmo})_2]$, $[\text{Na}(\text{hfa})(\text{triglyme})]_2$, $[\text{K}_4(\text{hfa})_4(\text{trigmo})_2]$. Повышение дентатности лиганда (тетраглим) приводит к образованию мономерных $[\text{Na}(\text{hfa})(\text{tetraglyme})]$ и $[\text{K}(\text{hfa})(\text{tetraglyme})]$, тогда как снижение дентатности (диглим) – к полимерным структурам $[[\text{Na}(\text{diglyme})_2^+][\text{Na}_7(\text{hfa})_8^-]]_\infty$ и $[[\text{K}(\text{diglyme})_3^+][\text{K}_2(\text{hfa})_3^-]]_\infty$.

Полученные соединения полностью испаряются в вакууме до 300°C и были успешно опробованы в качестве летучих прекурсоров для осаждения пленок KNbO_3 методом MOCVD.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект №10-03-00892-а).

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИАДЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРЕВРАЩЕНИИ БИСПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ТОПЛИВ

Чистяков А.В.¹, Мурзин В.Ю.¹, Чудакова М.В.¹, Губанов М.А.¹,
Николаев С.А.², Кривенцов В.В.³, Цодиков М.В.¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

²*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

В докладе представлены результаты по разработке полиядерных металлсодержащих активных компонентов гетерогенных катализаторов, для превращения биоспиртов в топливные компоненты.

Изучен генезис гетерометаллических Pd-Zn-содержащих катализаторов на основе γ -Al₂O₃ и цеолита, типа ZSM-5 (ЦВМ), приготовленным в Ангарском заводе [1]. Методами рентгеновской дифракции (Рис. 1) и XAFS установлен механизм формирования активных компонентов на поверхности носителей. На γ -Al₂O₃ формируются кластеры Pd, сплава Pd_xZn_y и смешанного оксида со структурой шпинели Zn_xAl_{2-x}O_{4±δ}. На цеолитовом носителе, практически, нет фазы металлического Pd, который полностью переходит в наноразмерные частицы сплава Pd_xZn_y. Остаточное содержание цинка, как и на оксиде алюминия, растворяется в связующем, которым является γ -Al₂O₃.

При исчерпывающем превращении этанола на обоих типах катализаторов селективность существенно отлична:

В присутствии [Pd-Zn]/ЦВМ, полученного в заводских условиях [1], этанол превращается во фракцию алкан-ароматических углеводородов, выход которой достигает 90 мас.%, в расчете на углеродную массу исходного спирта.

В присутствии Pd-Zn/ γ -Al₂O₃, полученного путём нанесения методом пропитки на оксид алюминия Pd-Zn гетерометаллического карбоксилатного комплекса [2] этанол превращается в алкан-олефиновую фракцию C₃-C₁₀₊, выход которой достигает 45-50 мас.%, в расчете на пропущенный углерод спирта, что на 10-15% больше по сравнению с выходами, достигнутыми в присутствии монометаллических каталитических систем и на 20 % выше по сравнению с выходом, достигаемым в присутствии катализатора аналогичного состава, но полученного из раствора смеси монометаллических комплексов Pd и Zn.

При использовании Ta(W)-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора, полученного на основе метилатных гетерометаллических комплексов [3], проявляющего высокую селективность в образовании из этанола и его смесей с другими биоспиртами олефинов бензиновой фракции C₃-C₈₊ обнаружен синергетический эффект повышения выхода углеводородов по сравнению монометаллическими системами. Методом XAFS и РФЭС установлено, что неаддитивное возрастание активности вызвано эффектом сильного взаимодействия наноразмерных кластеров оксидов, тантала (вольфрама) с рением и поверхностным кислородом носителя. При этом увеличение активности коррелирует с возрастанием концентрации окисленного Re(7+).

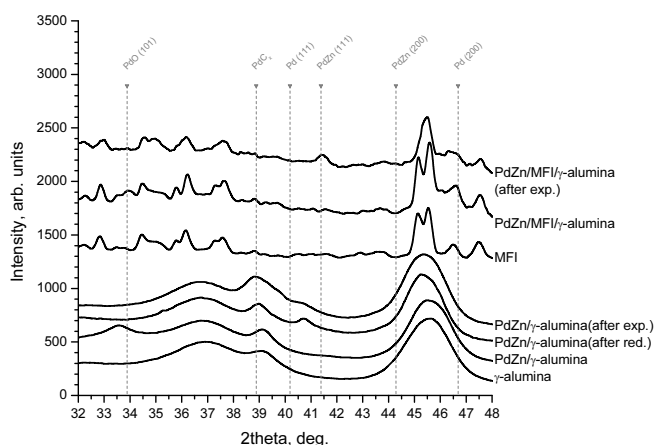


Рис. 1. Дифрактограмма Pd-Zn содержащих катализаторов

С использованием высокоразрешающей ПЭМ показано, что в присутствии Au-Ni/ γ -Al₂O₃ активность и селективность катализаторов существенным образом зависит не только от ядерности катализатора, но и размерного фактора Au-Ni-содержащих активных компонентов. Наиболее высокой активностью и селективностью в образовании углеводородов обладает система, содержащая биметаллические активные компоненты с размером от 13 до 20 нм (Рис. 2).

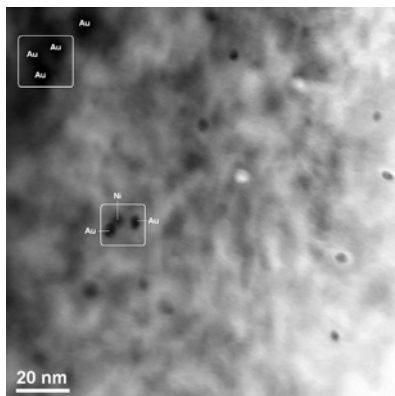


Рис. 2. Снимок ПЭМ для Ni-Au содержащей каталитической системы и идентификации частиц с помощью энергодисперсионного анализа

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (№ 12-03-00489-а) и Совет по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (МК-2917.2012.3, МК-1621.2012.3), а также И.И. Моисеева и А.Е. Гехмана за ценные рекомендации и постоянный интерес к данной работе.

1. Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Розовский А.Я., Лин Г.И., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А., Патент РФ 2248341, **2003**.
2. Kozitsyna N. Yu., Nefedov S. E., Dolgushin F. M., Cherkashina N. V., Vargaftik M. N., Moiseev. I. I., Inorg. Chim. Acta, **2006**, V. 359. P. 2072–2086.
3. Seisenbaeva G. A., Shevelkov A. V., Tegenfeldt J., Kloo L., Drobot D. V., Kessler V. G. , J. of Chem. Society. Dalton Transactions, **2001**, No. 19. P. 2762-2768.

**СОЕДИНЕНИЯ С КАРКАСАМИ СЕРЕБРО-ХАЛЬКОГЕН:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ Ag-Ag**

Шестимерова Т. А., Шевельков А.В.

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

E-mail: shestim@inorg.chem.msu.ru

Работа представляет исследование соединений серебра, содержащих четкое разделение подструктур внутри кристаллической структуры. В литературе описано растворение галогенидов или халькогенидов серебра в нитрате или фториде серебра, приводящее к образованию супрамолекулярных соединений с трехмерными каркасами серебро-галоген [1] или серебро-халькоген [2]. В полостях каркаса располагаются нитрат или фторид анионы, иногда молекулы воды. Важными особенностями данных каркасов является присутствие большого числа контактов Ag-Ag на расстоянии от 2.8 до 3.2 Å.

В настоящей работе определена кристаллическая структура соединений Ag_3SNO_3 и $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$, образованных из растворов нитрата серебра. Оба комплекса имеют в основе кристаллической структуры различные каркасы из атомов серебра и серы с короткими контактами Ag-Ag, в полостях которого расположены оксоанионы NO_3^- и SO_4^{2-} .

В настоящей работе также описаны кристаллическая структура и некоторые свойства соединений, образующихся в ходе высокотемпературного синтеза, например, Ag_4TeSO_4 и Ag_5YPO_4 (Y = Se, Te). Первое соединение интересно появлением в структуре трехмерного каркаса из атомов серебра и теллура, содержащего кластеры Ag_4^{4+} с контактами Ag-Ag от 2.978 Å, второе отличает наличие уникального двумерного каркаса $\infty^2(\text{Ag}_5\text{Y})^{3+}$ с такими же короткими расстояниями Ag-Ag. Мы покажем возможность формирования каркасов с субвалентными атомами серебра в соединениях, образованных при взаимодействии сульфида и фосфата серебра, а также обсудим особенности взаимодействия гость-хозяин в соединениях данного типа.

1. Aliyu H.N., Gillard R.D., Honeywill J.D., Lightfoot P., Rocha J., *Polyhedron*, **1996**, 15, 14, 2409.
2. Lieser K.H., *Z. Anorg. Allg. Chem*, **1960**, 305, 255.

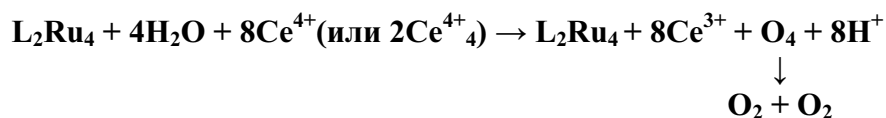
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ ИОНАМИ ЦЕРИЯ(IV) В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ТЕТРАЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ Ru(IV)

Шматко Н.Ю., Джабиева З.М.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: timur@cat.icp.ac.ru

В настоящее время становится все более острой проблема нехватки энергетических запасов. Поэтому актуальной задачей является поиск альтернативных источников энергии. Считается, что такой альтернативой будет солнечная энергетика (СЭ). Биометический способ утилизации СЭ является одним из перспективных путей. Суть этого способа состоит в фотоиндуцированном разложении H_2O на O_2 и H_2 (химическое топливо) в фотокаталитических преобразователях световой энергии в энергию химического топлива (искусственный фотосинтез). Стадия формирования молекулярного кислорода является наиболее сложной в искусственном фотосинтезе. В данной работе приведены спектрофотометрические, кинетические и электро-спрей масс-спектрометрические исследования реакции окисления воды в присутствии четырехъядерных комплексов Ru(IV) с полиоксометаллатными лигандами (ПОМ) и различными противокатионами: $Rb_8K_4[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 25H_2O$ (1), $Li_{10}K_4[\{Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(H_2O)_4\} \cdot (\gamma-SiW_{10}O_{36})_2] \cdot 10H_2O$ (2). ПОМ лиганды этих комплексов можно рассматривать в качестве функциональной химической модели апофермента, т.е. белковой части активного фермента, к которой прикреплен кофермент – тетраядерный кластер переходного металла. Спектрофотометрическое исследование комплекса 2 дает четкую полосу поглощения с $\lambda=443$ нм, причем интенсивность этой полосы со временем не меняется (более 2-х месяцев). Это подтверждает стабильность кластера. Сохранение структуры катализатора в водном растворе показывает электро-спрей масс-спектрометрический анализ (линии $m/z=1798$ и $m/z=1348$ соответствуют ионам $[H_9Ru_4Si_2W_{20}O_{78}]^{3-}$ и $[H_8Ru_4Si_2W_{20}O_{78}]^{4-}$). Литиевый противокатион в комплексе 2 влияет на активность и стабильность катализатора (скорость реакции увеличивается в 4 раза по сравнению с Rb катионом, максимальный TOF > 400 час⁻¹). Кинетические исследования показали линейную зависимость скорости процесса от концентрации катализатора. Это указывает на отсутствие процесса агрегирования рутениевого катализатора. Стехиометрический коэффициент 2 по кислороду свидетельствует об образовании в координационной сфере полиядерного кластера молекулы оксозона O_4 , который быстро распадается на 2 молекулы кислорода. Таким образом, в координационной сфере катализатора в элементарном акте окисляются 4 молекулы воды с выходом 8 протонов в раствор. Для осуществления такого процесса необходимо истратить 8 одноэлектронных окислителей (ионов Ce^{4+}). Второй порядок реакции по концентрации окислителя указывает, на то, что в процессе участвуют два тетрамерных кластера $Ce(IV)$. Суммируя экспериментальные данные, предложена следующая схема реакции окисления воды:



Работа поддержана грантом ОХНМ РАН (программа №1).

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ(II), СОДЕРЖАЩИХ 3d-ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, С N, O-ОСНОВАНИЯМИ

Якушев И.А.¹, Козицына Н.Ю.¹, Нефедов С.Е.¹, Варгафтик М.Н.¹, Моисеев И.И.²

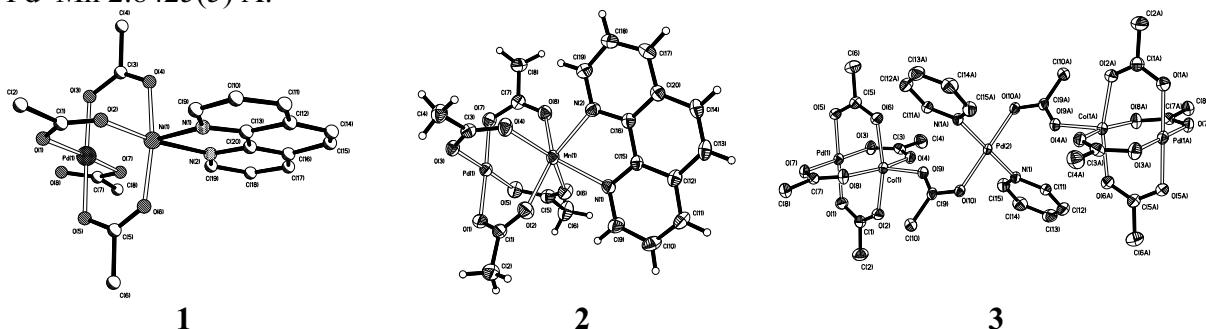
¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: cs68@mail.ru

²Институт нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия

Изучены реакции комплексов-«фонариков» $\text{Pd}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCR})_4\text{L}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{MeCN}$) с N- и O-основаниями – пиридином (Py), анилином, 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином (Bipy), изопропиловым спиртом и пивалат-анионом. При действии Phen и Bipy получены изоструктурные биядерные комплексы $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_3(\text{OOCMe})\text{M}(\text{Phen})\times 2\text{MeCN}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) (**1**), в которых три из четырех ацетатных мостиков удерживают на коротком расстоянии атомы Pd и M ($\text{Pd}\cdots\text{Zn}$ 2.7004(9); $\text{Pd}\cdots\text{Ni}$ 2.6021(7); $\text{Pd}\cdots\text{Co}$ 2.6952(9) Å); комплекс аналогичного строения также получен в результате реакции с Bipy ($\text{Pd}\cdots\text{Co}$ 2.6748(9) Å).

При взаимодействии комплекса марганца(II) $\text{PdMn}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$ (**2**) с Phen получен комплекс $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Mn}(\text{Phen})$ (**2**), в котором полностью сохраняется четырехмостиковая карбоксилатная структура «фонарика» с коротким расстоянием Pd–Mn 2.8425(5) Å.



Монодентатные N-доноры (анилин, пиридин) координируются по атому Pd с образованием трехмостиковых фрагментов, дальнейшие превращения которых приводят к пентаядерным комплексам $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ (**3**). Лигандный обмен ($\text{MeCOO}^- \rightarrow \text{Bu}^t\text{COO}^-$) приводит к гетерометаллическим комплексам 3d-металлов с мостиковыми пивалат-анионами $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4\text{M}^{\text{II}}(\text{HOOCBu}^t)_n$, где ($n = 1-2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Президента РФ (НШ-5232.2012.3) и программ Президиума РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов»).

1. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A., Dobrokhotova Z.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I., **2007**, *Mendeleev Comm.*, 5, 261-263.
2. Nefedov S.E., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I., **2007**, *Inorg. Chem. Commun.*, 10, 948-951.
3. Козицына Н. Ю., Варгафтик М. Н., Нефедов С. Е., Якушев И.А., Моисеев И. И., **2009**, *Inorg. Chem. Commun.*, 12, 454-456.
4. Е.В. Абхалимов, Р.А. Соловов, Б.Г. Ершов, Н.Ю. Козицына, И.А. Якушев, М.Н. Варгафтик. **2012**, *Коллоид. Журн.* 74, 1–6.

Стеновые доклады

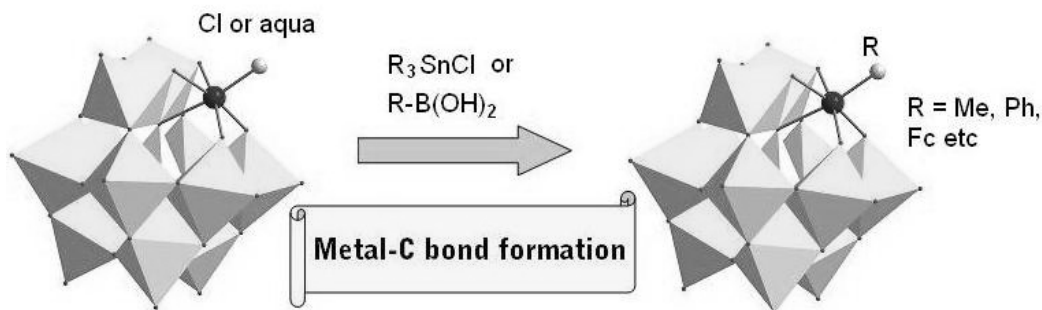
NEW POLYOXOTUNGSTATE COMPLEXES OF RHODIUM, IRIDIUM AND PLATINUM

Adonin S.A.

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

Complexes of polyoxometalates (POM) with noble metals are valuable in different application areas due to a number of very interesting and promising chemical properties such as C-H bond metalation, N-atom transfer, catalytic oxidation of water and/or various organic substrates. While the bulk of research efforts is concentrated on Ru- and Pd-containing POMs, complexes of other noble metals remain little studied. Here we report the results of our recent work on synthesis and studies of POM complexes with rhodium, iridium and platinum.

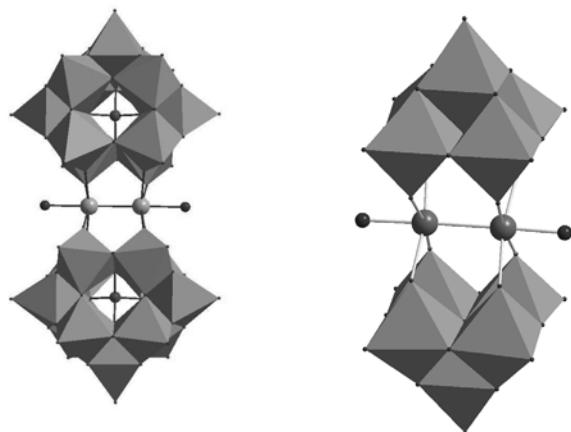
Complex of Ir with lacunary polyoxotungstate with Keggin structure, $[PW_{11}O_{39}Ir(H_2O)]^{4-}$, has been obtained by hydrothermal reaction of $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ and K_2IrF_6 . The compound has been characterized by various methods (ESI-MS, NMR, cyclic voltammetry etc.); the substitutional lability of aqua ligand is studied by ESI-MS [1]. We have successfully applied high resolution electrospray ionization mass-spectrometry (ESI-MS) technique (in combination with NMR) to screen of reactivity of Rh- and Ir-substituted Keggin-type polyoxotungstates ($[PW_{11}O_{39}RhCl]^{5-}$, and $[PW_{11}O_{39}Ir(H_2O)]^{4-}$, respectively towards: a) organic compounds with activated C-H bond, b) boronic acids, c) organotin compounds:



In the case of Rh-containing POM, carboxylic (phenylacetic and malonic) acids seem to react under harsh conditions as CH_3COOH does¹, being metalated at their $\alpha-CH_2$ position and giving the corresponding products ($[PW_{11}O_{39}Rh(HOOC-CH-COOH)]^{5-}$ and $[PW_{11}O_{39}(Ph-CH-COOH)]^{5-}$).

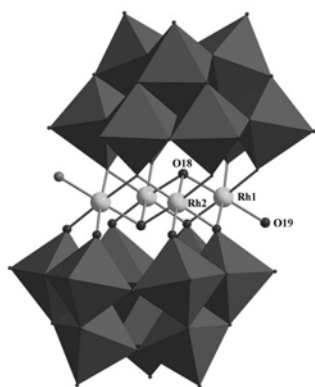
Both Rh- and Ir-containing polyoxoanions react with R_3SnCl under to give organometallic derivatives $[PW_{11}O_{39}M-R]^{3-}$ (R = Me, M = Rh, Ir; R = Ph, M = Rh). Reactions with boronic acids occur under rather mild conditions (M = Rh, room temperature/35-40°C) to give corresponding aryl derivatives; in the case of ferrocenylboronic acid, the formation of bi-metalated product $[PW_{11}O_{39}Rh-Fc-(PW_{11}O_{39}Rh)]^{10-}$ has been detected [2].

The use of Sn(II) as two-electronic reductant and K_2IrCl_6 as Ir source allowed us to obtain two POM complexes with rare $\{Ir_2\}^{4+}$ cluster core (figure). Both complexes have been characterized by X-ray structural analysis:



Both $[(PW_{11}O_{39}Ir_2(H_2O)_2)]^{10-}$ (left) and $[(W_5O_{18})_2Ir_2(H_2O)_2]^{8-}$ (right) may be considered as sandwich-type complexes with lacunary Keggin and Lindqvist units, respectively. The oxidation state of Ir is Ir(II); therefore, rare cluster unit $\{Ir_2\}^{4+}$ is isoelectronic with the well-known $\{Rh_2\}^{4+}$ core. Terminal positions are occupied by aqua ligands.

Reaction of K_2IrF_6 with Na_2WO_4 in slightly acidic media results in self-assembly of Anderson-type polyoxoanion $[IrW_6O_{24}]^{8-}$ (O). In this case (contrary to $[PW_{11}O_{39}Ir(H_2O)]^{4-}$) Ir preserves its original oxidation state (IV). Complex is isostructural with the corresponding Pt(IV)-containing POM.



The hydrothermal reaction of rhodium(II) acetate and $Na_{10}[H_2W_{12}O_{42}]$ leads to oxidation of Rh(II) to Rh(III) and self-assembly of brand new POM $[\{Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2\}(H_2W_9O_{33})_2]^{14-}$ which has been characterized by X-ray diffractometry and ^{183}W NMR. The molecular structure has a number of unique features: first, the unprecedented tetrahodium moiety $\{Rh_4(\mu_3-O)_2(\mu_2-O)_4(H_2O)_2\}$ represents a rare case of a structurally characterized polynuclear oxorhodium fragment; second, the polyoxoanion, which can be classified as “sandwich-type-complex”, contains two unprecedented isotungstate $\{W_9O_{33}\}$ units structurally similar to $[XW_9O_{33}]^{n-}$ and $[XW_9O_{34}]^{n-}$ anions ($X = P, As, Sb, Bi, Si$ etc.), but in our case without heteroatom [3].

The reaction of Na_2WO_4 and K_2PtCl_4 has led to formation of $[Pt_2(W_5O_{18})]^{8-}$ - the first POM complex of Pt(II) which has been characterized by X-ray diffractometry. The molecular structure consists of two lacunary Lindqvist-type isopolytungstate fragments $\{W_5O_{18}\}$ which are connected by two square planar Pt(II) atoms.

Author thanks the Haldor Topsoe Company for Ph.D. Scholarship. The work has been supported by State contracts 14.740.11.0273 and 02.740.11.0628.

1. Sokolov M.N., Adonin S.A., Mainichev D.A. et al., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 7833-7835.
2. Sokolov M.N., Adonin S.A., Sinkevich P.L. et al., *Dalton Trans.*, **in press**
3. Sokolov M.N., Adonin S.A., Abramov P.A. et al. *Chem. Commun.*, **in press**

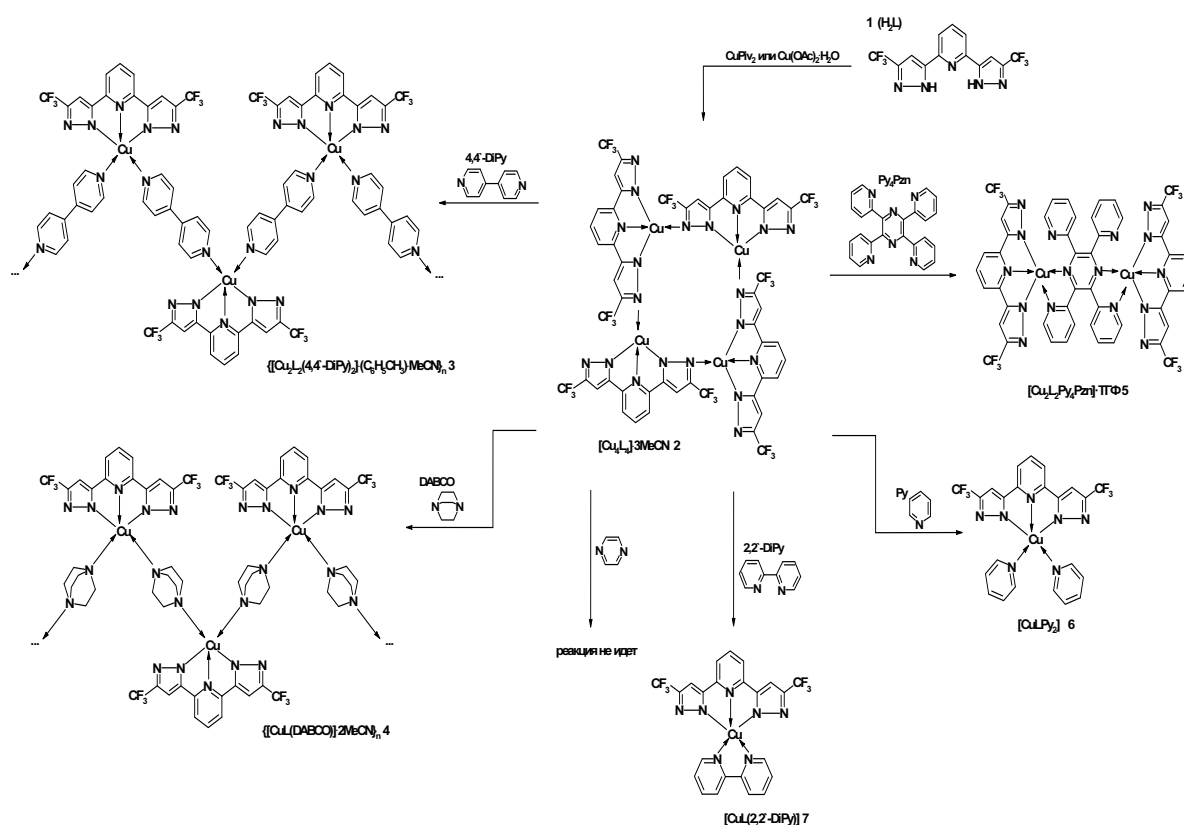
СТРОЕНИЕ ПОЛЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ СО СТЕРЕОХИМИЧЕСКИ ЖЕСТКИМИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФТОРЗАМЕЩЕННЫМИ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Александров Г.Г.¹, Жилина Е.Ф.²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: aleks@igic.ras.ru

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

В продолжение поиска новых ферромагнитных полиядерных систем с различным типом связывания металлов в них, методом рентгеноструктурного анализа проведено исследование комплексообразования 2,6-бис(5-трифторметил-1H-пиразол-3-ил)пиридина с ионами 3d-металлов. Показано, что 2,6-бис(5-трифторметил-1H-пиразол-3-ил)пиридин проявляет различные координационные моды, не характерные для нефторированного аналога. Так реакция 2,6-бис(5-трифторметил-1H-пиразол-3-ил)пиридина с пивалатом меди (II) приводит к образованию тетраядерного макроциклического комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}_4]\cdot 3\text{MeCN}$ (**2**). Очевидно, что образование макроциклических тетраядерных изоструктурных комплексов Cu(II) и Ni(II) может быть связано непосредственно с природой используемого лиганда – в отсутствие фторалкильных заместителей получение таких систем не наблюдается.

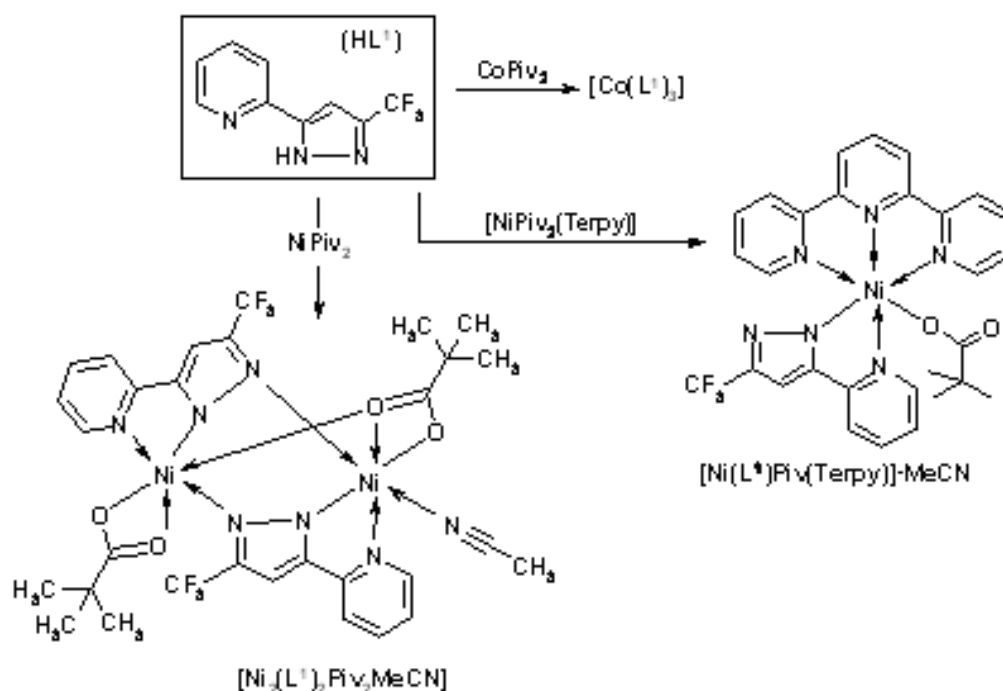


Комплекс **2** разрушается под действием различных N-донорных систем (схема 1). Таким образом показано, что трансформации нового четырехъядерного макроциклического медного комплекса 2,6-бис(5-трифторметил-пиразол-3-ил)пиридина под действием различных N-донорных лигандов и солей металлов являются эффективным путем формирования новых разнолигандных и гетерометаллических комплексов. Взаимодействие с 4,4'-DiPy и 1,4-диаза-бицикло[2.2.2]октаном (**DABCO**) приводит к координаци-

онным полимерам $\{[Cu_2L_2(4,4'-DiPy)] \cdot (C_6H_5CH_3) \cdot MeCN\}_n$ и $\{[CuL(DABCO)] \cdot 2MeCN\}_n$, в которых моноядерные комплексы Cu(II) связаны между собой мостиковыми молекулами 4,4'-DiPy (или DABCO), образуя 1D полимерную цепь.

N-Незамещенные пиразол-3-ил- и 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридины могут находиться в нейтральной и ионной формах, что определяет их богатые координационные возможности. Комплексы, полученные с 2-(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридином (**HL**¹), приведены на схеме 2.

Схема 2



Взаимодействие лиганда (**HL**¹) с пивалатом никеля приводит к биядерному комплексу $[(NiL^1Piv)_2(CH_3CN)]$ (схема 2). В $[(NiL^1Piv)_2(CH_3CN)]$ фрагменты NiL^1 связаны между собой за счет атомов N пиразольных групп лигандов и мостиковой функции одного из атомов O, хелатным образом координированного с одним из атомов никеля (Ni(2)). Другая пивалатная группа «чисто» хелатная и связана с Ni(1). Координация Ni(2) дополняется до искаженной октаэдрической молекулой ацетонитрила. Аналогичная реакция лиганда (**HL**¹) с никелевым комплексом на основе терпиридина $[NiPiv_2(Terpy)]$ приводит к моноядерному комплексу $[NiL^1Piv(Terpy)] \cdot MeCN$. Экваториальные позиции октаэдра Ni(II) занимают атомы азота η^3 -терпиридина и пиридинового фрагмента η^2 -лиганда, в вершинах располагаются атом кислорода пивалатного остатка η^1 -OOC(CH₃)₃ и атом азота пиразольного фрагмента.

Настоящая работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант 10-03-00601).

**СЛОИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
ТРЕХЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА
[Zn₃(BPDC)₃(DMA)₂]·4DMA и [Zn₃(BDC)₃(Im)₂]**

Алиев С.Б.¹, Самсоненко Д.Г.^{1,2}, Федин В.П.^{1,2}

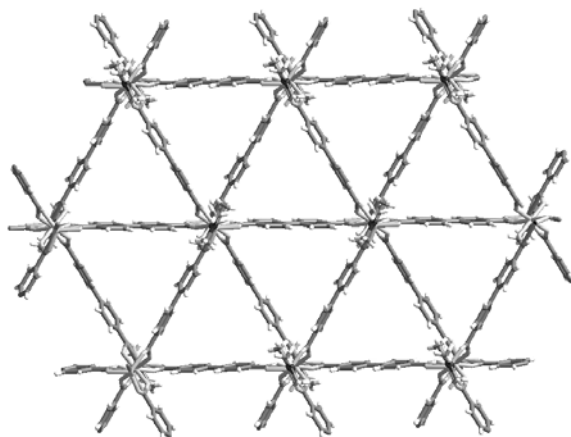
¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: aliev@niic.nsc.ru*

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия
E-mail: cluster@niic.nsc.ru*

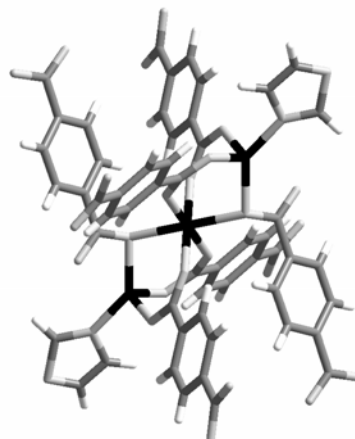
Дизайн и синтез металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе переходных металлов и органических линкеров привлекает большим разнообразием топологий и возможностями применения магнитных, люминесцентных, сенсорных и каталитических свойств полученных соединений. На сегодняшний день получено большое число МОКП на основе карбоксилатов переходных металлов и N-донорных лигандов. Однако рациональный дизайн новых гетеролигандных полимеров остается важной проблемой.

В настоящей работе сообщается о синтезе двух новых слоистых металл-органических координационных полимеров на основе трехядерных карбоксилатных комплексов цинка: [Zn₃(bpdc)₃(DMA)₂]·4DMA (**1**) (H₂bpdc = 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота, DMA = N,N'-диметилацетамид) и [Zn₃(bdc)₃(im)₂] (**2**) (H₂bdc = терефталевая кислота, im = имидазол).

Строение и состав соединений установлены с помощью РСА, элементного анализа, ТГА, ИК спектроскопии.



Строение слоя соединения **1**



Координационное окружение Zn²⁺ соединения **2**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программа Отделения химии и наук о материалах РАН 5.6.1), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00112).

NEW TRANSITION METALS SULFUR COMPLEXES AND CLUSTERS WITH WATER SOLUBLE TRIS(HYDROHYMETHYL)PHOSPHINE

Anyushin A.V.^{1,2}, Brylev K.A.¹

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*

E-mail: anjushin@niic.nsc.ru

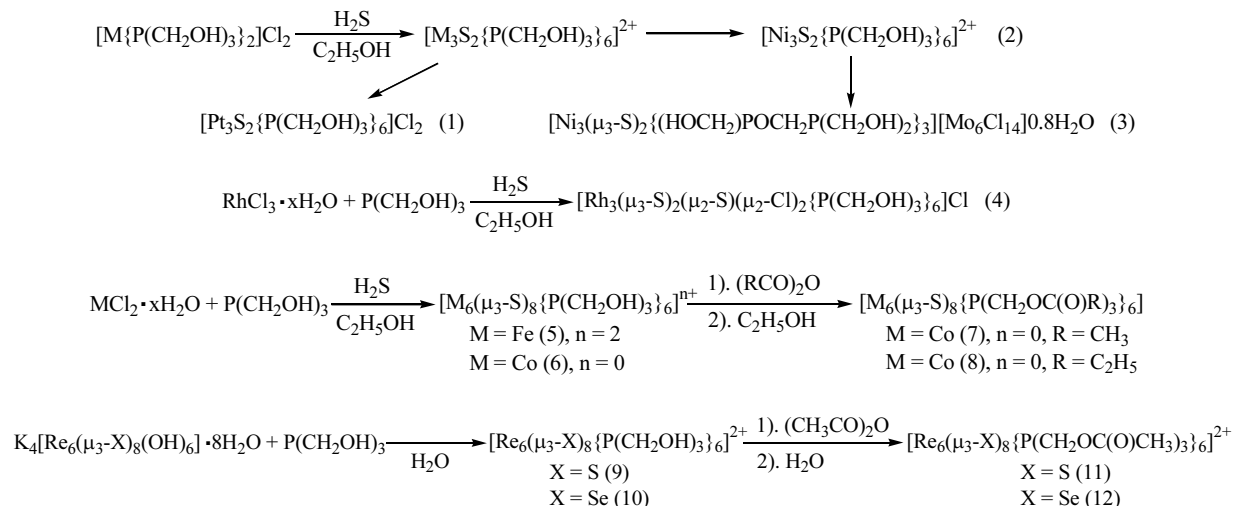
²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

E-mail: avanjushin@yandex.ru

Cluster and polynuclear complexes with sulfur bridges are important classes of inorganic compounds which can be used for creation of new multifunctional agents, catalysts etc. For example, smooth reductive desulfuration of platinum complexes with bridging sulfide ligands [1] as well as molybdenum sulfid clusters [2] is considered as a model of hydrodesulfurization catalysts, and the iron-sulfur clusters have been thoroughly investigated as representatives of the active sites of iron-sulfur proteins [3].

However, low solubility of sulfide clusters in aqueous media and their general hydrophobicity is a serious problem for practical applications of these compounds. The purpose of this study was to develop suitable methods for synthesis of cluster and polynuclear complexes with hydrophilic THP ligand (P(CH₂OH)₃), and carrying out modification reactions of the coordinated THP ligands.

Synthesis and characterization of water-soluble complexes (1)[9] – (4) and clusters (5) – (12) were carried out according following schemes:



Modification THP ligand by acylation without destruction of metal-chalcogenide core has been developed. The compounds were characterized by IR, CV, NMR, EPR, X-ray, and element analysis. The luminescent properties of compounds (9) and (10) will be presented.

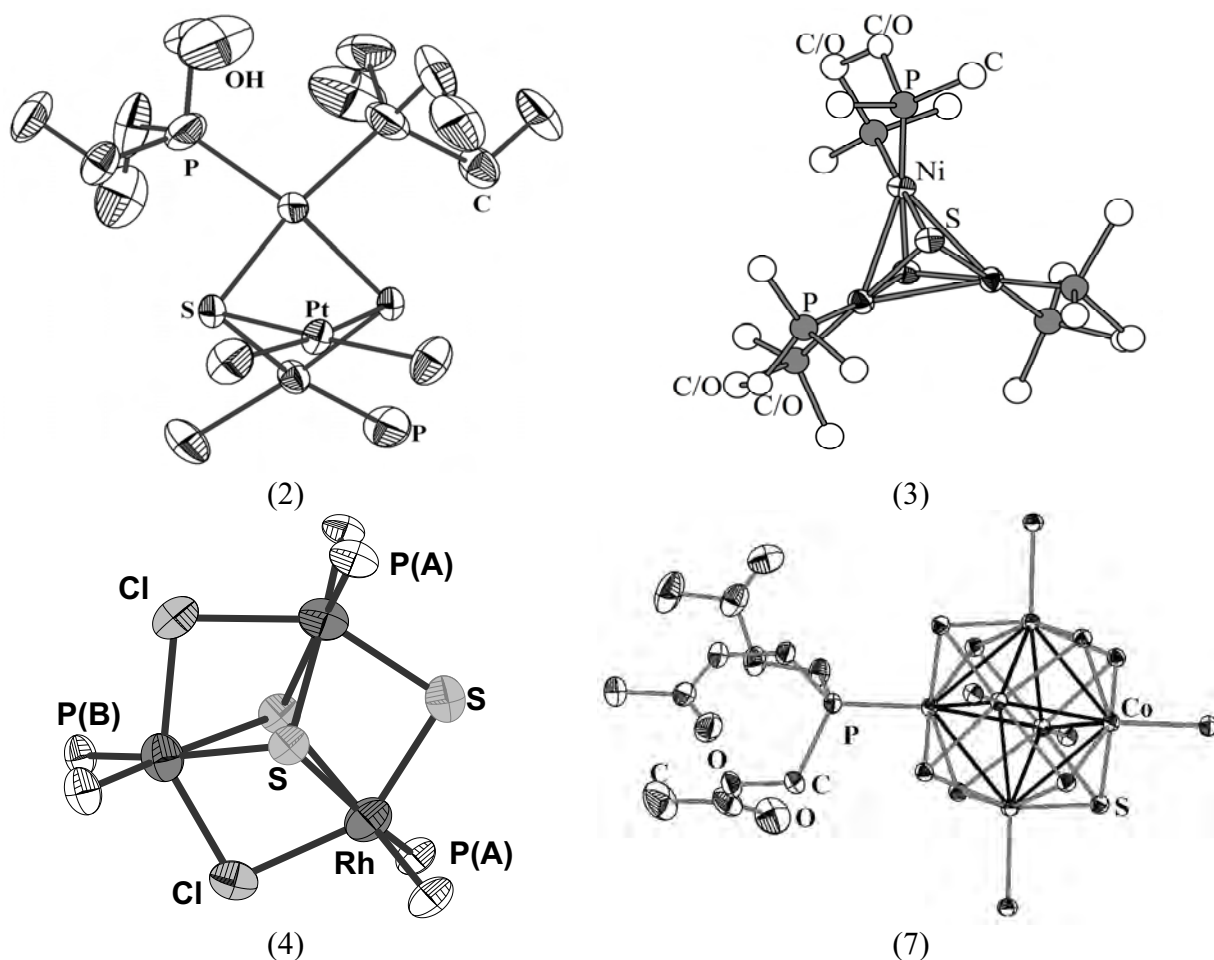


Fig. 1. Structures of (2), (3), (4) and (7)

1. Chin C.H., Hor T.S.A., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *509*, 101.
2. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J., Guillamon E., Llusar R., Segarra M.D., Vicent C., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7668.
3. Berg J.M., Holm R.H., "Iron-Sulfur Proteins", Ed. Wiley: New York, **1982**.
4. Ellis J.W., Harrison K.N., Hoye P.A.T., Orpen A.G., Pringle P.G., Smith M.B., *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3026.
5. Chatt J., Leigh J.G., Slade R.M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 2021.
6. Berning D.E., Katti K.V., Barbour L.G., Volkert W.A., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 334.
7. Driessen-Holscher B., Heinen J., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *570*, 141.
8. Fukoka A., Kosugi W., Morishita F., Hirano M., McCaffrey L., Henderson W., Komiya S., *Chem. Commun.*, **1999**, 489.
9. Sokolov M.N., Anyushin A.V., Virovets A.V., Mirzaeva I.V., Zakharchuk N.F., Fedin V.P., *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, *14*, 1659.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНОГО *O*-СЕМИХИНОНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА В ИНТЕРВАЛЕ 7–320 К

Арапова А.В.¹, Бубнов М.П.¹, Скородумова Н.А.¹,
Смирнова Н.Н.², Маркин А.В.², Абакумов Г.А.¹

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

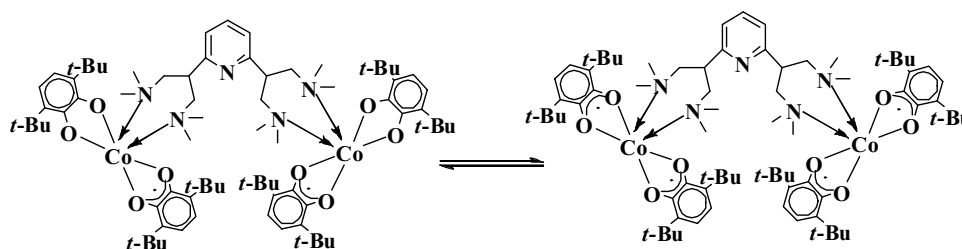
E-mail: av_arapova@iomc.ras.ru

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

E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

В связи с большим интересом, проявляемым к редокс-изомерным системам, методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена теплоемкость C_p^0 нового биядерного комплекса [2,6-бис(тетра-метил-1,3-ди-амино-изопропил)пиридин]тетра-(3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензосемихинон)дикообальта в интервале 7–320 К.

В интервале 143–247 К выявлен фазовый переход (рисунок), связанный с превращением семихинон-катехолатной формы комплекса в бис-семихиноновую:



Низкоспиновая форма
Co(III), d^6 , $S = 0$
DBSQ, $S = 1/2$
DBCat, $S = 0$

Высокоспиновая форма
Co(II), d^7 , $S = 3/2$
DBSQ, $S = 1/2$
DBSQ, $S = 1/2$

Природа перехода подтверждена данными ЭПР-спектроскопии, магнетохимии, а также рентгеноструктурного анализа, выполненного при 110 и 250 К.

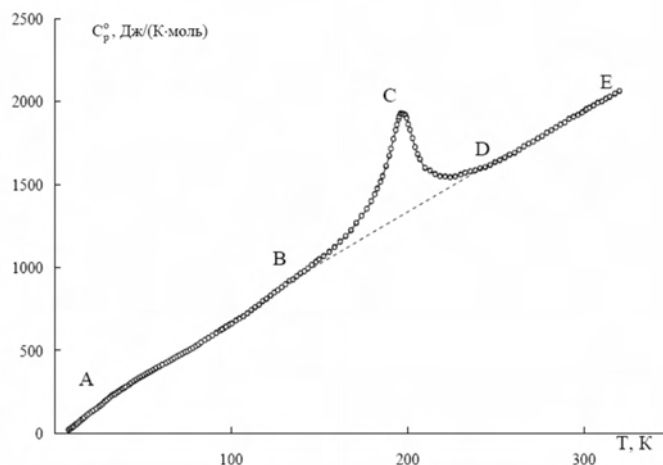


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости комплекса

Проведено исследование низкотемпературной теплоемкости на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения. Найденное значение фрактальной размерности $D = 1.4$ свидетельствует о цепочно-слоистом строении этого комплекса.

По экспериментальным данным о $C_p^\circ = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции: $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ от $T \rightarrow 0$ К до $T = 320$ К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-03-00788, 11-03-97066-р_поволжье_a, 11-03-97045-р_поволжье_a), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-1113.2012.3), Программ фундаментальных исследований Президиума РАН (№№ 18, 24). Авторы выражают благодарность А. Громанну (Германия) за предоставленный лиганд.

CHEMISTRY OF COMPLEXES WITH THE HETEROMETALLIC $\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8\}$ CLUSTER CORE

Artemkina S.B.¹, Naumov N.G.^{1,2}, Ryzhikov M.R.¹, Kozlova S.G.^{1,2},
Burmakina G.V.³, Fedorov V.E.^{1,2}

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*
E-mail: artem@niic.nsc.ru

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

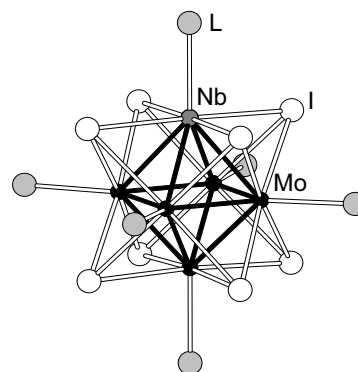
³*Krasnoyarsk Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*

A number of heterometallic cluster complexes is known in cluster chemistry. The replaced complex meets changes in chemical reactive behavior, so insertion of a heterometal into a cluster core is a promising way to modify cluster complexes. Non-isovalent substitution in a cluster core gives discernible changes in crystal structures, physical properties of the new compounds, and for sure changes in electronic structure. There are some examples containing mixed-metal chalcogenide cluster cores $\text{Mo}_{6-x}\text{M}_x\text{Q}_8$ ($M = \text{Re}$, $Q = \text{S}$, Se , $x = 4$ [1]; $\text{Nb}_{6-x}\text{Ru}_x\text{Te}_8$ ($2.50 \leq x \leq 3.17$) [2], $\text{Cs}_3\text{Re}_5\text{OsS}_{11}$ [3]. To our knowledge only Ta-Mo example of heterometallic halogenide cluster complexes is reported, $\{\text{Ta}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_{12}\}$ and $\{\text{Ta}_5\text{MoCl}_{12}\}$ [4], and the cluster core $\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8\}$ which we obtained recently is the second example.

Solid solution $\text{Mo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{I}_{11}$ ($x = 1 - 1.5$) was obtained moderate temperature (550°C) synthesis starting from the elements. The framework motif in its crystal structure repeats the motif in lower niobium iodide Nb_6I_{11} [5]. Compound $\text{Mo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{I}_{11}$ contains the cluster core $\{\text{Mo}_5\text{NbI}_8\}$ with the structure typical for octahedral clusters M_6X_8 (see the Figure). We found that this phase is metastable one: $\text{Mo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{I}_{11}$ decomposes to Nb_6I_{11} and MoI_2 at heating 800°C .

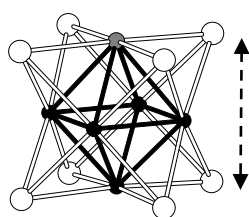
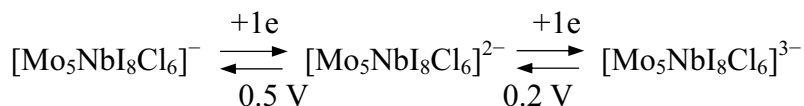
We found a convenient way to excise the cluster core by dissolving the polymeric $\text{Mo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{I}_{11}$ in alkaline solution, the complex being formed is $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{OH})_6]^{3-}$ [6]. By means of ligand substitution reactions we obtained a series of cluster complexes $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{L}_6]$ $\text{L} = \text{Cl}$ [7], Br , CN [6], NCS .

The electronic structure of the $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{L}_6]^{3- / 2- / 1-}$ complexes were found by spin-restricted density functional calculations (DFT). For $\text{L}=\text{CN}$ highest occupied molecular orbital (HOMO) consists of electronic states of Nb atom (4d, contribution 36%) Mo atoms (4d, contribution 42.6%) in equatorial plane of M_6 cluster (Mo_e), as well as I atoms (5p, contribution 18.5%). $\text{Nb}_a\text{-Mo}_e$ interaction has binding nature while $\text{Mo}_e\text{-Mo}_e$ interactions are predominantly antibonding. Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) consists of electronic states of Mo (4d, contribution 89.6%) and I (5p, contribution 22.7%), no contribution of Nb was found. Calculation of charge distribution showed that positive charges are localized on Nb atom (+1.15), Mo atoms (Mo_e +0.68, Mo_a +0.74) and carbon atoms (mean value +0.44); negative charges are localized on iodine atoms (mean value -0.37) and nitrogen atoms (mean value -1.23).



Stabilization of the molecular complex in its charge depends on the nature of the terminal ligand. Halogenide ligands Cl and Br prefer formation of 23 electron complexes, CN and NCS prefer 24-e complexes $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{L}_6]^{3-}$.

Cluster complexes $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{L}_6]$ $\text{L} = \text{Cl}$ [7], Br , CN [6], NCS were synthesized in several charges. For instance, in case $\text{L} = \text{Cl}$ $(4\text{-MePyH})_5[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ (24 electron), $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]$ (23 e), and $\text{K}[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]$ (22 e) were synthesized by ligand substitution reactions and oxidation in electrolytic cell. Chloride ion as L stabilizes 23 electron complex $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]^{2-}$. Electrochemical study of the complex $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]$ by cyclic voltammetry and reduction on drop mercury electrode shown reversible one-electron oxidation and one-electron reduction. A scheme below presents this processes with $E_{1/2}$ potentials vs Ag/AgCl electrode.



Geometrical parameters were calculated for the three complexes. In the series 1-; 2-; 3- niobium atom position moves from on the plane of 4 upper iodine atoms to slightly below the plane. At that $\text{Mo}\dots\text{Nb}$ distance in trans-positions goes down from 4.07 to 3.82 angstrom.

Nb...Mo distance	4.07 Å	3.96 Å	3.82 Å
	$[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]^-$	$[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]^{3-}$

This work was supported by RFBR (grant No. PICS 11-03-91052) and State contract No. 02.740.11.0628.

1. A. Perrin, M. Sergent, O. Fischer, *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 259.
2. J. Neuhausen, E. W. Finckh, W. Tremel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5622.
3. W. Bronger, C. Koppe, M. Loevenich, D. Schmitz, T. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 695.
4. Meyer J.L., McCarley R.E., *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1867.
5. Imoto H., Simon A., *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 308.
6. Artemkina S.B., Naumov N.G., Kondrakov K.N. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 483.
7. Artemkina S.B., Tarasenko M.S., Virovets A.V., et al., *Russ. J. Coord. Chem.* **2012**, *38*, 269.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАДЕРНОГО КОМПЛЕКСА $[\text{Sm}(6,6'\text{-biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭТОГО КОМПЛЕКСА И СОЕДИНЕНИЙ $\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$, $\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$

Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Кокина Т.Е., Антонова О.В.,
Куратьева Н.В., Ларионов С.В.

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

Синтез, исследование структуры и свойств комплексов лантаноидов с органическими лигандами является актуальным направлением координационной химии. В частности, эти соединения относятся к числу перспективных материалов для создания люминесцентных устройств. Наибольшим вниманием пользуются комплексы $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$ как перспективные соединения для получения материалов с фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра. В отличие от люминесцирующих комплексов лантаноидов с N- и O-содержащими лигандами, соединения с S-содержащими лигандами изучены в меньшей степени.

Получен полиядерный разнолигандный комплекс $[\text{Sm}(6,6'\text{-biq})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]_n$ (I) ($6,6'\text{-biq} = 6,6'\text{-бихинолин}$). По данным РСА структура комплекса – координационного полимера состоит из одномерных цепочек (рис. 1), которые посредством водородных связей объединяются в трехмерный каркас. Ион $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ выступает в качестве бидентатно-циклического, а $6,6'\text{-бихинолин}$ – бидентатно-мостикового лиганда. Координационный полиэдр N_2S_6 – искаженная тетрагональная антипризма.

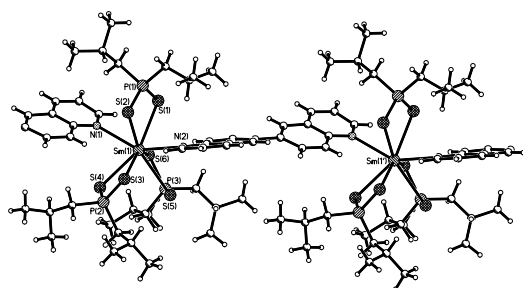


Рис. 1

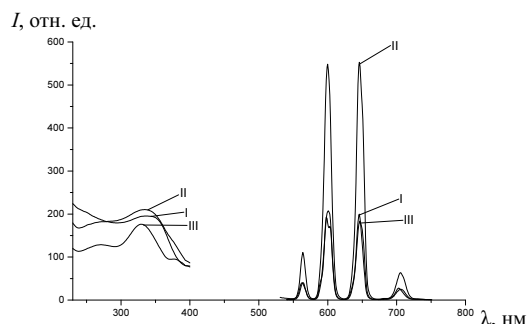


Рис. 2

Комплекс I обладает красно-оранжевой люминесценцией. С целью найти зависимость интенсивности ФЛ разнолигандных комплексов от типа азотсодержащего лиганда при 300 К записаны спектры возбуждения ФЛ и ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм) для твердых образцов комплекса I, а также ранее полученных комплексов $\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ (II) и $\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ (III) [1]. В спектрах комплексов I–III наблюдаются четыре полосы с λ_{max} около 564, 600, 647 и 707 нм, отвечающие переходам ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}, \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}, \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}, \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ соответственно (рис. 2). Наибольшей интенсивностью обладают полосы с λ_{max} около 600 и 647 нм. Интенсивность полос в спектрах ФЛ изменяется в ряду: $\text{II} > \text{I} \approx \text{III}$.

1. Варанд В.Л., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Ларионов С.В., *Коорд. химия*, **2000**, 26, № 11, 869-877.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА(II,III) С ФОСФОНАТНЫМИ АНИОНАМИ

Бурковская Н.П.¹, Александров Г.Г.¹, Кискин М.А.¹,
Богомяков А.С.², Ефимов Н.Н.¹, Еременко И.Л.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: burkovskaya.n@gmail.com

²Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: bus@tomo.nsc.ru

В данной работе показано, что взаимодействие $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с двумя эквивалентами NaPiv и $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{PO}_3\text{Bu}^\dagger$ в метаноле с последующей перекристаллизацией из системы растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_7\text{H}_{16}$ приводит к формированию гомовалентных фосфонатных комплексов островного строения: $[(\text{HPiv})_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O}_3\text{PBU}^\dagger)_4]$ (**1**), $[(\text{HPiv})_8\text{Mn}^{\text{II}}_{10}(\text{Cl})_4(\text{O}_3\text{PBU}^\dagger)_4(\text{Piv})_8]$ (**2**) и $[(\text{HPiv})_8(\text{H}_2\text{O})_8\text{Mn}^{\text{II}}_{20}(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{O}_3\text{PBU}^\dagger)_{12}(\text{Piv})_2(\text{Piv})_{10}]$ (**3**), определяющим фактором при образовании которых является температура проведения реакции.

Молекула тетраядерного комплекса **1** имеет ранее неизвестное для фосфонатных соединений марганца(II) кубановое строение металлоостова, вершины в котором занимают чередующиеся друг с другом атомы фосфора и марганца ($\text{Mn} \dots \text{Mn}$ 4.799(2)-4.844(2) Å, $\text{P} \dots \text{P}$ 4.685(4)-4.732(4) Å) (рис. 1).

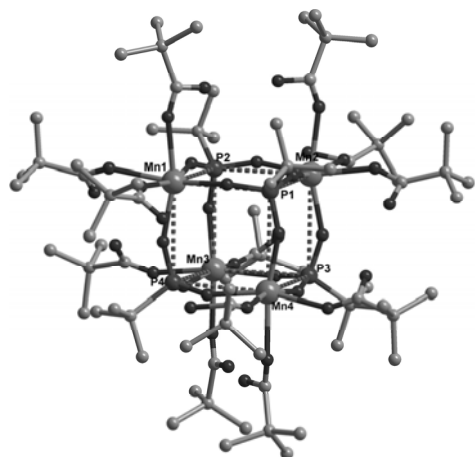


Рис. 1. Строение соединения **1**

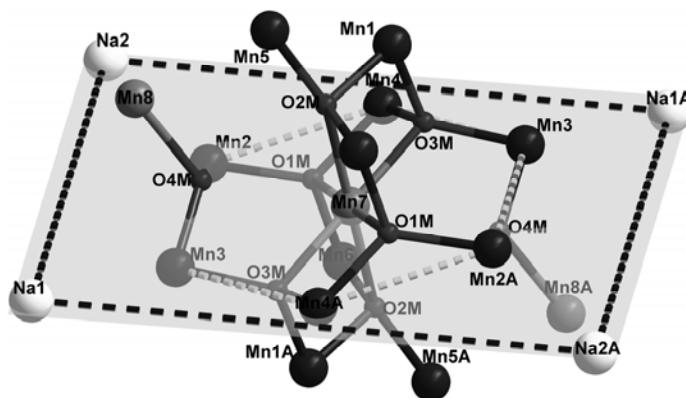


Рис. 2. Строение металлоостова комплексного аниона **5**

Окисление реакционной смеси KMnO_4 приводит к формированию гетеровалентного комплекса состава: $[(\text{MeOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_5\text{Mn}^{\text{III}}_{11}(\text{O})_8(\text{OMe})_5(\text{O}_3\text{PBU}^\dagger)_7(\text{Piv})_8]$, (**4**).

Использование органического перманганата $n\text{-Bu}_4\text{NMnO}_4$ позволило выделить анионный смешанновалентный кластер $[(\text{HPiv})_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Na}_4(\text{Piv})_2]$ $[(\text{MeOH})_2\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\text{O})_8(\text{Cl})_2(\text{OMe})_4(\text{O}_3\text{PBU}^\dagger)_{10}(\text{Piv})_2]$, (**5**) (рис. 2). В молекулах **4** и **5** для атомов Mn^{III} имеет место типичное Ян-Теллеровское осевое искажение координационного октаэдрического окружения: удлинение $\text{Mn}_{\text{axis}}\text{-O}$ 2.151(4)-2.354(4), Mn-O 1.838(4)-1.999(4) Å (для **4**); удлинение - $\text{Mn}_{\text{axis}}\text{-O}$ 2.171(4)-2.677(2), Mn-O 1.869(5)-1.962(4) Å и сжатие - $\text{Mn}_{\text{axis}}\text{-O}$ 1.902(5)-1.958(4), Mn-O 2.016(5)-2.068(6) Å (для **5**).

По данным магнетохимических исследований, исходя из характера кривых $\mu_{\text{eff}}(T)$ для соединений **1–3** преобладает антиферромагнитный характер обменных взаимодействий, приводящий к монотонному уменьшению величины μ_{eff} в пределах 11.76–7.40 μ_{B} (для **1**), 17.26–4.25 μ_{B} (для **2**), 25.11–7.77 μ_{B} (для **3**) при понижении температуры в диапазоне 300–2 К. Найдено, что в комплексе **1** обменные взаимодействия между ионами марганца(II) эквивалентны и соответствуют слабым спин-спиновым антиферромагнитного знака ($J_{\text{Mn-Mn}} = -0.097(1) \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{Mn}} = 1.993(1)$).

Температурная зависимость магнитного момента в области 300–5 К для комплекса **4** представлена на рисунке 3. Поведение кривой $\mu_{\text{eff}}(T)$ и положительное значение параметра θ ($3.8 \pm 0.3 \text{ К}$) указывают на реализацию ферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

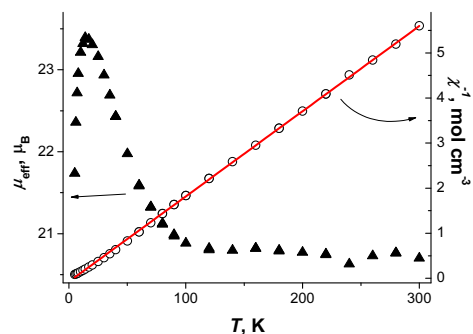


Рис. 3. Магнитное поведение комплекса **4**: зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ (▲) и $1/\chi(T)$ (○), расчетные данные показаны линией

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (ГК-14.740.11.0363), РФФИ (11-03-00642, 11-03-12109), Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-2357.2012.3) и Президиума Российской академии наук.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА И НИОБИЯ

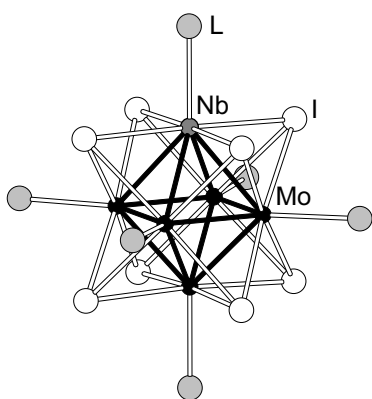
Бурмакина Г.В.¹, Артемкина С.Б.², Федоров В.Е.², Рубайло А.И.¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: bgv@akadem.ru

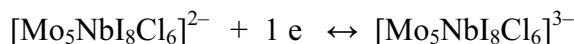
²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

Методами циклической вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) на Pt-электродах в ацетонитриле (фоновый электролит 0.1 М Et₄NBF₄, электрод сравнения Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN) изучены редокс-превращения гетерометаллических кластеров [Mo₅NbI₈L₆]ⁿ⁻ с терминальными лигандами L = Cl, n = 2 (**1**); L = Br, n = 2 (**2**); L = CN, n = 3 (**3**); L = SCN, n = 3 (**4**).

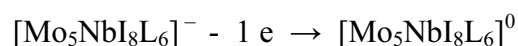
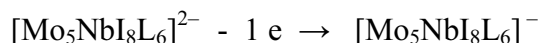


Кластеры имеют строение металлоостова в виде октаэдра из шести атомов металлов, восемь μ₃-мостиковых атома иода расположены над всеми треугольными гранями октаэдра; дополнительно каждый атом металла связан с терминальным лигандом L [1] .

Установлено, что кластерные дианионы [Mo₅NbI₈L₆]²⁻ [L = Cl (**1**), Br (**2**)] восстанавливаются в одну обратимую одноэлектронную стадию (E_{1/2} = -0.52 и -0.42 В соответственно) по схеме:



Окисление кластеров **1** и **2** протекает в несколько стадий, первые две стадии (E_{1/2} = 0.24, 0.62 и 0.30, 0.70 В соответственно) одноэлектронные:



Последующие стадии связаны с окислением шести хлорид- (E_{1/2} = 0.90 и 1.20 В) и бромид-ионов (E_{1/2} = 1.10 В), образующихся в результате распада кластеров [Mo₅NbI₈L₆]⁰ (L = Cl, Br):

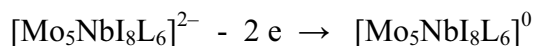


Значения редокс-потенциалов кластера **2** несколько смещены в анодную область по сравнению с E_{1/2} восстановления и окисления кластера **1**. Наблюдаемый порядок смещения редокс-потенциалов для этих кластеров противоположен росту электроотрицательности атомов галогенов (L = Cl, Br), определяющих полярность связей М-L. Такое поведение свидетельствует о том, что связи металл-галоген в изученных кластерах слабо поляризованы.

Кластеры $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{L}_6]^{3-}$ [$\text{L} = \text{CN}$ (**3**), SCN (**4**)] окисляются в несколько стадий. Процесс переноса электрона на первой одноэлектронной стадии окисления этих кластеров ($E_{1/2} = -0.02$ и 0.15 В соответственно) протекает обратимо с образованием дианионов:



Вторая двухэлектронная стадия окисления кластеров **3** и **4** ($E_{1/2} = 0.50$ и 0.56 В соответственно) необратима:



На третьей стадии окисления кластера **4** ($E_{1/2} = 0.83$ В) происходит окисление тиоцианид-ионов, образующихся в результате их элиминирования при распаде кластера $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8(\text{NCS})_6]^0$:



Значения потенциалов окисления кластеров **3** и **4** еще больше смещены в анодную область по сравнению с $E_{1/2}$ окисления кластера $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{Cl}_6]^{3-}$.

Таким образом, замена терминальных хлоридных лигандов в кластере $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{L}_6]^{3-}$ на бромидные, цианидные или тиоцианидные лиганды приводит к смещению значений потенциалов обратимого одноэлектронного редокс-процесса изученных кластеров:



в анодную область в ряду $\text{L} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{CN} < \text{SCN}$ ($E_{1/2} = -0.52, -0.42, -0.02, 0.15$ В, соответственно), что хорошо согласуется с их химическим поведением. Так, в синтезе комплексных солей с перечисленными выше лигандами в случае соединений с хлоридными и бромидными лигандами образуются 23-электронные комплексы $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}$), в то время как с $\text{L} = \text{CN}, \text{NCS}$ образуются 24-электронные комплексы $[\text{Mo}_5\text{NbI}_8\text{L}_6]^{3-}$.

В результате двух- или трехэлектронного электрохимического окисления кластеров **1, 2** и **3, 4** происходит разрыв связей М-Л и элиминирование терминальных лигандов, что согласуется с электрохимическим поведением ранее изученных полиядерных соединений переходных металлов с подобными лигандами [2-5].

1. Artemkina S.B., Naumov N.G., Kondrakov K.N. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 483.
2. Губин С.П., Трухачева В.А., Бурмакина Г.В. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1981**, 11, 2423-2428.
3. Бурмакина Г.В., Трухачева В.А., Губин С.П., *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, **1990**, 2, 459-460.
4. Губин С.П., Бурмакина Г.В., Мисаилова и др., *Коорд. химия*, **1995**, 21, 2, 115-121.
5. Бурмакина Г.В., Павленко Н.И., Антонова А.Б. и др., *Журн. неорган. химии*, **2006**, 51, 5. 851-855.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Бурмакина Г.В.^{1,2}, Верпекин В.В.¹, Зимонин Д.В.¹, Чудин О.С.¹,
Павленко Н.И.¹, [Антонова А.Б.], Рубайло А.И.^{1,2}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
E-mail: bgv@akadem.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Редокс-превращения новых гетерометаллических винилиденовых комплексов рения и железа: $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ (**1**), $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}_2(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6$ (**2**), изучены методами полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.), циклической вольтамперометрии на Pt-электроде в ацетонитриле (фоновый электролит 0.1 М Et_4NBF_4 , электрод сравнения Ag/0.1 М AgNO_3 в MeCN). Проведено сравнение их редокс-свойств с моноядерным комплексом $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**3**).

Установлено, что для изученных комплексов наблюдаются процессы восстановления и окисления. Моноядерный винилиденовый комплекс рения **3**, восстанавливается на р.к.э. в две необратимые одноэлектронные стадии при $E_{1/2} = -2.21$ и -2.82 В, на Pt-электроде – в одну при $E_{1/2} = -2.15$ В. Окисляется комплекс **3** на Pt-электроде в одну необратимую одноэлектронную стадию при $E_{1/2} = 0.33$ В.

Электрохимические реакции биядерного комплекса **1**, содержащего связь Re–Fe, в отличие от моноядерного комплекса **3**, протекают при более положительных значениях потенциалов ($E_{1/2}$ волн восстановления на р.к.э. равны -1.63 и -1.79 В; на Pt-электроде – $E_{1/2}$ одноэлектронной волны восстановления равен -1.74 В, $E_{1/2}$ одноэлектронных волн окисления 0.30 и 0.36 В), причем процессы одноэлектронного восстановления и окисления биядерного соединения **1** обратимы. Следовательно, присоединение группировки $\text{Fe}(\text{CO})_4$ к моноядерному комплексу **3** приводит к смещению значений редокс-потенциалов биядерного комплекса **1** в анодную область и повышению его устойчивости в редокс-реакциях.

Трехъядерный кластер **2** восстанавливается в несколько стадий: на р.к.э. при $E_{1/2} = -1.25$, -1.38 , -2.36 В, на Pt-электроде при $E_{1/2} = -1.40$, -1.63 В, причем первая стадия восстановления обратима. Окисляется кластер **2** на Pt-электроде в одну двухэлектронную стадию при $E_{1/2} = 0.40$ В. Значения $E_{1/2}$ восстановления и окисления кластера **2** еще больше смещены в положительную область по сравнению с редокс-потенциалами комплексов **1** и **3**.

Таким образом, увеличение числа атомов металлов в остове изученных комплексов приводит к смещению редокс-потенциалов в анодную область и повышению их устойчивости в редокс-реакциях.

Следует отметить, что высоты волн первой и второй стадий восстановления комплексов **1** и **2** на р.к.э. не одинаковы (соотношение предельных токов $i_{\text{пр}}$ этих волн равно $\sim 2:1$). Ранее было показано, что такое электрохимическое поведение характерно для трехъядерных кластеров $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-EtC}\equiv\text{CEt})$ [1] и $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5\text{LL}'$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{L}, \text{L}' = \text{P}(\text{OPr-}i)_3$; $\text{L}, \text{L}' = \text{dppm}$) [2], существующих в растворах ацетона и ацетонитрила в виде изомеров. Следовательно, на основании полученных результатов электрохимического исследования комплексов **1** и **2** можно предположить наличие их

изомерных форм в ацетонитриле. Методами РСА, ИК и ЯМР спектроскопии установлено существование изомеров для комплекса **2** в кристаллическом состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 7.18).

1. Osella D., Pospisil L. and Fiedler J., *Organometallics*, **1993**, 12, 8, 3140-3144.
2. Бурмакина Г.В., Павленко Н.И., Иогансон А.А., Антонова А.Б., Лукичева О.В., Рубайло А.И., Новикова Т.П., Погребняков Д.А., *Журн. общей химии*, **2000**, 70, 12, 2029-2035.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ БИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Бурмакина Г.В.¹, Верпекин В.В.¹, Зимонин Д.В.¹, Чудин О.С.¹,
Павленко Н.И.¹, Антонова А.Б.¹, Рубайло А.И.²

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: bgv@akadem.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

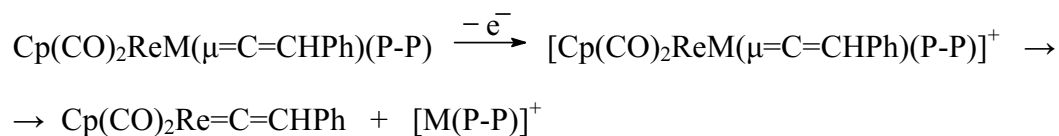
Методами полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.), циклической вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) на Pt-электродах в ацетонитриле (фоновый электролит 0.1 М Et₄NBF₄, электрод сравнения Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN) изучены редокс-превращения новых биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов рения и платиновых металлов: Cr(CO)₂ReM(μ=C=CHPh)(P-P), где M = Pt, P-P = Ph₂P(CH₂)_nPPh₂, n = 2 (dppe) (**1**), 3 (dppp) (**2**); M = Pd, P-P = dppe (**3**), dppp (**4**), Cr(CO)₂ReRh(μ=C=CHPh)(CO)(acac) (**5**), и моноядерного комплекса Cr(CO)₂Re=C=CHPh (**6**).

Показано, что для изученных комплексов наблюдаются процессы восстановления и окисления. Исходный моноядерный комплекс **6**, используемый для синтеза биядерных соединений **1-5**, восстанавливается на р.к.э. в две необратимые одноэлектронные стадии при E_{1/2} = -2.21 и -2.82 В, на Pt-электроде – в одну при E_{1/2} = -2.15 В. Окисляется комплекс **6** на Pt-электроде в одну необратимую одноэлектронную стадию при E_{1/2} = 0.33 В.

Редокс-превращения биядерных комплексов **1-4**, содержащих связи Re-M (M = Pt, Pd) и хелатные дифосфиновые лиганды dppe или dppp, в отличие от моноядерного комплекса **6**, протекают при более отрицательных значениях потенциалов (E_{1/2} первой и второй волн восстановления на р.к.э. равны -2.82 и -2.90 В соответственно, E_{1/2} волны окисления -0.02 В; E_{1/2} волн окисления на Pt-электроде -0.22 и 0.33 В; все стадии одноэлектронные и необратимые). Таким образом, присоединение электронодонорной группировки M(P-P) (M = Pt, Pd; P-P = dppe, dppp) к моноядерному комплексу **6** приводит к смещению значений редокс-потенциалов биядерных комплексов **1-4** в катодную область.

Замена атома Pt в изученных комплексах на атом Pd и лигандов dppe на dppp практически не приводит к изменению значений E_{1/2} окисления и восстановления. Следовательно, редокс-потенциалы комплексов **1-4** практически не зависят от природы металла (Pt, Pd) и дифосфиновых лигандов (dppe, dppp).

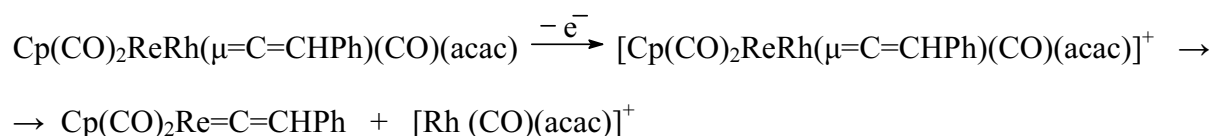
Значения потенциалов второй стадии окисления комплексов **1-4** на Pt-электроде (E_{1/2} = 0.33 В) совпадают с E_{1/2} окисления комплекса **6**, что может свидетельствовать об образовании моноядерного комплекса **6** после одноэлектронного окисления биядерных соединений **1-4**. Проведение ЭКП предельного тока первой волны окисления комплексов **1-4** с последующей идентификацией продуктов электролиза методом ИК спектроскопии показало, что одноэлектронное окисление биядерных комплексов **1-4** приводит к разрыву связей Re-M и образованию моноядерных комплексов по схеме:



Замена группировки M(P-P) (M = Pt, Pd; P-P = dppe, dppp) в комплексах **1-4** на группировку Rh(CO)(acac) приводит к смещению значений редокс-потенциалов комплекса **5** в анодную область. Комплекс **5** восстанавливается на р.к.э в две одноэлектронные необратимые стадии при $E_{1/2} = -1.70$ и -2.90 В, окисляется в одну при $E_{1/2} = 0.22$ В; на Pt-электроде восстанавливается и окисляется в одну одноэлектронную стадию при $E_{1/2} = -1.50$ В и 0.25 В соответственно.

Найдено, что процесс одноэлектронного восстановления комплекса **5** на Pt-электроде протекает обратимо, что свидетельствует о большей устойчивости этого комплекса в редокс-реакциях по сравнению с комплексами **1-4**.

Проведение ЭКП предельного тока волны окисления комплекса **5** с последующей идентификацией полученных продуктов электрохимического окисления методом ИК спектроскопии показало, что одноэлектронное окисление биядерного комплекса **5** приводит к разрыву связей Re-Rh и образованию моноядерных комплексов по схеме:



Таким образом, одноэлектронное окисление биядерных комплексов **1-5** приводит к разрыву связей металл-металл и образованию моноядерных комплексов, что согласуется с электрохимическим поведением ранее изученных биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов переходных металлов [1-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 8.15).

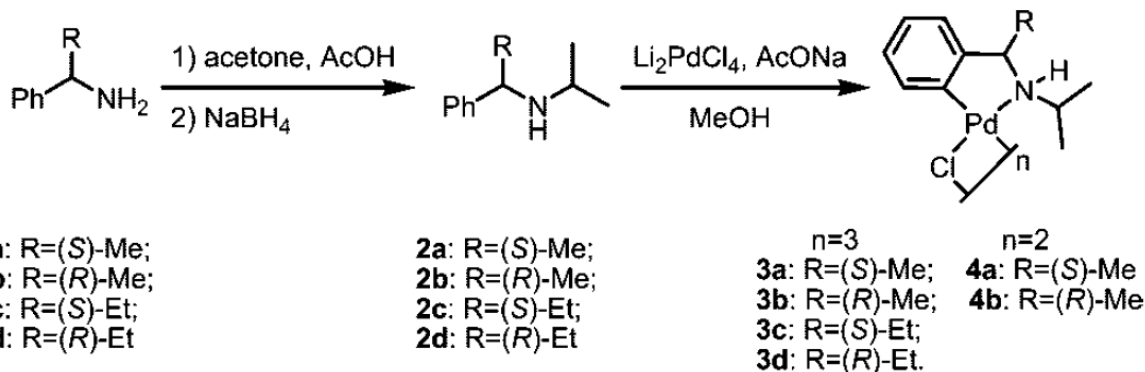
1. Бурмакина Г.В., Погребняков Д.А., Павленко Н.И., Антонова А.Б., Рубайло А.И., *Журн. общей химии*, **2003**, 73, 1413-1418.
2. Бурмакина Г.В., Павленко Н.И., Иогансон А.А., Антонова А.Б. и др., *Журн. общей химии*, **2000**, 70, 2029-2035.
3. Иогансон А.А., Антонова А.Б., Трухачева В.А., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. и др., *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, **1987**, 56-62.

КЛАСТЕР Pd₃Cl₃ КАК НОВЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ СИНТОН

Вацадзе С.З.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова РАН, Москва, Россия
E-mail: szv@org.chem.msu.ru

Взаимодействие «металл-лиганд» лежит в основе направленного синтеза огромного количества дискретных и полимерных супрамолекулярных архитектур [1]. В данной работе мы исследовали самоорганизацию [2] орто-палладированных производных бензиламинов, синтезированных по схеме [3]:



Найдено, что в кристаллическом состоянии большинство хлоропроизводных находится в форме тримеров (LPdCl)₃. Установлены три слабых супрамолекулярных взаимодействия, отвечающих за стабилизацию тримерной формы также и в растворе.

Взаимодействие некоторых из полученных тримеров с экзо-бидентатными лигандами 4,4'-bipy типа (4,4'-бипиридил, 1,2-ди(4-пирилил)этилен) в бензоле приводит к формированию палладийсодержащих супрамолекулярных гелей. Будут рассмотрены способы получения высокопористых аэрогелей путем удаления дисперсной среды действием сверхкритического диоксида углерода.

В докладе также будет рассказано о возможностях использования синтонов “Cu₂Cl₂” [4] “Cu₂Cl₄” [5] в синтезе супрамолекулярных комплексов.

Таким образом, установлено, что взаимодействие металл-галоген может быть использовано как супрамолекулярный синтон в синтезе полиметаллических надмолекулярных ансамблей.

Автор благодарен РФФИ (11-03-12101-офи-м-2011) за финансовую поддержку.

1. С. Вацадзе, *Актуальные проблемы химии координационных полимеров. Успехи синтеза экзо-денатных тектонов*, LAP LAMBERT Academic Publishing, 15.12.2011. 276 стр. ISBN-13: 978-3-8465-4194-4; ISBN-10: 384654194X; EAN: 9783846541944.
2. S.Z. Vatsadze, A.V. Medved'ko, N.V. Zyk, A.L. Maximov, K.A. Lyssenko, S.A. Kurzeev, G.M. Kazankov., *Organometallics*, **2009**, 28 (4), pp 1027–1031.
3. Медведько А.В., Дисс.....канд.хим.наук. М: МГУ, **2011**.
4. С.З. Вацадзе, А.В. Долганов, А. Якиманский, М.Гойхман, И.В. Подешво, К.А. Лысенко, А. Л. Максимов, Т. В. Магдесиева, *Изв АН, сер.хим.*, **2010**, № 4, 710-718.
5. Семашко В.С., .., Дисс.....канд.хим.наук. М: МГУ, **2008**.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВИНИЛИДЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ

Верпекин В.В.¹, Антонова А.Б.¹, Васильев А.Д.²,
Чудин О.С.¹, Соколенко В.А.¹, Павленко Н.И.¹, Рубайло А.И.¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: vvv@sany-ok.ru

²Институт физики СО РАН, Красноярск, Россия

Гетероядерные комплексы с мостиковыми винилиденовыми лигандами представляют как практический так и научный интерес в связи с их необычным строением и реакционной способностью. Они перспективны в качестве моделей каталитических систем в реакциях превращения органических молекул на металлических центрах и исходных веществ для получения новых полиметаллических материалов и катализаторов [1].

Целью работы является синтез μ -винилиденовых комплексов Re содержащих атомы Rh, Pd и Pt, изучение их физико-химических характеристик и реакционной способности.

Впервые синтезированы биядерные μ -винилиденовые комплексы со связями Re-Rh (2), Re-Pd (3) и Re-Pt (4), путем присоединения фрагмента, содержащего атом второго металла M = Rh, Pd или Pt, к связи Re=C¹ комплекса (1) [2]. Серия комплексов Cr(CO)₂ReM(μ -C=CHPh)(P-P) (M = Pd, Pt; P-P = dppm, dppe, dppp) (5-9) с хелатными дифосфиновыми лигандами при атоме M получена заменой терминальных лигандов PPh₃ в биядерных комплексах (3, 4) на хелатные дифосфины Ph₂P(CH₂)_nPPh₂ (n = 1 (dppm), 2 (dppe), 3 (dppp)) (Схема 1), установлено их строение и изучено влияние природы металла и лигандного окружения на спектроскопические и структурные характеристики полученных комплексов.

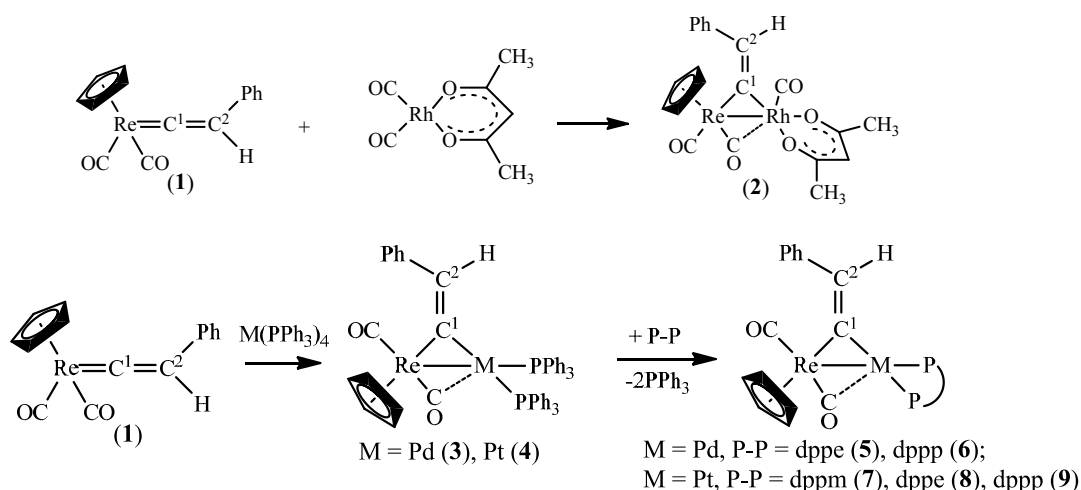


Схема 1

Для изучения возможности дальнейшего наращивания металлического остова исследованы реакции комплексов со связями Re-Rh, Re-Pd и Re-Pt с Fe₂(CO)₉, и комплекса (2) с M(PPh₃)₄ (где M=Pd, Pt). Предпосылкой для этого является проведенный ранее синтез [3] триметаллического кластера CrReFePt(μ^3 -C=CHPh)(CO)₆(PPh₃), полученного действием нонакарбонила железа на биядерный комплекс (4).

Взаимодействие $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RePd}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppe})$ (**5**) с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ привело к образованию двух новых продуктов $\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{RePd}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{RePd}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppe})$ (**6**) и $\text{CpReFe}_2(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_8$ (**7**) (Рисунок 2). Основным продуктом реакции является кластер (**7**) с треугольным остовом ReFe_2 , который образуется в результате замещения палладиевого фрагмента на железокарбонильные группы (переметаллирование). Второй продукт – необычный четырёхъядерный кластер (**6**), имеющий остов в виде цепи из чередующихся атомов металлов Re-Pd-Re-Pd и два мостиковых винилиденовых лиганда над связями Re-Pd , механизм образования которого пока не установлен.

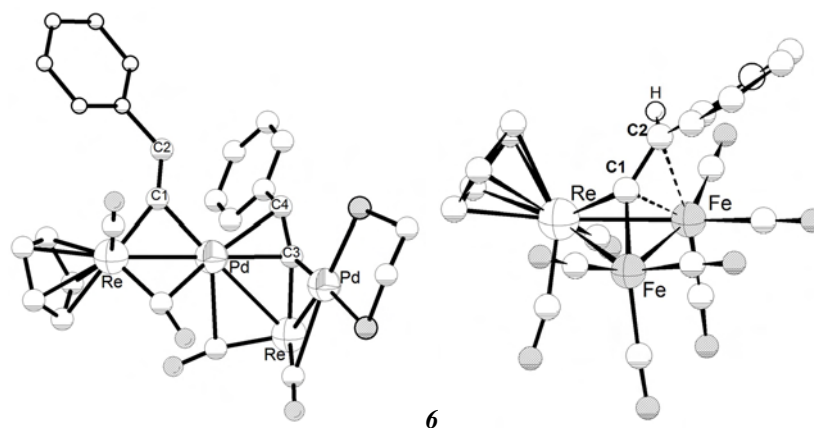


Рис. 2. Молекулярные структуры $(\text{dppe})\text{PdRe}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})\text{PdRe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4\text{Cp}_2$ (**6**) и $\text{CpReFe}_2(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_8$ (**7**)

В отличие от RePd комплекса (**5**), аналогичный комплекс (**8**) со связью Re-Pt реагирует с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ по другому механизму. В результате реакции происходит расщепление связи Re -винилиден, замещение рениевого фрагмента на железокарбонильные группы с образованием четырехъядерного кластера $(\text{dppe})\text{PtFe}_3(\mu_4\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_9$ и трехъядерного кластера $(\text{dppe})\text{PtFe}_2(\text{CO})_8$.

Реакция $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{Acac})$ (**2**) с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ приводит к образованию кластера (**7**). При взаимодействии комплекса (**2**) с $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ (где $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) образуются продукты переметаллирования – биядерные комплексы со связями Re-Pd (**3**) и Re-Pt (**4**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 8.15).

1. А.В. Antonova., *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1521-1560.
2. А.Б. Антонова, О.С. Чудин, Н.И. Павленко, В.А. Соколенко, А.И. Рубайло, А.Д. Васильев, В.В. Верпекин, О.В. Семейкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2009**, 933-940.
3. А.В. Antonova, O.S. Chudin, A.D. Vasiliev, N.I. Pavlenko, W.A. Sokolenko, A.I. Rubaylo, O.V. Semeikin. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 127-130.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ КЛАСТЕРОВ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КВАНТОВОГО КОМПЬЮТЕРА

Воронов В.К.

Иркутский государственный технический университет, Иркутск, Россия
E-mail: voronov@istu.edu.ru

В докладе обсуждается возможность использования коллективного поведения квантовых частиц для организации процедуры квантового счета. Указанная коллективность может быть, в частности, следствием межэлектронных корреляций, характерных для сильно коррелированных систем, содержащих атомы с незаполненными $3d$ -, $4f$ - и $5f$ -оболочками. В качестве таковых могут использоваться гетероспиновые системы – комплексы парамагнитных ионов переходных металлов с органическими радикалами, поскольку для таких объектов характерным является спин-спиновое взаимодействие между неспаренными электронными спинами различных парамагнитных центров.

Чтобы использовать выше указанную возможность для организации реальных квантовых вычислений, необходимо синтезировать такие парамагнитные молекулы (парамагнитные кластеры), в которых за счет процесса самоорганизации входящих в них атомов будут реализовываться перепутанные состояния естественным образом, т.е. без дополнительного воздействия извне на систему кубитов. Указанная самоорганизация может быть следствием внутримолекулярных движений и, в частности, процессом внутримолекулярной перегруппировки, называемой валентной таутомерией, которая приводит к появлению неоднородных магнитных состояний, т.е. к фазовому расслоению внутри парамагнитного кластера вследствие проявления межэлектронных корреляций.

Для кодирования чисел можно использовать состояния, реализуемые вследствие фазовых расслоений [1,2]. Так как такие состояния соответствуют конкретным структурам парамагнитной молекулы, они могут существовать при определенных условиях сколь угодно долго. Это, в свою очередь, означает, что учет межэлектронных корреляций, имеющих место в сильнокоррелированных соединениях, позволяет (по крайней мере, в принципе) создать элементарный квантовый процессор. Основу его должна составить группа, состоящая из трех квантовых точек. В таком вентиле квантовые точки могут быть связаны взаимодействием, моделируемым спин-спиновой связью, характерной для системы АВХ в спектрах ядерного магнитного резонанса. Индикатором связи в таком блоке может быть туннельный эффект, который достаточно легко реализовать и контролировать существующими современными методами.

Процедуру счета можно организовать, положив, что исходное состояние группы соответствует единице. Нарушение такого состояния означает нуль (или наоборот). Таким образом, счет в двоичной системе в принципе оказывается организованным. Создание сети на основе объединения в определенной последовательности таких процессоров следует рассматривать в качестве практического шага на пути экспериментальной реализации идеи создания квантового компьютера.

1. Voronov V.K. The International Journal of Natural Science, **2010**, v. 2, № 8, 927-931.
2. Воронов В.К., Ушаков И.А., Шмелев В.В., Геращенко Л.А. Вестник Иркутского государственного технического университета, **2011**, 9, 214-217.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ДВУХОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Вострецова Д.С., Смоленцев А.И., Конченко С.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: semochka54@gmail.com

Полиоксометаллаты – новая ветвь развития химии полиоксометаллатных кластеров. Богатство и многообразие полученных на сегодняшний день структур открывает большие возможности и перспективы этой области в фундаментальных и прикладных аспектах. При этом следует отметить, что развитие синтетической химии полиоксометаллатов, по сути, только начинается [1].

В данной работе представлены результаты исследования реакций конденсации формы $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ в циклические кластеры в присутствии аминокислот и $p\text{-(H}_2\text{PO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$, которые, как предполагалось, должны выступать в качестве структурообразующих темплатов.

Действительно, при смешивании водного раствора, содержащего $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ (pH=0–1), с водным раствором темплата и последующим подщелачиванием реакционной смеси происходит образование циклической структуры типа кольца.

В случае L-глутаминовой кислоты (L-GluH₂) было получено соединение $[\text{NMe}_4]_3[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}\text{O}_{10}(\text{Glu})]\text{Cl}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, анион которого представляет собой кольцо из пяти фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}$, связанных кислородными мостиками. Внутри кольца находится остаток кислоты $[\text{L-Glu}]^{2-}$, которая координирована карбоксильными группами к атомам молибдена (рис. 1).

Анионный фрагмент подобного строения образуется при использовании парафенилендифосфиновой кислоты, однако в этом случае кольцо образуют шесть фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}$: $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}\text{S}_{12}\text{C}_6\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_4]\cdot 12\text{DMF}$ (рис. 2).

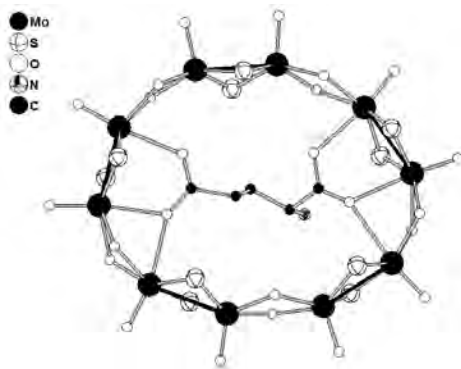


Рис. 1

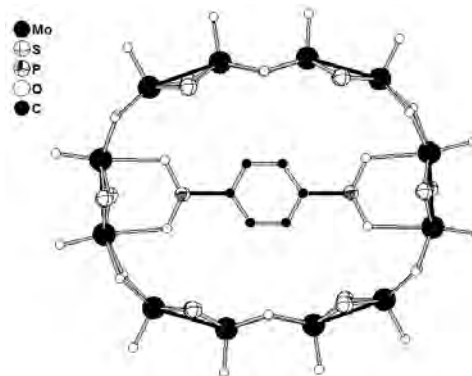


Рис. 2

В этой реакции $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}\text{S}_{12}\text{C}_6\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_4]\cdot 12\text{DMF}$ является не единственным продуктом. При разных условиях кристаллизации были выделены и структурно охарактеризованы еще две твердые фазы.

Фаза $[\text{NMe}_4]_4[\text{Mo}_{10}\text{S}_{10}(\text{OH})_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_6\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_4)\text{Cl}_{1.5}\text{I}_{0.5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ построена так, что в кристаллической структуре молибденовые кольца оказываются связанными за счет водородных связей в полимерные цепи молекулами фенилендифосфиновой кислоты (рис. 3).

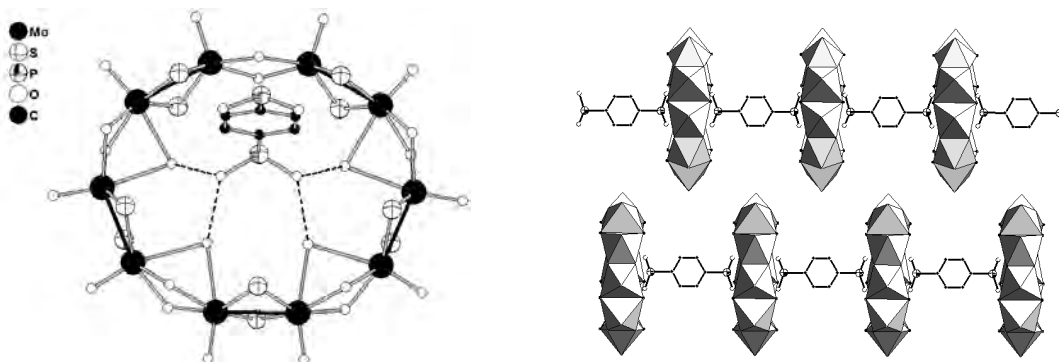


Рис. 3

Вторая кристаллическая фаза не содержит фенилендифосфиновой кислоты. Анионная часть этой фазы представляет собой кольцо из четырех фрагментов $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}$, центрированное MoO_4^{2-} (рис. 4). Упаковка колец происходит с образованием трубчатой структуры, в которой тριοксомолибденовые кольца формируют стенки труб (рис. 5).

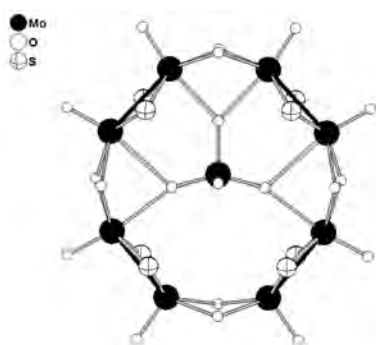


Рис. 4

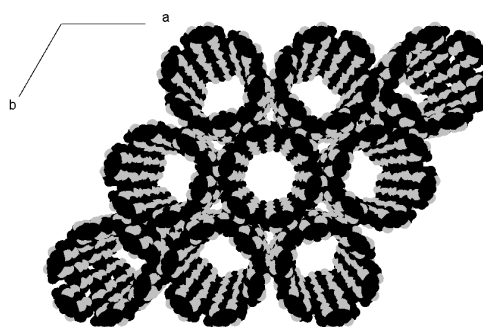


Рис. 5

Работа выполнена при финансовой поддержке российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00385), ГК № 02.740.11.0628.

1. Lemonnier J.-F., Duval S., Floquet S., Cadot E. *Isr. J. Chem.*, **2011**, *51*, 290 – 302.

SAMARIUM POLYPHOSPHIDES

Gamer M.T.¹, Konchenko S.N.², Pushkarevsky N.A.², Li T.¹, Roesky P.W.¹¹ Institute of Inorganic Chemistry KIT CS, Karlsruhe, Germany.

E-mail: gamer@kit.edu

² Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia.

E-mail: konch@niic.nsc.ru

Monocyclic and polycyclic phosphines and their corresponding anions have been studied for decades. One of the most prominent examples in this series is the heptaphosphanotricyclane anion P_7^{3-} , which can be understood by the Zintl-Klemm-Busmann concept. Nevertheless, there is still a huge interest in the coordination and functionalization of white phosphorus and polyphosphide anions.[1]

In the coordination chemistry of the rare-earth metals is to the best of our knowledge no known P_4 or polyphosphide derivative in the coordination chemistry of the rare-earth metals. Only some lanthanide phosphine $Ln-PR_3$ and phosphide $Ln-PR_2$ derivatives had been known for more than two decades. Here we report on $[\{(\eta^5-C_5Me_5)_2Sm\}_4P_8]$ (figure 1), which is the first molecular polyphosphide of the rare-earth elements. It can be synthesized by slow diffusion of P_4 vapor into a toluene solution of solvate-free samarocene, $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Sm]$. The product is a very pyrophoric compound. In the center of the molecule a P_8 unit is located, which possesses a realgar-type homoatomic structure. This unit can formally be considered as P_8^{4-} , which is the larger analogue of the well-established Zintl anion P_7^{3-} . [2]

In a different approach we focused our interest on the cyclo- P_5 ligand. Electrochemistry studies by Geiger and Winter suggested that the redox properties of $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ were similar to those of ferrocene, giving one-electron oxidation/reduction steps. So the reaction of $[(DIP_2pyr)SmI(thf)_3]$ ($DIP_2pyr=2,5$ -bis $\{N$ -(2,6-diisopropylphenyl)iminomethyl} pyrrolyl) and $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ in toluene at elevated temperature resulted in a 1:1 mixture of the first 3d/4f-cyclo- P_5 sandwich complex $[Cp^*FeP_5Sm(DIP_2pyr)]_2$ (figure 2) and the corresponding dimeric product $[(DIP_2pyr)SmI_2(thf)_2]$. In the reaction, two equivalents $[(DIP_2pyr)SmI(thf)_3]$ act as a one-electron reducing agents. One of the resulting samarium(III) ions is coordinated to the cyclo- P_5 unit and the other one is isolated as dimeric complex. [3]

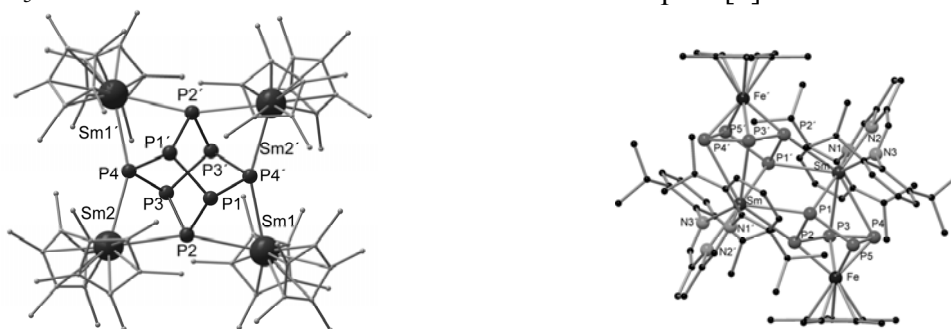


Fig. 1. $[\{(\eta^5-C_5Me_5)_2Sm\}_4P_8]$ figure 2: $[Cp^*FeP_5Sm(DIP_2pyr)]_2$

1. Baudler M., Glinka K., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1623-1667.
2. Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Gamer M.T., Köppe R., Schnöckel H., Roesky P.W., C.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 5740–5741.
3. Li T., Wiecko J., Pushkarevsky N.A., Gamer M.T., Köppe R., Konchenko S.N., Scheer M, Roesky P.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 9491–9495.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПИВАЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ

Фомина И.Г.¹, Доброхотова Ж.В.¹, Александров Г.Г.¹, Жилов В.И.¹,
Малкерова И.П.¹, Алиханян А.С.¹, Жигунов Д.М.¹, Богомяков А.С.²,
Герасимова В.И.³, Новоторцев В.М.¹, Еременко И.Л.¹

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

E-mail: fomina@igic.ras.ru

²Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: bus@tomo.nsc.ru

³НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М. В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: vis@srd.sinp.msu.ru

Синтезированы новые гетеробиметаллические пивалаты $(\text{HPiv})_6\text{EuTb}(\text{Piv})_6$ (**1**) и $(\text{Phen})_2\text{EuTb}(\text{Piv})_6$ (**2**), где $\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$ и Phen = 1,10-фенантролин, которые согласно результатам физико-химических исследований являются индивидуальными соединениями. Показано влияние природы металла на физико-химические свойства комплексов $(\text{HPiv})_6\text{M}_2(\text{Piv})_6$ и $(\text{Phen})_2\text{M}_2(\text{Piv})_6$, где $\text{M}_2 = \text{Eu}_2$, Tb_2 или EuTb .

По данным РСА (Рис. 1) молекулярные структуры пивалата **1** ($\text{M}\dots\text{M}$ 4.506(1) Å) и известных $(\text{HPiv})_6\text{M}_2(\text{Piv})_6$, где $\text{M}_2 = \text{Eu}_2$ [1, 2] или Tb_2 [3], подобны. Строение димерной части изоструктурных комплексов **2** ($\text{M}\dots\text{M}$ 5.393(1) Å) и $(\text{Phen})_2\text{Tb}_2(\text{Piv})_6$ (**3**) [3] отличается от структуры биядерного фрагмента $(\text{Phen})_2\text{Eu}_2(\text{Piv})_6$ (**4**) [3], в которой присутствуют два бидентатных мостиковых и два хелатно-мостиковых Piv-аниона.

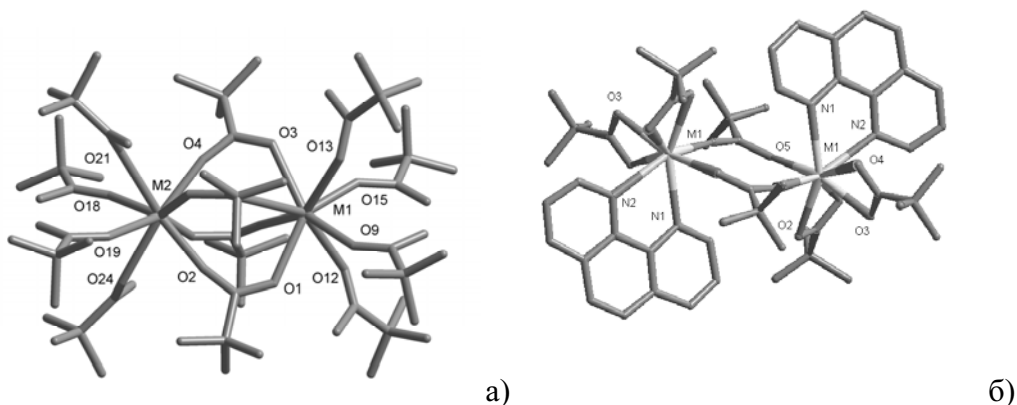


Рис. 1. Молекулярные структуры **1** (а) и **2** (б) ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Tb}$). Атомы водорода не показаны

Установлено, что термическая устойчивость комплексов **1** и **2**, как и гомобиметаллических пивалатов европия и тербия аналогичного состава [1-3], зависит от природы нейтрального лиганда и увеличивается при замещении HPiv на Phen.

Для соединений **2**, **3** и $\{\text{Tb}(\text{Piv})_3\}_n$ представлены результаты исследования их термического поведения эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы.

Показано, что магнитное поведение **1** и **2** отличается от магнитных свойств гомобиметаллических соединений европия и тербия аналогичного состава [3]. Для пивалатов **1**

и **2** зависимость напряженности от величины внешнего магнитного поля при 2 К нелинейна и в случае комплекса **2** описывается функцией Бриллюэна с оптимальными параметрами J и g равными 5.02 и 0.99, соответственно. Для пивалата **1** при 2 К наблюдается переход в магнитно упорядоченное состояние.

Показано, что при возбуждении люминесценции УФ излучением, комплекс **2** демонстрирует полный внутримолекулярный перенос энергии к ионам Eu^{3+} при участии синглетных уровней лиганда Phen [3] и f-f уровней ионов Tb^{3+} по схеме $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Для пивалата **1** происходит частичная передача энергии возбуждения непосредственно с f-f уровней ионов Tb^{3+} на f-f уровни ионов Eu^{3+} . На рис. 2 представлены спектры люминесценции комплексов **1** и **2**. Эффективность возбуждения ионов Eu^{3+} в комплексе **2** выше, чем в **1**. Анализ люминесцентных свойств комплексов **2**, **3** и **4** показал, что для **3** и **4** наиболее вероятен перенос энергии возбуждения по схеме $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ и $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [3], соответственно.

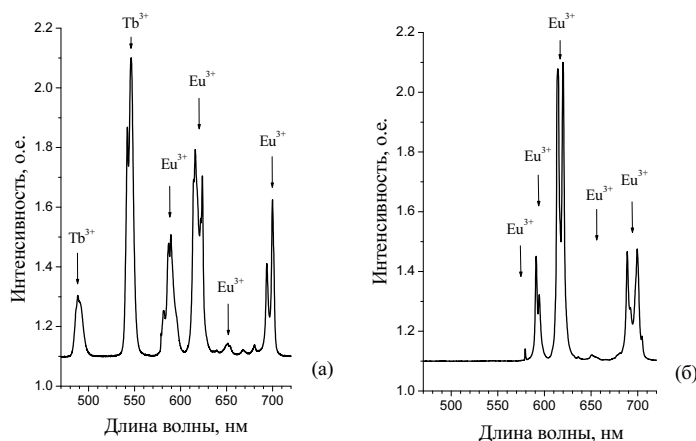


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексов **1** (а) и **2** (б), $\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ nm}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 10-03-00515, 12-03-00627, 11-03-12053), Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-2357.2012.3, НШ-1670.2012.3), Министерства науки и образования РФ (ГК-02.740.11.0546) и Целевых программ научных исследований Президиума и ОХНМ РАН.

1. Фомина И.Г., Кискин М.А., Мартынов А.Г., Александров Г.Г., Доброхотова Ж.В., Горбунова Ю.Г., Шведенков Ю.Г., Цивадзе А.Ю., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., *Журн. неорг. химии*, **2004**, *49*, 1463-1474.
2. Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Великодный Ю.А., Икорский В.Н., Богомяков А.С., Пунтус Л.Н., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., *Журн. неорг. химии*, **2009**, *54*, 727-744.
3. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V.O., Aleksandrov G.G., Lysenko K.A., Puntus L.N., Gerasimova V.I., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, в печати.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Харченко А.В.¹, Самойленков С.В.², Григорьев А.Н.²

¹*Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: kharchenko.andrey@gmail.com

²*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Одной из приоритетных задач современного материаловедения является развитие технологии высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) проводов второго поколения (протяженные сверхпроводники), которые представляют собой сложные эпитаксиальные гетероструктуры на длинномерных металлических подложках (лентах) из никелевых сплавов, включающие в себя совокупность буферных слоев толщиной от десятков до сотни нанометров и слой ВТСП.

Для решения задачи синтеза функциональных слоев, входящих в такую гетероструктуру, можно использовать метод химического осаждения из растворов металл-органических прекурсоров. Он заключается в получении раствора, содержащего металлические компоненты будущего оксидного материала в необходимой стехиометрии, нанесении на подложку пленки прекурсора с последующим превращением ее в функциональный слой. Однако, несмотря на достигнутые успехи, задача воспроизводимого и контролируемого получения эпитаксиальных буферных слоев, обладающих высоким кристаллическим совершенством, до сих пор не решена [1, 2]. Во многом это связано с тем, что в методе химического осаждения из раствора пока нет детального понимания процессов, контролирующих образование и превращение промежуточных прекурсорных пленок в конечные эпитаксиальные пленки буферных слоев.

В данной работе изучали процессы, протекающие на каждой стадии превращения раствора прекурсора в пленку. В качестве объектов выбраны сложные оксиды со структурой пирохлора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, которые не только зарекомендовали себя как эффективные буферные слои [3, 4], но и вполне подходят для осаждения таким способом. В качестве прекурсоров пленок этих оксидов выбрали растворы на основе пропионатов и ацетилацетонатов лантана, циркония и гафния в предположении о существовании в них гетерометаллических полиядерных комплексов. Рабочие растворы готовили взаимодействием оксида (или ацетилацетоната) лантана и ацетилацетонатов циркония или гафния с пропионовой кислотой. Методами масс-спектрометрии электроспрей и лазерной десорбции-ионизации показана возможность образования гетероядерных комплексов в полученных растворах и осажденных из них пленках-предшественницах сложных оксидов. Для оценки эффекта ассоциации полиядерных комплексов в растворах изучена зависимость вязкости от температуры и времени. Растворы при упаривании на воздухе стеклуются с образованием ровных поверхностей. Методом термогравиметрии определены области температур основной потери массы и полного перехода веществ в оксиды. Это использовано при выборе параметров получения пленок сложных оксидов.

Качество полученных оксидных пленок ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) было охарактеризовано рядом физико-химических методов анализа. Для оценки толщин применялись разновидности растровой электронной микроскопии (Cross section) и СтратаГем – определение толщины по данным рентгеноспектрального микроанализа. С помощью

методов рентгеновской дифракции (РФА, ϕ -сканирование, кривые качания) и дифракции обратноотраженных электронов оценены фазовый состав пленок, степень их текстурирования и разориентации кристаллитов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-00754.

1. Rikel M.O., Ehrenberg J., Mahachi S. et.al. // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2011.V. 21. P. 2928-2932.
2. Kunert J., Backer M., Brunkahl O., et.al. // Supercond. Sci. Technol. 2011. V. 24.art. N085018.
3. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Гояла А. Перевод. с англ. под ред. Кауля А.Р. / М.: ЛКИ. 2009.397с.
4. Shi D.Q., Kim J.H., Zhu M.Y., Dou S.X. // Physica C. 2007. P. 460–462.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПОЛОСТЯХ МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА $[Zn_2(bdc)(L-lac)(dmf)]$

Галлямов М.Р., Мороз Н.К., Козлова С.Г., Пищур Д.Ю.,
Самсоненко Д.Г., Федин В.П.

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: oihio@yandex.ru

Металло-органические каркасы (МОФ) – трехмерные координационные полимеры, которые рассматриваются как перспективные сорбенты для промышленности и энергетики. Особый интерес представляют гомохиральные МОФ [1], т.е. имеющие в своей структуре фрагменты одинаковой хиральности, что отражается на форме и симметрии пор. Это создает возможность энантиоселективной сорбции, и хирального синтеза и катализа в полостях каркаса как нанореакторов. Одним из примеров подобных каркасов является недавно синтезированный в ИНХ СО РАН полимер $[Zn_2(bdc)(L-lac)(dmf)]$ (bdc – 1,4-бензолдикарбоксилат, L-lac – изомер лактат-иона, dmf – диметилформамид) [2].

В данной работе ЯМР-методами на ядрах 1H и 2D и сканирующей калориметрией (ДСК) были исследованы гостевые молекулы ДМФА в полостях вышеназванного каркаса в температурной области 110–330 К. Были изучены образцы $[Zn_2(bdc)(L-lac)(dmf)] \cdot dmf$ [1] с протонированными (ДМФА-Н7) и дейтерированными (ДМФА-D7) молекулами диметилформида. Спектры ЯМР 1H (Рис. 1) получены на спектрометре широких линий при частоте 24 МГц, спектры ЯМР 2H – на спектрометре Bruker Avance 500.

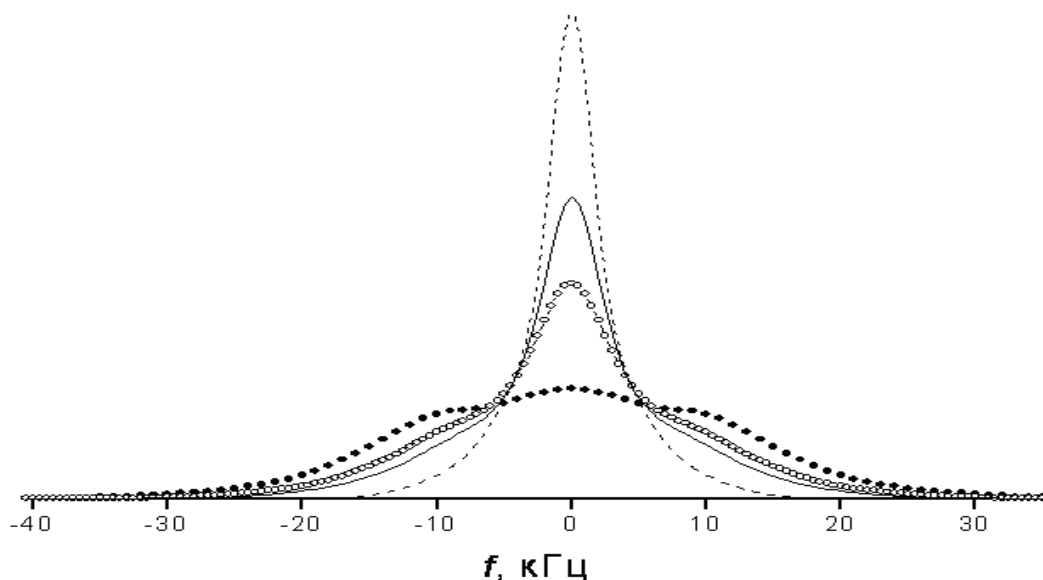


Рис. 1. Абсорбционные спектры ЯМР 1H каркаса $[Zn_2(bdc)(L-lac)(dmf)] \cdot dmf-h7$ при разных температурах: пунктирная кривая – 261 К, сплошная – 244 К, $\circ\circ\circ$ – 234 К, $\bullet\bullet\bullet$ – 210 К

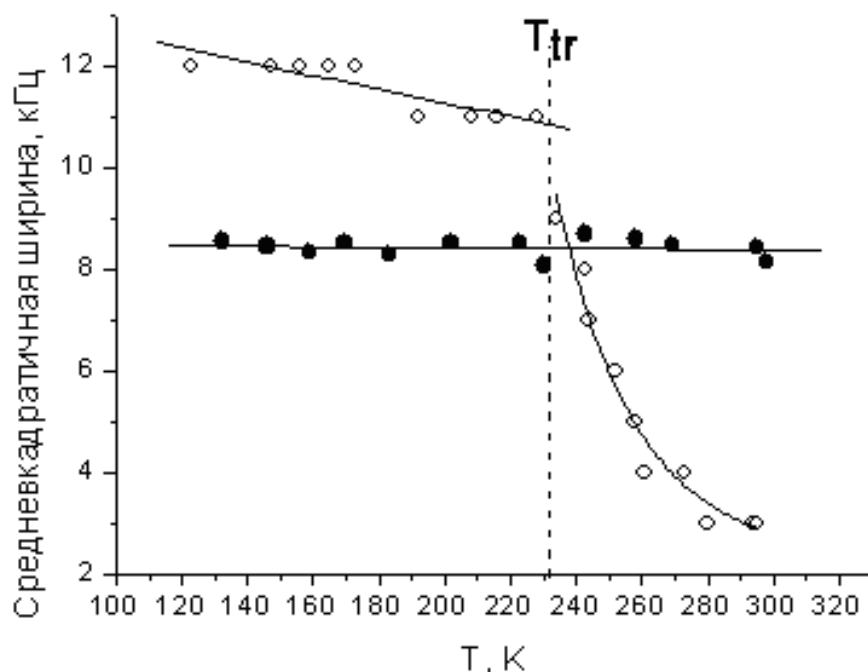


Рис. 2. Температурное изменение полуширины линий ЯМР ^1H , принадлежащих каркасу (●●●) и гостевым молекулам ДМФА-Н7 (○○○). При температуре $T_{tr} \approx 235$ К происходит фазовый переход, выше которого постепенно развивается разупорядочение. Ширина линий линкеров bdc и L-lac почти не меняется

Разделение протонных спектров ЯМР широких линий на компоненты каркаса и гостевых молекул позволило установить сужение линии диметилформамида более чем в два раза при изменении температуры образца от 220 до 300 К (Рис. 2). Анализ второго момента спектров ЯМР ^2H также показал изменение динамики гостевых молекул ДМФА-D7 в этой области температур. По данным ДСК в системе «гость-хозяин» в интервале 240–255 К проявляется тепловая аномалия, отвечающая фазовому переходу 1-го рода. Температура перехода повышается на ~ 5 К при замещении ДМФА-Н7 \rightarrow ДМФА-D7 (изотопический эффект). Ранее подобный эффект был обнаружен для MOF $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ с гостевыми молекулами ацетона [3]. Предположительно природа фазового перехода связана с ориентационным разупорядочением молекул ДМФА.

1. Ma L., Abney C., Lin W. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1248–1256.
2. Dybtsev D. N., Nuzhdin, A. L., Chun H., Bryliakov K. P., Talsi E. P., Fedin V. P., Kim K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 916–920.
3. Gabuda S.P. *J. Phys. Chem. C.*, **2008**.130, 6781–6788.

**COORDINATION POLYMERS OF ALUMINUM AND GALLIUM
TRIHALIDES WITH BIDENTATE DONORS:
MOLECULAR VERSUS IONIC STRUCTURE**

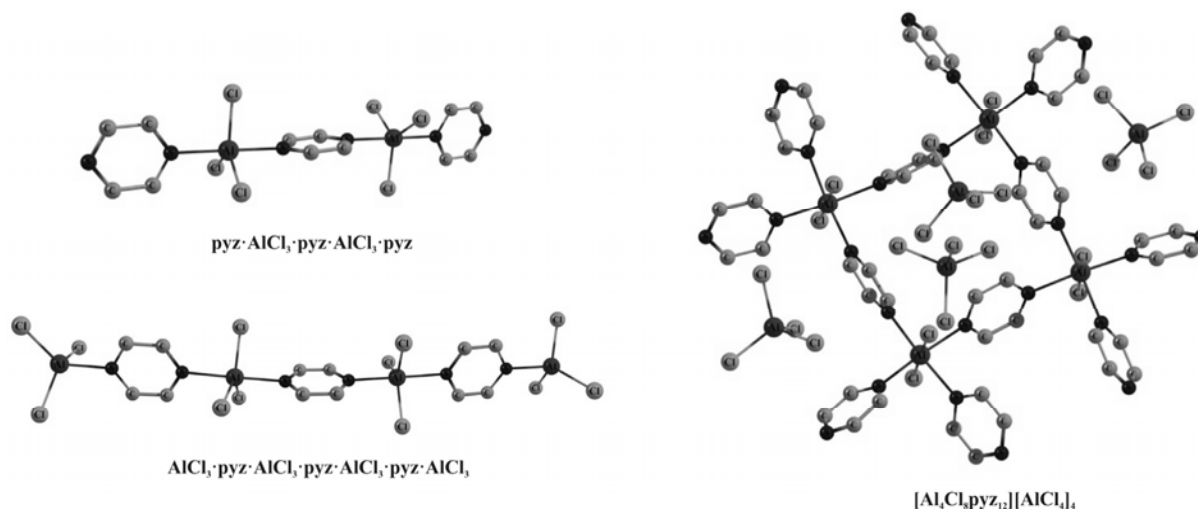
Davydova E.I., Timoshkin A.Y.

*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
E-mail: elenadav@yandex.ru*

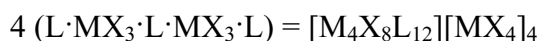
Donor-acceptor (DA) complexes of aluminum and gallium trihalides with N-containing bidentate donors are potential single-source precursors for synthesis of the 13-15 composites by chemical vapor deposition. Such complexes have to be volatile and stable in the gas phase. Volatility of the solid complex depends on the crystal structure of the compound. It is known that the reaction of GaX_3 ($X = Cl, Br$) with pyrazine (pyz) (1:1 stoichiometry) affords one dimensional polymeric structure $[GaX_3(pyZ)]_\infty$ [1]. In contrast, the 1:1 complexes of MX_3 ($M = Al, Ga; X = Cl, Br$) with 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy) adopt ionic structures. In an attempt to clarify the rivalry between the ionic and polymeric structures of such complexes the quantum chemical investigations of the molecular and ionic complexes formed in $MX_3 - L$ ($M = Al, Ga; X = Cl, Br; L = pyz, 4,4'-bipy$) systems have been carried out.

The structural and thermodynamic characteristics of the DA complexes of aluminum and gallium trihalides with pyrazine and 4,4'-bipyridine have been theoretically studied at the RI-BP86/def2-SVP and B3LYP/TZVP levels of theory. All structures correspond to minima on the respective potential energy surfaces (PES). The Gaussian 03 [2] and Turbomole [3] program packages were used throughout.

For $2MX_3 \cdot L$ and $4MX_3 \cdot 3L$ complexes several structures with different orientations of MX_3 fragments have been considered. Note that the energy difference between isomers does not exceed 4 kJ mol^{-1} , indicating a free rotation of MX_3 fragments in the gas phase compounds. The comparison of the energetic characteristics of dissociation of $2MX_3 \cdot L$ and $4MX_3 \cdot 3L$ complexes into components indicated small increase of the complex stability with chain lengthening. As an example the optimized structures of molecular and ionic $AlCl_3$ complexes with pyrazine are presented in Figure:



To investigate the relative stability of molecular and ionic complexes, formation of ion pairs have been considered. The thermodynamic characteristics of the following process reflect stability of ionic and molecular complexes:



The energy difference between molecular and ionic complexes does not exceed 60 kJ mol⁻¹. Thus, both structures are close in energy. For L = pyz molecular complexes are predicted to be more stable than ionic species, whereas for L = 4,4'-bipy the ionic complex is more stable. These theoretical predictions are in qualitative agreement with experimental structural data.

This work was supported by St. Petersburg State University research grants 12.37.139.2011 and 12.42.510.2011. Excellent service by the Hochschulrechenzentrum of the Philipps-Universität Marburg is gratefully acknowledged. AYT is grateful to the Alexander von Humboldt foundation for continuous support.

1. Samanamu C.R., Lococ P.M., Richards A.F., *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 4037-4043.
2. Gaussian 03, Revision A.1, Frisch M.J. et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
3. Ahlrichs R., Baer M., Haaser M., Horn H., Kölmel C., *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ ХАЛЬКОЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

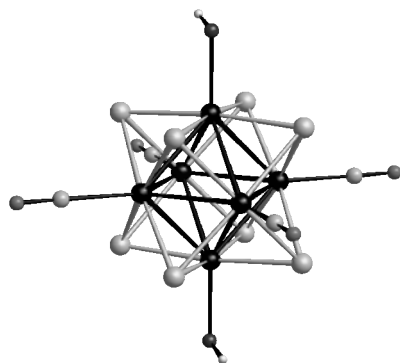
Ермолаев А.В., Миронов Ю.В.

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

E-mail: erandrey@yandex.ru

Последние десятилетия кластерные комплексы рения интенсивно исследуются. Химия октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения (III) стала быстро развиваться, начиная с синтеза $Cs_3K[Re_6(\mu_3-S)_8(CN)_6]$, выполненного 17 лет назад [1]. Подобные 24-электронные кластерные комплексы обладают интересными физико-химическими свойствами: окислительно-восстановительными, люминесцентными. Октаэдрические кластерные комплексы могут быть использованы в качестве строительных блоков для молекулярного и супрамолекулярного строительства.

Основной подход к синтезу октаэдрических халькоцианидных кластеров заключается во взаимодействии полимерных комплексов, содержащих кластерные ядра, с расплавом KCN или NaCN. Цианидный анион может выступать в качестве бидентатно-мостикового лиганда, координируясь через атом углерода атомом рения, через атом азота – другим атомом металла с образованием координационных полимерных соединений различной размерности. Один из методов влияния на формирование структуры подобных сложных соединений – блокирование координационных мест катиона металла путём введения в систему лигандов, способных конкурировать с атомами азота CN^- лигандов кластерных анионов. Реакцией с расплавом KOH синтезируются октаэдрические халькогидроксиокомплексы $K_4[Re_6Q_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ ($Q = S, Se$) [2]. Было показано, что такие комплексы проявляют высокую реакционную способность и терминальные OH^- лиганды являются лабильными, т. е. могут быть легко замещены другими лигандами. Они также способны к образованию OH^- мостиковых полимерных структур.



Недавно были получены смешаннолигандные кластерные комплексы рения $[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ и $[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4]^{4-}$ [3], $[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$ [4] содержащие два типа терминальных лигандов CN^- и OH^- . От данных комплексов можно ожидать сочетания свойств характерных как для халькоцианидных, так и для халькогидроксиокомплексов. Интерес к этим комплексам обусловлен такими свойствами, как растворимость, высокая устойчивость к термическим и химическим воздействиям, долгоживущая люминесценция в твердом теле и в растворах. Также возможно изменять и модифицировать лигандное окружение. В настоящей работе нами было исследовано взаимодействие таких смешаннолигандных комплексов с катионами Cu^{2+} и Ni^{2+} . Введение конкурирующих лигандов позволило получить ионную, молекулярную, цепочечную структуры. В условиях гидротермального синтеза с участием $CuCN$ и $AgCN$ были получены полимерные структуры. Соединения были характеризованы набором физико-химических методов. В докладе будут представлены детали синтеза, строение и свойства новых соединений, полученных на основе октаэдрических кластерных цианогидроксиокомплексов рения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-00157-а) и Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013.

1. Mironov Y.V., Virovets A.V., Fedorov V.E., Podberezskaya N.V., Shishkin O.V., Struchkov Y.T., Polyhedron, **1995**, 14, 3171-3173.
2. Yarovoi S.S., Mironov Y.V., Naumov D.Y., Gatilov Y.V., Kozlova S.G., Kim S.-J., Fedorov V.E., Eur. J. Inorg. Chem. **2005**, 3945-3949.
3. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J., Kozlova S.G., Kitamura N., Fedorov V.E., Inorg. Chim. Acta., **2011**, 370, 363–368.
4. Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.-J., Fedorov V.E., J. Cluster Sci., **2009**, 20, 225–239.

ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТНЫЕ КЛАСТЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ Ln^{III} И Mn^{II}

Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В.,
Максимов А.И., Новоторцев В.М.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: nnefimov@narod.ru

Карбоксилатные производные металлоорганических молекул представляют собой перспективные строительные блоки для конструирования полиядерных *3d-4f*-гетерометаллических комплексов, способных сочетать специфические свойства металлоорганического фрагмента и иона РЗЭ. До последнего времени были известны лишь *3d-4f*-карбоксилатные производные ферроцена (см. ссылки в [1]) и единственный комплекс, содержащий Sm³⁺ и фрагмент (CO)₉Co₃(μ₃-C-) [2]. Недавно нами были получены *3d-4f*-карбоксилаты, содержащие фрагмент цимантрена и ионы легких лантаноидов, а также ТГФ [1] и ДМСО [3] в качестве нейтральных лигандов.

На основе ионов Ln³⁺ иттриевой группы и цимантренкарбоновой кислоты CymCOOH (Cym = (η⁵-C₅H₄)Mn(CO)₃) были получены и охарактеризованы РСА *3d-4f*-гетерометаллические кластеры [Ln^{III}₂Mn^{II}₂(OH)₂(OOC Cym)₈(THF)₂] (Ln = Dy (1), Er (2), Yb (3)), имеющие аналогичную «дефектную дикубановую» структуру металлоостова, но не изоструктурные друг другу, трехъядерный centrosимметричный [Er^{III}₂Mn^{II}(OOC Cym)₈((MeO)₃PO)₄] (4) и катионный четырехъядерный [Tb^{III}₄(OH)₄(OOC Cym)₆(H₂O)₃(THF)₄][Mn^{II}Cl₄]-4CH₂Cl₂·6THF (5). Магнитные свойства комплексов свидетельствуют об обменных взаимодействиях между парамагнитными ионами. Термораспад 1 – 4 исследован методами ДСК и ТГА, продукты термолитиза на воздухе, по данным РФА, содержат мультиферроики LnMn₂O₅.

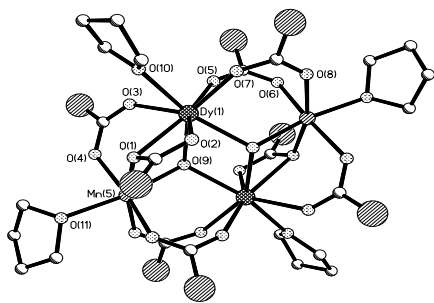


Рис. 1. Молекулярная структура 1

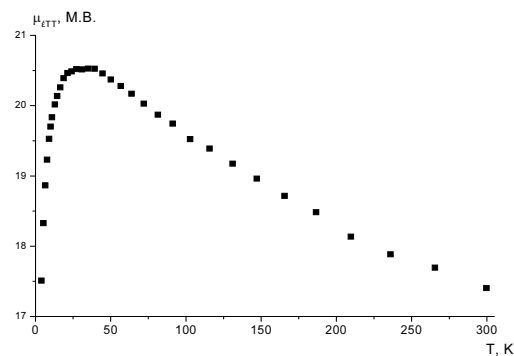


Рис. 2. Зависимость μ_{eff} от T для 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-03-00644 и 11-03-12150), Совета по грантам при Президенте РФ (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-1670.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-П850), Президиума РАН и ОХНМ РАН.

1. Koroteev P.S., Kiskin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Bogomyakov A.S., Efimov N.N., Novotortsev V.M., *Polyhedron*, **2011**, *30*, 2523–2529.
2. Calvo-Perez V., Shang M., Yap G.P.A., Rheingold A.L., Fehlner T.P., *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1869–1880.
3. Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Бирин К.П., Моторнова М.С., Новоторцев В.М., *Известия РАН, Сер. Хим.*, **2012**, в печати.

МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ С ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТОМ И ИОНАМИ МЕДИ(II)

Жарикова Е.Ф., Очертянова Л.И., Ефимов Н.Н., Минин В.В.,
Доброхотова Ж.В., Кискин М.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: EvgeniyaZharikova@yandex.ru

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются уникальными и востребованными объектами для многочисленных исследований в современной химии и физики. МУНТ или композиты с использованием МУНТ находят применение в качестве катализаторов химических реакции, компонентов солнечных и топливных элементов, электронных и оптических устройств, химических сенсоров, сорбционных материалов и др. [1,2]. Однако наиболее перспективными для применения считаются модифицированные МУНТ. Исследуются различные методы функционализации МУНТ органическими фрагментами и металлсодержащими молекулами с целью увеличения химической активности нанотрубок и появления необычных физических свойств, что позволяет рассчитывать на получение функциональных материалов нового типа. Появление карбоксилатных групп на поверхности МУНТ дает возможность использовать их в реакциях с различными солями металлов с целью получения новых металлосодержащих группировок на поверхности МУНТ, возникающих за счет связывания COO-M или $\text{C(OH)O} \rightarrow \text{M}$ [3,4].

В данной работе представлены результаты исследования по модификации карбоксилированных МУНТ (МУНТ- COOH) молекулами 4-(аминометил)пиридина с последующим присоединением магнитоактивного комплекса меди(II) $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2$ ($\text{HPiv} = \text{HO}_2\text{CCMe}_3$). Получены модифицированные МУНТ- CO-L ($\text{L} = -\text{NH-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$). Образование МУНТ- CO-L за счет присоединения 4-(аминометил)пиридина к поверхности МУНТ- COOH подтверждено методом ТГА в атмосфере Ar и ИК-спектроскопией. Показана возможность взаимодействия МУНТ- CO-L с комплексом $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2$. По результатам данных, полученных методами термогравиметрии совмещенной с масс-спектральным анализом, спектроскопией ЭПР (рис. 1), атомно-абсорбционной спектрофотометрией и электронной микроскопией (СЭМ и ТЭМ) (рис. 2.), определено, что поверхность МУНТ продукта реакции, $\{\text{Cu}\}@\text{МУНТ-CO-L}$, содержит ионы меди(II). По результатам растровой электронной микроскопии содержание меди в образце $\{\text{Cu}\}@\text{МУНТ-CO-L}$ соответствует 0.98%. Этот результат подтверждается данными полученными методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии - 1–1.5%.

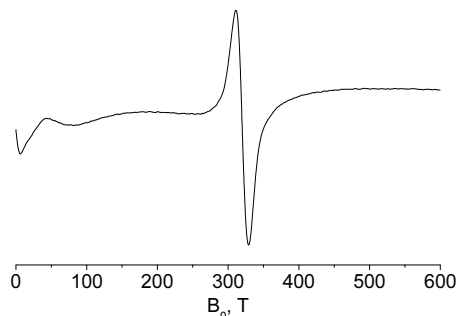


Рис. 1. Спектр ЭПР $\{\text{Cu}\}@\text{МУНТ-CO-L}$ (суспензия в CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$, X-диапазон)

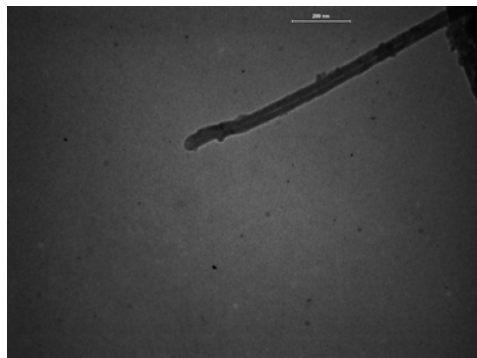


Рис. 2. Микрофотография (данные ТЭМ) образца {Cu}@МУНТ-СО-Л

Работа выполнена при финансовой Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.1423) и Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-2357.2012.3).

1. K. S. Ahn, J. S. Kim, Ch. O. Kim, J. P. Hong, *Carbon*, 2003, **41**, 2481.
2. L. Maggini, H. Traboulsi, K. Yoosaf, J. Mohanraj, J. Wouters, O. Pietraszkiewicz, M. Pietraszkiewicz, N. Armaroli, D. Bonifazi, *Chem. Commun.* 2011, 1625.
3. A. Giusti, G. Charron, S. Mazerat, J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivire, W. Wernsdorfer, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjo, A. Filoramo, J.-P. Bourgoin, T. Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 4949.
4. L. Maggini, H. Traboulsi, K. Yoosaf, J. Mohanraj, J. Wouters, O. Pietraszkiewicz, M. Pietraszkiewicz, N. Armaroli, D. Bonifazi, *Chem. Comm.* 2011, **47**, 1625.

**ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ–ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ**

Завахина М.С.¹, Юткин М.П.², Самсоненко Д.Г.¹, Дыбцев Д.Н.², Федин В.П.¹

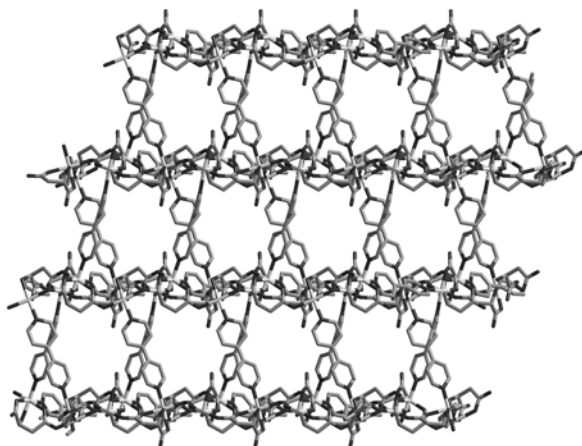
¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: cluster@niic.nsc.ru*

²*Division of the Advanced Materials Science, POSTECH, Pohang, Republic of Korea*

Пористые металл–органические координационные полимеры – соединения, построенные из неорганических и органических структурных блоков, в которых органический лиганд является мостиком между катионами переходных металлов [1]. Гомохиральные полимеры получают при введении в реакцию оптически чистых органических лигандов и имеют одинаковую структуру оптических центров во всей фазе [2]. Это перспективный класс соединений для использования в качестве гетерогенных катализаторов асимметрических реакций, а так же для решения задач по разделению рацемических смесей на оптические антиподы и очистке оптических изомеров. В частности, выделение оптически чистых соединений особенно важно в фармацевтической промышленности, так как известно, что, как правило, только один из двух стереомеров обладает биологической активностью, а другой изомер может оказаться как безвредным для организма (в лучшем случае), так и ядом. В связи с этим, в настоящий момент наблюдается огромный интерес к таким материалам, что обуславливается богатыми возможностями функционального дизайна структур металл-органических координационных полимеров под конкретную задачу [3,4].

В данной работе была получена серия гомохиральных пористых координационных полимеров с использованием солей переходных металлов, хиральных дикарбоновых кислот (аспарагиновой (H_2asp), яблочной (H_2mal)), геометрически жестких N-донорных лигандов (4,4'-бипиридил (bpy), *транс*-1,2-бис(4-пиридил)этилен (bpe)). Полученные соединения имеют трехмерные пористые каркасы $[Co_2(L-asp)_2(L)]$, $[M_2(L-mal)_2(L)]$ ($M=Co^{2+}/Ni^{2+}$, $L=bpy$, bpe), $[M(L-mal)(L)]$, ($M= Ni^{2+}/Cu^{2+}$ $L=bpy$, bpe). Поперечные размеры каналов в структурах полученных соединений варьируются от $\sim 4 \times 4 \text{ \AA}$ до $\sim 7 \times 7 \text{ \AA}$. Все вещества охарактеризованы набором физико-химических методов.

Для полученных гомохиральных пористых соединений проведен ряд экспериментов по исследованию стереоселективной сорбции хиральных спиртов (2-пентанола, 1-фенилпропанола, 1-фенилэтанола) и других субстратов. Для определения энантиомерного избытка использовали методы ЯМР и поляриметрии, либо метод газовой хроматографии на хиральной стационарной фазе.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программа Отделения химии и наук о материалах РАН № 5.6.1), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00112), а также государственных контрактов (1792.2012.3 и 02.740.11.0628).

1. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N. et al. *Science*, **2002**, 5554, 469–472.
2. Kesanli B., Lin W. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 1–2, 305–326.
3. Robson R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 21, 3735–3744.
4. Ma L., Abney C., Lin W. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 5, 1248–1256.

ВЛИЯНИЕ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Герасимова В.И.¹, Заворотный Ю.С.¹, Фомина И.Г.², Александров Г.Г.², Богомяков А.С.³, Доброхотова Ж.В.², Новоторцев В.М.², Еременко И.Л.²

¹НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: vis@srd.sinp.msu.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: fomina@igic.ras.ru

³Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: bus@tomo.nsc.ru

Хорошо известно, что молекулярные соединения лантаноидов с органическими лигандами, включая карбоксилатные производные, обладают интересными физико-химическими свойствами, в том числе магнитными и люминесцентными. К важнейшим физическим свойствам соединений такого рода относится сенсбилизация фотолюминесценции (ФЛ) редкоземельных ионов (РЗИ) в видимом диапазоне длин волн за счет передачи энергии возбуждения с π^* -уровней лигандов на соответствующие близкорасположенные $f-f$ уровни РЗИ («антенный эффект»). Такие соединения перспективны при получении гибридных функциональных материалов типа «молекула в полимерной матрице» с управляемыми фотолюминесцентными свойствами. Исследование влияния УФ излучения на ФЛ свойства таких молекулярных комплексов лантаноидов в различных состояниях (поликристаллические порошки, растворы, полимеры) необходимо, поскольку известно, что интенсивность ФЛ в различных матрицах, импрегнированных, например, β -дикетонатами европия, обладает фоточувствительностью под воздействием УФ излучения [1].

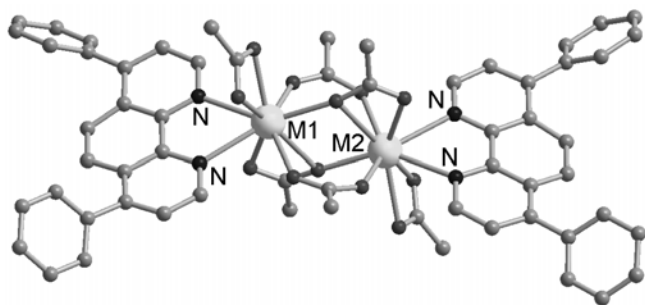


Рис. 1. Молекулярная структура **1** и **3**
(M = Sm или Tb), CH₃-группы и атомы Н не показаны

Синтезированы серии новых биядерных пивалатных комплексов (Bath)₂Sm₂(Piv)₆·2EtOH (**1**), (Bath)₂Tb₂(Piv)₆·1.5EtOH (**2**) [2], (Bath)₂SmTb(Piv)₆·2EtOH (**3**) (см. Рис. 1) и (Phen)₂Sm₂(Piv)₆ (**4**) [3], (Phen)₂Tb₂(Piv)₆ (**5**) [2], (Phen)₂SmTb(Piv)₆ (**6**), где Piv = (CH₃)₃CCO₂⁻, Bath = 4,7-дифенил-1,10-фенантролин и Phen = 1,10-фенантролин. Пивалаты **1-6** охарактеризованы данными РСА и исследованы различными физико-химическими методами.

Методами ДСК и ТГА исследовано термическое поведение соединений **1-6** в инертной атмосфере. Характеристики ($T_{пл}$ и $\Delta_{пл}H^0$), полученные для **1-3** указывают на образование индивидуального гетеробиметаллического комплекса **3**.

Для поликристаллических порошков комплексов **1-6** измерены спектры ФЛ при накачке N₂ лазером ($\lambda_{изл} = 337$ нм) в зависимости от времени облучения. На рис. 2 показаны спектры ФЛ поликристаллического порошка **1** до и после воздействия УФ излучения. Узкие полосы ФЛ с максимумами при 563, 600, 645 и 707 нм принадлежат $f-f$ переходам ионов Sm³⁺, широкие полосы с максимумами при 390 и 515 нм – лиганду Bath. Под

воздействием УФ излучения наблюдаются синхронные изменения в спектрах ФЛ: падение интенсивности полос ФЛ ионов Sm^{3+} и перераспределение интенсивностей широких полос лиганда Bath (см. вставку на рис. 2). Аналогичные спектральные изменения наблюдаются в случае с гетеробиметаллическим комплексом **3**, изоструктурным комплексу **1**. Отсутствие полос ФЛ, принадлежащих $f-f$ переходам ионов Tb^{3+} указывает на наличие в **3** полного внутримолекулярного переноса энергии возбуждения на ионы Sm^{3+} при участии $4f$ уровней ионов Tb^{3+} и синглетных уровней лиганда Bath.

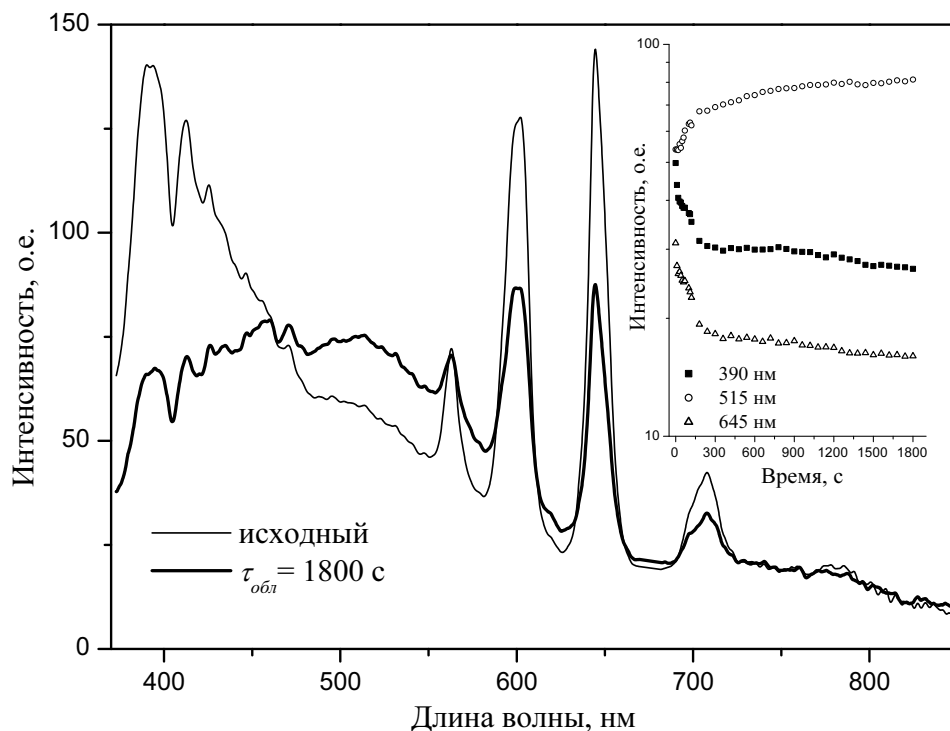


Рис. 2. Спектры ФЛ поликристаллического порошка комплекса **1** до и после облучения N_2 лазером ($\lambda_{\text{изл}} = 337 \text{ нм}$). На вставке: кинетика изменения интенсивностей полос ФЛ с $\lambda_{\text{макс}} = 390, 515$ и 645 нм под воздействием N_2 лазера

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-00627, 10-03-00515), Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-2357.2012.3, НШ-1670.2012.3), Министерства науки и образования РФ (ГК-02.740.11.0546) и Целевых программ научных исследований Президиума РАН.

1. Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Леменовский Д.А., Тимофеева В.А. *КЭ*, **2006**, 36, 791-796.
2. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V.O., Aleksandrov G.G., Lysenko K.A., Puntus L.N., Gerasimova V.I., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, в печати.
3. Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Великодный Ю.А., Икорский В.Н., Богомяков А.С., Пунтус Л.Н., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., *Журн. неорг. химии*, **2009**, 54, 727-744.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Иванов А.А.^{1,2}, Шестопапов М.А.², Миронов Ю.В.², Брылев К.А.², Смоленцев А.И.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: jiuc1313@gmail.com

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

В последнее время усилиями нескольких российских и зарубежных научных коллективов активно развивается химия октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения состава $[\{Re_6Q_8\}L_6]$, где Q = S, Se, L = различные лиганды, становится настолько обширной, что невозможно не уделять ей внимания. Известно большое количество комплексов рения с различными терминальными лигандами, как неорганическими, так и органическими. Одной из актуальных задач является получение комплексов с лигандами, имеющими функциональные группы, такие как карбокси-, amino-, гидроксогруппы.

В настоящей работе были изучены реакции взаимодействия халькогалогенидных комплексов рения $Cs_4[Re_6S_8X_6]$ и $Cs_3[Re_6Se_8X_6]$

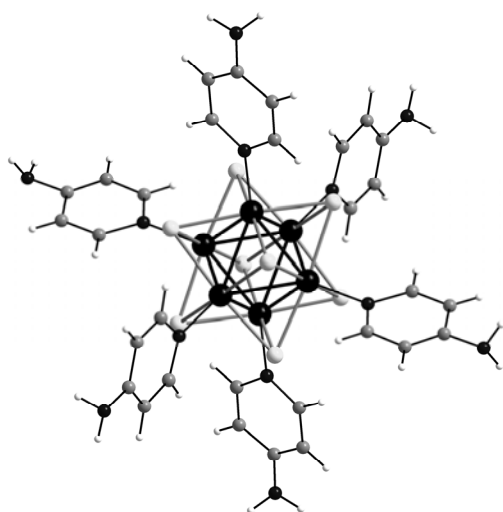


Рис. 1 Строение кластерного катиона $[Re_6S_8(4-NH_2-Py)_6]^{2+}$

(X = Cl, Br, I) с расплавами 4-аминопиридина (4-NH₂-Py), пиразина (pyz) и трифенилфосфина (PPh₃). В дополнение к ранее известным комплексам состава *транс*- $[Re_6Q_8(PPh_3)_4Br_2]$ [1] были получены аналогичные комплексы, где в качестве галогена выступает хлор и йод, что свидетельствует об устойчивости такого смешаннолигандного кластера. Также были синтезированы катионный $[Re_6S_8(4-NH_2-Py)_6]^{2+}$ (Рис. 1) и нейтральные *транс*- $[Re_6Q_8(pyz)_4I_2]$ (Q = S, Se) кластерные комплексы.

Образование нейтральных комплексов в реакциях с трифенилфосфином и пирaziном происходит вследствие, замещения четырех атомов галогена на органические лиганды, в то время как оставшиеся атомы галогена находятся в *транс*-положениях. Совсем по-другому ведут себя галогенидные комплексы рения в реакции с 4-аминопиридином: показано, что в тех же стехиометрических количествах веществ, что и в случае с пирaziном и трифенилфосфином, а именно в избытке органического лиганда, происходит замещение всех шести терминальных лигандов.

Для синтезированных соединений было определено строение методом рентгеноструктурного анализа. Для комплексов с трифенилфосфином были записаны спектры люминесценции.

1. Shestopalov M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, V.129, No. 12, P. 3714-3721.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-AsR})(\text{CO})_9]$ (Q = Se, Te)

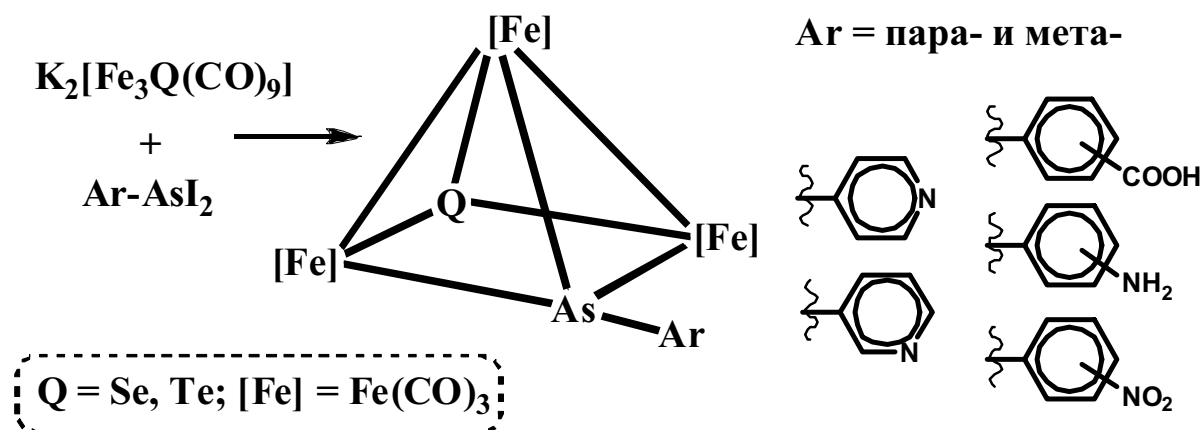
Ильин И.Ю., Пушкаревский Н.А., Конченко С.Н.

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

E-mail: ilyin@niic.nsc.ru

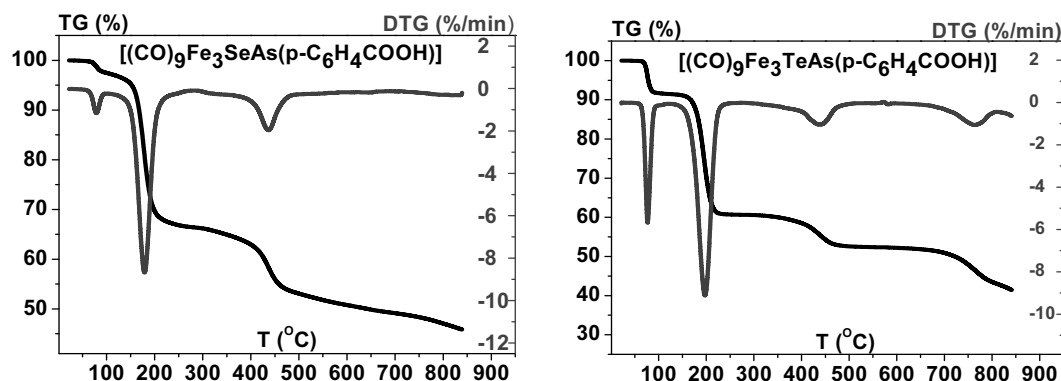
Кластерные комплексы часто рассматривают как перспективные прекурсоры для молекулярного дизайна в связи с возможностью сочетать в них атомы различных элементов с заданной геометрией и точным соотношением. Область применения таких объектов, в зависимости от их состава и свойств, может меняться: катализаторы [1,2], оптические ограничители [3], маркеры для медицинской визуализации [4,5], активные компоненты в OLED технологиях [6]. При этом одной из проблем использования карбонильных кластеров для конструирования функциональных материалов является необходимость связывания неполярного кластерного фрагмента с материалом носителя или объединения кластерных фрагментов в кристаллическую структуру с заданным структурным мотивом [7].

Для более эффективного использования кластерных комплексов необходимо обеспечить возможность их направленного взаимодействия как друг с другом (при получении наноразмерных структур с высокой степенью организации), так и с поверхностью носителя (при использовании кластеров как активных компонентов катализатора). Одним из решений такой задачи является функционализация кластеров донорной полярной группой, которая будет определять химическое средство кластерных частиц и их связывание в более крупные агрегаты, а также не будет конкурировать с карбонильными лигандами за координацию к металлам кластера. Для внедрения функциональной группы были разработаны пути синтеза кластеров $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{AsR})(\text{CO})_9]$ исходя из $\text{K}_2[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9]$ и RAsI_2 (Q = Se, Te).

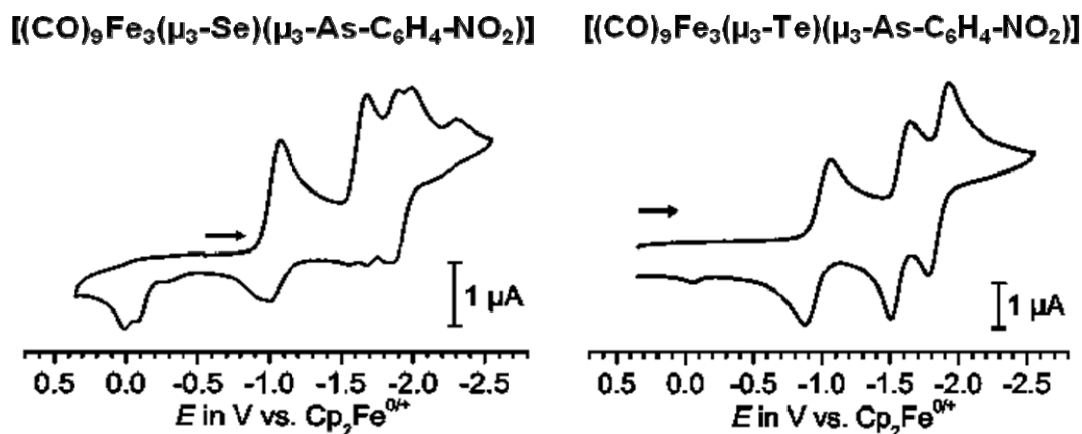


Полученные кластерные комплексы были охарактеризованы набором физико-химических методов: РСА, ИК, ЯМР, масс-спектрометрия, элементный анализ, ТГА, ЦВА. Термогравиметрический анализ показывает, что теллурсодержащие кластеры начинают разлагаться при более высоких температурах, чем их селенсодержащие аналоги. Профиль кривой потери массы меняется в зависимости от органического заместителя кластера. Кроме того для кластеров, содержащих карбоксильную группу, было установлено влияние атома халькогена на ход термораспада. На приведенных

термограммах наблюдаются этапы потери CO групп в интервале температур 100–300 °C и органического заместителя от 300 °C.



По результатам ЦВА продукты электрохимического восстановления теллурсодержащих кластеров также оказались более стабильными. На примере кластеров $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{CO})_9]$ видно, что в обоих случаях наблюдаются две полуволны одноэлектронного восстановления, однако только в случае $\text{Q} = \text{Te}$ эти процессы являются обратимыми.



Эксперименты по химическому восстановлению кластеров показали, что при одноэлектронном восстановлении происходит димеризация кластерного остова, с образованием дианиона $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_2(\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-Te})(\mu_3\text{-AsR}))_2]^{2-}$ ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$).

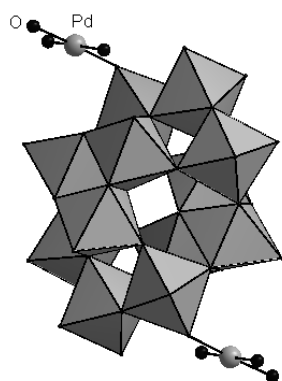
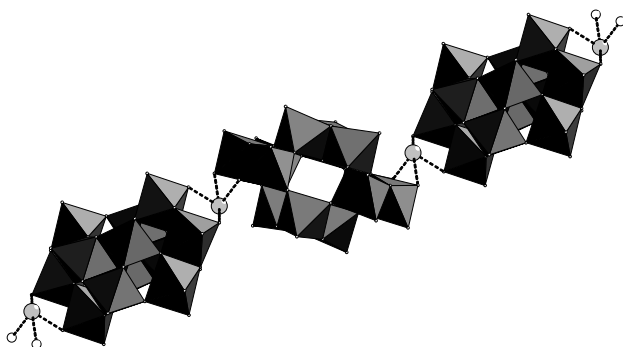
1. Faure M., Vallina A., Stoeckli-Evans H., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, *621*, 103-108.
2. Albonetti S., Bonelli R., Delaigle R., *Applied Catalysis A: General*, **2010**, *372*, 138-146.
3. Guo Ying Yang, Siau Gek Ang, Leng Leng Chng, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 900-904.
4. Shi-Bao Yu, Michael Droegge, Shannan Downey, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1576-1581.
5. Richard D. Powell, Carol M.R. Halsey, Wenqiu Liu, *Journal of Structural Biology*, **1999**, *127*, 177-184.
6. Qiao-Hua Wei, Gang-Qiang Yin, Li-Yi Zhang, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3484-3491.
7. Femonia C., Iapaluccia M.C., Kaswaldera F. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1580.

НОВЫЕ ПОЛИВОЛЬФРАМАТЫ SN(II), RH(II), PD(II)

Калинина И.В., Пересыпкина Е.В., Соколов М.Н.

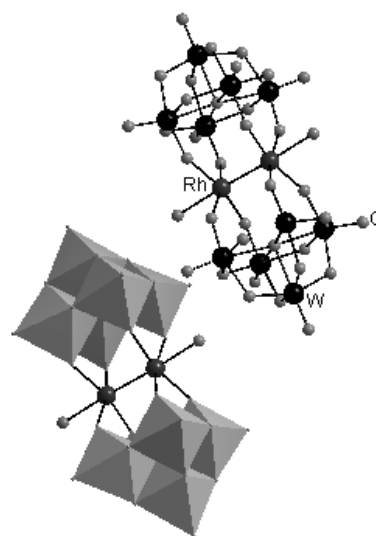
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: irinak@niic.nsc.ru

Взаимодействием в водном растворе Na_2WO_4 и SnCl_2 получено соединение состава $\text{Na}_8[\text{SnW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]$ (**1**). В полимерной цепи параоксовольфрамат выступает как тетрадентатный лиганд, координирующий олово (II) через терминальные атомы кислорода четырёх октаэдров WO_6 фрагментов аниона. Атом олова(II) имеет искажённое квадратно-пирамидальное окружение, образованное четырьмя атомами кислорода двух соседних паравольфраматных фрагментов.



Взаимодействием **1** с водным раствором K_2PdCl_4 получен комплекс состава $\text{HNa}_2\text{K}[(\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3)_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}](\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4)$ (**2**). Структура **2** содержит анионный комплекс состава $[(\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3)_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{6-}$, где два атома палладия координируют по три молекулы воды и одному атому кислорода паравольфрамата. Координационная сфера палладия имеет плоскочетырёхугольное окружение. В состав полученного комплекса входит также плоскокоординированный четырьмя молекулами воды катион Pd^{2+} .

Из водного раствора смеси Na_2WO_4 , SnCl_2 и RhCl_3 выделен комплекс, содержащий анион $[(\text{Rh}_2\text{Cl}_2)(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{10-}$ (**3**). Димер Rh_2^{4+} с одинарной связью родий-родий (2.535 Å) координируется двумя полиоксовольфраматными лигандами W_5O_{18} , которые представляют собой лакунарную структуру Линквиста. Каждый атом родия координирует по одному атому хлора и по четыре атома кислорода двух пентавольфраматных лигандов.



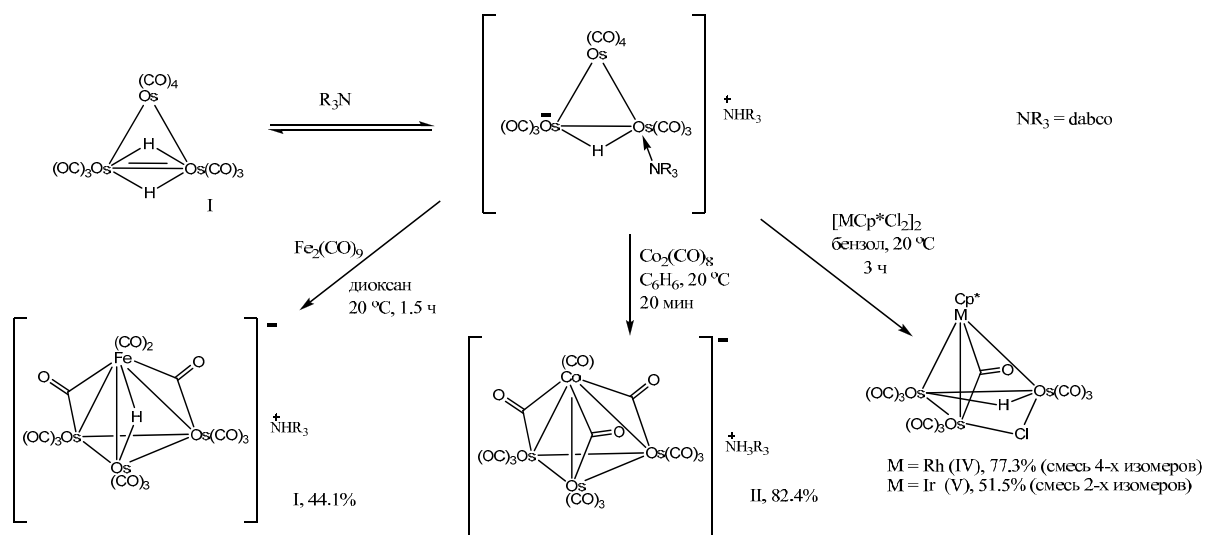
Авторы благодарят Совет по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских учёных и ведущих научных школ (НШ-1729.2012.3)

КАРБОНИЛАТ-АНИОН $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}]^-$ КАК ПРЕКУРСОР В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Os_3M КЛАСТЕРОВ

Кирин В.П., Афонин М.Ю., Вировец А.В., Максаков В.А.

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

Разработан новый метод синтеза гетерометаллических Os_3M кластеров. При взаимодействии гидридокарбонильного кластера $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ (**I**) с биядерными карбонилами $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в присутствии 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана (*dabco*) образуются анионные комплексы $[\text{Os}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$ (**II**) и $[\text{HOs}_3\text{Fe}(\text{CO})_{13}]^-$ (**III**) с противоионом $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{13}^+$. В реакции с галогенидными комплексами $[\text{M}\text{Cp}^*\text{Cl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) в аналогичных реакциях образуются нейтральные комплексы $[\text{Os}_3\text{M}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ ($\text{M} = \text{Rh}$ (**IV**), Ir (**V**)). Реакции протекают при комнатной температуре, быстро и с хорошими выходами. Вновь полученные кластерные комплексы охарактеризованы с помощью данных ИК, ^1H -ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и РСА.



**НЕОБЫЧНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ Zn-Eu ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ**

Доброхотова Ж.В.¹, Кискин М.А.¹, Тюрин А.В.¹, Рюмин М.А.¹, Гавричев К.С.¹,
Емелина А.Л.², Быков М.А.², Новоторцев В.М.¹, Еременко И.Л.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: mich.bykov@gmail.ru

Интерес к исследованию 3d-4f-гетерометаллических комплексов металлов связан с проявляемыми ими необычными физико-химическими свойствами, например, специфические магнитных свойства, в результате обменных взаимодействий между металлоцентрами, или люминесценция, когда фрагмент «переходный металл-органический лиганд» играет роль «антенны», сенсibiliзирующей люминесценцию иона 4f-металла. Эти особенности, не проявляющиеся для индивидуальных комплексов 3d или 4f-металлов, обусловлены относительно близким расположением ионов разнородных металлов в молекуле и как следствие их «взаимодействием». С другой стороны такие гетерометаллические соединения могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения смешанных оксидов, являющихся функциональными материалами. Значительную долю среди соединений-прекурсоров составляют гетерометаллические карбоксилаты.

В настоящей работе представлены два новых гетерометаллических комплекса {Zn-Eu} ($[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{OH})(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2] \cdot \text{MeCN}$ (**1**·MeCN, phen = 1,10-фенантролин, Piv⁻ - анион пивалиновой кислоты) и $[\text{ZnEu}(\text{Piv})_5(\text{phen})] \cdot \text{MeCN}$ (**2**)), в которых ионы Zn²⁺ координируют донорные молекулы 1,10-фенантролина и связаны с Eu³⁺ карбоксилатными анионами и OH-группой (для комплекса **1**). В кристалле **1**·MeCN координированные молекулы phen формируют внутри- и межмолекулярные стекинг взаимодействия с образованием стопочной супрамолекулярной структуры. В кристалле **2** между координированными молекулами phen соседних молекул комплекса, плоскости которых параллельны, наблюдается формирование стекинг взаимодействий.

Методами ДСК и ТГА исследован твердофазный термолиз полученных комплексов в атмосфере воздуха в интервале температур 25–560 °С. Для комплексов **1**·MeCN и **2** первой стадией термической деструкции является удаление сольватной молекулы MeCN (70–150 °С (**1**·MeCN) и 65–145 °С (**2**)). При дальнейшем нагревании масса образцов комплексов **1**·MeCN и **2** остается постоянной до температуры 280 и 260 °С соответственно. Выше указанных температур происходит окислительная деструкция комплексов. Твердым продуктом термолиза комплекса **1**·MeCN является смесь оксидов ZnO и ZnEu₂O₄, для соединения **2** – смесь ZnO и Eu₂O₃. Согласно данным ДСК, для обоих комплексов, процессы в температурном интервале 150–270 °С протекают без изменения массы и сопровождаются энергетическими изменениями (рис. 1). Для выяснения их природы было проведено подробное исследование образцов соединений методом ДСК в интервале температур 25–260 °С в инертной атмосфере и продуктов термического превращения для **1**·MeCN методом РСА. Для **1** методами адиабатической калориметрии в интервале 86–303 К (-187–30 °С) и ДСК в интервале температур 253–415 К (-20–143 °С) была получена зависимость теплоемкости от температуры.

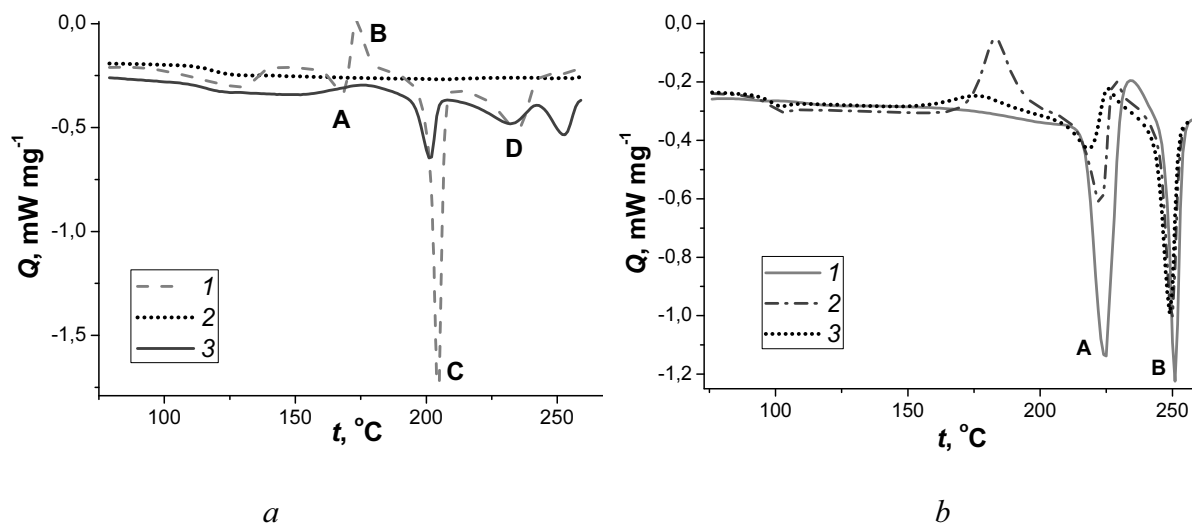


Рис. 1. Зависимости изменения теплового потока в интервале 25–260 °С для 1·MeCN (а; 1 – первичный нагрев, 2 – повторный нагрев, 3 – повторный нагрев образца после нагревания до 215 °С) и 2 (б; 1 – первичный нагрев, 2 – повторный нагрев, 3 – третий нагрев)

Полученные данные показывают, что десольватированный комплекс 1·MeCN является устойчивой структурой, не претерпевает фазовых превращений до 160 °С. Выше 160 °С происходит некая трансформация исходной супрамолекулярной упаковки, и формирование новой упаковки в кристалле, которая претерпевает фазовое превращение, приводящее к частичному разрушению кристаллической фазы и переходу в состояние стекла. Характер плавления образца зависит от термической обработки, т.е. от его фазового состава.

Десольватированный комплекс 2 является устойчивой структурой до 200 °С, претерпевающей структурное превращение в температурном интервале 210–230 °С, приводящее к частичному переходу образца в состояние стекла, полная повторная кристаллизация которого не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 12-03-00438 и 11-03-12150), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-2357.2012.3, НШ-1670.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363, ГК-16.740.11.0161, ГК-П850), Президиума РАН и ОХНМ РАН.

ПОЛИАДЕРНЫЕ АЛКОКСИ-КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ АЗОТФИКСИРУЮЩИХ КЛАСТЕРОВ

Ковалева Н.В.¹, Кузнецов Д.А.¹, Савиных Т.А.¹, Лысенко К.А.², Баженова Т.А.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: nadezhda@cat.icp.ac.ru

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: kostya@xrmlab.ineos.ac.ru

Протонные азотфиксирующие системы, основанные на молибден-содержащих соединениях, являются наиболее активными абиотическими системами, катализирующими восстановление молекулярного азота в растворах [1].

Каталитические комплексы низковалентного молибдена получают при восстановлении полиядерных соединений Mo(V), которые, в свою очередь, формируются по ходу приготовления азотфиксирующих систем из MoCl₅ в метаноле под действием различных оснований. Химический состав, структура и механизм образования как высоковалентных, так и низковалентных полиядерных молибденовых кластеров изучен недостаточно, равно как и механизм их каталитического действия.

Мы показали, что характер основания, использованного для приготовления активных каталитических систем, является существенным фактором, определяющим состав и строение Mo-комплексов, образующихся из MoCl₅ в метаноле. Ряд полиядерных комплексов молибдена (V) был выделен и охарактеризован методом РСА монокристаллов и другими физико-химическими методами. Было показано, что в кислой среде, в случае использования NaOCH₃ или KOCH₃ в качестве оснований, независимо от типа катиона образуются идентичные соединения – продукты замещения хлоридных лигандов на метоксидные в образующихся при растворении MoCl₅ в метаноле димерах – [Mo(OCH₃)₃Cl₂]₂ [2], [Mo(OCH₃)₄Cl]₂ [3] (Рис.1, структура 1)

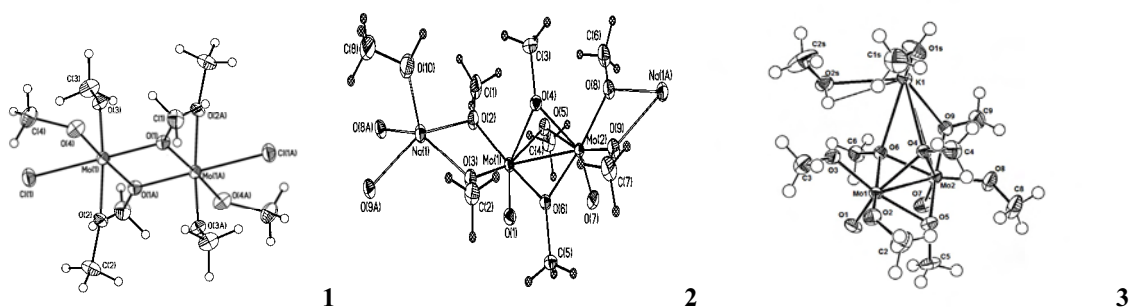


Рис. 1. Молекулярные структуры полиядерных комплексов, образующихся под действием метилатов калия и натрия из MoCl₅ в метаноле

В нейтральной и щелочной среде под действием метилатов натрия или калия происходит образование гетеробиметаллических оксо-метоксидов, включающих помимо молибдена ионы Na или K. Оказалось, что комплексы имеют похожие полимерные структуры, содержащие анионные димерные Mo-содержащие фрагменты [Mo₂O₂(OCH₃)₇]⁻ (Рис. 1, структуры 2, 3). Влияние типа катиона проявляется в изме-

нении кристаллической структуры формирующихся соединений. С целью установления влияния аниона на структурные характеристики формирующихся в нейтральных средах комплексов проведены реакции с участием гидроксидов калия и натрия вместо соответствующих метилатов. Показано, что под действием КОН как основания в условиях $\text{MoCl}_5/\text{KOH} = 1/5$ образуется восьмиядерный кластер $\text{Mo}_8\text{O}_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-O})_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_4\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (Рис.2), не содержащий в своем составе атомов калия. Проведенные квантово-химические расчеты строения и колебательных спектров выделенных комплексов показали хорошее соответствие с экспериментальными результатами.

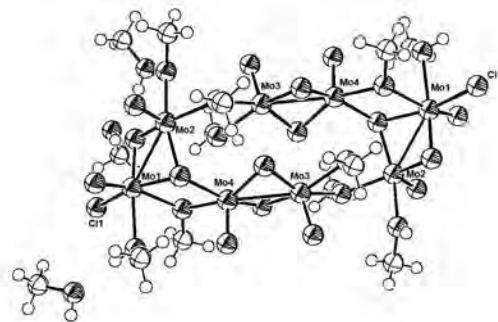


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса, образующегося при действии КОН на MoCl_5 в метаноле

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

1. Shilov A.E., *Journal of Molecular Catalysis*, **1987**, 41, 221-234.
2. Kamenar B., Koprar-Colig B., Penavic M., Cindric M., *Acta Crystallographica*, **1990**, C46, 195-197.
3. Bardina N.V., Bazhenova T.A., Lyssenko K.A., et al., *Mendeleev Communications*, **2006**, 6, 307-308.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С КУКУРБИТ[5,6]УРИЛАМИ

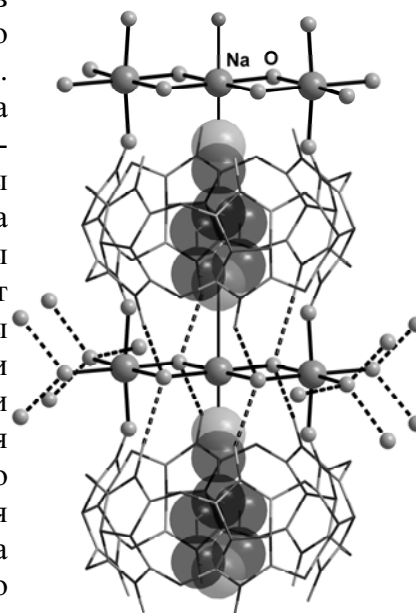
Коваленко Е.А.

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия.

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

Координационные полимеры цепочечного строения состава $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})\text{CB}[5]]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Na}_3(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CNPy}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rb}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{CNPy}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получены при нагревании (110 °С) смеси хлоридов натрия или рубидия, кукурбит[n]урилы (CB[n], где n=5, 6), 4-цианопиридина и воды. По данным РСА, связывание полиядерных катионов с CB[n] происходит за счёт координации атомов кислорода порталов кукурбит[n]урилы к атомам щелочных металлов. Комплексы указанного состава, выделенные в твердую фазу как супрамолекулярные соединения с CB[n], структурно охарактеризованы впервые.

Кристаллическая структура в $[\text{Na}_3(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CNPy}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ построена из чередующихся полимерных цепей $[\text{Na}_3(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CNPy}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_3$, молекул сольватной воды и хлорид-анионов. Полимерная цепь $[\text{Na}_3(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CNPy}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_3$ состоит из чередующихся молекул CB[6], связанных через карбонильные группы с катионами линейного трёхъядерного аквакомплекса натрия $[\text{Na}_3(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ (угол Na-Na-Na 180°). Увеличение размеров макроцикла от CB[5] до CB[6] и приводит к получению комплекса щелочного металла с большей ядерностью. Строение представлено на рисунке. Каждая молекула кукурбитурилы связана с двумя трёхъядерными комплексами натрия $[\text{Na}_3(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, крайние атомы натрия связаны с двумя молекулами кукурбитурилы (с одной карбонильной группой от одной молекулы кукурбитурилы и с одной карбонильной группой от другой молекулы кукурбитурилы). Крайние катионы натрия координированы также двумя атомами кислорода мостиковых аква групп и двумя атомами кислорода аквалигандов. Центральный катион натрия координирован атомом азота разупорядоченного по двум позициям 4-цианопиридина, располагающегося в полости кавитанда, и четырьмя атомами кислорода мостиковых аква-лигандов. Координационное число всех атомов натрия равно 6.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ и молодых кандидатов наук, грант Е.А. Коваленко МК-1029.2011.3).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(II)
С 3-АМИНО-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛПИРАЗОЛОМ**

Коковкин В.В.¹, Пономарев К.Ю., Лавренова Л.Г.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: basil@niic.nsc.ru

²*Новосибирский государственный национальный исследовательский университет,*
Новосибирск, Россия

Координационные соединения 3d-металлов с полиазотсодержащими лигандами обладают биологической активностью широкого спектра действия. Так, комплексы различных солей меди(II) с производными пиразола могут проявлять антиоксидантную активность – они являются биомиметиками медьсодержащей супероксиддисмутазы (СОД). Данные комплексы являются катализаторами процесса превращения токсичного супероксид-аниона O_2^- в молекулярный кислород и пероксид водорода. Известно, что необходимым условием проявления антиоксидантной активности СОД-миметика является определенная величина формального окислительно-восстановительного потенциала системы $Cu(II)/Cu(I)$ (E_p). Значения E_p потенциальных биомиметиков должны располагаться в диапазоне $[-0,16 \text{ В}; 0,89 \text{ В}]$ в шкале стандартного водородного электрода [1].

Ранее нами методом ЦВА был исследован ряд комплексов $Cu(II)$ с бис(пиразол-1-ил)метанами и показано, что данные комплексы могут обладать антиоксидантной активностью [2]. В настоящей работе методом ЦВА изучена электрохимическая активность полиядерных комплексов галогенидов меди(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом состава CuL_2Hal_2 ($Hal=Cl^-, Br^-$). Показано, что бромидный комплекс обладает большей электрохимической активностью, чем хлоридный комплекс. Приводятся и обсуждаются соответствующие ЦВА-граммы.

Исследования частично проведены в рамках Государственного контракта № 02.740.-11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

1. Shepetkin I., Potapov A., Khlebnikov A., Korotkova E., Lukina A., Malovichko G., Kirpotina L., Quinn M.T., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2006**, *11*, 499-513.
2. Коковкин В.В., Кальный Д.Б., Лидер Е.В., Галкин П.С., Лавренова Л.Г., Тезисы докладов *МИССФМ-2009*, Новосибирск, **2009**, с. 199.

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К АРИЛЗАМЕЩЕННЫМ 1-(2-ПИРИДИЛ)ИЗОХИНОЛИНАМ

Копчук Д.С.^{1,2}, Ковалев И.С.², Хасанов А.Ф.², Зырянов Г.В.^{1,2}, Слепухин П.А.¹

¹Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия

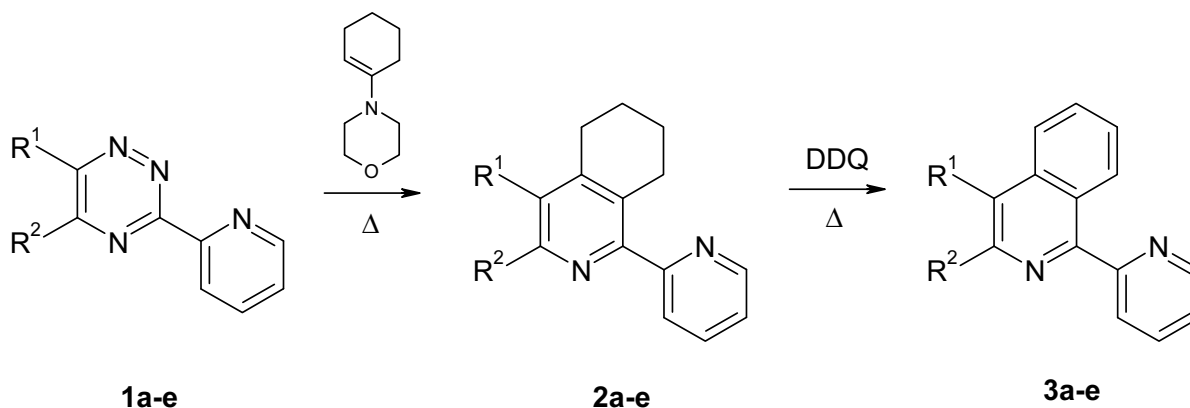
E-mail: dkopchuk@mail.ru

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

E-mail: dkopchuk@mail.ru

Изохинолины проявляют биологическую активность, являются основой структуры ряда алкалоидов, используются для получения индикаторов на катионы переходных металлов, представляют интерес с точки зрения создания OLED. Отдельный интерес представляют 1-(2-пиридил)изохинолины благодаря возможности их использования в качестве лигандов и интересным фотофизическим свойствам.

В данной работе предлагается синтетический подход к арилзамещенным 1-(2-пиридил)изохинолинам через 1,2,4-триазины в результате реакции циклоприсоединения с последующим окислением введенного циклогексенового заместителя пиридина. Ранее были описаны превращения 1,2,4-триазинов в изохинолины в результате реакции Дильса-Альдера с дегидробензолом, генерируемым *in situ* из малодоступной антрахиноновой кислоты [1, 2]. Однако представленные выходы зачастую являются невысокими.



- a** R¹ = Tol, R² = H;
- b** R¹ = 4-ClC₆H₄, R² = H;
- c** R¹ = 4-BrC₆H₄, R² = H;
- d** R¹ = H, R² = Ph;
- e** R¹ = Ph, R² = Ph

Методология получения различных производных пиридина через 1,2,4-триазиновые аналоги развивается достаточно продолжительное время [3, 4, 5], при этом была показана широкая возможность дополнительной функционализации образующихся пиридинов.

Исходные 1,2,4-триазины **1** были получены по ранее описанным методикам [5-7]. Для проведения дальнейшей реакции циклоприсоединения в качестве диенофила был использован 1-морфолиноциклогексен, реакция проводилась без растворителя при 200 °С, выход продуктов составляет 45-60%. Структура полученных циклогексенопи-

ридинов **2** была окончательно подтверждена рентгено-структурным анализом одного из продуктов (рис. 1).

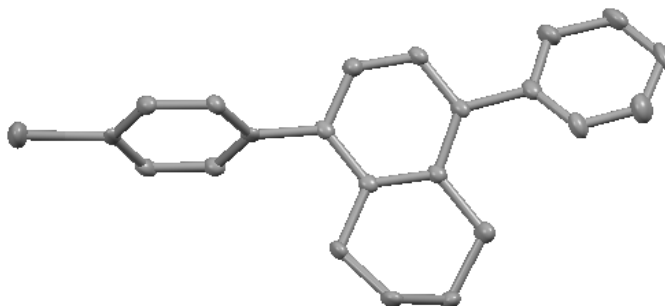


Рис. 1. Кристаллическая структура бипиридина **2c**

Для проведения заключительной стадии ароматизации изохинолина в качестве окислителя использовался DDQ при кипячении в *o*-ксилоле, попытка проведения окисления в более низкокипящих растворителях не приводила к целевым изохинолинам. Выходы изохинолинов составляют 50-60%. Целевые изохинолины легко отделяются от продуктов трансформации DDQ с помощью колоночной хроматографии (окись алюминия). Полученные изохинолины показывают существенное отличие в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C по сравнению с тетрагидрированными предшественниками, а именно наблюдается исчезновение сигналов алифатического фрагмента и соответствующее увеличение количества сигналов ароматических атомов.

Таким образом, предложенный подход к арилзамещенным 1-(2-пиридил)изохинолинам, основанный на реакции циклоприсоединения и дальнейшем окислении является эффективным и может быть использован для получения достаточно широкого ряда таких соединений.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (ГК № 14.740.11.1020 от 23.05.2011).

1. Rocha Gonsalves A.M.d'A., Pinho e Melo M.V.D., *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 6821-6826.
2. Dhar R., Hühnermann W., Kämpchen T., Overheu W., Seitz G. *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 97-102.
3. Pabst G.R., Pfüller O.C., Sauer J. *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 8045-8064.
4. Rykowski A., Branowska D., Kielak J. *Tetrahedron Letters*, **2000**, *41*, 3657-3659.
5. Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S., Ustinova M.M., König B., Kozhevnikov D.N., *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8963-8973.
6. O'Rourke M., Lang Jr. S.A., Cohen E., *J. Med. Chem.*, **1977**, *20*(5), 723-726.
7. Case F.H. *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 931-933.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДВУМЕРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Кочубей Д.И., Бабенко В.П.

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

E-mail: kochubey@catalysis.ru

Строению наночастиц сейчас уделяется большое внимание. Наибольший интерес представляют квазидвумерные наночастицы. Такие частицы в силу того, что для них соотношение поверхность/объем является максимальным, будут иметь лабильную структуру, отличающуюся от структуры массивного соединения. Кроме того, структура таких наночастиц может варьироваться при различных способах их стабилизации. Помимо того, двумерность частицы предполагает анизотропию ее физических и химических свойств, которые могут варьироваться варьированием морфологии частицы. В данной работе рассматриваются три системы двумерных наночастиц: стабилизированные халькогенами MoS_2 и металлический рутений, и наночастицы Nb_3O_8 полученные методом эксфолиации. Структура этих частиц, а также влияние на их структуру адсорбции изучены методом EXAFS.

Синтез MoS_2 проводился путем реакции элементарной серы с карбонилмолибдена(0) в растворе ортоксилота при повышенных температурах. Размеры и анизотропия частиц устанавливались с помощью электронной микроскопии. Толщина однослойной наночастицы составляет менее 0.4 нм и диаметр 20 нм. Анизотропные наночастицы металлического рутения получались путем термического разложения додекарбонила рутения(0) в ортоксилоте в присутствии элементарного селена. Средний размер частиц по данным электронной микроскопии составляет 4 нм. Двумерные наночастицы Nb_3O_8 получали путем эксфолиации HNb_3O_8 тетраметиламином в водной среде с последующим закреплением на MgO или сибуните.

Согласно данным EXAFS, КР спектроскопии и активности данных частиц в реакции гидрообессеривания тиофена двумерные наночастицы MoS_2 формируют структуру волн зарядовой плотности аналогичную структуре массивного 1T-TaS₂ с периодом около 3 нм. При этом окружение молибдена имеет симметрию промежуточную между призматической характерной для массивного MoS_2 с 2H кристаллической модификаций в модификацию близкой к с 1T октаэдрическим окружением молибдена. В образующихся наночастицах по данным XANES электронная плотность на атомах молибдена понижена по сравнению с массивным MoS_2 . По данным оптической спектроскопии ширина запрещенной зоны в наночастицах меньше чем в массивном сульфиде

Стабилизация рутения селеном приводит к пассивации базальной грани селеном получению наночастиц с развитыми боковыми гранями. Это приводит к повышению устойчивости таких наночастиц к окислению и дает возможность использовать их в качестве катализаторов электрохимического восстановления кислорода. Согласно данным EXAFS *in situ* в электролите, дегазированном или насыщенном кислородом, приложенное напряжение приводит к искажению структуры металлических частиц без их окисления. По данным XANES приложенное напряжение приводит к обратимому изменению плотности на атомах рутения входящих в наночастицу.

Структура наночастиц Nb_3O_8 , нанесенных на MgO, существенно отличается от структуры массивного HNb_3O_8 согласно данным EXAFS. В первую очередь это относится к ионам Nb_1 , находящимся во внешнем слое оксида. Изменения заключаются в умень-

шении интенсивности пика отвечающего за расстояния между атомами Nb₁ в области 3.4 Å что свидетельствует о деформации строения пакета и исчезновения пика на 6.1 Å отвечающего расстояниям между пакетами в массивном оксиде. Поскольку ниобаты, являющиеся кислотными катализаторами ведут реакцию полимеризации анилина были проведены предварительные опыты по хемосорбции анилина. Согласно данным ИК спектроскопии происходит селективная адсорбция анилина на поверхность ниобата в системе Nb₃O₈/ MgO и последующая его полимеризация. Согласно данным EXAFS хемосорбция проявляется в изменениях структуры пакета. Изменения заключаются в увеличении межатомных расстояний Nb-O и Nb-Nb и в дальнейшем уменьшении интенсивности пика от расстояния Nb₁-Nb₁.

Работа частично финансировалась грантом РФФИ 12-03-00306.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ КАЛИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ ОКСО-АЛКОКСИДОВ

Кузнецов Д.А.¹, Ковалёва Н.В.¹, Лысенко К.А.², Баженова Т.А.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: kuz_da@icp.ac.ru

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: kostya@xrlab.ineos.ac.ru

Дизайн и синтез полиядерных гетерометаллических оксо-комплексов переходных металлов вызывает значительный интерес как по причине их огромного структурного многообразия и уникальности химических свойств, так и из-за возможности их применения в катализе, медицине, материаловедении. Данная работа была проведена в рамках исследования структуры биметаллических полиядерных оксо-метоксидов Mo(V) с щелочными и щелочно-земельными металлами, которые являются потенциальными прекурсорами активных центров в протонных азотфиксирующих системах [1]. Интересной задачей также было создание различных структурных фрагментов, составляющих комплекс, поскольку, по-видимому, наличие в комплексе-предшественнике определенных субъединиц приводит к получению активных в отношении молекулярного азота соединений.

Метанолиз MoCl_5 в присутствии > 5 экв. KOH приводит к образованию полимерной структуры **1**, представленной парой цепочек из молибденовых оксо-алкоксидных димеров состава $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_3(\text{OCH}_3)_4]^-$, соединенных двумя ионами калия, координирующих также две молекулы CH_3OH (рис. 1).

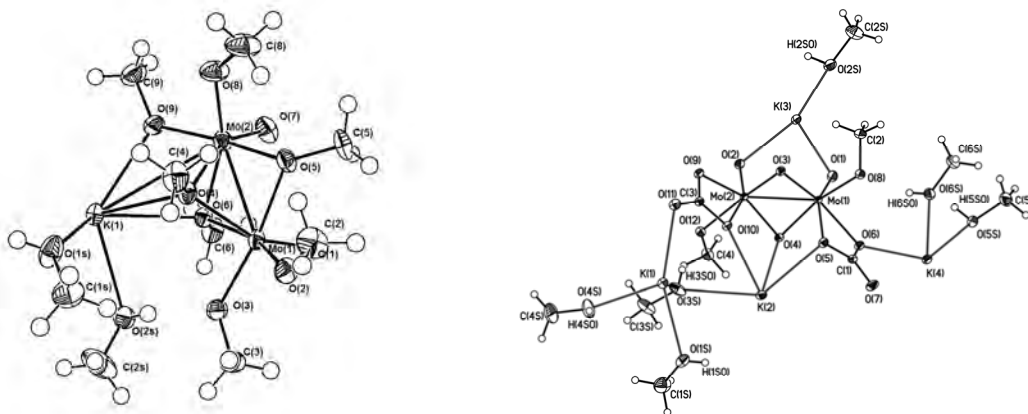


Рис. 1. Молекулярное строение соединений **1** и **2** (справа) по данным РСА

При проведении реакции в тех же условиях, но в присутствии в качестве дополнительного компонента K_2CO_3 был выделен с высоким выходом гетерометаллический разнолигандный комплекс **2**, в котором характерный для химии оксо-соединений молибдена (V) биядерный фрагмент $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ дополнен метоксидными и карбонатными лигандами. Упаковка комплекса представляет собой слоистую структуру с бесконечными полимерными двумерными слоями. Внутри каждого слоя можно выделить цепочку, составленную из молибденовых димеров, объединенных внутри цепи через посредство атомов

калия, координирующих кислород терминальных и мостиковых оксо-групп и карбонатных лигандов. Комплекс диамагнитен, наличие связи металл-металл подтверждается также анализом рентгенодифракционных данных (рис. 2).

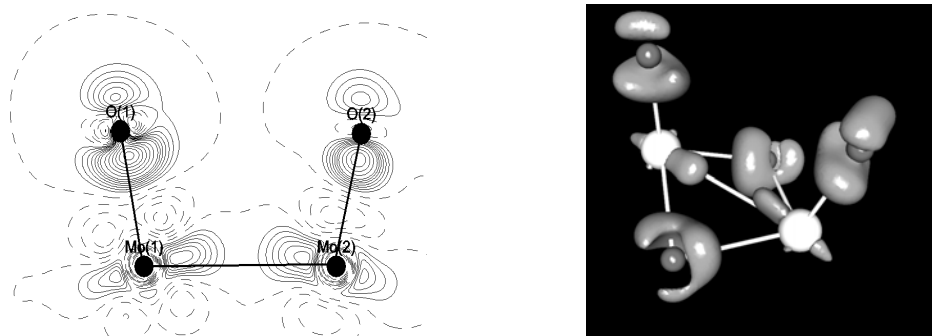


Рис. 2. Трехмерная карта ДЭП (справа) для фрагмента $(\text{Mo}=\text{O})_2(\mu_2\text{O})_2$ комплекса 2

Рассмотрены возможные механизмы образования данных комплексов с привлечением полученных нами ранее данных, что, вероятно, позволит найти рациональные подходы к синтезу отличающихся большим структурным многообразием магний-молибденовых оксо-алкоксидов.

1. Shilov A.E., *J. Molec. Catal.*, **1987**, 41, 221-234.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ *n*-НООСС₆F₄СООН · Н₂О (Н₂L · Н₂О)
И ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
[Tb₂(H₂O)₄(L)₃ · 2H₂O]_n, Tb₂(phen)₂(L)₃ · 2H₂O**

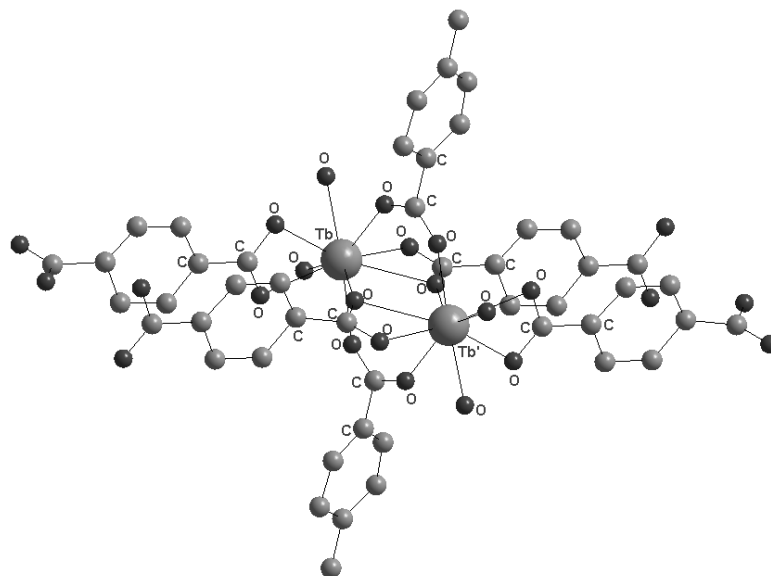
Ларионов С.В.¹, Мячина Л.И.¹, Глинская Л.А.¹, Корольков И.В.¹,
Усков Е.М.¹, Антонова О.В.¹, Карпов В.М.², Платонов В.Е.²,
Фадеева В.П.²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: lar@niic.nsc.ru

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия
E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Координационные соединения лантаноидов с O- и N-содержащими органическими лигандами, обладающие люминесценцией, перспективны для создания светодиодов и сенсоров. Известно, что введение атомов F в состав органического лиганда повышает интенсивность люминесценции. Цель данной работы – синтез новых люминесцирующих комплексов Tb(III) на основе *n*-НООСС₆F₄СООН (H₂L).

Получены H₂L · H₂O (I) и комплексы [Tb₂(H₂O)₄(L)₃ · 2H₂O]_n (II), Tb₂(phen)₂(L)₃ · 2H₂O (III). По данным РСА кристаллическая структура I состоит из centrosymmetричных молекул H₂L и молекул кристаллизационной воды. Кристаллическая структура II построена из слоев координационного 2D-полимера [Tb₂(H₂O)₄(L)₃]_n (рис., атомы F опущены) и молекул кристаллизационной воды. Лиганды – анионы L²⁻ выполняют как тетрадентатную мостиковую, так и пентадентатную мостиково-циклообразующую функцию. Координационный полиэдр TbO₉ – искаженная трехшапочная тригональная призма.



H₂L обладает фотолюминесценцией (ФЛ) в УФ-области ($\lambda_{\text{max}} = 368$ нм). Твердые соединения II и III при 300 К проявляют в видимой области характерную для комплексов Tb(III) зеленую люминесценцию, в спектрах ФЛ наибольшую интенсивность (*I*) имеет полоса с $\lambda_{\text{max}} = 545$ нм (переход ⁵D₄ → ⁷F₅). Интенсивность ФЛ соединения III, содержащего phen (сенсibilизатор ФЛ), больше *I* ФЛ соединения II.

TRIANGULAR SULFIDE CLUSTER COMPLEXES CONTAINING POLYPYRIDINES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES

Laricheva J.A.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
E-mail: jullar@bk.ru

Химия комплексов переходных металлов с альфа-дииминами изучается во многих лабораториях мира в связи с получением новых функциональных материалов на их основе. Одним из ярких примеров может служить использование комплексов рутения(II) с 2,2'-бипиридилными лигандами в качестве сенсбилизаторов в устройствах преобразования солнечной энергии, например, в солнечных батареях для фотолиза воды и получения водорода. Сравнительно недавно было показано, что смешаннолигандные диимино-дитиолатные комплексы платины(II), которые относятся к так называемым пушпульным комплексам, выступают в качестве хромофоров в фотокаталитических системах разложения воды с образованием водорода.

В данной работе исследовались кластерные комплексы молибдена с альфа-дииминами. В качестве исходного кластерного комплекса был выбран доступный и устойчивый тиобромидный комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$. В качестве альфа-дииминов использовались такие полипиридилные лиганды, как 2,2'-бипиридил (bipy) и его функционализованные производные.

Взаимодействие $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ с избытком Me_2bipy или $(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bipy}$ при нагревании в ацетонитриле приводит к образованию комплексов $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\text{L}]\text{Br}\}$ с одним координированным альфа-диимином (L) с высоким выходом. Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа и PCA, а также спектрами ИК, ЭСП и ^1H -ЯМР.

ЭСП раствора $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4((\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bipy})]\text{Br}\}$ в разных растворителях показывают интенсивную полосу поглощения при около 500 нм (ϵ около 20000 л/моль см), которая, по-видимому, относится к полосе переноса заряда от бромидного к полипиридилному лиганду. С ростом полярности растворителя наблюдается гипсохромный сдвиг этой полосы. Максимальное смещение составляет около 30 нм – при переходе от ДМСО к хлористому метилу.

Нами были получены предварительные результаты изучения фотокаталитических свойств данных соединений в сотрудничестве с группой А.В. Воронцова ИК СО РАН. Они показывают выделение водорода из водного раствора сульфида натрия в присутствии комплекса с диметиловым эфиром бисникотиновой кислоты в качестве катализатора под действием видимого света для гомогенной и гетерогенной систем.

Полученные комплексы $\text{Bu}_4\text{N}\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\text{L}]\text{Br}\}$ использовались далее для замещения остальных бромидных лигандов на дитиолатные с целью получения пушпульных комплексов, содержащих одновременно альфа-диимины в качестве пи-акцепторов и дитиолены в качестве пи-доноров. Так, нами был получен ряд нейтральных диимино-дитиолатных комплексов состава $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}(\text{dmit})_2]$ с одним полипиридилным и двумя изотритиондитиолатными лигандами ($\text{C}_3\text{S}_5^{2-}$, dmit), которые представляют собой первые примеры кластерных пушпульных комплексов, электрохимические и оптические свойства которых изучаются в настоящее время.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-00305-а.

ДИЗАЙН ПОЛИАДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 3D-МЕТАЛЛОВ И ПРОИЗВОДНЫХ БИС(ПИРАЗОЛИЛ)МЕТАНА

Лидер Е.В.¹, Смоленцев А.И.¹, Пересыпкина Е.В.¹, Василевский С.Ф.², Лавренова Л.Г.¹

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

E-mail: lidalider@ngs.ru

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

Полиазотсодержащие гетероциклические соединения являются перспективным классом лигандов для синтеза магнитно-активных координационных соединений. Интерес к бис-пиразолилам и комплексам на их основе вызван также тем, что они обладают широким спектром биологической активности. Кроме того, полученные на основе оптически активных пиразолов бис(пиразолил)метаны являются хиральными катализаторами.

Данная работа посвящена дизайну новых полиядерных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с бис(3,5-диметил-4-бромопиразол-1-ил)метаном (L^1) и бис(3,5-диметилпиразол-4-ил)метаном (L^2).

Ранее был получен ряд комплексов с L^1 и показано, что данный лиганд координируется к атомам 3d-металлов по бидентатно-циклическому типу, в результате чего образуются комплексы с островным строением [1, 2]. С целью получения полиядерных соединений, которые могли бы обладать магнитной активностью, в качестве аниона был использован дицианамид-ион. Такой подход оправдался, и в результате удалось получить цепочечно-полимерные комплексы меди состава $[Cu^{2+}(L^1)(NO_3)dca]_n$ (рис. 1) и $[Cu^{1+}(L^1)dca]_n$, где dca – dicyanamide.

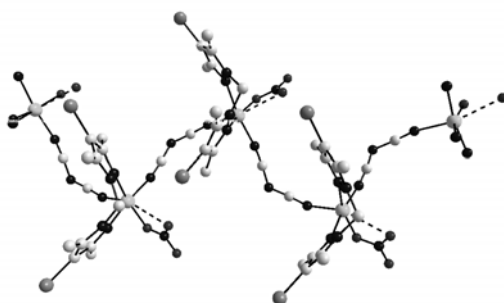
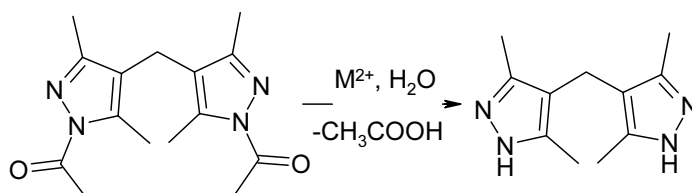


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи в комплексе $[Cu^{2+}(L^1)(NO_3)dca]_n$

Комплексы с бис(3,5-диметилпиразол-4-ил)метаном синтезировали при взаимодействии растворов солей металлов с бис(1-ацетил-3,5-диметилпиразол-4-ил)метаном, но в процессе синтеза происходит гидролиз слабой связи N–CO(CH₃), в результате которого образуются комплексы $[Co(L^2)_2(NO_3)_2]_n$ и $[Ni_2(L^2)_2(H_2O)Cl_4]_n$.



С помощью РСА показано, что L^2 координируется по бидентатно-мостиковому типу, что способствует росту полимерной цепи в $[Co(L^2)_2(NO_3)_2]_n$ (рис. 2). В отличие от комплекса нитрата кобальта(II), в комплексе $[Ni_2(L^2)_2(H_2O)Cl_4]_n$ (рис. 3) полимерное строение достигается с помощью мостиковой функции не только молекул L^2 , но и хлорид-ионов.

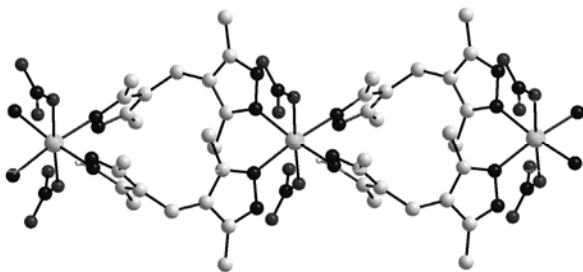


Рис. 2. Структура $[Co(L^2)_2(NO_3)_2]_n$.

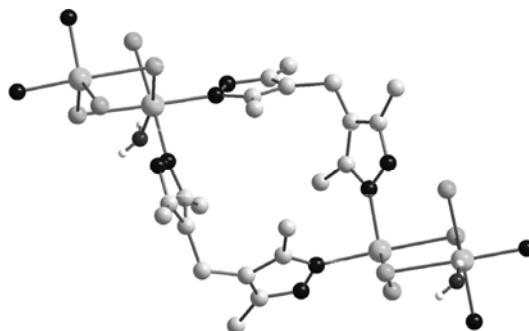


Рис. 3. Структура $[Ni_2(L^2)_2(H_2O)Cl_4]_n$.

Исследования выполнялись в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013.

1. Лидер Е.В., Кривенко О.Л., Пересыпкина Е.В., et.al., *Коорд. Химия*, **2007**, 33, №12, 912-923.
2. Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Лавренова Л.Г., et.al., *Коорд. Химия*, **2009**, 35, №6, 442-453.

РОЛЬ ЛИГАНДОВ ВОДЫ В КИНЕТИЧЕСКОЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Логвиненко В. А.

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

Сама по себе возможность синтеза химических соединений определяется их достаточной термодинамической и (или) кинетической устойчивостью при комнатной температуре (или $\Delta G_{\text{реакции разложения}} > 0$, или величина константы скорости разложения достаточно мала). Так называемая «термическая устойчивость», часто определяемая традиционным методом термического анализа – термогравиметрией (ТГ), – это кинетическая устойчивость соединений при нагревании [1–3]. Для кластерных соединений возможность образования устойчивой структуры и выделения кристаллического соединения из раствора связана не только с выбором соответствующего ацидо–лиганда, но и с вхождением в структуру большого количества молекул воды, связанных или координационными, или водородными связями. Термоаналитическое изучение процессов дегидратации и количественная оценка кинетической лабильности и термодинамической устойчивости этого процесса позволяет выяснить роль координации молекул воды при построении громоздкой, но устойчивой структуры соединений. Такие кластерные соединения трудно изучить в растворах, и данные по кинетической и термодинамической устойчивости кристаллических соединений могут оказаться единственным количественным описанием их энергетических характеристик.

Использованные методы термического анализа: квазиравновесная термогравиметрия [4], термогравиметрия с линейным нагревом, дифференциальная сканирующая калориметрия и дилатометрия. Термоаналитические кривые были обработаны с использованием компьютерной программы NETZSCH Thermokinetics 2 [5]. Специальный программный модуль “Model free” позволяет рассчитать величины энергии активации без знания топохимического уравнения. Вариант расчета с нелинейной регрессией позволяет найти вид кинетического уравнения и анализировать последовательные и параллельные реакции разложения в многоступенчатых процессах.

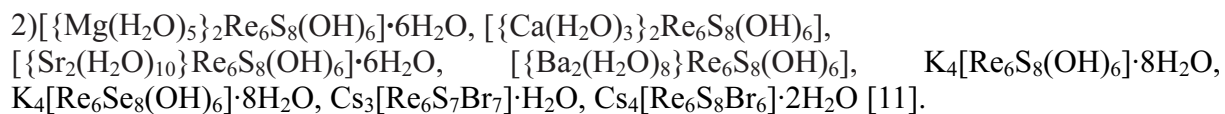
Сами по себе величины E и $\lg A$, рассчитываемые в неизотермической кинетике, являются условными и мало информативными, но важным для кинетического анализа является характер их изменения в рядах изоструктурных или аналогично построенных соединений [1–3].

Была исследована кинетическая устойчивость при нагревании двух рядов кластерных соединений:

1) $\text{Na}_{12}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}\text{L}_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{72}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{C}_2\text{O}_4)_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (L = глицин, валин, аспарагиновая кислота, цистеин), ($n \approx 300$) [6].

В таких многоводных кластерных соединениях молекулы воды образуют димеры, тетрамеры, октамеры и огромные кластеры $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ и $(\text{H}_2\text{O})_{60}$; часть из них обладают рыхлой структурой, но часть находится под таким давлением, что по свойствам близки к клатратным гидратам, аналогам льда-2 [7–10]. Они ответственны за устойчивость кристалла, и их удаление разрушает структуру. Дегидратация всех кластерных соединений молибдена в квазиравновесных условиях протекает в интервале 30–250⁰С, никаких устойчивых промежуточных гидратов не образуется. При дегидратации

с линейным нагревом существуют кинетически заторможенные фазы; величины энергии активации дегидратации лежат в пределах 60–80 кДж/моль и практически не зависят от конкретного лиганда L.



Процесс дегидратации этих соединений многоступенчатый, гидроксогруппы устойчивы до 260°C. Даже у моногидратов и дигидратов $\text{Cs}_3[\text{Re}_6\text{S}_7\text{Br}_7]\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ процесс дегидратации сложен и сопровождается обратимыми фазовыми переходами. Величины тепловых эффектов переходов существенно меньше величин энергии активации; по-видимому, само искажение решетки при переходе невелико, но величина энергетического барьера значительна. Энергии активации процессов дегидратации для второй группы соединений лежат в пределах $\approx 80\text{--}100$ кДж/моль.

Устойчивость кластерных соединений и ступени дегидратации непосредственно не определяются известным строением соединений. Структура зоны разложения сильно искажена по сравнению с объемом кристалла, а наличие координационных или водородных связей у молекул воды в начальной структуре не приводит к определенному порядку в их удалении, важна термодинамическая устойчивость структуры промежуточного гидрата.

Величины энергии активации дегидратации не могут являться оценкой прочности связи молекул воды, поскольку скорость дегидратации определяется скоростью перестройки структуры всего соединения.

Термодинамическая устойчивость кластерных соединений в эндотермических реакциях дегидратации $\{\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0\}$ в большей мере связана с энтропийным (а не с энтальпийным) фактором, что особенно существенно для первой группы соединений.

1. Logvinenko V., *Thermochim. Acta*, **1999**, 340, 293–299.
2. Logvinenko V., *J. Therm. Anal. Cal.*, **2000**, 60, 9–15.
3. Logvinenko V., *J. Therm. Anal. Cal.*, **2010**, 101, 577–583.
4. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск, Наука, 1989.
5. Netzsch Thermokinetics. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/thermokinetics-workshop>
6. Логвиненко В.А., Федоров В.Е., Федин В.П., Дребущак В.А. *Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов пятого семинара СО РАН–УРО РАН*. Новосибирск, **2005**. Стр. 40.
7. Müller A., Fedin V. P., Kuhlmann C. et al., *Chem. Comm.* **1999**, 927–928.
8. Izarova N.V., Sokolov M.N., Samsonenko D.G., Rothenberger A., Fenske D., Fedin V.P. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, 57, 78–82.
9. Henry M., *J. Cluster Sci.*, **2003**, 14, 267–287.
10. Supriya S., Das S.K., *J. Cluster Sci.*, **2003**, 14, 337–366.
11. Logvinenko V., Fedorov V., Mironov Yu., Drebushchak V., *J. Therm. Anal. Cal.*, **2007**. 88, 687–692.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 05-03-32123, 05-03-08090, 07-03-00912-a).

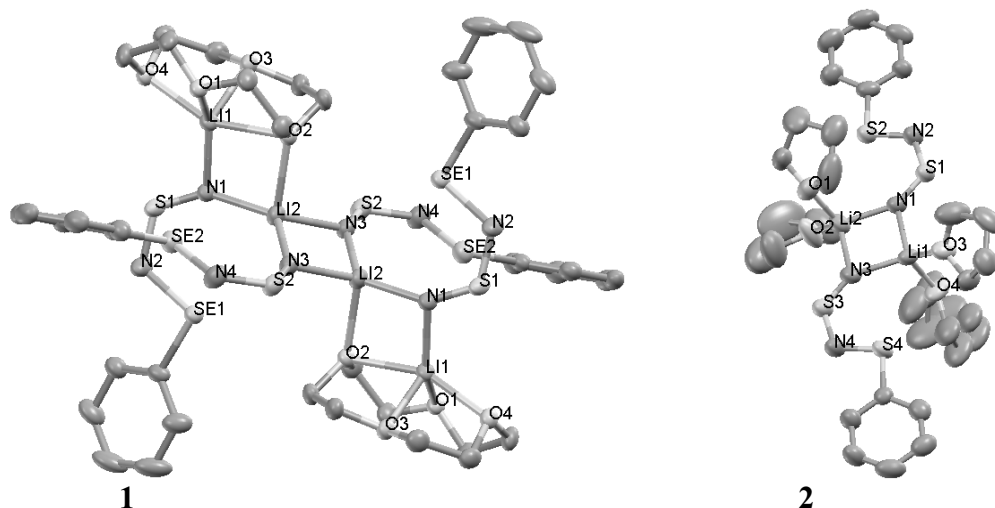
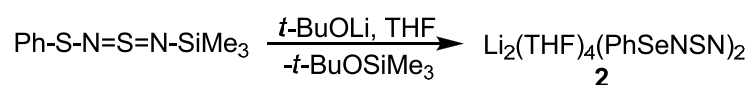
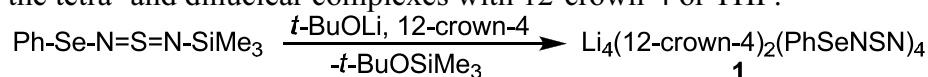
LITHIUM SALTS OF THE EXTENDED CHALCOGEN-NITROGEN CHAIN ANIONS:
 $\text{Li}_4(12\text{-CROWN-4})_2(\text{PhSeNSN})_4$ AND $\text{Li}_2(\text{THF})_4(\text{PhSNSN})_2$

Makarov A.Yu.¹, Lork E.², Mews R.², Zibarev A.V.¹

¹*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
 E-mail: makarov@nioch.nsc.ru*

²*Institute for Inorganic and Physical Chemistry, University of Bremen, Bremen, Germany.
 E-mail: enno.lork@uni-bremen.de*

Desilylation of azachalcogenens Ph-X-N=S=N-SiMe_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) with *t*-BuOLi results in the Li salts of $[\text{PhXNSN}]^-$ anions, isolated and structurally (X-ray) characterized in form of the tetra- and dinuclear complexes with 12-crown-4 or THF:



Salt **1** contains two types of Li ions. One of them is coordinated to 4 oxygen atoms of 12-crown-4 and one nitrogen atom of PhSeNSN anion, whereas Li ions of another type are connected with three PhSeNSN anions and one oxygen atom of 12-crown-4. However, ⁷Li NMR spectrum of MeCN solution of **1** reveal only one narrow signal at 0 ppm characteristic for solvated Li⁺ cation. Thus, complex **1** is not stable in MeCN solution. Only terminal N atoms of PhXNSN ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) anions are involved into interaction with cations in the crystals of salts **1** and **2**. In contrast to known $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{RNSN}]$ salts [1,2], the anions in salts **1** and **2** act as bridging ligands. Comparing with typical double S=N bond length, the terminal SN bonds of the anions in salts **1** and **2** are shortened (1.476-1.486 Å), whereas internal SN bonds of NSN fragment are elongated (1.551-1.577 Å). Thus, the anions of salts **1** and **2** reveal some thiazylamide $\text{Ph-X-N}^-\text{S}=\text{N}$ character, previously observed for other RNSN salts [2,3].

1. A.Yu. Makarov, I.G. Irtegora, N.V. Vasilieva, I.Yu. Bagryanskaya, T. Borrmann, Yu.V. Gatilov, E. Lork, R. Mews, W.-D. Stohrer, A.V. Zibarev, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7194-7199.
2. T. Borrmann, E. Lork, R. Mews, M.M. Shakirov, A.V. Zibarev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2452-2458.
3. T. Borrmann, E. Lork, R. Mews, W.-D. Stohrer, P.G. Watson, A.V. Zibarev, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 3504-3510.

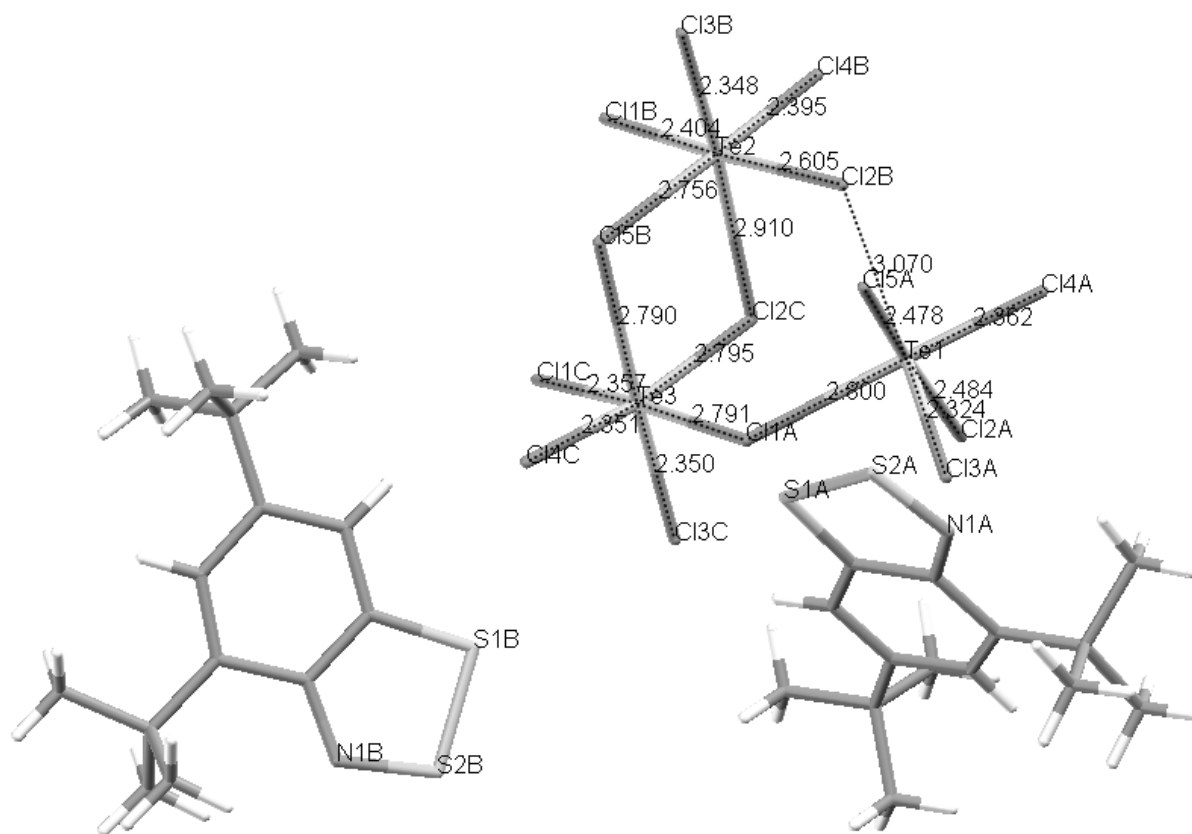
X-RAY STRUCTURE OF 4,7-DI-*TERT*-BUTYL-1,2,3-BENZODITHIAZOLIUM SALT OF NEW TRINUCLEAR TELLURIUM ANION $[\text{Te}_3\text{Cl}_{14}]^{2-}$

Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Zibarev A.V.

N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: makarov@nioch.nsc.ru

Crystals of the salt of new chloro tellurate anion $[\text{Te}_3\text{Cl}_{14}]^{2-}$ were grown from CHCl_3 solution of 4,7-di-*tert*-butyl-1,2,3-benzodithiazolium chloride and TeCl_4 . Low solubility of the salt obtained seems to be the driving force of its formation. The $[\text{Te}_3\text{Cl}_{14}]^{2-}$ anion consists of three distorted TeCl_6 octahedra connected one with another via one or two bridging Cl atoms. Typically for di- and trinuclear chloro tellurates [1-4], the symmetry of the $[\text{Te}_3\text{Cl}_{14}]^{2-}$ anion is far from perfection. Terminal Te-Cl bond lengths lie in the range 2.324–2.484 Å, typical for $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ and $[\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]$ anions [1-4]. The axial Te-Cl bonds of Te1 (numbering see at the figure) are the longest among terminal Te-Cl bonds. The bridging Te-Cl bond lengths are also usual [1-4]. The Cl2B forms both the shortest (2.605 Å) and the longest (3.070 Å) bonds in $[\text{Te}_3\text{Cl}_{14}]^{2-}$ anion. Thus, the $[\text{Te}_3\text{Cl}_{14}]^{2-}$ anion can be considered as a product of TeCl_4 (Te1) addition to well-known $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ anion (Te2 and Te3) at two axial chlorine atoms (Cl1A and Cl2B), however, the contact of Te1 with the Cl2B is comparatively weak.



1. M.A. James, O. Knop, T.S. Cameron, *Can. J. Chem.*, **1992**, *70*, 1795-1821.
2. J. Pietikainen, A. Maaninen, R.S. Laitinen, R. Oilunkaniemi, J. Valkonen, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 1089-1095.
3. H. Fleischer, D. Schollmeyer, *Z. Naturforsch.*, **2004**, *59b*, 1209–1213.
4. A. Haas, M. Pryka, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 11-22.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСОМЕТОКСИДОВ МОЛИБДЕНА(V) И ТИТАНА(IV)

Манакин Ю.В.¹, Лысенко К.А.², Баженова Т.А.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: george@icp.ac.ru

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Активация молекулярного азота – одно из важных направлений современного металлокомплексного катализа. К настоящему времени известно около сотни комплексов переходных металлов с N₂ в качестве лиганда, причем лишь немногие из них способны к дальнейшим реакциям по азоту. Каталитических систем известно всего несколько [1, 2, 3], и только две из них функционируют в протонных средах [3]. Протонные азотфиксирующие системы демонстрируют высокую скорость восстановления азота до аммиака и гидразина. Количество циклов на один активный центр сравнимо с ферментативным, однако механизм их действия и строение активных центров до сих пор неизвестны. Представленные здесь результаты являются первым шагом на пути установления молекулярного механизма функционирования одной из таких каталитических систем – системы на основе смешанных гидроксидов низковалентных молибдена и титана в среде метилового спирта.

Целью данной работы было получение молибден-титановых оксоалкоксидов, – высоковалентных предшественников полиядерных активных центров «гидроксидных» систем, а также изучение зависимости их строения от типа используемого в синтезе основания. Ранее было показано [3], что гидроксидные азотфиксирующие системы проявляют максимальную активность в присутствии нескольких процентов воды в спиртовой реакционной среде, поэтому было интересно проверить в качестве основания не только гидроксиды, но также и алкоксиды щелочных металлов – для создания абсолютно безводной среды, – и сравнить строение полученных соединений. Было найдено, что при использовании гидроксида натрия образуется с высоким выходом комплекс **1** – [Mo₃O₃Ti₂(μ₄-O)(μ₃-O)₂(μ₂-O)₂(μ₂-OMe)₅(OMe)₃]₂ (строение комплекса по данным РСА представлено на рис. 1, слева), а также, в качестве побочного продукта, комплекс **2** – [Mo₂O₂Ti(μ₃-O)(μ₂-O)(μ₃-OMe)(μ₂-OMe)(OMe)₂(MeOH)Cl]₂ (см. рис. 1):

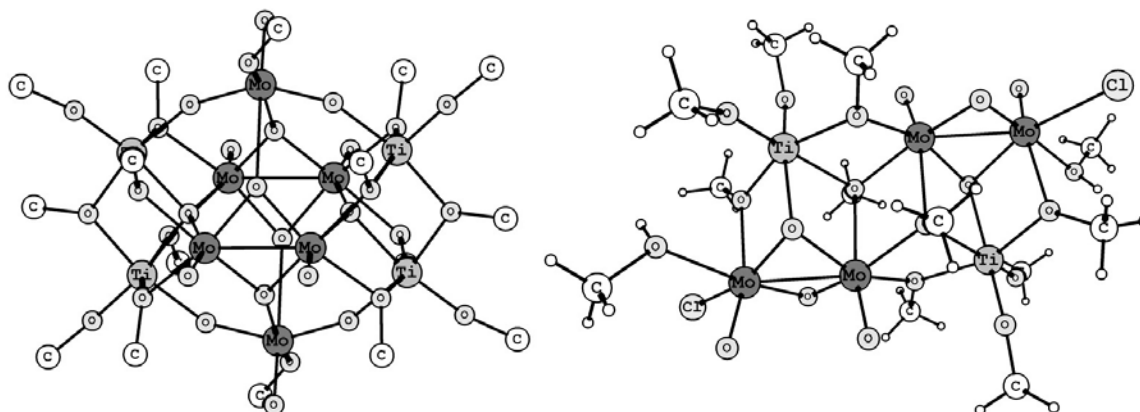


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов **1** и **2** по данным РСА (атомы водорода в комплексе **1** на рисунке не показаны)

В обоих комплексах реализуется характерный для молибдена (V) димерный мотив Mo₂O₄²⁺.

При замене гидроксида натрия на метоксид, наблюдается образование линейного полиядерного молибден-титанового комплекса **3** $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Ti}_2(\mu_2\text{-OMe})_8(\text{OMe})_6]_2$ (Рис. 2).

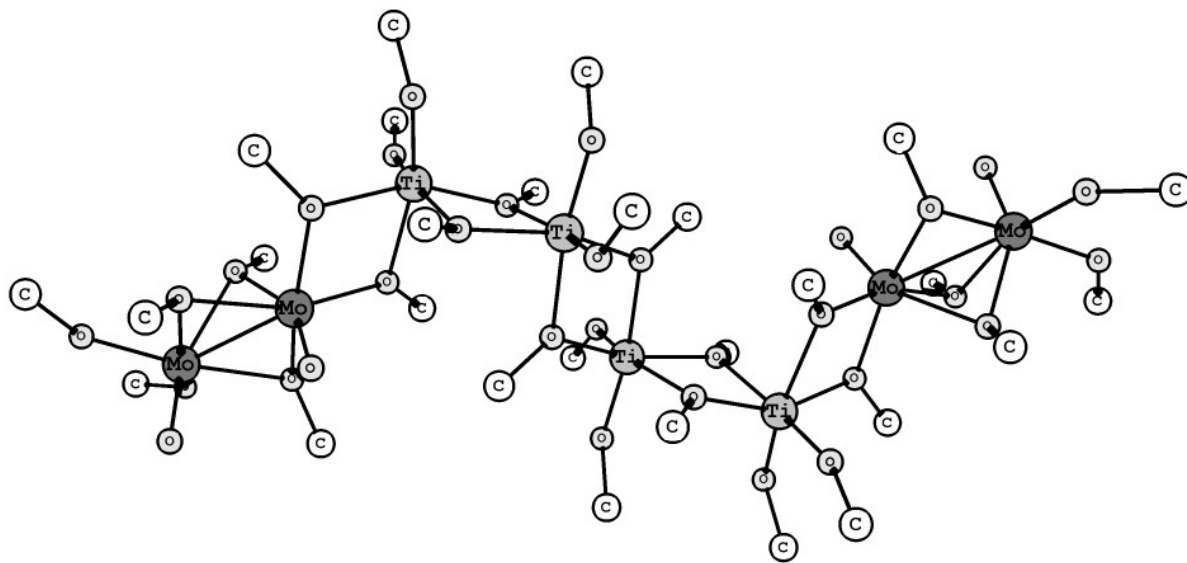


Рис. 2. Строение комплекса **3** по данным РСА (атомы водорода не показаны)

На основании данных РСА комплексов сделан вывод о влиянии природы основания (наличия/отсутствия воды в реакционной среде) на строение образующихся кластеров. Следующий этап работы – восстановление представленных полиядерных комплексов, проверка их каталитической активности в реакциях с субстратами нитрогеназы и определение молекулярного строения.

Полученные соединения ценны не только как потенциальные предшественники катализаторов восстановления азота. Как известно, алкоксиды являются исходными веществами для получения сверхчистых оксидов, используемых в гетерогенном катализе, микроэлектронике и т. д [4]. Поэтому получение гетерометаллических комплексов с различным соотношением металлов (в нашем случае $\text{Ti}/\text{Mo} = 0.5; 0.67; 1$) представляет интерес и с этой точки зрения. Отметим здесь, что представленные соединения являются первым примером молибден-титановых гетерометаллических алкоксидов.

Авторы выражают благодарность Баскакову С.А. за помощь в регистрации ИК-спектров. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

1. Yandulov D.V., Shrock R.R., *Science*, **2003**, *301*, 76-78.
2. Nishibayashi Y., Arashiba K., *Nature Chemistry*, **2011**, *3*, 120-125.
3. Bazhenova T.A., Shilov A.E., *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *144*, 69–145 и ссылки в нем.
4. Турова Н.Я., *Успехи химии*, **2004**, *73*, 1131 – 1154.

**ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULAR PADDLEWHEEL
PLATINUM(III) ACETATE COMPLEX $\text{Pt}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{O}_3\text{SMe})_2$
ACCORDING TO DFT CALCULATIONS**

Markov A.A., Klyagina A.P., Cherkashina N.V., Nefedov S.E.,
Vargaftik M.N., Moiseev I.I.

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia
E-mail: markov.box@gmail.com

Electronic structure of the recently synthesized molecular diplatinum(III) paddlewheel $\text{Pt}_2(\mu\text{-OCOCMe})_4(\text{O}_3\text{SMe})_2$ (**1**) complex [1] was studied by the Density Functional Theory (DFT) with the hybrid exchange-correlation potential PBE1PBE in the SDD basis. The calculated interatomic distances in molecule **1** and the relative cation $[\text{Pt}_2(\text{OCOCMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ adequately agree with the experimental data, taking into account the common overestimation of the $\text{M}\cdots\text{M}$ distances in calculations using the SDD basis.

Figure 1 shows the calculated energy levels and the structure of basic MOs in these molecules. Our data give an insight into instability of a hypothetical binuclear platinum(II) acetate $\text{Pt}_2(\mu\text{-OCOCMe})_4$. Such a molecule should have an electron pair at the antibonding MO, while the removal of the electron pair from this MO will produce a stable platinum(III) cation $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OCOCMe})_4]^{2+}$ with a short Pt–Pt bond (2.398 Å).

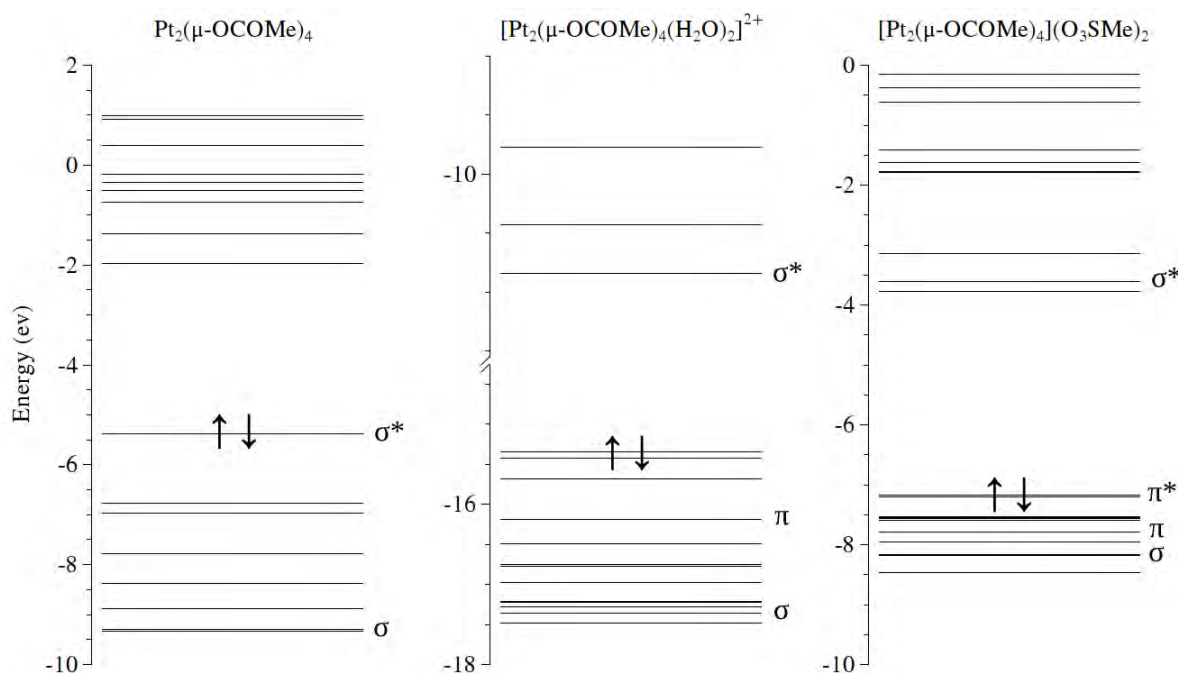


Fig. 1. Upper valence energy levels for $\text{Pt}_2(\mu\text{-OCOCMe})_4$, $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OCOCMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ and $\text{Pt}_2(\mu\text{-OCOCMe})_4(\text{O}_3\text{SMe})_2$ based on PBE1PBE/SDD calculations (some "metallic" MOs are denoted)

The short $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ distance 2.436 Å in the related Pt(III) cation $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OCOCMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ is also due to the absence of electrons at the antibonding σ^* -MO (Fig. 1). The antibonding σ^* -MO of molecular complex **1** is also not occupied, resulting in a short Pt–Pt distance 2.487 Å and σ -bonding, analogously to other binuclear transition metal complexes containing 14 valent electrons at the "metallic" MOs [2].

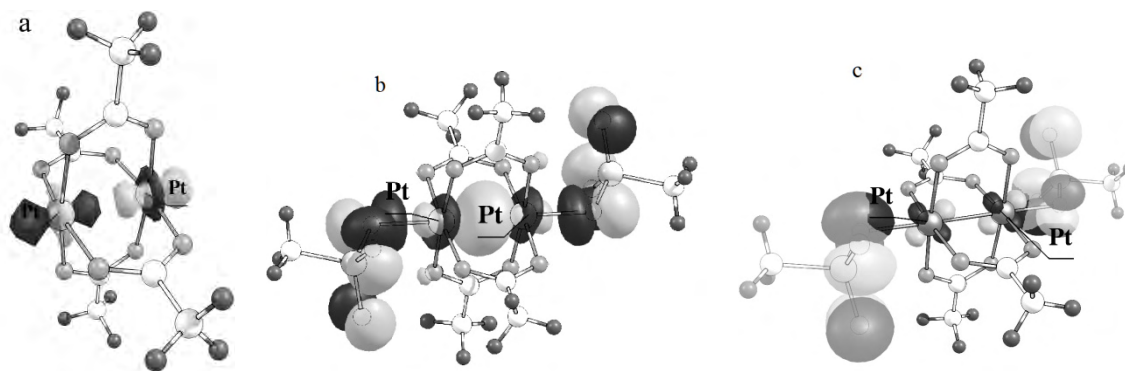


Fig. 2. (a) antibonding σ^* -HOMO in $\text{Pt}_2(\mu\text{-OCOMe})_4$; (b) bonding σ -MO and (c) antibonding π^* -HOMO in $\text{Pt}_2(\mu\text{-OCOMe})_4(\text{O}_3\text{SMe})_2$ based on PBE1PBE/SDD calculations

However, this σ^* -MO becomes a (LUMO+1) because of a rather antibonding effect of the axial ligands (*cf.* Figs. 1b and 1c), while the LUMO becomes δ -MO. The HOMO in complex **1** is a π^* -MO (Figs. 1c, 2c). Its energy position is also due to the antibonding effect of the axial ligands. Analysis of the structure of the other MOs shows that the electron configuration of the "metallic" moiety of complexes **1** and $[\text{Pt}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ is $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*\pi^4$, with the Pt–Pt σ -bond.

The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 12-03-00917), the Foundation of President of the Russian Federation (programs for support of the leading Russian scientific schools NSh-5232.2012.3 and young Russian scientists No. MK-6342.2012.3) and the Foundation of the Russian Academy of Sciences (programs "Purposeful synthesis of inorganic substances and creation of related functional materials" and "Basic principles of technology of nanostructures and nanomaterials").

1. N.V. Cherkashina, S.E. Nefedov, A.P. Klyagina, A.A. Markov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, (*in print, accepted article*).
2. A.A. Markov, A.P. Klyagina, S.P. Dolin, N.S. Ahmadullina, N.Yu. Kozitsyna, N.V. Cherkashina, S.E. Nefedov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 54 885–892.

КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Os–S–Se–Cl, Os–S–Se–Cl–CN, Os–S–Se–Cl–4-CNPy

Миронов Ю.В.¹, Волков С.В.², Демченко П.Ю.³, Янко О.Г.², Яровой С.С.¹,
Гладышевский Р.Е.³, Харьковская Л.Б.², Баранец С.А.²

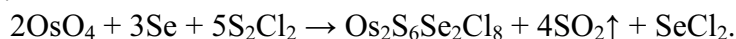
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: yvmironov@gmail.com

²Институт общей и неорганической химии НАН Украины им. В.И. Вернадского,
Киев, Украина

E-mail: oleg_yanko@mail.ru

³Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Львов, Украина
E-mail: demchenko@franko.lviv.ua

Взаимодействием OsO₄ с 22%-ным раствором Se в S₂Cl₂ без доступа воздуха при 100°C получен темно-коричневый мелкокристаллический диамагнитный порошок тиоселенохлорида осмия:

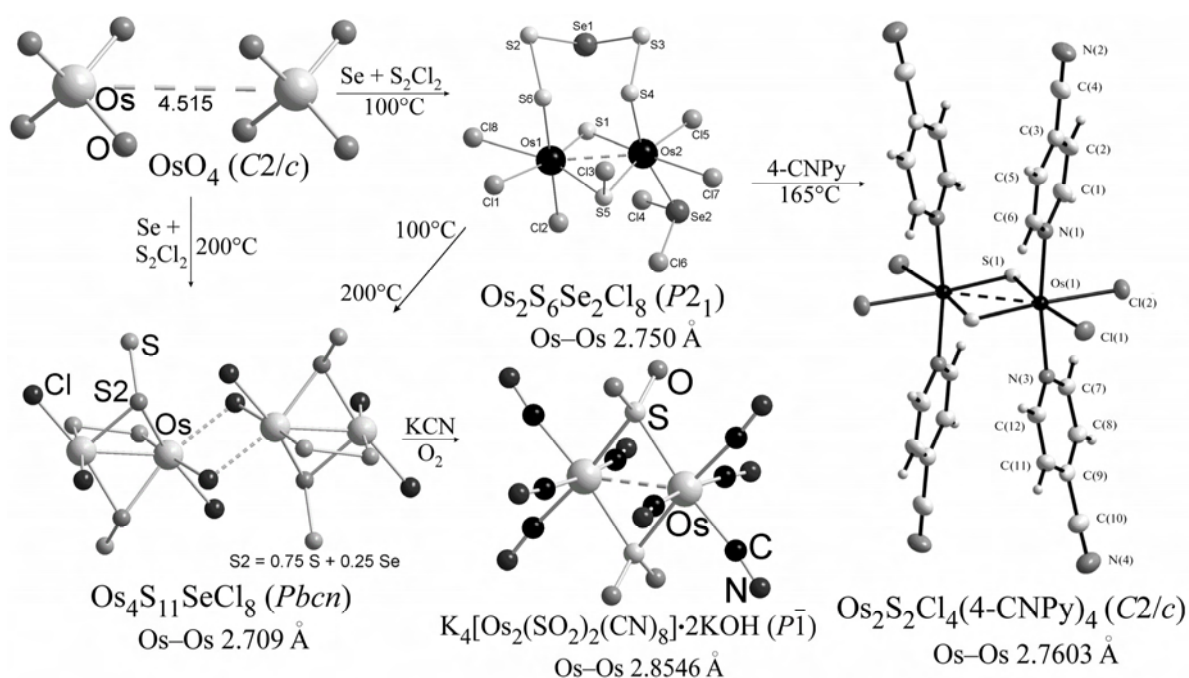


Кристаллическая структура соединения исследована РСА по методу поликристалла [1]. Структуру этого соединения можно представить в виде изолированных биядерных кластерных молекулярных комплексов с полихалькогенгалогенидными группами Cl₃Os(μ-SCl)(μ-S)(μ-SSeSS)OsCl₂SeCl₂. Расстояние Os–Os 2,75 Å свидетельствует о наличии несколько удлиненной связи металл-металл.

При температуре синтеза 200°C тиоселенохлорид осмия Os₂S₆Se₂Cl₈ превращается в черный диамагнитный мелкокристаллический порошок тиоселенохлорида осмия:

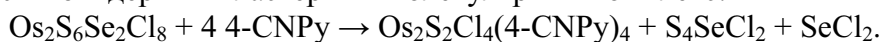


Строение тиоселенохлорида осмия Os₄S₁₁SeCl₈ по результатам РСА [2] можно представить в виде биядерного кластерного соединения линейной полимерной структуры [Cl₂Os(μ-S₂)(μ-SS)₂OsCl₂]·[Cl₂Os(μ-S₂)(μ-SS)(μ-SSe)OsCl₂]_n. Расстояние Os–Os 2.709 Å свидетельствует о наличии связи металл-металл.



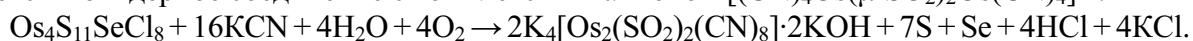
Превращение соединения $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ в $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ может происходить путем: а) отщепления от полихалькогенидной цепочки $-\text{S}-\text{S}-\text{Se}-\text{S}-\text{S}-$ среднего фрагмента $-\text{S}-\text{Se}-\text{S}-$ с образованием мостикового лиганда $\mu\text{-S}_2$; б) отщепления от одного атома осмия лиганда Cl^- , а от другого – молекулы SeCl_2 ; в) преобразования мостиковых лигандов $\mu\text{-S-Cl}$ и $\mu\text{-S}$ в $\mu\text{-SS}$ и $\mu\text{-SSe}$. В обоих соединениях присутствует устойчивый кластерный фрагмент $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$.

Тиоселенохлорид осмия $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ в расплаве 4-цианопиридина (4-CNPy) при 165°C превращается в биядерный кластерный молекулярный комплекс:



Кристаллическая структура $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(4\text{-CNPy})_4$ исследована PCA по стандартной методике на монокристалле соединения [1]. Превращение $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ в $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(4\text{-CNPy})_4$ происходит путем: а) замещения полихалькогенидной цепочки $-\text{S}-\text{S}-\text{Se}-\text{S}-\text{S}-$, лиганда Cl^- и молекулы SeCl_2 на 4 молекулы 4-CNPy; б) преобразования мостикового лиганда $\mu\text{-S-Cl}$ в $\mu\text{-S}$. Расстояние $\text{Os}-\text{Os}$ 2,76 Å, мало отличающееся от соответствующей длины связи в исходном $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$, подтверждает сохранение первоначального биядерного кластерного фрагмента $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$.

Полимерный тиоселенохлорид осмия $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ в растворе цианида калия превращается в биядерное соединение с комплексным анионом $[(\text{CN})_4\text{Os}(\mu\text{-SO}_2)_2\text{Os}(\text{CN})_4]^{4-}$:



Кристаллическая структура комплекса исследована PCA [3]. Атомы осмия связаны двумя мостиковыми $\mu\text{-SO}_2$ группами. Расстояние $\text{Os}-\text{Os}$ (2,855 Å) длиннее аналогичной связи в исходном $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$. Превращение комплекса $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ в $[(\text{CN})_4\text{Os}(\mu\text{-SO}_2)_2\text{Os}(\text{CN})_4]^{4-}$ может происходить путем: а) замещения мостиковых лигандов $\mu\text{-S}_2$ и лигандов Cl^- на ионы CN^- ; б) окисления мостиковых лигандов $\mu\text{-SS}$ и $\mu\text{-SSe}$ до $\mu\text{-SO}_2$. Здесь также сохраняется центральный металлхалькогенидный фрагмент $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$, с той лишь разницей, что условия способствуют окислению мостиковых атомов серы до SO_2 , а расстояние $\text{Os}-\text{Os}$ свидетельствует об отсутствии связи металл-металл.

Таким образом, в системе $\text{Os}-\text{Se}-\text{S}-\text{Cl}$ при температурах $100\text{-}200^\circ\text{C}$ формируется устойчивая биядерная кластерная структура $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$ со связью металл-металл, сохраняющая свою целостность в расплаве 4-цианопиридина. Однако в растворе цианид-иона она превращается в биядерную структуру $[\text{Os}(\mu\text{-SO}_2)_2\text{Os}]$, не содержащую связи металл-металл.

1. Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Миронов Ю.В. и др., *Коорд. химия*, **2012**, 38, №3, 179-184.
2. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu. et al., *Chem. Met. Alloys*, **2010**, 3, 191-196.
3. Yanko O.G., Kharkova L.B., Pekhnyo V.I. et al., *Acta Cryst.*, **2005**, E61, i211–i212.

**НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫХ
ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И КОМПЛЕКСА [Au(Dien)Cl]Cl₂**

Макотченко Е.В., Миронов Ю.В., Смоленцев А.И., Байдина И.А.

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

К настоящему времени получен целый ряд координационных соединений на основе четырехъядерных тетраэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения [Re₄Q₄(CN)₁₂]⁴⁻ (Q= S, Se, Te) и катионов 3d-переходных металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)) или их комплексов с аммиаком, этилендиамином, диэтилентриамином, триэтилентетраамином. Показано, что, в зависимости от условий проведения реакций, в водных растворах реализуются как молекулярные, так и полимерные структуры. Образование полиядерных соединений различной размерности происходит благодаря амбидентатному характеру CN-группы, способной выступать как в качестве терминального лиганда, так и в качестве мостикового лиганда. Соединения на основе указанных кластерных комплексов и катионов благородных металлов, в частности золота(III), неизвестны. Отметим, что аква-ионы золота(III) не существуют в водном растворе, а комплексы золота(III) с аммиаком, этилендиамином, диэтилентриамином получены и охарактеризованы. Комплексный катион [Au(Dien)Cl]²⁺ был использован нами в качестве готового «строительного блока» в синтезах с халькоцианидными кластерными комплексами рения.

Реакцией комплекса [Au(Dien)Cl]Cl₂ с четырехъядерным тетраэдрическим халькоцианидным кластерным комплексом рения K₄[Re₄Q₄(CN)₁₂]·5H₂O (Q= S, Se, Te) в водном растворе получены соединения [Au(Dien)Cl]₂[Re₄Te₄(CN)₁₂]·5H₂O (**I**) [1], [Au(dien)Cl]₂[Re₄Se₄(CN)₁₂]·3.7H₂O (**II**), [Au(dien)Cl]₂[Re₄S₃Te(CN)₁₂]·6.5H₂O (**III**), [Au(dien)Cl]₂[Re₄S_{3.5}Te_{0.5}(CN)₁₂]·6.5H₂O (**IV**). Соединения устойчивы на воздухе, плохо растворимы в воде. Они охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-спектроскопии. Строение соединений изучено методом РСА. Экспериментальный материал получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Параметры ячеек приведены в таблице.

Соединение	<i>a</i> , Å α, град.	<i>b</i> , Å β, град.	<i>c</i> , Å γ, град.	Сингония, пр. группа, Z
I	12.9796(5), 77.4490(10)	13.7506(5), 66.3000(10)	13.7747(5), 78.5620(10)	Триклинная, пр. гр. P-1, 2
II	13.1620(15), 75.306(3)	13.4770(13), 62.388(2)	13.7177(16), 89.836(3)	Триклинная, пр. гр. P-1, 2
III	9.2161(7), 90	38.439(3), 109.480(2)	13.4561(9), 90	Моноклиная, пр. гр. P21/c, 4
IV	9.2229(2), 90	38.3821(8), 109.555(1)	13.4460(3), 90	Моноклиная, пр. гр. P21/c, 4

Строение кластерных анионов в полученных соединениях не претерпевает значительных изменений по сравнению с исходными кластерами. Состав кластерного ядра оказывает влияние на координационное окружение атома золота. Так для **I** плоско-

квадратная координация атомов Au дополняется до искаженно-октаэдрической (4+1+1) атомами азота CN-групп кластерного аниона и атомами кислорода молекул.

кристаллизационной воды. В структуре **I** можно условно выделить нейтральные фрагменты, отвечающие химической формуле $[\{Au(Dien)Cl\}_2Re_4Te_4(CN)_{12}]$. Для **III** и **IV** плоско-квадратная координация атома Au дополняется до искаженно-октаэдрической (4+1+1) атомами азота CN-групп двух кластерных анионов. В структурах **III** и **IV** четыре катиона связаны с одним и тем же кластерным анионом, при этом каждый из катионов связывается двумя соседними кластерными анионами. Найденные расстояния Au...N (Au...O_w) больше суммы ковалентных радиусов золота и атома N (O), но меньше суммы их ван-дер-вальсовых радиусов. Это указывает на слабое координационное взаимодействие между атомом золота катионов с атомами азота CN-групп кластерных анионов и кислорода молекул воды.

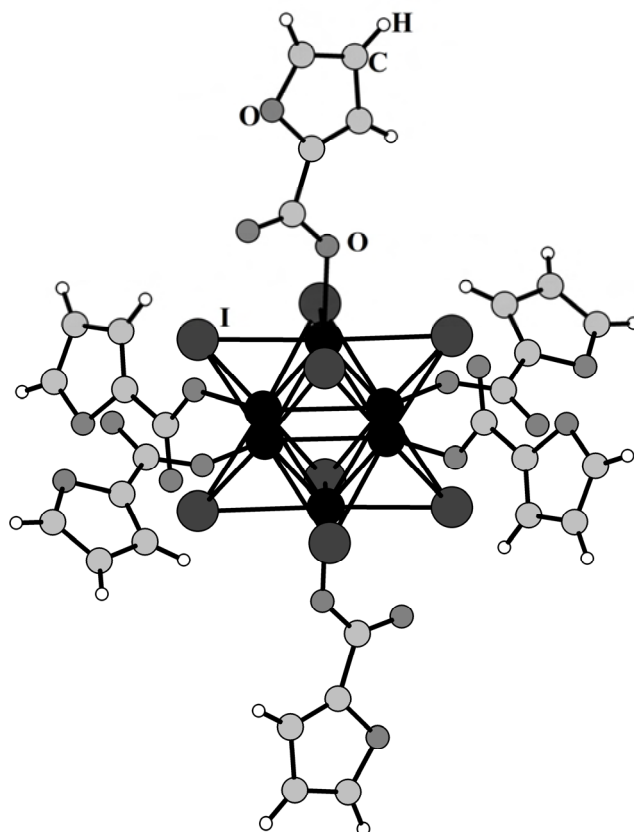
1. Макотченко Е.В., Миронов Ю.В., Байдина И.А. // *Журн. структур. химии*. 2010, Т. 51, № 4, 742–746.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ЙОДИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА

Михайлов М.А., Брылев К.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: mikhajlovmaks@yandex.ru

Интерес к химии октаэдрических йодидных кластеров молибдена вызван их способностью к люминесценции в растворах и в твёрдом состоянии с высокими квантовыми выходами и большими временами эмиссии, что важно для создания новых люминесцентных материалов. Йодидный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OOC}\text{C}_3\text{F}_7)_6]$ даёт максимальные квантовые выходы в растворе ацетонитрила ($\Phi_{\text{em}} = 0.59$, $\lambda_{\text{em}} = 668 \text{ nm}$) и в твёрдом состоянии ($\Phi_{\text{em}} = 0.36$, $\lambda_{\text{em}} = 659 \text{ nm}$) [1]. Изменение лигандного окружения ответственного за люминесценцию кластерного ядра $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ может существенно повлиять на люминесцентные характеристики кластерного соединения. Необычно яркую долгоживущую люминесценцию в красной области спектра можно ожидать для йодид-



ных кластерных комплексов молибдена с фторированными органическими лигандами, а наличие сопряженных систем в структуре лиганда может значительно увеличить интенсивность люминесценции. С этой целью был синтезирован набор карбоксилатных комплексов $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OOCR})_6]^{2-}$ ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_3\text{O}$ (α -фурил) (см. рис), C_{10}H_7 (α -нафтил), CH_3 , C_6F_5), а также фенолятные комплексы $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OOCR})_6]^{2-}$ ($\text{R} = o$ -нитрофенолят, p -нитрофенолят, 2,4-динитрофенолят) и изучены их спектры люминесценции. Все полученные соединения охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

Анион $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ подвергается акватации и гидролизу в растворе боратного буфера при $\text{pH} = 9.7$, образуя кристаллогидраты гидрокосокомплексов. В настоящей работе синте-

зированы кристаллогидраты $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, и $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Рентгеноструктурный анализ показал, что молекулы воды координированы к кластерному ядру $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ и с помощью водородных связей образуют различные трёхмерные каркасы, напоминающие структуры различных модификаций льда, в больших полостях которых расположены кластерные ядра.

Впервые синтезирован ацетиленидный комплекс $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_6]$ – первый пример гомолептического металлоорганического комплекса для октаэдрических кластеров $\{\text{M}_6\text{Q}_8\}$, структурной особенностью которого является наличие связи между атомами молибдена кластерного ядра и sp – гибридованными атомами углерода лиганда. Продемонстрированная способность йодидного кластерного ядра образовывать прочные связи с атомами углерода открывает широкие перспективы для синтеза и исследования физико-химических свойств нового семейства металлоорганических высоковалентных кластеров. Полученный комплекс обладает люминесцентными свойствами и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа.

Авторы благодарят к.х.н. А.В. Вировца (ИНХ СО РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа.

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

СИНТЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИИ ТРИФТОР- И МОНОХЛОР-АЦЕТАТОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Мулагалеев Р.Ф.¹, Кирик С.Д.²

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: rufm@icct.ru

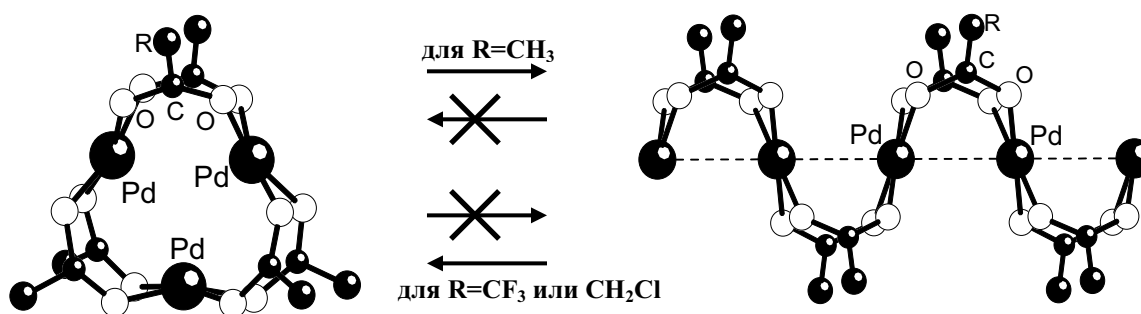
²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: kirik@icct.ru

Известно что, образование карбоксилатов палладия возможно в виде полимерных или трёхъядерных молекулярных комплексов. На примере ацетатных соединений палладия нами было показано, что образование трёхъядерной молекулярной формы ацетата палладия может сопровождаться необратимым переходом в полимерный ацетат палладия [1]. В случае формиатных и трихлорацетатных соединений палладия выделена и идентифицирована только полимерная форма карбоксилата палладия [2]. Для выяснения причин возникновения полимерной или молекулярной форм представляет интерес расширить исследование на другие карбоксилатные соединения палладия.

Для этих целей было исследовано взаимодействие трифторуксусной и монохлоруксусной кислот с растворами азотнокислого палладия. В результате проведённых исследований установлено, что выделение трифторацетата или монохлорацетата палладия можно осуществлять в виде полимерных малорастворимых в реакционном растворе соединений. Высокая сольватационная способность исследованных карбоксилатов в присутствии органического растворителя позволяет перевести комплекс из полимерной в молекулярную форму. При этом трифторацетат палладия склонен к образованию пересыщенных растворов сольватных комплексов. В исследованных соединениях переход из молекулярной формы в полимерную (без декомпозиции соединений) зафиксирован не был. Таким образом, можно предполагать необратимость трансформации трифторацетата или монохлорацетата палладия из полимерной формы в молекулярную, которая для ацетата палладия имеет обратную тенденцию.

В процессе исследования были получены и структурно охарактеризованы методом порошковой дифрактометрии следующие соединения: *catena*-[Pd(CF₃COO)₂]_n (Пр. гр. P-1, a=5.914(1)Å, b=8.371(1)Å, c=9.122(1)Å, α=92.68(1)°, β=107.67(1)°, γ=89.53(1)°, V=429(1)Å³, Z=2); *catena*-[Pd(CH₂ClCOO)₂]_n (Пр. гр. Pnca a=16.474(1)Å, b=8.240(1)Å, c=5.713(1)Å, V=775.55(3)Å³, Z=2); [Pd₃(CF₃COO)₆] (Пр. гр. I2/n a=13.556(1)Å, b=15.894(1)Å, c=13.258(1)Å, β=109.14(1)°, V=2698.7(9)Å³, Z=4); [Pd₃(CH₂ClCOO)₆] (Пр. гр. Pcnb a=15.941(1)Å, b=13.747(1)Å, c=12.597(1)Å, V=2760.5(3)Å³, Z=4). Структуры палладиевых комплексов исследованных соединений [Pd₃(RCOO)₆] и *catena*-[Pd(RCOO)₂]_n и их трансформации показаны на рисунке.



Основу кристаллических структур исследованных полимерных соединений *catena*-[Pd(RCOO)₂]_n составляют прямолинейные ряды цепей комплексов [Pd(RCOO)_{4/2}] соединённых между собой мостиковыми карбоксилатными группами. Атомы палладия в полимерных цепочках располагаются с равными расстояниями Pd...Pd (для R=H расстояние Pd...Pd составляет 2.89 Å [2], для R=CH₃ – 2.92 Å [2], для R=CF₃ – 2.96 Å, для R=CH₂Cl – 2.86 Å; для R=CCl₃ – 2.99 Å [2]). В основе исследованных трёхъядерных молекулярных трифтор- и монохлорацетатов палладия [Pd₃(RCOO)₆], также как в основе молекулярного ацетата палладия [Pd₃(CH₃COO)₆] [3], находится комплекс из трёх атомов палладия с треугольным расположением. Внутрикмплексные расстояния Pd...Pd, как в исследованных, так и в известных трёхъядерных молекулярных карбоксилатах палладия, находятся в диапазоне 3.08-3.29 Å. Сравнение структурных и физико-химических характеристик исследованного молекулярного трифторацетата палладия и известного аналога, полученного ранее и структурно охарактеризованного в работе [4], показали, что соединения являются кристаллическими модификациями [Pd₃(CF₃COO)₆]. Исследованный комплекс является низкотемпературной кристаллической модификацией известного ранее аналогичного соединения.

Авторы благодарят гос. контракт № 02.740.11.0629 и грант ICDD JSPDS 93-10 за поддержку исследований.

1. Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д., *Журнал прикладной химии*, **2010**, 83, 12, 1937-1947.
2. Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д., *Тезисы XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии*, Суздаль, **2011**, 41-42.
3. Лялина Н.Н., Даргина С.В., Соболев А.Н. и др., *Координационная химия*, **1993**, 19, 1, 57-63.
4. Бацанов А.С., Тимко Г.А., Стручков Ю.Т. и др., *Координационная химия*, **1989**, 15, 5, 688-693.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦЕРИЯ ИЗ КООРДИНАЦИОННОГО ПИВАЛАТА $\text{Ce}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6$

Цымбаренко Д.М.², Корсаков И.Е.², Заузолкова Н.В.¹, Доброхотова Ж.В.¹,
Илюхин А.Б.¹, Новоторцев В.М.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: vmnov@igic.ras.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: i.kors@yandex.ru

Тонкие пленки неорганических материалов находят широкое применение в современной науке и технике. Актуальной является задача направленного синтеза пленок методом химического осаждения из растворов металл-органических соединений. Общеизвестно, что приготовление пленок химическими методами осаждения подразумевает, прежде всего, выбор, получение и комплексное физико-химическое исследование металл-органических прекурсоров (МОП). Карбоксилаты РЗЭ являются одними из популярными МОП для нанесения оксидных пленок из растворов. Эти соединения в окислительной среде разлагаются с образованием оксидов в достаточно мягких условиях, кроме того использование пивалатных производных РЗЭ, содержащих разветвленный и донорный *трет*-бутильный радикал в карбоксилатном анионе, обеспечивает достаточно хорошую растворимость в органических растворителях.

Пивалатные комплексы Ce с HPiv были синтезированы по разработанной ранее методике [1].

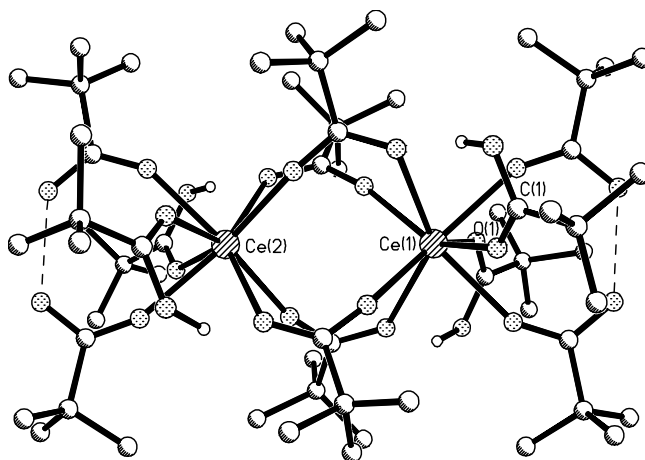


Рис. 1. Молекулярная структура $\text{Ce}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6 \cdot \text{HPiv}$

Структуры образцов, полученных из разных синтезов, установлены методом РСА (рис. 1). Показана возможность при варьировании условий синтеза получения как сольватного – $\text{Ce}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6 \cdot \text{HPiv}$, так и комплекса без сольвата – $\text{Ce}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6$. Образцы прекурсора исследованы методами ДСК, ТГА и адиабатической калориметрии.

Пленки CeO_2 на монокристаллических подложках (100) MgO получали методом spin-coating из 6% раствора $\text{Ce}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6 \cdot \text{HPiv}$ в этиловом спирте при скорости вращения подложки 3000 об/мин. Раствор фильтровали непосредственно в процессе накапывания, для исключения процесса гидролиза. Полученные пленки прекурсора подвергали пред-

отжигу при 300°C на воздухе. Циклы накапывания-предотжига повторяли 1-3 раза. Отжиг пленок проводили при 700-900°C на воздухе со скоростью нагрева 5°/мин.

Рентгено-фазовый анализ полученных пленок доказывает образование фазы CeO_2 . На рентгенограммах в геометрии Брегга-Брентано обнаружены рефлексы (111), (200), (220), (311) CeO_2 , что свидетельствует о поликристаллическом характере полученных пленок.

По данным атомно-силовой микроскопии, полученные пленки являются сплошными, гладкими – средняя шероховатость поверхности на участке 40x40 мкм составляет 2.4 нм. Показано, что за каждый цикл осаждения набирается ~ 30 нм толщины пленки. Пленки состоят из плотной упаковки частиц округлой формы. Обнаружена зависимость размера частиц от толщины пленок: так в пленке полученной за один цикл (толщина ~ 30 нм) осаждения средний размер частиц составляет ~ 50 нм, а в пленке за три цикла осаждения (толщина ~ 100 нм) средний диаметр частиц ~ 150 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-12150), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-1670.2012.3), Президиума РАН и ОХНМ РАН.

1. И.Г. Фомина, М.А. Кискин, А.Г. Мартынов, Г.Г. Александров, Ж.В. Доброхотова, А.Ю. Цивадзе, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. *Журн. неорг. химии*, **2004**, *49*, 1463-1474.
2. Кудряков М.Ю., Кузьмина Н.П., Писаревский А.П., Мартыненко Л.И., *Коорд. химия*, **2002**, *28*, 521-527.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПИВАЛАТА ЦИНКА(II)

Фомина И.Г.¹, Чернышев В.В.², Великодный Ю.А.², Быков М.А.², Малкерова И.П.¹,
Алиханян А.С.¹, Пунтус Л.Н.³, Доброхотова Ж.В.¹, Новоторцев В.М.¹, Еременко И.Л.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: vmnov@igic.ras.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: mich.bykov@gmail.ru

³Институт радиотехники и электроники РАН, Москва, Россия
E-mail: lada_puntus@mail.ru

Обменной реакцией между $Zn(OOCMe)_2 \cdot 2H_2O$ и пивалиновой кислотой ($HOOCBu^{\text{t}} = HPriv$) на воздухе при 100 °С получен новый координационный полимер $\{Zn(Priv)_2\}_n$ (**1**). По данным метода порошковой рентгеновской дифракции в **1** каждый атом цинка (КЧ = 4) имеет искаженную тетраэдрическую координацию с четырьмя атомами кислорода четырех разных пивалатных анионов (Рис. 1). Каждые два соседних атома цинка связаны двумя бидентатными мостиковыми пивалатными группами в 1D полимерные цепи с чередующимися расстояниями $Zn \dots Zn$ равными 3.366(6) и 3.470(5) Å, соответственно. В кристалле цепи $\{Zn(Priv)_2\}_n$ изолированы из-за присутствия в пивалатных лигандах разветвленных и объемистых *трет*-бутильных групп. Подобная цепочечная структура была установлена ранее для изоструктурных полимеров $\{M(Priv)_2\}_n$, где $M = Fe$ [1], Co [2].

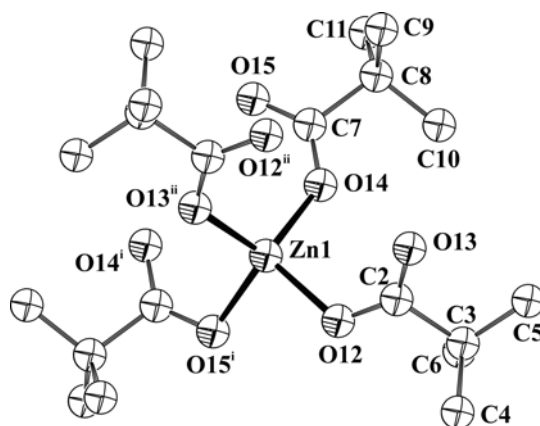
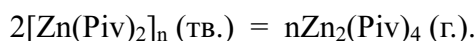


Рис. 1. Координационное окружение Zn в комплексе 1

Изучено термическое поведение комплекса **1** в интервале температур -150...+150 °С (123-423 К). Показано, что полимер **1** претерпевает фазовый переход второго рода (температура максимума аномалии на зависимости $C_p(T)$ - 193±1 К, оцененное значение $S^{\circ}298$ составляет 320±11 кДж/К моль), возгоняется без разложения в интервале температур 210-250 °С при стандартных условиях (*Standard pressure*, $SP = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст}$) (Рис. 2), в насыщенном паре над ним присутствует только одна молекулярная форма - $Zn_2(Priv)_4$. Процесс парообразования пивалата **1** можно описать реакцией:



Среднее значение $\Delta_S H^{\circ}[Zn_2(Priv)_4, \text{тв.}, T] = 178.5 \pm 14.5 \text{ кДж/моль}$.

Комплекс **1** обладает люминесценцией в видимом диапазоне при 77 и 300 К.

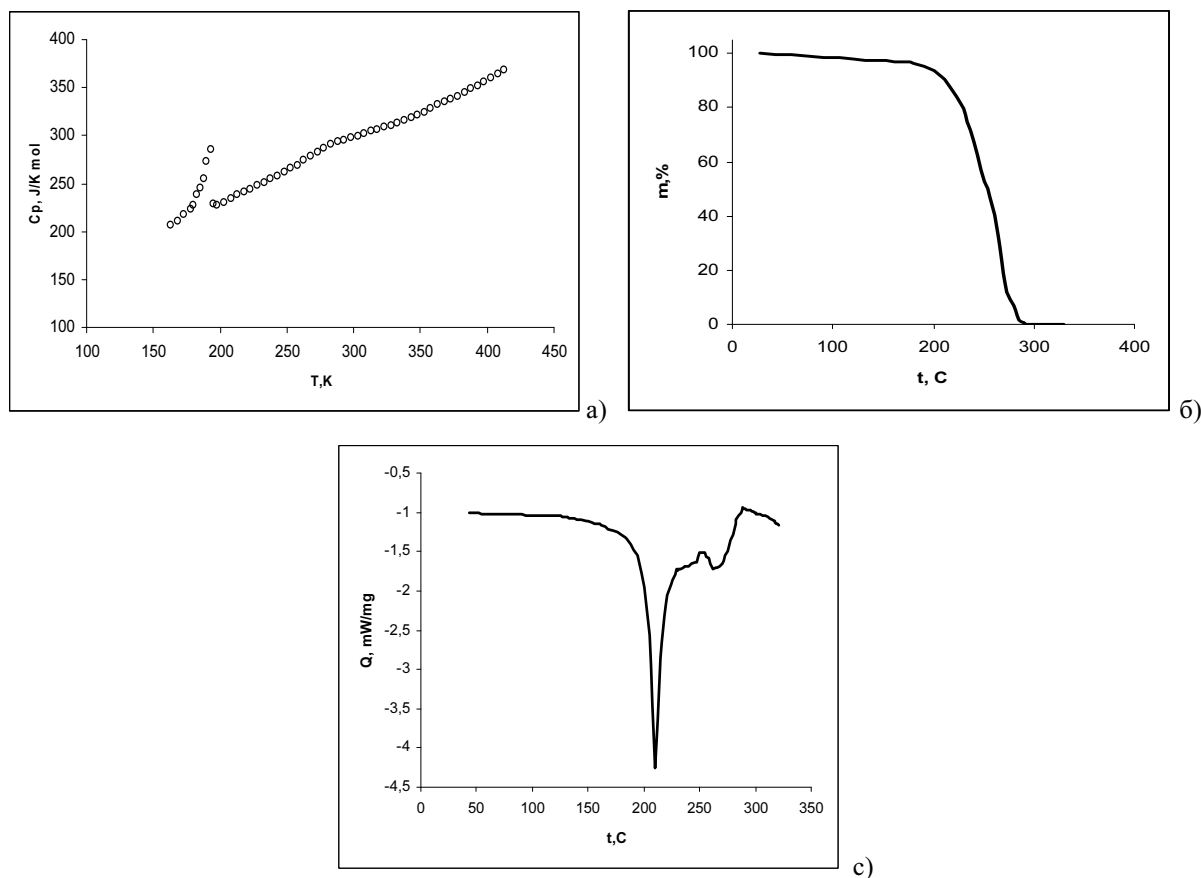


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от температуры (а) и зависимости изменения массы (б) и теплового потока (в) от температуры при нагревании соединения **1**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 10-03-00515, 10-03-00898), Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-2357.2012.3, НШ-1670.2012.3), Министерства науки и образования РФ (ГК-14.740.11.0363, ГК-Р850) и Целевых программ научных исследований Президиума и ОХНМ РАН.

1. Eremenko I.L., Kiskin M.A., Fomina I.G., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Ikorskii V.N., Shvedenkov Yu.G., Rakitin Yu.V., Novotortsev V.M., *J. Cluster Sci.*, **2005**, *16*, 331-351.
2. Фомина И.Г., Александров Г.Г., Доброхотова Ж.В., Прошенкина О.Ю., Кискин М.А., Великодный Ю.А., Икорский В.Н., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., *Изв. АН, Сер. хим.*, **2006**, *55*, 1841-1850.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНСАМБЛЬ КРАУН-ЭФИРА С ОКТАГИДРАТОМ ИТТРИЯ

Новоторцев В.М., Доброхотова Ж.В., Петросянц С.П., Илюхин А.Б.

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

E-mail: vmnov@igic.ras.ru

Эффективная стратегия в дизайне супрамолекулярных архитектур состоит в подборе комплементарных форм для самоорганизации по принципу ключ – замок. Самоорганизация происходит на основе нековалентного связывания между молекулами или ионами, а также за счет образования системы водородных связей. В предыдущей работе [1] изучены структурные особенности молекулярных и анионных комплексов тиоцианатов иттрия с краун-эфиром (18-crown-6). Установлено влияние супрамолекулярной ассоциации на исключительно низкий (65-103 °С) температурный интервал удаления координированных молекул воды в ассоциате $[Y(H_2O)_4(NCS)_3] \cdot 1.5(18\text{-crown-6})$.

В настоящей работе синтезирован и структурно охарактеризован ассоциат иттрия с 18-crown-6, в котором проявляется влияние ассоциации на структурные особенности координационной формы иттрия и термолиз супрамолекулярного ансамбля.

Взаимодействием $[Y(H_2O)_6Cl_2]Cl$ с краун-эфиром в растворах алифатических спиртов (MeOH, EtOH, n-PrOH) получен $[Y(H_2O)_8]Cl_3 \cdot (18\text{-crown-6}) \cdot 4H_2O$ (**1**). В **1** отсутствует прямое взаимодействие иттрия с хлорид-ионами, ацидолиганды располагаются во внешней сфере, координационная сфера иттрия состоит из 8 атомов кислорода, полиэдр иттрия ближе всего к тетрагональной антипризме. Водородные связи объединяют комплексы и молекулы 18-crown-6 в полимерные цепочки $\{[Y(H_2O)_8](18\text{-crown-6})\}_n$, направленные вдоль оси *c* (рис. 1). Расположенные вне цепочек анионы Cl^- и молекулы кристаллизационной воды объединяют структуру **1** в каркас.

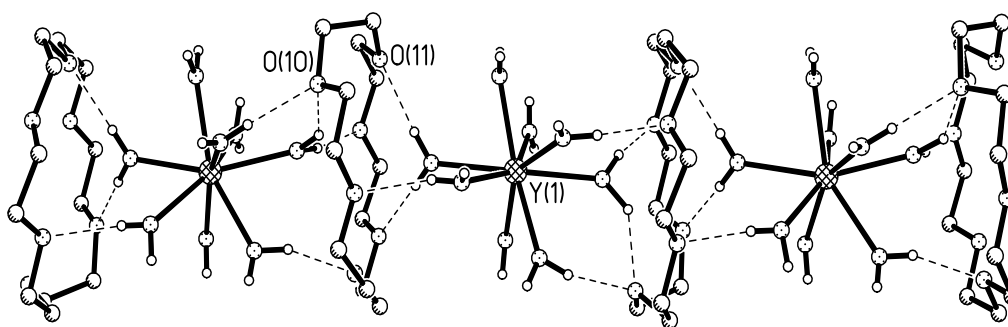


Рис.1. Строение полимерной цепочки $\{[Y(H_2O)_8]18K6\}_n$ в структуре **1**

Выполнено исследование твердофазного термолиза **1**, исходного комплекса $[YCl_2(H_2O)_6]Cl$ и комплекса $Y(18K6)(H_2O)_3]Cl_3 \cdot 1.25H_2O$ **2**.

Таблица 1. Температурные интервалы удаления газообразных продуктов термолита изученных комплексов

	Температурный интервал, °С		
	[YCl ₂ (H ₂ O) ₆]Cl	2	1
Сольватная H ₂ O	—	70-80	42 - 75°
Координированная H ₂ O	80 – 190	80 - 150	80 - 170
Внешнесферный хлорид	80 – 190	150 - 180	80 - 170
Вхождение хлора во внутреннюю сферу	—	150 – 220	150 - 220
Внутрисферный хлорид	250 - 530	220 - 530	300 - 600
Вхождение 18-crown-6 во внутреннюю сферу	—	—	250 - 300
Внутрисферный 18-crown-6	—	300 - 420	310 - 420

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в интервале 80–300°С происходит достаточно легкое удаление координированных молекул воды и перестройка координационного окружения металла – вхождение хлорид-ионов или одновременно хлорид-ионов и 18-crown-6 в координационную сферу иттрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-1670.2012.3), Президиума РАН и ОХНМ РАН.

1. A. Ilyukhin, Z. Dobrokhotova, S. Petrosyants, V. Novotortsev, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 2654-2660.

PROSPECTS OF NANOCLUSTER POLYOXOMOLYBDATES APPLICATION FOR ADDRESS DELIVERY OF MEDICINAL SUBSTANCES

Ostroushko A.A.¹, Danilova I.G.², Tonkushina M.O.¹, Gette I.F.², Medvedeva S.Yu.²,
Mukhlynina E.A.¹, Golub A.Ya.¹, Prokofieva A.V.¹, Grgegorgewskii K.V.¹,
Martynova N.A.¹, Morozova M.V.¹, Borodin R.O.¹, Ruskikh O.V.¹

¹*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

E-mail: alexandre.ostroushko@usu.ru

²*Institute of Immunology and Physiology UrB RAS, Russia*

E-mail: i.g.danilova@yandex.ru

Nanocluster polyoxometalates (POMs) with keplerate structure possess unique construction and properties. These are water-soluble compounds which form multicharging anions in solutions. In the presented work Mo₁₃₂ [1, 2] and Mo₇₂Fe₃₀ [3] are considered as the representatives of the whole class of POMs:

(NH₄)₄₂[Mo^{VI}₇₂Mo^V₆₀O₃₇₂(H₃CCOO)₃₀(H₂O)₇₂]30H₃CCOONH₄·250H₂O and

[Mo₇₂Fe₃₀O₂₅₂(CH₃COO)₁₂{Mo₂O₇(H₂O)}₂{H₂Mo₂O₈(H₂O)}(H₂O)₉₁]_·≈150H₂O. Molecules of these compounds have an internal cavity and "windows" through which the exchange of various substances molecules in the gas environment and solutions [4, 5] is possible. Specified POMs form complexes in particular with water-soluble nonionic polymers (for example, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone) in the external sphere [6]. The complex formation is possible at the expense of occurrence of hydrogen bond with functional groups of macromolecules. Electric mobility of POMs ions in solutions is rather high [4], they are also capable to move in electric field in the form of complexes. Time of POMs life is limited in the diluted solutions. It can cause difficulties at practical use of these connections in some cases. By consideration of possibility of POM use as potential agents for address delivery of medicinal substances we suppose, that exactly ability of POM to decomposition to simpler compounds, after performance of the set functions, promotes assimilation and natural metabolism of POM components in an organism. It is shown that molybdenum doesn't accumulate in an organism of animals after introduction of POM solutions in the form of injections. Mo₁₃₂ possesses toxic action because of Mo(V) existence. The above-named compound, for example, damages hepatocytes whereas Mo₇₂Fe₃₀ is weakly toxic [7]. This compound gives additional effect of hemoglobin increase. POMs usage as delivery systems of medicines in the long term can give an opportunity to create essentially new type of carriers.

In the present work studying of POMs characteristics promoting their application as agents of address delivery of medicinal substances is continued. Authentic increase of molybdenum concentration in organism of rats after electrophoretic introduction of preparations (POM water solutions) is established. Experiments with the POM cationic complexes containing lanthanum ions as a marker were carried out for checking transport possibility of keplerates in an organism under the influence of electric field. The content of a lanthanum in an organism of intact (control) animals is insignificant.

It is also shown that studied POMs interact with biocompatible polymer – polyethylene glycol in solutions besides PVA and PVP. Essential change of optical properties of solutions testifies it. Polymeric molecules can be used as protective covers for POMs ions and for easier overcoming of natural immune barriers in an organism. Mo₇₂Fe₃₀ forms complexes with an immunomodulator 2-morfolino-5-phenyl-6H-1,3,4-tiadiazin hydro bromide (MFTA).

The structure of complexes was defined by means of spectrophotometry (method of the molar relations). It was found that 30–40 molecules of the MFTA correspond to 1 keplerat ion. Transport possibility and therapeutic effect of similar complexes in an organism is studied.

The difficult nature of POM interaction with polymers, ions of metals, for example, lanthanum and calcium attracts attention. Ca ions can be used as bridges for formation of POM complexes with some medicines for example molecules having anionic character. Calcium ions stabilize POMs. Thus lifetime of POM in complexes is more than for pure POM. It periodically changes depending on a molar ratio of Ca^{2+} and POM. There are magic numbers with the maximum stability of POM, for example, 8 and 24. Such stability is connected, apparently, with formation of associates configurations, with the most favorable energetically framework and electronic structure. Stability of POM associates with surface-active substances [8] similarly changes. Physical properties (for example optical density) of POM complexes with polymers are also subject to oscillation [6] when changing ratio of components and an associate's configuration. Oscillation of physical properties can also amplify because of energetically favorable inhomogeneous distribution of components having the smaller size of molecules, between larger molecules of reacting agents and on a surface of one such molecule [9].

The kinetics of POMs decomposition in solutions is frequently described by the equation of the first order. Inverse dependence of rate constant of the above-named reaction on POM concentration testifies to essential change of the destruction mechanism (its limiting stage) at changing of the POMs content in initial solutions. Life time in the diluted solutions is essentially smaller.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 10-03-00799.

1. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37(24), 3360–3363.
2. Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al., *Chem. Commun.*, **1999**, 10, 927–928.
3. Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 3238–3241.
4. Ostroushko A.A., Tonkushina M.O., Martynova N.A., *Russ. J. Phys. Chem. A*, **2010**, 84(6), 1022–1027.
5. Ziv A., Grego A., Kopilevich et al., *S. J. Am. Chem. Soc.*, Comm. 6380, **2009**, 131, 6380–6382.
6. Ostroushko A.A., Sennikov, M.Yu., Tonkushina M.O. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 54(4), 611–617.
7. Ostroushko A.A., Danilova I.G., Gette I.F. et al. *J. Biomaterials and Nanobiotechnology*, **2011**, 2, 557–560.
8. Fan D., Hao J., *J. Colloid and Interface Sci.*, **2009**, 333, 757–763.
9. Ostroushko A.A., Zubarev A.Yu., Bublik I.V. et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 49(7), 1028–1033.

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ PtSn КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОЛИАДЕРНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Охлопкова Л.Б.¹, Матус Е.В.¹, Исмагилов И.З.¹, Керженцев М.А.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: mila65@catalysis.ru

² *Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, Россия*

Исследования в области доступных по стоимости капиллярных микрореакторов являются быстро развивающейся областью во всем мире. Данная технология имеет преимущества перед обычным химическим синтезом, а именно, тщательный температурный контроль, высокая селективность и экологическая безопасность, поскольку в процессе используются малые количества реагентов и растворителя. Капиллярные микрореактора также обладают существенными достоинствами, такими как незначительный перепад давления, возможность масштабирования, высокие скорости тепло- и массопереноса. Протекание побочных реакций в данных реакторах контролируется временем контакта и процессами теплопереноса, за счет чего можно увеличить селективность по заданному продукту для последовательных реакций. Это особенно важно для улучшения экологичности процессов тонкой органической химии, когда при использовании традиционных реакторов количество отходов, состоящих из побочных продуктов, может достигать 1кг на 1г целевого продукта.

Мезопористые тонкие покрытия, нанесенные на стенки микроканалов, значительно увеличивают их геометрическую поверхность, доступную для нанесения катализаторов. Такие покрытия могут быть получены с использованием золь-гель технологии в сочетании с методом самосборки (EISA). Данный метод позволяет целенаправленно регулировать свойства получаемого материала (структуру поверхности, химический состав и пористость) путем варьирования условий его приготовления. Золь-гель процесс включает стадии формирования суспензии коллоида (золя) и гелеобразования золя в сплошную жидкую фазу. В результате этого процесса, протекающего при комнатной температуре, формируется гомогенная неорганическая оксидная структура с необходимыми свойствами: твердостью, химической и термической стабильностью, полярностью, пористостью. В дальнейшем растворитель и сурфактант удаляются посредством сушки и кальцинирования, и тем самым достигается прочное взаимодействие между неорганической решеткой покрытия и стенками канала. В настоящей работе исследовано влияние условий синтеза мезопористого оксида титана на его текстурные характеристики. Оптимизирован состав золь-гель композиций, продолжительность старения исходного золя с целью определения оптимального состава, необходимого для достижения взаимодействия неорганического предшественника с органической фазой в процессе самосборки и необходимой степени разветвления олигомеров за счет оптимизации скоростей гидролиза и поликонденсации [1]. Показана возможность регулирования размеров пор с использованием косурфактантов [2]. Исследованы факторы, влияющие на адгезионную прочность и толщину покрытия на внутренней поверхности капиллярного микрореактора.

Полиметаллический наноструктурированный катализатор, благодаря его способности активировать необходимую функциональную группу, обеспечивает эффективность, селективность и высокую скорость реакции, а значит, снижает ресурсозатраты и увели-

чивает производительность процесса. Однако, несмотря на множество различных методик, регулирование размера и состава гетерогенных катализаторов традиционными методами (пропитка и осаждение) остается нерешенной задачей. Полиядерные кластеры являются альтернативными предшественниками, в которых как состав, так и размер частиц являются хорошо контролируемы. Таким образом, при тщательном подборе условий синтеза, можно приготовить биметаллические наночастицы с заданным составом и структурой. В работе оптимизирована методика приготовления $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ и $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_2(\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})]^{-2n}$ кластеров. Определены условия синтеза $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ кластеров с ядерностью 5 и 6 и PtSn карбонильного комплекса с молярным отношением Pt к Sn 1:1. Синтезирована серия наноразмерных биметаллических PtSn/TiO₂ катализаторов и каталитических покрытий при использовании PtSn карбонильного кластера в качестве предшественника активного компонента. Физико-химические свойства образцов (толщина, структура и морфология, химический состав материала, электронное состояние, удельная поверхность, объем пор и распределение пор по размерам) были охарактеризованы комплексом методов (ПЭМ ВР, СЭМ, РФА, РФС, низкотемпературная адсорбция азота). Исследовано влияние природы растворителя на адсорбцию PtSn карбонильных комплексов на TiO₂. Вычислены константа адсорбции и максимальная поверхностная концентрация для различных растворителей. Выявлены факторы, определяющие дисперсность и состав активного компонента. Установлена корреляция между физико-химическими свойствами PtSn/TiO₂ катализаторов и их активностью в реакции селективного гидрирования цитраля [3].

Работа выполнена при поддержке Президиума СО РАН (Междисциплинарный интеграционный проект №1).

1. L.N. Protasova, E.V. Rebrov, T.S. Glazneva, A. Berenguer-Murcia, Z.R. Ismagilov, J.C. Schouten, Control of the thickness of mesoporous titania films for application in multiphase catalytic microreactors, *J. Catal.*, 271 (2010) 161-169.
2. Lyudmila B. Okhlopkova, Mikhail A. Kerzhentsev, Zinfer R. Ismagilov, Control of Metal Dispersion, Chemical Composition and Texture of Palladium-Zinc Catalysts on Mesoporous Titania, *International Review of Chemical Engineering*, 4 (2012), 105-114.
3. Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, A.M. Yakutova, L.N. Protasova, I.Z. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, Design of Pt–Sn catalysts on mesoporous titania films for microreactor application, *Catal. Today*, 147 (2009) S81-S86.

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДОВ И ИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Павлова А.В., Торубаев Ю.В., Пасынский А.А.

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

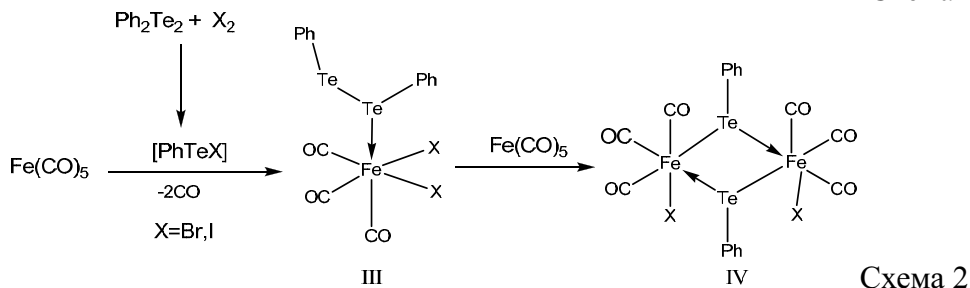
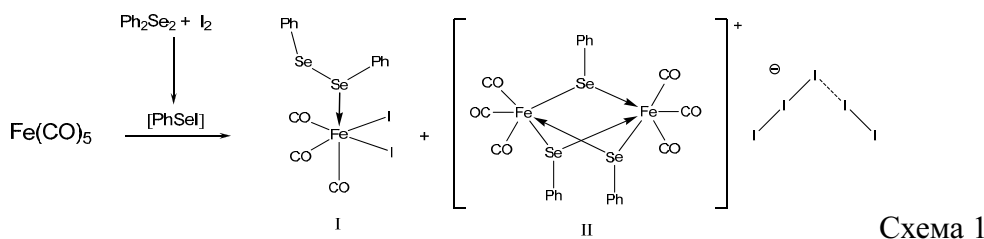
E-mail: alinca.star@gmail.com

В данной работе были синтезированы и структурно охарактеризованы (РСА) 9 новых органо-халькогалогенидов переходных металлов. В частности, при изучении реакционной способности органо-халькогалогенидов по отношению к карбонилам металлов было показано, что в случае карбонила железа:

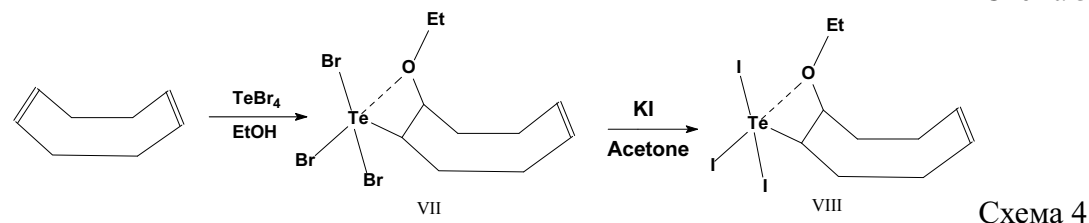
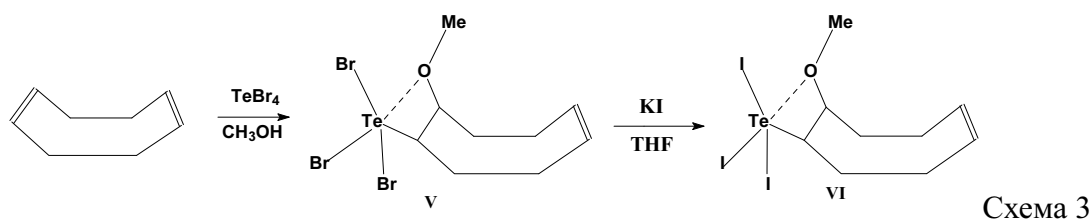
1. образуются комплексы (I, II), в которых координация органотеллургалогенидного лиганда осуществляется только за счет атома халькогена, связь халькоген-халькоген сохраняется, но происходит увеличение расстояния халькоген-халькоген по сравнению со свободной молекулой дифенилди-халькогена и, одновременно, происходит укорочение расстояния халькоген-переходный металл по сравнению с суммой соответствующих ковалентных радиусов [1].

2. было установлено, что при взаимодействии $[\text{PhTeX}]$ [2, 3] с избытком $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на первой стадии образуется вышеописанный комплекс (III), а на второй стадии происходит разрыв связи Te-Te с образованием димерного комплекса (IV) с двумя теллурифенильными мостиками и двумя концевыми атомами галогена при атомах Fe. В комплексе III так же наблюдается укорочение расстояния Fe-Te по сравнению с суммой ковалентных радиусов [1].

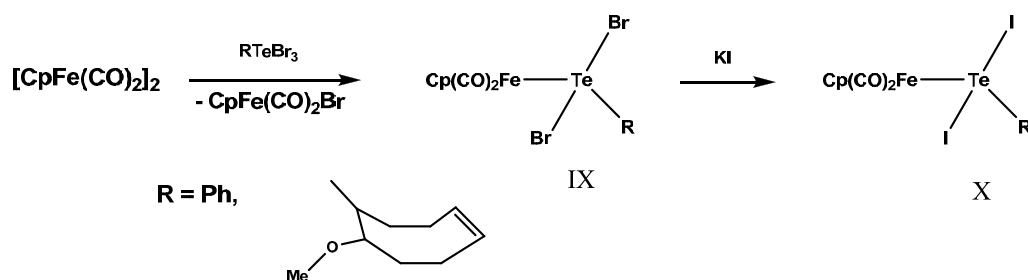
В аналогичной реакции избытка $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с $[\text{PhSeI}]$ [4] образование подобного III димерного селенидного комплекса не наблюдается, а одновременно с комплексом (I) кристаллизуется биядерный железный катионный комплекс (II) с тремя селенофенильными мостами и гипервалентным анионом $(\text{I}_3)^-$ на внешней сфере.



Так же в ходе работы были получены новые органотеллургалогенидные соединения, которые в дальнейшем использовались в качестве лигандов в реакциях с комплексами переходных металлов. (Схема 3,4) [5].



Отмечено, что взаимодействие $(C_8H_{12})(OMe)TeBr_3$ с $[CpFe(CO)_2]_2$ протекает как окислительное присоединение по связи Fe-Fe, с образованием соответствующего бромидного комплекса $CpFe(CO)_2(TeBr_2(OMe)(C_8H_{12}))$ (IX), а при дальнейшей обработке (IX) KI происходит замена Br на I с образованием комплекса $CpFe(CO)_2(TeI_2(OMe)(C_8H_{12}))$ (X). (Схема 5) [5].



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00961) и гранта Президента Российской Федерации (проект МД-7122.2012.3).

1. B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats et al., Dalton Trans. (2008) 2832.
2. E. S. Lang; R. M. Fernandes Jr; E.T. Silveira, U. Abram, E. M. Vazquez-Lopez, Z. Anorg. Allg. Chem. 625(8) (1999) 1401-1404.
3. J. Beckmann, M. Hesse, H. Poleschner, K. Seppelt, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 8277–8280.
4. S.Kubiniok, W.-W.du Mont, S.Pohl, W.Saak, Angew.Chem.,Int.Ed. (1988), 27, 431.
5. Y.V. Torubaev, A.V.Pavlova, A. A. Pasynskii. Russ. J. Coord. Chem. 38(2) (2012) 1–4.

QUANTUM-CHEMICAL AND X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATION OF METAL-METAL BONDS IN TRINUCLEAR CLUSTER COMPLEXES

Piryazev D.A.¹, Ryzhikov M.R.¹, Virovets A.V.¹, Korlyukov A.A.²

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*
E-mail: ciaemon@gmail.com

²*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia*

In cluster chemistry, metal-metal interactions traditionally provoke sustainable interest. From the crystallochemical point of view specific non-valent interactions involving cluster-core atoms predetermining crystal packing are very interesting too. Clusters with $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ core combine both traits mentioned above [1]. Their distinctive feature is the presence of three short, so called ‘axial’ contacts $3\text{S}_{\text{ax}}\dots\text{X}$, where X is usually an electronegative atom or ion.

In this study we aimed to investigate metal-metal bonding and specific interactions in $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]\text{Cl}$ cluster (Fig.) with topological analysis of theoretical and experimental electron density [2]. Bond critical points (3,-1) corresponding to axial contacts and metal-metal bonds were located, and their characteristics were analyzed. According to AIM theory [2] the Mo-Mo interactions correspond to the intermediate type (compatible with most metal-ligand bonds), and $3\text{S}_{\text{ax}}\dots\text{Cl}$ to the closed-shell one. From experimental data the energy of axial interaction was preliminary estimated as 11.8 kcal/mol in Espinosa-Lecomte approximation [3].

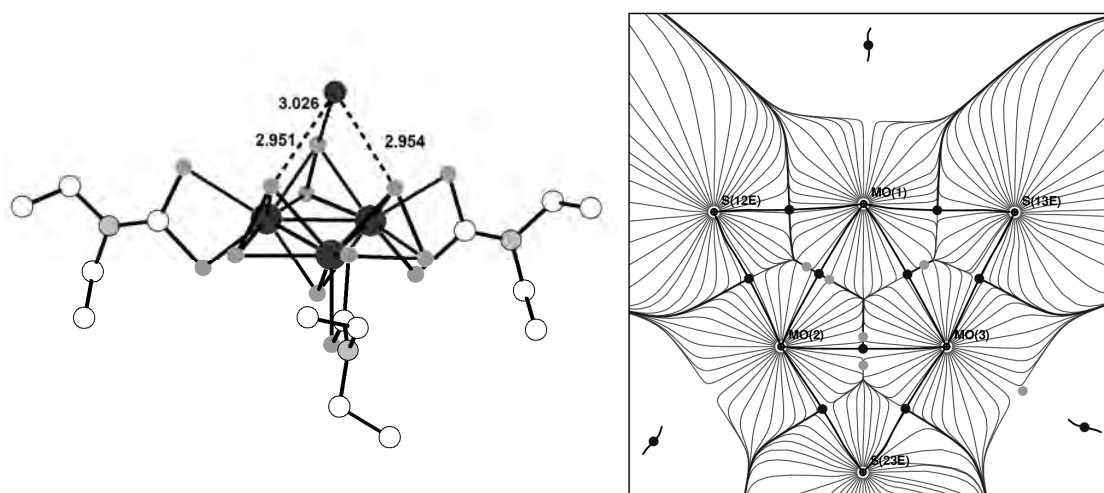


Fig. Axial contacts in cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]\text{Cl}$ and plot of the gradient field trajectories of ρ in Mo-Mo-Mo plane

1. A.V. Virovets, N.V. Podberezskaya // J. Struct. Chem., 1993, 34, 306-322.
2. R. F. W. Bader, Atoms in Molecules - A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990.
3. E.Munoz, A.M. Benito, L.C. Estepa, et al // Chem. Phys. Lets., 1998, 285, 170-173.

REACTIONS OF POLYMERIC TRIANGLE CLUSTERS OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN WITH IONIC LIQUIDS

Rogachev A.V., Piryazev D.A., Virovets A.V., Sokolov M.N.

Nikolayev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: avr@niic.nsc.ru

Chalcogenide cluster complexes with $\{M_3Q_7\}^{4+}$ core ($M = Mo, W$; $Q = S, Se, Te$) have a lot of interesting physicochemical properties like reversible redox processes, non-linear optical properties, and they also can be used as molecular conductors. Easily obtainable chalcogenides $M_3Q_7X_4$ are used as starting materials for synthesis of these cluster compounds. On the first step it converts in $[M_3Q_7X_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br$) anions. These reactions run under harsh conditions due to high inertness of the starting chalcogenides. For such purposes fusion with Ph_4PX ($X = Cl, Br$) at $300^\circ C$, or mechanochemical and microwave activation had to be used [1].

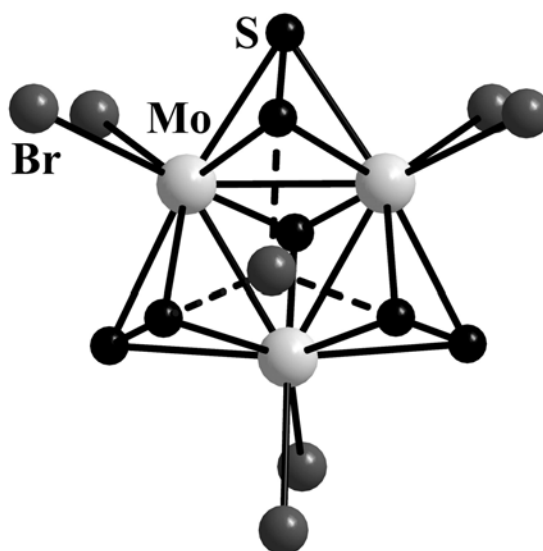


Fig. 1. View of the $\{[Mo_3S_7Br_6]Br\}^{3-}$ anion in $(Im)_3Mo_3S_7Br_7$

In this work we studied reactions of $M_3Q_7Br_4$ with basic ionic liquids of the compositions $2ImCl+1AlBr_3$ and $2ImBr+1AlBr_3$ ($Im - 1$ -ethyl-3-methylimidazolium, $C_6H_{11}N_2^+$) at $70-90^\circ C$. The reactions end in 4-5 days. It was shown that sulfides and selenides quantitatively form discrete anionic complexes $\{[M_3Q_7Br_6]Br\}^{3-}$ in which every metal atom is bonded to two bromide ligands, and the seventh bromide ion bonded by specific interactions with all three dichalcogenide ligands (Fig. 1). The crystal structures of $\{[Mo_3Q_7Br_6]Br\}^{3-}$ ($Q = S, Se$) and $\{[W_3Se_7Br_6]Br\}^{3-}$ were determined by X-ray diffraction. In case of tellurides there is a decomposition of cluster core with the formation of $(Im)_2[TeBr_6]$ under reaction conditions. All complexes were characterized by IR, Raman and NMR spectroscopy.

The work has been supported by RFBR grant 12-03-00-305-a.

1. A.L. Gushchin, B.L. Ooi, P. Harris, C. Vicent, M.N. Sokolov, *Inorg. Chem.* **2009**. V. 48. N. 8. P. 3832-3839.

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛИНЕЙНЫХ ТЕТРАПИРРОЛОВ С *d*-ЭЛЕМЕНТАМИ

Румянцев Е.В.¹, Макарова С.П.¹, Антина Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: evr@isuct.ru

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: eva@isc-ras.ru

Сочетание в молекулах комплексов линейных тетрапирролов двух хромофорных, легко поляризуемых дипиррольных единиц, а также, в случае биядерных комплексов, двух центров координации, является основным мотивом к развитию дальнейших поисковых исследований соединений данной группы и определению областей их практического использования. Нами установлено, что в зависимости от природы комплексообразователя и растворителя для биладиена-*a,c* (H_2L) характерно образование комплексов с *d*-металлами различного состава: моноядерных $[ML]$ ($M = Zn(II), Cu(II), Ni(II)$), биядерных гомолигандных $[M_2L_2]$ ($M = Co(II)$) и гетеролигандных $[M_2L(AcO)_2]$ ($M = Co(II), Cd(II)$ и $Hg(II)$), существование последних впервые показано на примере исследованных лигандов (рис.).

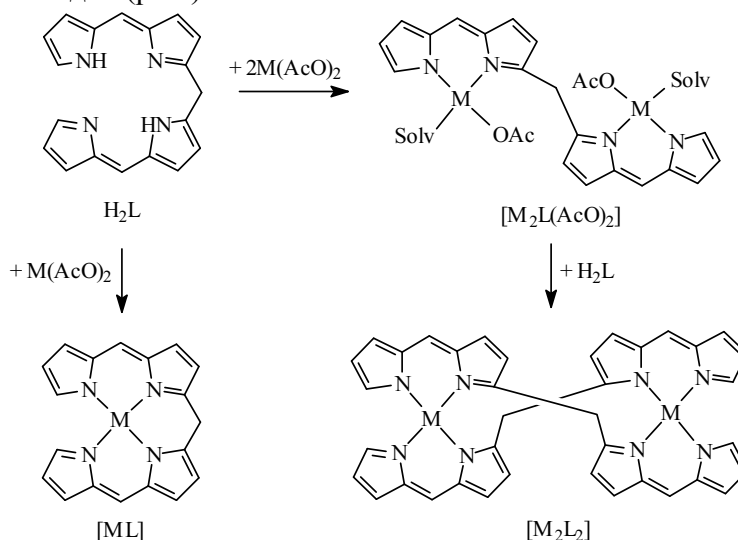


Рис. Схема образования металлохелатов биладиена-*a,c* в растворах электронодонорных растворителей

Влияние природы катиона соли отражается как на составе металлохелатов, так и на термодинамических характеристиках их образования. Способность ионов металлов к образованию моноядерных хелатов коррелирует с увеличением ионных радиусов в ряду $Ni(II) < Cu(II) < Zn(II) < Cd(II) < Hg(II)$. Например, образование гетеролигандного комплекса $[Co_2L(AcO)_2]$ термодинамически более выгодно, чем комплекса $[Co_2L_2]$, что обусловлено большой величиной отрицательного вклада энтропийной составляющей, связанной с необходимостью строгой пространственной ориентации второго тетрапиррольного лиганда относительно двух координационных центров молекулы $[Co_2L(AcO)_2]$ для достижения оптимальных условий формирования геометрической конфигурации комплекса $[Co_2L_2]$.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и ФЦП «Кадры» на 2009-2013 годы (госконтракт № 14.740.11.0617).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРИДОКАРБОНИЛЬНОГО КЛАСТЕРА [[μ -H]₂Os₃(CO)₁₀] С ГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДАМИ И НЕКОТОРЫМИ АМИНАМИ

Савков Б. Ю., Максаков В. А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: Britvozavr@gmail.com*

В настоящей работе рассматриваются реакции, в которых кластерный карбонилат-анион, генерируемый *in situ*, одновременно координирует амин и галоидуглеводород, которые, располагаясь на соседних металлоцентрах, взаимодействуют при комнатной температуре.

Важной особенностью реакции является то, что один металлоцентр выступает как кислота Льюиса, координируя амин, а другой как основание (взаимодействие с галоидуглеводородом). В качестве оснований использовались различные амины (морфолин, 3,5-диметилморфолин, тиоморфолин, пиперидин, 1,4-дизабициклооктан, а также сложные эфиры аминокислот), а в качестве электрофилов – галоидуглеводороды (насыщенные и ненасыщенные, хлор- и фторсодержащие).

В результате реакций амнов и галоидуглеводородов в сфере кластера происходит образование лигандов енаминового (см. рис. 1), а также инаминового ряда, координированных на двух или трёх металлоцентрах. При использовании вторичных гетероциклических аминов получены комплексы, содержащие терминальный карбеновый лиганд (см. рис. 2). ЯМР исследования показали, что эти комплексы существуют в виде двух изомеров вращения относительно связи Os-C, которые не переходят друг в друга при нагревании до 100°C.

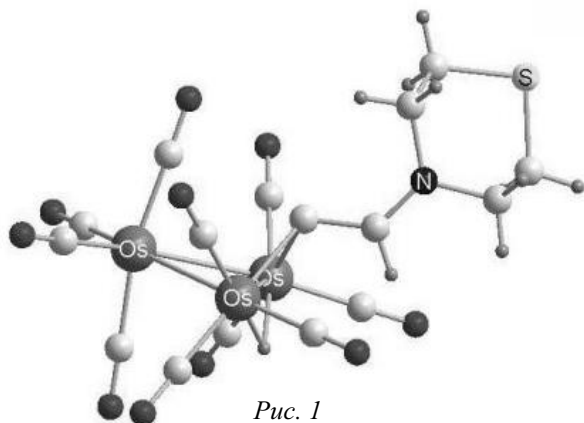


Рис. 1

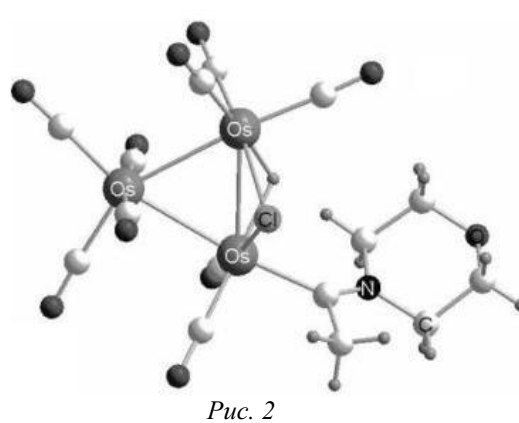


Рис. 2

Соотношение комплексов типа 1 и типа 2 зависит от нескольких факторов. В случае использования ненасыщенных галоидуглеводородов возрастает выход продуктов енаминового типа. Природа амина также оказывает влияние на соотношение этих продуктов, так выход карбенового комплекса увеличивается в ряду: пиперидин, тиоморфолин, морфолин. В реакциях с эфирами аминокислот были выделены оптически активные комплексы только енаминового типа.

Вновь синтезированные соединения, охарактеризованы на основании данных ИК, ЯМР спектроскопии, РСтА.

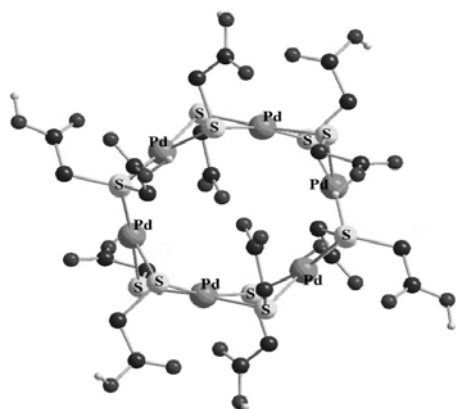
ШЕСТИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ТИОЛАМИ КАК МОДУЛЯТОРЫ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Степанова М.А., Другова М.А., Еремин А.В., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ),
Санкт-Петербург, Россия
Email: maristepanova@gmail.com

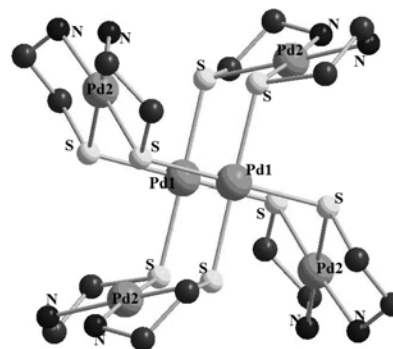
Полиядерные комплексы палладия уже достаточно длительное время привлекают к себе внимание классической координационной химии, гомогенного и гетерогенного катализа, однако в последнее время к ним проявился интерес, как к модуляторам фармакологической активности (МФА) фармпрепаратов [1], способных усиливать действие и уменьшать общую токсичность биологически активных соединений. Использование МФА позволяет создавать более низкодозовые и эффективные лекарственные препараты [2].

В настоящей работе получены и рентгеноструктурно охарактеризованы полиядерные комплексы палладия, способные выступать в качестве МФА: $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{phen})_3][\text{Pd}^{\text{II}}_6(\mu\text{-tgaH})_{10}(\mu\text{-tga})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Pd}^{\text{II}}_2\{\text{Pd}^{\text{II}}(\text{aet})_2\}_4](\text{NO}_3)_2$ (II), где phen - 1,10-фенантролин, tmen - N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, tgaH - тиогликолевая кислота, aet - 2-аминоэтантол.



Анион комплекса I

(протоны метиленовых групп не показаны)



Катион комплекса II

Методом ВЭЖХ проведена оценка относительной каталитической активности комплексов в реакции окисления глутатиона пероксидом водорода (за условный ноль принята активность *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$). Было показано, что ультрамалые количества ($\sim 10^{-7}$ моль/л) комплексов способны обеспечивать селективное окисление -SH групп белков и тиоаминокислот до их дисульфидных форм. Такое окисление играет важную роль в сигнальных процессах организма (редокс-регуляция) [3].

1. Еремин А.В., Антонов В.Г., Панина Н.С., Беляев А.Н., Симанова С.А., *Рос.хим.ж.*, **2009**, *1*, 135-140.
2. Easton D.M., Nijnik A., Mayer M. L., Hancock R.E.W., *Trends in Biotechnology*, **2009**, *10*, 582-590.
3. Октябрьский О.Н., Смирнова Г.В., *Биохимия*, **2007**, *2*, 158-174.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С БЕНЗОТИАДИАЗОЛОМ
И ЕГО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ**

Сухих Т.С.¹, Баширов Д.А.¹, Куратьева Н.В.¹, Зибарев А.В.²,
Порываев А.С.³, Конченко С.Н.¹

¹*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия.*

E-mail: tasyha@ngs.ru

²*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия*

³*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

В последние годы интенсивно развивается химия производных 2,1,3-бензотиадиазола. Интерес к таким соединениям связан с их окислительно-восстановительными свойствами [1], кроме того, производные этих соединений можно использовать в качестве компонентов для органических светодиодов [2]. Целью данной работы является синтез комплексов переходных металлов с рядом производных 2,1,3-бензотиадиазола и изучение окислительно-восстановительных, магнитных и люминесцентных свойств полученных соединений.

В работе были получены комплексы иридия и цинка с бензотиадиазолом, его 4-гидроксо- и 4-амино- производными, кроме того, были изучены реакции $[M(\text{Phacac})_{10}(\text{OH})_5]$ ($M = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$) с 4-гидроксо-бензотиадиазолом. Было установлено, что в полученных новых соединениях гетероциклы координируются как терминальные, мостиковые или хелатные лиганды. Строение большинства полученных соединений было установлено с помощью РСА и подтверждено набором физико-химических методов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№10-03-00385-а), госконтракта 02.740.11.0628 и программы Президиума РАН № 8 (проект № 14).

1. R.T. Voere, T.L. Roemmele, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 210, 369-445.
2. F.C. Mancilha, L. Barloy, F.S. Rodembusch, J. Dupont, M. Pfeffer, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 10535-10544.

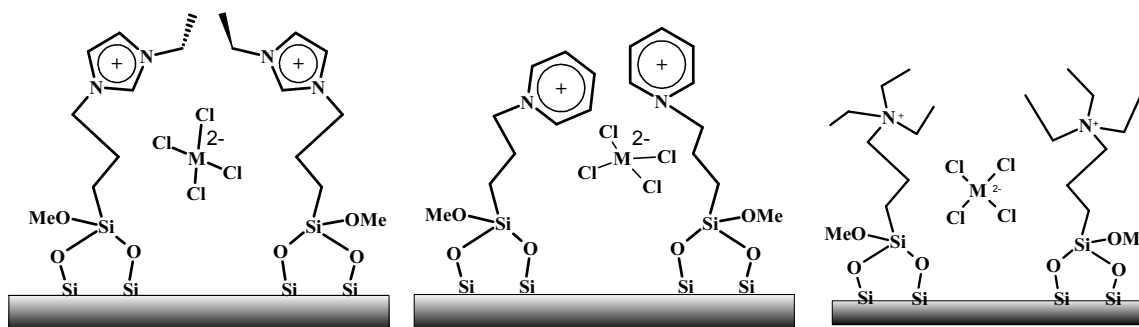
ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ В РАДИКАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕРКАПТАНОВ

Тарханова И.Г., Зеликман В.М., Гатман М.Г.

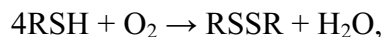
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: itar_msu@mail.ru

Разработаны гетерогенные металлокомплексные катализаторы радикальные процессов на основе иммобилизованных на минеральных носителях ионных жидкостей [1].



Медьсодержащие комплексы позволяют осуществить селективное окисление меркаптанов кислородом воздуха при комнатной температуре в неполярной среде с образованием дисульфидов



В качестве носителей использовали КСК-2, силохром-120 и алюмосиликат марки Perlkat. Полученные катализаторы представляли собой устойчивые на воздухе порошки, содержащие 5-10 масс.% органического вещества и 1.5-2 масс.% металла. Методами ЭПР и УФ-спектроскопии установлено, что наибольшую активность проявляют системы, содержащие полиядерные структуры, поскольку окисление меркаптанов на комплексах меди - многоэлектронный процесс, которому благоприятствует близкое расположение ионов металла. Уменьшение поверхности или размеров пор носителя способствует агрегации и повышению активности металлокомплексов, что наблюдали для катализаторов на основе пиридиния и имидазолия на Perlkat и силохроме. Катализатор, содержащий моноядерные металлокомплексы $\text{CuCl}_2\text{-PrEt}_3\text{NCl-SiO}_2$, оказался неактивным в катализе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №09-03-00128а, и Министерства образования и науки РФ, Государственный контракт №02.740.11.0026.

1. Зеликман В.М., Тарханова И.Г., Хомякова Е.В., *Кинетика и катализ*, **2012**, 53, № 2, 232-240

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
ПАРАМАГНИТНЫХ КЛАСТЕРОВ МАРГАНЦА МЕТОДАМИ
РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Федоренко А.Д.¹, Калинин А.В.², Фурсова Е.Ю.³, Третьяков Е.В.³,
Крючкова Н.А.¹, Мазалов Л.Н.¹, Овчаренко В.И.³

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: cluster2012@niic.nsc.ru

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: www@catalysis.ru

³*Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: itc@tomo.nsc.ru

В настоящее время внимание исследователя привлекают комплексы переходных металлов с большим числом парамагнитных центров. В настоящем сообщении представлены результаты рентгеноэлектронных и рентгеноспектральных исследований многоядерных комплексов марганца:

1. тетрагидрофурановый сольват ди(μ_4 -оксо)-тетраakis(μ_3 -пивалато)-гексаakis- (μ_2 -пивалато)тетрагидрофурантетрамарганца(IIдимарганца(III)-[Mn₄(II)Mn₂(III)(O)₂-Piv₁₀(THF)₄]THF;
2. ацетоновый сольват комплекса 6-ядерного пивалата Mn(II,III) с изоникотин-амидом [Mn₄(II)Mn₂(III)(O)₂Piv₁₀L₂]*3(CH₃COCH₃);
3. этилацетатный сольват комплекса 6-ядерного пивалата Mn(II,III) с изоникотин-амидом [Mn₄(II)Mn₂(III)(O)₂Piv₁₀L₂]*2(EtOAc).

Были получены Mn2p-, Mn3s-, Mn3d- рентгеноэлектронные спектры, а также MnL_α-, MnL_β-, MnL_γ-, ОК_α- флуоресцентные эмиссионные спектры в комплексах.

В случае рентгеноэлектронных спектров, один из внутренних электронов атома металла (2p или 3s) удаляется из системы. В результате на одном из внутренних уровней образуется электронная вакансия, что эквивалентно наличию на 2p- или 3s- уровнях неспаренного электрона. Обменное взаимодействие соответствующего электрона с неспаренными электронами, находящимися на ВЗМО комплекса, приводит к расщеплению соответствующих рентгеноэлектронных линий атома металла в комплексах.

Аналогичные взаимодействия проявляются и в рентгеновских эмиссионных спектрах, которые возникают при переходе электронов между двумя уровнями атома металла, имеющими электронные вакансии (дырки) на начальном и конечном уровнях рентгеновского перехода.

Анализируя энергетическое положение и форму рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных линий можно определить зарядовое и спиновое состояние атомов металла в комплексах. Так для комплекса [Mn₄(II)Mn₂(III)(O)₂Piv₁₀L₂]*2(EtOAc) показано, что энергетическое положение Mn2p_{3/2}-линии, а также расщепление Mn3s – свидетельствуют о наличии в изучаемом комплексе атомов марганца в состоянии Mn(II) и Mn(III). Исследование валентных рентгеновских линий MnL_α (переход 3d-2p), MnL_β-(переход 2s-3p), MnL_γ (переход 3s-2p) позволило оценить степень участия валентных и субвалентных электронов Mn в построении ВЗМО комплексов.

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ИСХОДНОГО ФУЛЛЕРЕНА
НА РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ:
ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
НЕКОТОРЫХ ИЗОМЕРОВ ФУЛЛЕРЕНА C₈₄**

Туктамышева Р.А.¹, Хаматгалимов А.Р.², Коваленко В.И.^{1,2}

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

E-mail: regina_88_86@mail.ru

²*Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*

E-mail: koval@iopc.ru

В последние годы реакцией радикального присоединения получены перфторалкильные экзоэдральные производные высших фуллеренов (C₆₀ и выше) [1,2], молекулярная структура многих из которых охарактеризована методом РСА [3-6]. Замечательной особенностью таких производных является своеобразный «рисунок» распределения аддендов по фуллереновой сфере. Однако, несмотря на значительное число экспериментальных данных, позволяющих определить точное взаимное положение аддендов, до сих пор не существует объяснения такого распределения. Известно лишь то, что в высших фуллеренах, например C₈₄, присоединение радикалов никогда не проходит по углеродному атому, центральному во фрагменте, составленном тремя конденсированными гексагонами. Можно предположить, что очевидным фактором, определяющим селективность и последовательность радикального присоединения является распределение электронной плотности фуллеренового каркаса. Нами разработан подход [7] оценки распределения электронной плотности молекул высших фуллеренов, выражаемого в виде традиционной валентной схемы простых, двойных и делокализованных π-связей, который проводится в соответствии со следующими иерархическими правилами:

1. В гексагонах двойные связи альтернируют с одинарными, пентагоны состоят из одинарных связей.
2. Расстановка связей не должна понижать симметрию молекулы фуллерена.
3. Там, где этого требует симметрия молекулы, реализуется структура гексагонов с делокализованными π-связями, например, индаценовая.
4. Предпочтительной является кораннуленовая субструктура распределения двойных связей (характерная для наиболее стабильных фуллеренов C₆₀ и C₇₀).
5. Электронные свойства данной субструктуры не меняются при переходе от одного фуллерена к другому.

Таким образом, имеется возможность определить влияние электронного строения фуллерена на региоселективность присоединения радикалов –CF₃ и –C₂F₅.

В качестве объектов исследования были выбраны перфторалкильные производные высшего фуллерена C₈₄: 4(D₂)(CF₃)₁₂, 5(C₂)(CF₃)₁₆, 11(C₁)(CF₃)₁₂, 11(C₁)(C₂F₅)₁₂, 16(C₁)(C₂F₅)₁₂, 18(C₁)(C₂F₅)₁₂, 22(D₂)(C₂F₅)₁₂, 22(C₁)(CF₃)₁₆ и 23(D_{2d}), структура которых была охарактеризована методом РСА [3-6].

Полная оптимизация геометрии исследуемых молекулярных структур изомеров 4, 5, 11, 16, 18 и 22 фуллерена C₈₄ и их производных 4(D₂)(CF₃)₁₂, 5(C₂)(CF₃)₁₆, 11(C₁)(CF₃)₁₂,

$11(C_1)(C_2F_5)_{12}$, $16(C_1)(C_2F_5)_{12}$, $18(C_1)(C_2F_5)_{12}$, $22(D_2)(C_2F_5)_{12}$ и $22(C_1)(CF_3)_{16}$ проводилась без ограничения по симметрии с использованием метода DFT функционала плотности PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [8]. Все расчеты выполнялись в программах Gaussian,03 [9], PRIRODA (версия 5) [10,11].

В процессе радикального присоединения места присоединений аддендов явились индаценовые субструктуры, так, например, для $4(D_2)(CF_3)_{12}$ участвовало четыре индаценовые субструктуры (при наличии четырех), $5(C_2)(CF_3)_{16}$ – семь индаценовых субструктур из восьми, $11(C_1)(CF_3)_{12}$ – пять из шести имеющихся, $11(C_1)(C_2F_5)_{12}$ – шесть из шести и т.д. Таким образом, впервые показано, что наиболее вероятными позициями перфторалкильных аддендов являются гексагоны с делокализованными π -связями, т.е. индаценовые субструктуры.

Были проведены расчеты полных энергий монаорадикала $(C_m)CF_3$, где трифторметильный радикал поочередно был присоединен к каждой из 12 позиций (экспериментально определенных [3-6]). При этом оказалось, что все они имеют величины относительных полных энергий в пределах ΔE от 0 до 3 ккал/моль. Анализ распределения спиновой плотности радикальных моноаддуктов C_mCF_3 показал наиболее вероятное присоединение второго адденда $-CF_3$ в пара- положение к первому, что находится в согласии с известными экспериментальными структурными данными.

Также был осуществлен анализ геометрических параметров (длин связей и сумм валентных углов) исходных молекул объектов исследования, который показал, что пирамидальность углеродных атомов практически не влияет на региоселективность радиального присоединения.

1. Игнатьева Д.В. Иоффе И.Н., Троянов С.И., *Успехи химии*, **2011**, *80*, 663-678.
2. Тамм Н.Б., Сидоров Л.Н., Троянов С.И., *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, **2009**, *50*, 411-427.
3. Tamm N.B., Sidorov L.N., Kemnitz E., *Chem.Eur.J.*, **2009**, *15*, 10486-10492.
4. Kareev I.E., Popov A.A., Kuvychko I.V., *J.Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13471-13489.
5. Lansikh M.A., Tamm N.B., Sidorov L.N., *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 2719-2721.
6. Yang S., Chen C., Wei T., *Chem. Eur.J.*, **2012**, *18*, 2217-2220.
7. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р., *Успехи химии*, **2006**, *75*, 1094-1102.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. [et al], *Gaussian 03, Revision B.04*, **2004**.
10. Laikov D.N., *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *281*, 151.
11. Laikov D.N., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *416*, 116.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КАБЕЛЕЙ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Харченко А.В., Григорьев А.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: kharchenko.andrey@gmail.com

Одной из приоритетных задач современного материаловедения является развитие технологии высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) проводов второго поколения (протяженные сверхпроводники), которые представляют собой сложные эпитаксиальные гетероструктуры на длинномерных металлических подложках (лентах) из никелевых сплавов, включающие в себя совокупность буферных слоев толщиной от десятков до сотни нанометров и слой ВТСП.

Для решения задачи синтеза функциональных слоев, входящих в такую гетероструктуру, можно использовать метод химического осаждения из растворов металл-органических прекурсоров. Он заключается в получении раствора металл-органических соединений, содержащего металлические компоненты будущего оксидного материала в необходимой стехиометрии, нанесении на подложку пленок прекурсоров с последующим превращением их в функциональные слои в результате предварительной термообработки и следующим за ней фазообразующем отжиге. Однако, несмотря на достигнутые успехи, задача воспроизводимого и контролируемого получения эпитаксиальных буферных слоев, обладающих высоким кристаллическим совершенством до сих пор не решена [1, 2]. Во многом это связано с тем, что в методе химического осаждения из раствора пока нет детального понимания процессов, контролирующих образование и превращение промежуточных прекурсорных пленок в конечные эпитаксиальные пленки буферных слоев.

В данной работе изучаются процессы, протекающие на каждой стадии превращения прекурсора в пленку. В качестве объектов изучения выбраны сложные оксиды со структурой пирохлора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, которые не только зарекомендовали себя как эффективные буферные слои [3, 4], но и вполне подходят для осаждения таким способом. Рабочие растворы готовили в пропановой кислоте, растворяя в ней оксид или ацетилацетонат лантана и ацетилацетонат циркония ($\text{Zr}(\text{acac})_4$) или ацетилацетонат гафния ($\text{HfO}(\text{acac})_2$). Методами электроспрей масс-спектрометрии и лазерной десорбции-ионизации рассмотрена возможность образования гетероядерных комплексов в растворе и осажденной из него пленке-предшественнике оксида. Для изучения свойств используемых растворов измерялась зависимость вязкости (одного из ключевых параметров в растворных методах нанесения покрытий) от температуры. Методом термогравиметрии упаренного раствора определена область температур основной потери массы и область перехода вещества в оксид, что использовано при выборе температуры предотжига нанесенной из раствора прекурсорной пленки и температуры окончательного текстурирующего отжига.

Качество полученных оксидных пленок ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) было охарактеризовано рядом физико-химических методов анализа. Для оценки толщин применялись разновидности растровой электронной микроскопии (cross section) и СтратаГем – определение толщины по данным рентгеноспектрального микроанализа. С помощью

методов рентгеновской дифракции (РФА, ϕ -сканирование, кривые качания) и дифракции обратноотраженных электронов оценены фазовый состав пленки, степень текстурирования и разориентации кристаллитов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-00754

1. Rikel M.O., Ehrenberg J., Mahachi S. et.al. // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2011.V. 21.P. 2928-2932.
2. Kunert J., Backer M., Brunkahl O., et.al. // Supercond. Sci. Technol. 2011. V. 24. art. N085018.
3. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Гояла А. Перевод. с англ. под ред. Кауля А.Р. / М.: ЛКИ. 2009.397с.
4. Shi D.Q., Kim J.H., Zhu M.Y., Dou S.X. // Physica C. 2007. P. 460–462.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГЕКСА(ТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ (II) И ЛАНТАНОИДОВ(III) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Черкасова Т.Г.¹, Вировец А.В.², Пересыпкина Е.В.², Черкасова Е.В.¹,
Гиниятуллина Ю.Р.¹, Татарина Э.С.¹

¹Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия
E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

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

Полиядерные комплексы представляют интерес как прекурсоры для получения функциональных материалов, в частности, термоиндикаторов и тонкодисперсных смешанных оксидных порошков. Инертный объемный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анион обеспечивает возможности прямого синтеза таких соединений.

Ранее нами сообщалось о синтезе и физико-химическом исследовании гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом (CrI), имеющим состав $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ [1]. Комплексы обладают обратимыми термохромными свойствами, изменяя окраску при нагревании и охлаждении в интервале температур 473-483К. Структуры двойных комплексных соединений (ДКС) островного типа, включают в себя комплексные катионы $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]^{3+}$ и комплексные анионы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Соединения кристаллизуются в одном из трех родственных структурных типов, взаимная упаковка ионов в структуре которых топологически соответствует таковой в структуре NaCl. Возможность реализации трех типов кристаллической упаковки, по-видимому, связана как с лантаноидным сжатием, так и с конформационной гибкостью молекул CrI.

Длительная кристаллизация из водного раствора привела к частичному замещению молекул CrI на молекулы воды в координационной сфере сравнительно небольшого катиона Lu^{3+} , что для него стерически предпочтительно, при этом получился ионный комплекс состава $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [2]. Кроме того, в условиях полного высушивания из водных растворов исходных веществ получен еще один комплекс Lu^{3+} островного типа, имеющий состав $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. «Низкое» координационное число комплексообразователя, по-видимому, также объясняется стерическим фактором.

Образование ионных комплексов находится в соответствии с концепцией ЖМКО [3], так как в состав каждого из гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с CrI входят по два «жестких» акцептора электронных пар и роданидная группа связана с ионом хрома (III) через атом азота, то-есть анион изотиоцианатный. Вместе с тем известно, что роданидная группа может быть тиоцианатной и мостиковой, связывающей ион Cr^{3+} с ионами других металлов, являющимися «мягкими» кислотами Льюиса.

Мостиковая функция роданидной группы реализована при синтезе полиядерного комплекса состава $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (рис.). В состав комплекса входит, кроме “жесткого” иона хрома (III), “мягкий” ион кадмия (II), что предполагает образование полимерной структуры. По данным РСА кристаллическая структура комплекса состоит из бесконечных анионных цепочек $[(\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4)(\text{Cr}(\text{NCS})_6)]_n^{n-}$ и трехъядерных катионных комплексов

$[\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^+$, расположенных между цепочками. Анионные цепочки образуются за счет мостиковой функции двух тиоцианатных групп различных октаэдров $\text{Cr}(\text{NCS})_6$, связанных с катионами кадмия через атомы серы, находящиеся в транс-положении. Координационное окружение кадмия дополняется до октаэдрического четырьмя атомами кислорода молекул Cpl . Трехъядерные катионные комплексы построены подобно анионным цепочкам, но в окружении кадмия находится только одна изотиоцианатная группа, а остальные пять координационных мест заняты молекулами Cpl . В кристалле анионные цепочки и катионные комплексы связаны за счет кулоновских взаимодействий. Таким образом, получен еще один неорганический полимер, в котором тиоцианатная группа является мостиковой.

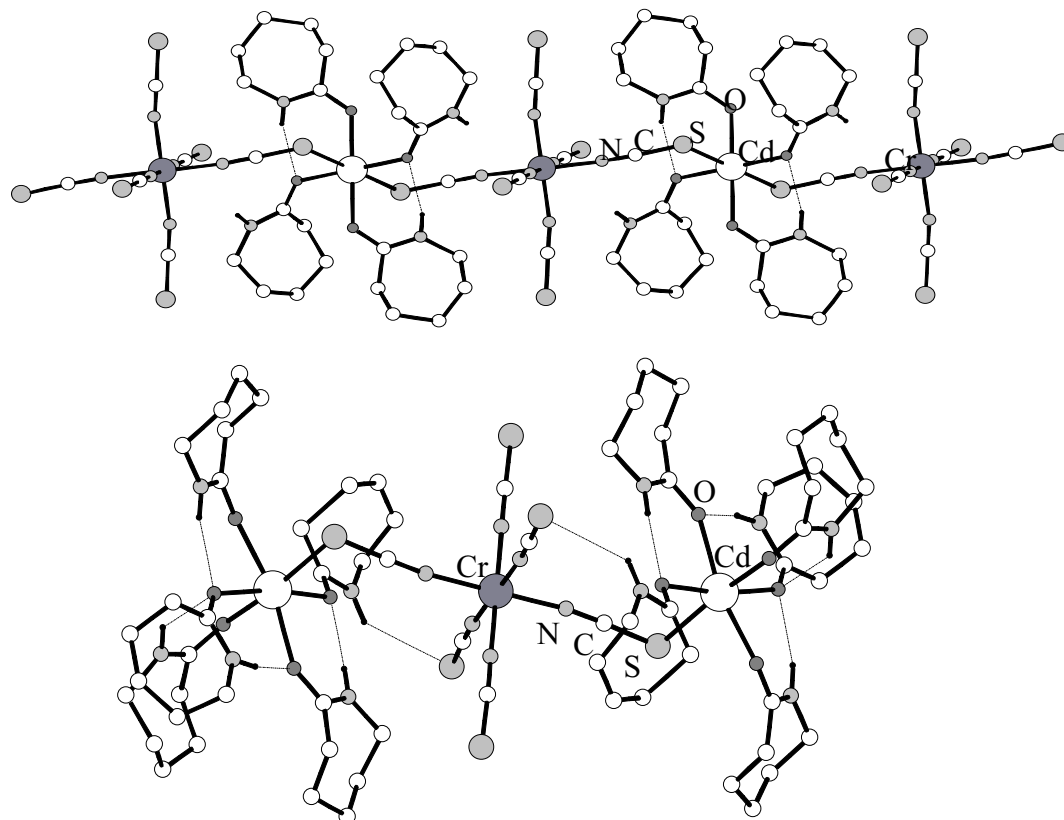


Рис. 1. Структурные фрагменты в комплексе кадмия:
бесконечная цепочка $\{[\text{Cd}(\text{Cpl})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]\}^-$ и трехъядерный комплекс $\{[\text{Cd}(\text{Cpl})_5]_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6]\}^+$

Проведенные исследования термического поведения комплексов различного строения показали, что обратимый термохромизм с изменением окраски из светло-сиреневой в темно-зеленую при нагревании и охлаждении характерен только для ионных комплексов.

1. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В. и др., Журн. структ. химии, **2009**, 50, 144-155.
2. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В. и др., Журн. неорг. химии, **2009**, 54, 315-320.
3. Pearson R.G. J. Amer. Chem Soc., **1963**, 85, 3533-3536.

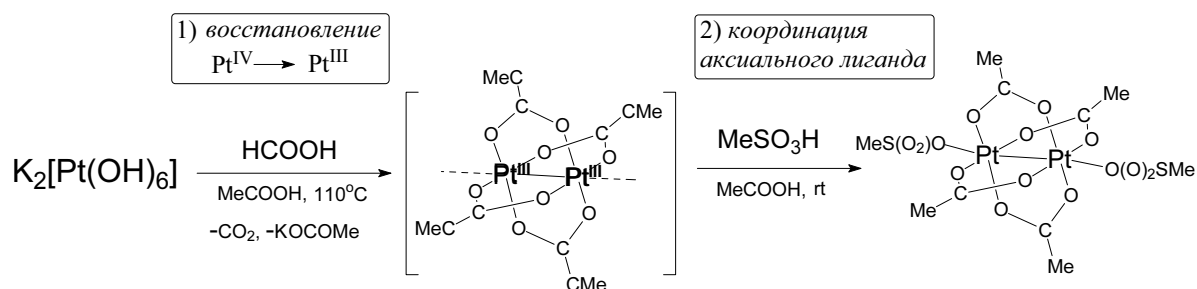
**ПЕРВЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС ПЛАТИНЫ(III)
Pt₂(μ-OCOCMe)₄(O₃SMe)₂ С АЦЕТАТНЫМИ МОСТИКАМИ**

Черкашина Н.В., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.

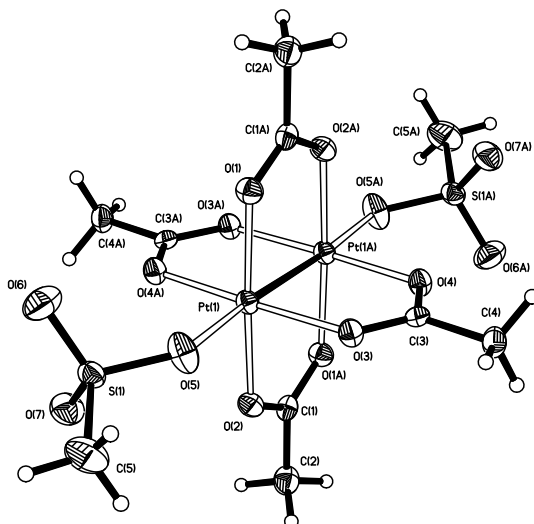
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: nvcherk@igic.ras.ru

В литературе описаны многочисленные примеры кристаллических биядерных комплексов платины(III) типа "китайского фонарика" с сульфатными, фосфатными, амидатными и карбоксилатными мостиками в виде анионов или катионов. Нейтральные комплексы этого типа крайне немногочисленны. Ранее на основании спектра ¹⁹⁵Pt ЯМР постулировалось существование в растворе молекулярного комплекса платины(III) Pt₂(μ-OCOCMe)₄(OCOCMe)₂ с четырьмя ацетатными мостиками [1]. Нами синтезирован и структурно охарактеризован методом РСА первый пример кристаллического молекулярного комплекса платины(III) Pt₂(μ-OCOCMe)₄(O₃SMe)₂ [2]. Синтез проводили в два этапа:



По данным РСА атомы Pt(III) расположены на коротком расстоянии (Pt–Pt 2.4059(6) Å). Каждый атом Pt координирован с 4 атомами кислорода мостиковых ацетатных групп (Pt–O 1.995(5) – 2.011(5) Å) и атомом кислорода аксиального метансульфонового аниона (Pt–O 2.129(5) Å).



Проведен квантово-химический DFT анализ геометрической и электронной структуры полученного комплекса Pt₂(μ-OCOCMe)₄(O₃SMe)₂ и его аналогов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 09-03-00514 и 12-03-00917), Фонда Президента РФ

(НШ-5232.2012.3) и Президиума Российской академии наук (программы “Направленный синтез неорганических веществ и создание функциональных материалов” и “Основные принципы технологии наноструктур и наноматериалов”).

1. Appleton T.G., Byriel K.A., Garrett J.M., Hall J.R., Kennard C.H.L., Mathieson M.T., Stranger R., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5646–5655.
2. Cherkashina N.V., Nefedov S.E., Klyagina A.P., Markov A.A., Vargaftik M.N., Moiseev I.I., *Inorg. Chem. Commun.* **2012** (в печати).

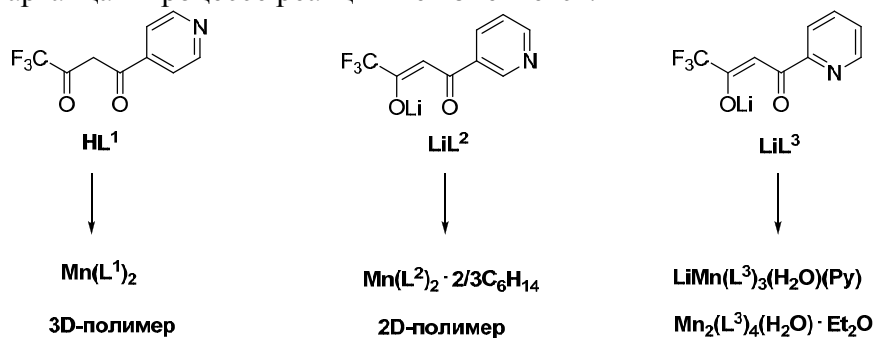
КОМПЛЕКСЫ Mn^{II} НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИКЕТОНОВ С ПИРИДИЛЬНЫМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Чижов Д.Л., Слепухин П.А., Болтачева Н.С., Ячевский Д.С.,
 Филякова В.И., Чарушин В.Н.

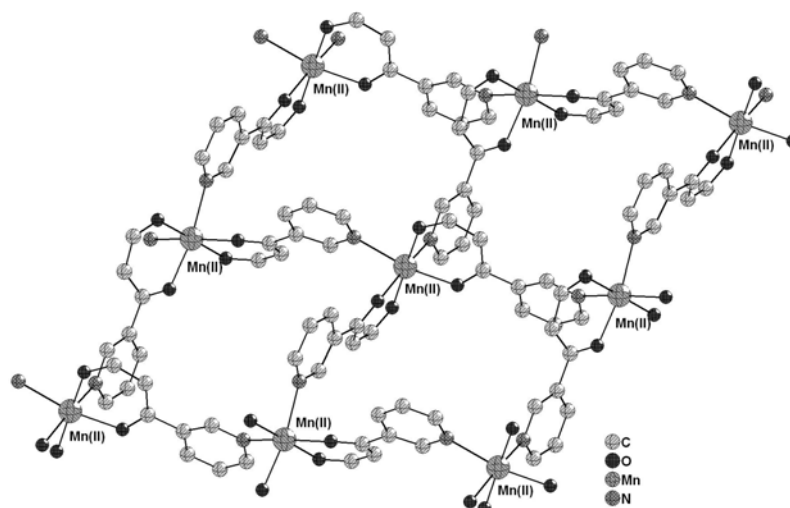
Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: dlchizhov@ios.uran.ru

Хелатные комплексы фторсодержащих β -дикарбонильных соединений с переходными, благородными и редкоземельными металлами обладают уникальным комплексом свойств. Они используются для создания магнитоактивных материалов, в качестве прекурсоров для получения металлических, оксидных и карбидных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (метод CVD), в металлокомплексном катализе процессов полимеризации, гидрогенизации, карбонилирования и других. Наличие фторированных заместителей в указанных комплексах обеспечивает их высокую летучесть и стабильность, снижает их склонность к полимеризации. По сравнению с нефторированными аналогами повышаются льюисовская кислотность комплексов. В некоторых случаях проявляются специфические межмолекулярные взаимодействия с участием атомов фтора.

В настоящей работе взаимодействием 4,4,4-трифтор-1-(пирид-4-ил)-бутан-1,3-диона HL^1 , 4,4,4-трифтор-1-(пирид-3-ил)-бутан-1,3-дионата лития LiL^2 и 4,4,4-трифтор-1-(пирид-2-ил)-бутан-1,3-дионата лития LiL^3 с солями Mn^{II} получены гомо- и гетерометаллические полиядерные комплексы. Пиридилные фрагменты в HL^1 , LiL^2 и LiL^3 содержат дополнительные донорные центры, способные к конкурентной координации с катионами металлов, но отличаются высокой стабильностью к различным химическим трансформациям. Установлено, что положение атома азота в пиридилном фрагменте оказывает определяющее влияние на строение полученных комплексов. Степень окисления марганца в процессе реакции не изменяется.

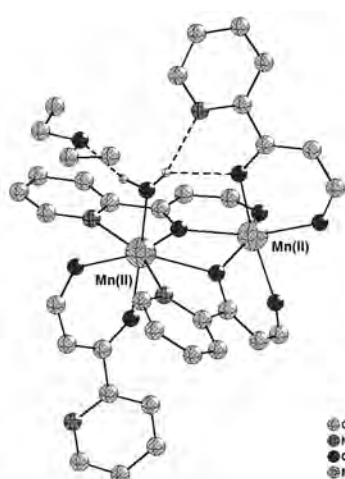


Лиганд HL^1 с 4-пиридилным фрагментом образует с $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ малорастворимый комплекс $Mn(L^1)_2$, предположительно имеющий 3D-полимерную структуру. Дикетонат лития LiL^2 с 3-пиридилным фрагментом в аналогичных условиях дает 2D-металлополимер $Mn(L^2)_2 \cdot 2/3C_6H_{14}$ (кристаллизация из смеси пиридин/эфир/гексан).

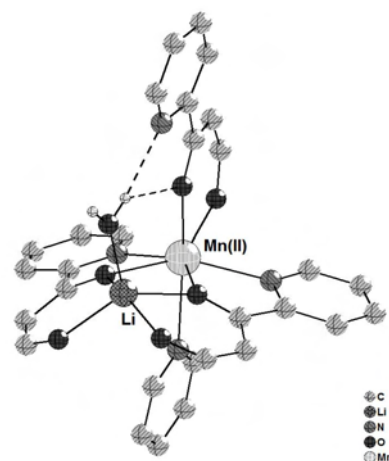


Фрагмент 2D-полимера $\text{Mn}(\text{L}^2)_2 \cdot 2/3\text{C}_6\text{H}_{14}$

В реакции дикетоната LiL^3 , содержащего 2-пиридилный фрагмент, с $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ наряду с биядерным гомометаллическим комплексом $\text{Mn}_2(\text{L}^3)_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (кристаллизация из смеси эфир/гексан) неожиданно получен биядерный гетерометаллический комплекс $\text{LiMn}(\text{L}^3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Py})$ (кристаллизация из смеси пиридин/эфир).



Структура $\text{Mn}_2(\text{L}^3)_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Et}_2\text{O}$



Структура $\text{LiMn}(\text{L}^3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Py})$

Следует подчеркнуть, что при взаимодействии фторалкилсодержащих дикетонатов лития с солями металлов ранее мы наблюдали образование только мооядерных комплексов. Обработка $\text{LiMn}(\text{L}^3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Py})$ с избытком $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приводит к упомянутому димарганцевому комплексу $\text{Mn}_2(\text{L}^3)_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Состав и строение полученных комплексов доказаны на основе данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Особенности синтеза новых комплексов и их структурные свойства будут представлены в докладе.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (программа № 8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», проект 12-П-3-1020).

НОВЫЙ КЛАСТЕРНЫЙ КОМПЛЕКС $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Чирцова Н.А.^{1,2}, Шестопапов М.А.², Миронов Ю.В.²,
Брылев К.А.², Смоленцев А.И.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
E-mail: nylon07@inbox.ru

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

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена типа $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{L})_6]^n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) обладают долгоживущей люминесценцией в красной и ближней инфракрасной области спектра с микросекундными временами жизни.

Кластерные комплексы $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) были описаны ранее [1]. В настоящей работе получен и структурно охарактеризован аналогичный йодидный кластерный комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ (рис. 1). Оказалось, что данное соединение проявляет сильную люминесценцию (рис. 2). При этом нитрат-лиганд является лабильным, что обуславливает перспективность использования данного соединения в качестве прекурсора для дальнейшего синтеза комплексов с различными органическими лигандами. Нами были проведены реакции взаимодействия октаэдрических нитратгалогенидных кластерных комплексов молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), с различными органическими лигандами, такими как, 1,2,3-бензотриазол, 3,5-диметилпиразол, 4-цианопиридин и др. Методами ИК-спектроскопии и СНН-анализа было установлено, что происходит замещение NO_3^- групп на органические лиганды.

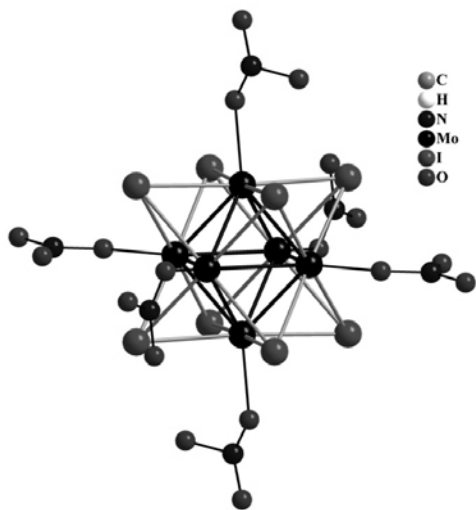


Рис. 1. Структура комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$

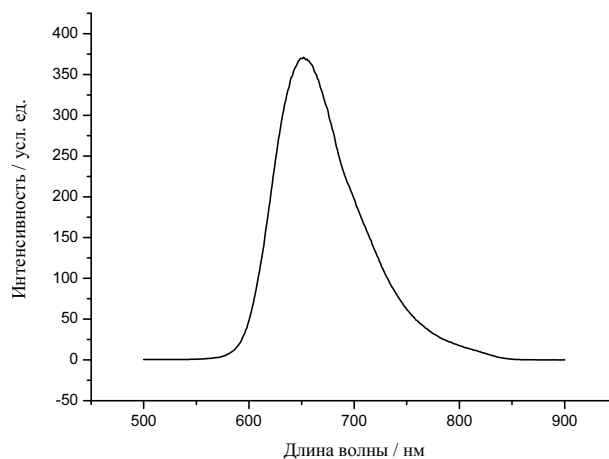


Рис. 2. Спектр люминесценции порошка $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$

1. P. Braack et al. Z. anorg. allg. Chem. 624 (1998) 375-380.

КАРБОКСИЛАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИМАНТРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

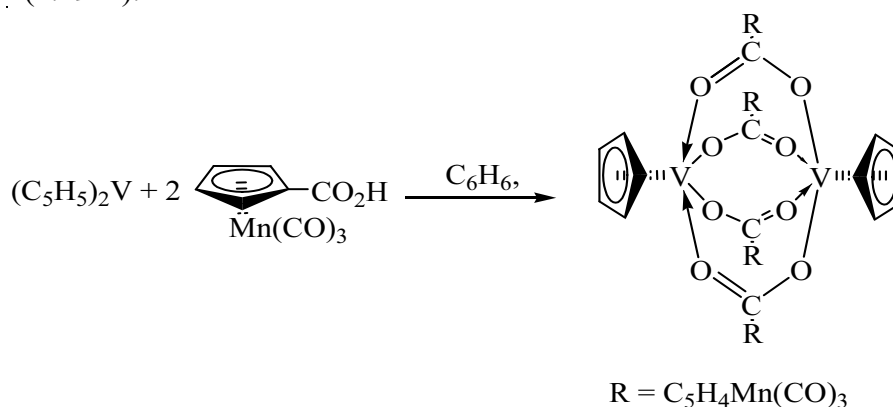
Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Скабицкий И.В., Криштоп Т.А.

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

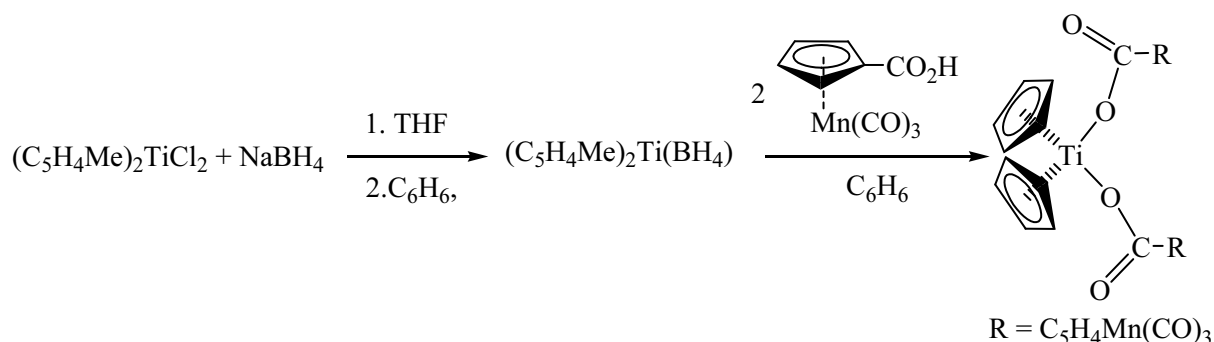
E-mail: schss@yandex.ru

Ранее нами была показана возможность образования карбоксилатов переходных металлов на основе цимантренкарбоновой кислоты [1] и их станиленовых производных [2].

Взаимодействием ванадоцена $(C_5H_5)_2V$ с двумя эквивалентами $HOOC\Sigma um$ в бензоле был получен димерный комплекс $(C_5H_5)V(OOCSum)_4V(C_5H_5)$ (VI) со структурой «китайского фонарика». По данным РСА расстояние $V...V$ существенно больше суммы ковалентных радиусов 3.06 \AA [3] и составляет $3.650(2)\text{\AA}$, связи $V-O$ ($2.014(5)$ - $2.032(6) \text{ \AA}$) незначительно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов (2.19 \AA).

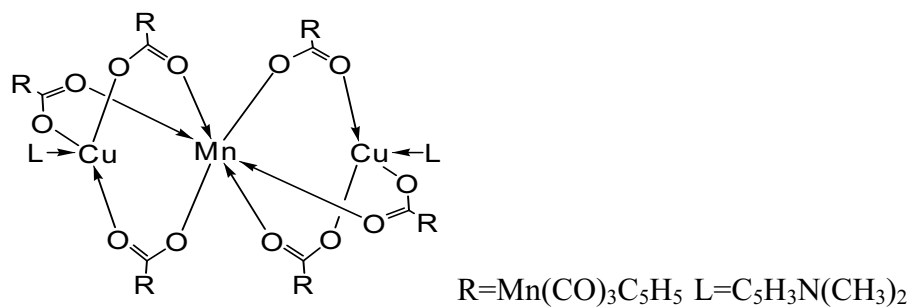


Бис(циклопентадиенил)титандихлорид реагирует с избытком $NaBH_4$ с образованием комплекса трехвалентного титана $(C_5H_4Me)_2Ti(BH_4)$, [4] дальнейшая обработка которого двумя эквивалентами $HOOC\Sigma um$ приводит к окислению до четырехвалентного карбоксилата $(C_5H_4Me)_2Ti(OOCSum)_2$ (VII). По данным РСА связи $Ti-O$ ($1.973(1)$ и $1.937(1) \text{ \AA}$) значительно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов (2.26 \AA) [3]



Трехядерный Cu (II), Mn (II) гетерометаллический комплекс, содержащий анионы цимантренкарбоновой кислоты и молекулы 2,6-лутидина в аксиальных положениях был получен в реакции цимантренкарбоксилата марганца (II) с цимантренкарбоксилатом меди (II) и лутидином в смеси этанол ТГФ. При дальнейшей экстракции получившегося продукта бензолом и кристаллизации в системе бензол:гептан 1:1 были получены

голубые кристаллы, которые по данным рентгеноструктурного анализа представляли собой трехядерный комплекс следующего строения:



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00961) и гранта Президента Российской Федерации (проект МК-7179.2012.3).

1. Пасынский А.А., Шаповалов С.С., Гордиенко А.В. и др., Коорд. химия, **2011**, 37, 129-133.
2. Шаповалов С.С., Гордиенко А.В., Пасынский А.А. и др., Коорд. химия, **2011**, 37, 445-449.
3. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A. E. et al., Dalton Trans., 2008, 2832- 2838.
4. Сизов А.И., Соловейчик Г. Л., Булычев Б.М., Коорд. химия, **1985**, 11, 339 – 345.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И ПИРАЗОЛА

Шелудякова Л.А.¹, Богомяков А.С.², Жилин А.С.¹, Шакирова О.Г.¹,
Бушуев М.Б.¹, Лавренова Л.Г.¹

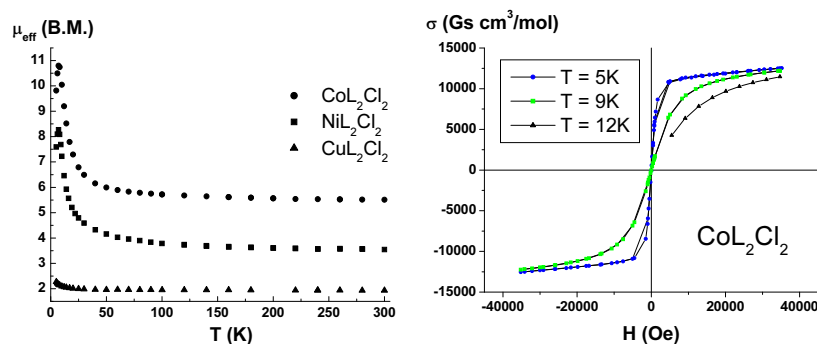
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: lshel@niic.nsc.ru

²Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: bus@tomo.nsc.ru

В области колебаний M-L (400-80 см⁻¹) проведено температурное ИК-спектроскопическое исследование (130 – 295 К) двух групп магнитно-активных соединений – комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолом (L¹) и 4-амино-1,2,4-триазолом (L²), а также ИК-спектроскопическое и магнетохимическое исследование (интервал температур 2-300 К) комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом (L³). Состав комплексов Fe(L¹)₃V₁₀H₁₀·H₂O (I) [1], Fe(L²)₃(ReO₄)₂ (II) [2], M(L³)₂Cl₂ (M = Co^{II} (III), Ni^{II} (IV), Cu^{II} (V)), Cu(L³)₂Br₂ (VI).

В комплексах I, II наблюдается спин-кроссовер ¹A₁ ↔ ⁵T₂ с гистерезисом на кривых зависимости μ_{эфф}(T) [1, 2]. Температуры прямого (T_c ↑) и обратного (T_c ↓) переходов для I – T_c ↑ = 246 К, T_c ↓ = 233 К, для II – T_c ↑ = 228 К, T_c ↓ = 223 К. Интенсивность полос высокоспиновой формы комплексов уменьшается при понижении температуры, а интенсивность полос, соответствующих низкоспиновой форме, увеличивается. Показано, что зависимость D(T) полосы 191 см⁻¹ в ИК-спектре I образует петлю гистерезиса, близкую по форме к гистерезису на кривой зависимости μ_{эфф}(T).

Комплексы III-VI имеют полиядерное строение за счет мостиковой функции хлорид- и бромид-ионов. В комплексах III-V наблюдаются ферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами Co^{II}, Ni^{II} и Cu^{II}; IV и V переходят в магнитно-упорядоченное состояние (T_c ≈ 10-12 К). В комплексе Cu(L³)₂Br₂, напротив, обменные взаимодействия имеют антиферромагнитный характер.



Исследования частично проведены в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

- Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, **2002**, 10, 795-800.
- Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г. и др., *Коорд. химия*, **2008**, 34, 195-199.

Доклады заочных участников

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Авдеева В.В.¹, Сафронова Е.Ф.², Полякова И.Н.¹, Малинина Е.А.¹, Кузнецов Н.Т.¹

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

E-mail: malinina@igic.ras.ru

²Московский государственный университет тонких химических технологий

им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: safronova_kate@mail.ru

В литературе исследовано взаимодействие алифатических карбоновых кислот RCOOH (R = H, CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇, C₄H₉) с солями клозо-декаборатного аниона (Et₃NH)₂B₁₀H₁₀ и (Bu₄N)₂B₁₀H₁₀ [1]. Установлено, что в зависимости от времени и температуры синтеза в результате кислотно-катализируемого нуклеофильного замещения атомов водорода клозо-декаборатного аниона выделяются моно-, ди-, три- и тетразамещенные производные B₁₀H_{10-n}(OCOR)_n²⁻ с экзо-полиэдрической связью В-О, в которых реализуется концевое присоединение карбоксилатной группы. Способность карбоксилатной группы координироваться к металлу бидентатно с образованием мостика определило цель настоящего исследования: синтез замещенного производного с бидентатно присоединенной к кластерному аниону бора ацетатной группой.

В настоящей работе исследовано взаимодействие нерастворимых в уксусной кислоте солей Cat₂B₁₀H₁₀ (Cat⁺ = Ph₄P⁺, Ph₄As⁺) с уксусной кислотой при температуре кипения. Охлаждение реакционной смеси до комнатной температуры привело к селективному выделению нового однозарядного производного Cat(2,6-B₁₀H₈O₂CCCH₃) (Cat⁺ = Ph₄P⁺ (**1**), Ph₄As⁺ (**2**)) с бидентатным мостиковым присоединением ацетатной группы к кластеру бора. Упаривание полученного раствора привело к получению соответствующих 2,7-дизамещенных производных Cat₂(2,7-B₁₀H₈(OC(O)CH₃)₂) (Cat⁺ = Ph₄P⁺ (**3**), Ph₄As⁺ (**4**)), строение которых аналогично описанным в [1] продуктам Cat₂(2,7-B₁₀H₈(OC(O)CH₃)₂) (Cat⁺ = Et₃NH⁺, Bu₄N⁺).

Все соединения, полученные в ходе исследования, охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ¹¹B ЯМР-спектроскопии, РСА. Для Ph₄P(2,6-B₁₀H₈O₂CCCH₃) (**1**) методом РСА установлено, что ацетатная группа присоединяется к борному кластеру двумя атомами кислорода (Рис. 1а). Такая координация ацетатной группы приводит к понижению заряда замещенного аниона 2,6-B₁₀H₈O₂CCCH₃⁻, что снижает растворимость соединения и способствует его выведению из реакционной смеси. Расстояния В-О составляют 1.394(17) Å и 1.532(19) Å.

Анализ ИК-спектров выделенных соединений в области полос ν(COO⁻) позволяет однозначно определить тип присоединения ацетатной группы к кластерному аниону бора. В спектре соединения **1** присутствуют две полосы с максимумами при 1504 и 1398 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям ν_a(COO⁻) и ν_s(COO⁻), что характерно для бидентатного присоединения ацетатной группы. В спектре **3** присутствует полосы ν(C=O) 1668 см⁻¹ и ν(C-O) 1241 см⁻¹, наличие которых свидетельствует о том, что ацетатная группа выступает в качестве монодентатного заместителя. Помимо указанных полос, в спектрах обоих соединений присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний ВН-связей ν(ВН) в области 2550-2400 см⁻¹ и полосы, соответствующие колебаниям фенильных циклов в составе катионов в интервале 1630-700 см⁻¹.

Полученное новое производное **1** исследовали в реакции комплексообразования в присутствии солей свинца. При взаимодействии исследуемого соединения **1** с 2,2'-бипиридилем и нитратом свинца(II) из смеси ацетонитрил/вода были выделены ярко-желтые кристаллы комплекса свинца $[Pb(bipy)_2][2,6-B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)]$ (**5**). Согласно данным РСА, катионную часть комплекса образует $[Pb(bipy)_2]^{2+}$, а в качестве противоиона выступает кластерный анион бора с двумя заместителями: OH-группой в положении 2 и ацетатной группой в положении 6. Полученные данные свидетельствуют о легкости функционализации замещенного производного **1** в ходе реакции комплексообразования, в то время как аналогичная реакция для 2,7-дизамещенного производного с двумя ацетатными группами $(Ph_4P)_2(2,7-B_{10}H_8(OC(O)CH_3)_2)$ не приводит к изменению заместителей: был выделен комплекс $[Pb(bipy)_2][2,7-B_{10}H_8(OC(O)CH_3)_2]$ [1].

Длительный щелочной гидролиз полученных производных **1** и **2** (EtOH/H₂O, $t_{кип}$, 10 часов) привел к аналогичному результату: к **функционализации** замещенного производного $2,6-B_{10}H_8O_2CCH_3^-$ до аниона $[2,6-B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)]^{2-}$. Строение $Cat_2(2,6-B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3))$ ($Cat^+ = Ph_4P^+$ (**6**), Ph_4As^+ (**7**)) также было установлено методом РСА.

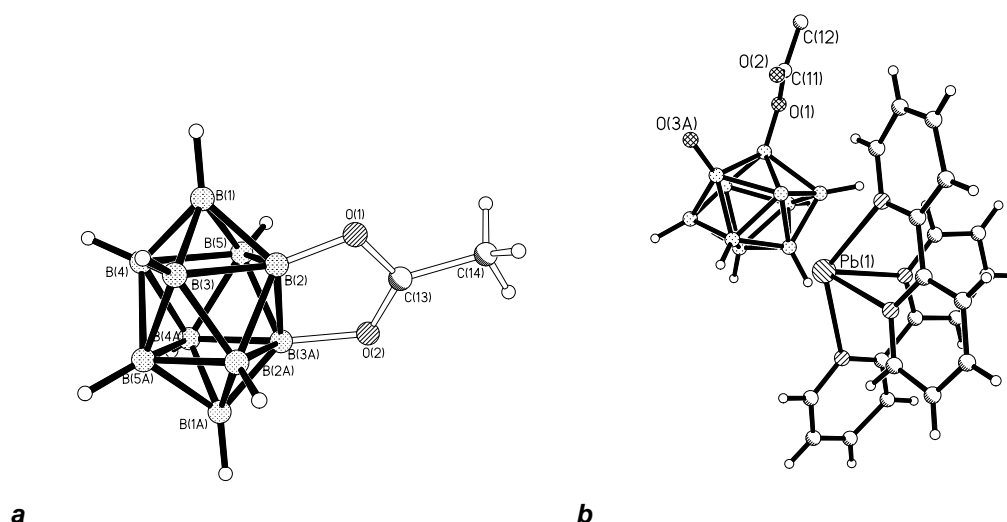


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений **1** и **5**

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-03-00470) и совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (НШ-3321.2010.3).

1. Жижин К.Ю., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. и др., Коорд. химия, 2001, Т. 27, № 9, С. 653 – 658.

**ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АТТЕНУИРОВАННЫХ
ШТАММОВ САЛЬМОНЕЛЛ ДЛЯ ПРИЦЕЛЬНОЙ ДОСТАВКИ
В ОПУХОЛЕВЫЕ КЛЕТКИ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ РЕНИЯ –
ГЕНЕРАТОРОВ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА**

Алексеев А.Ю.¹, Адаменко Л.С.¹, Хрипко Ю.И.^{1,2}, Шестопапов М.А.^{2,3}

¹ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор», р.п. Кольцово, Новосибирская обл., Россия

E-mail: alekseev_ayu@vector.nsc.ru

²ООО Инновационный центр ВЕКТОР, р.п. Кольцово, Новосибирская область, Россия

E-mail: j.khripko@gmail.com

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

E-mail: shtopy@niic.nsc.ru

Аттенуированные штаммы сальмонелл имеют способность к естественному накоплению и размножению в различных твердых опухолях [1]. Аттенуированные *S. typhimurium* применялись в экспериментах для лечения рака [2] и для доставки терапевтических препаратов в опухоль [3]. Октаэдрические кластерные комплексы рения при облучении светом с длиной волны в интервале, 350-400 нм, проявляют ярко-красную люминесценцию. При этом также происходит генерация синглетного кислорода. Такой активный кислород, растворенный в цитоплазме живой клетки, вызывает ее угнетение и гибель в результате апоптоза.

Целью настоящей работы является включение кластерного комплекса $K_4[Re_6Se_8(BTA)_6]$ (BTA^- – 1,2,3-бензотриазолил) в тело микроорганизма (на примере штамма *Salmonella enteritidis* e23) и проверка его активности (жизнеспособности).

В работе использовался штамм сальмонеллы *Salmonella enteritidis* e23. Культивирование сальмонеллы проводилось на жидкой питательной среде LB или плотной питательной среде МПА при температуре 37°C. Титрование культуры проводили методом десятикратных разведений в физиологическом растворе. Кластерный комплекс $K_4[Re_6Se_8(BTA)_6]$ в начальной концентрации составлял $1,3 \cdot 10^{-5}$ М.

Для получения сальмонеллы, содержащей в себе кластерный анионный комплекс $[Re_6Se_8(BTA)_6]^{4-}$ было проведено культивирование сальмонеллы в питательной среде LB, содержащей 2% кластера в течение 1 суток. Финальная концентрация сальмонелл в бульоне по бактериологическому стандарту мутности составила 10^9 КОЕ/мл. Для избавления от кластерного комплекса, не вошедшего в тела клеток сальмонелл, был произведен отбор верхней части финального бульона, центрифугирование на 3000 об/мин в течение 3 минут. Убрав супернатант, производили промывку осадка физиологическим раствором с последующим повторным центрифугированием в тех же условиях. Промывку повторяли 3 раза. Для проверки включения кластера в сальмонеллу делался мазок промытой жидкой культуры. Для подтверждения наличия микроорганизмов в мазке дубликат мазка окрашивался по Грамму. Не окрашенные по Грамму мазки помещались под УФ-освещение (350-400 нм). Фиксирование результата проводилось при увеличении $\times 40$ (Рис. 1). Наблюдалось красное свечение кластерного комплекса, подтверждающее его наличие в клетках сальмонелл. Таким образом, в первой части эксперимента показано включение кластера в тело сальмонелл. Был проведен эксперимент для проверки активности кластерного комплекса после его поступления в тело сальмонелл. Получены сальмонеллы, содержащие в себе анионы $[Re_6Se_8(BTA)_6]^{4-}$

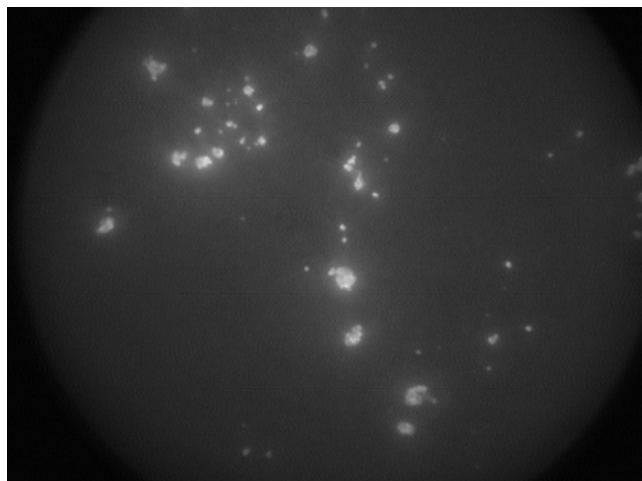


Рис. 1. Одиночные клетки и скопления клеток штамма *Salmonella enteritidis* e23 под УФО (350-400 нм). Видны только клетки, содержащие в себе кластерный анион $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{BTA})_6]^{4-}$. Увеличение 40х

путем культивирования в питательной среде LB, содержащей 2% кластера в течение 1 суток. Финальная концентрация сальмонелл в бульоне по бактериологическому стандарту мутности составила 10^9 КОЕ/мл. Было проведено титрование жидкой культуры с последующим посевом на чашки Петри с плотной питательной средой МПА. Чашки помещались под лампу холодного дневного света на 1 час. Дубликаты чашек с посевами не подвергались воздействию. Через сутки был произведен подсчет колоний. В чашках Петри, подвергшихся воздействию холодного дневного света, концентрация живых сальмонелл составила $12,19 \cdot 10^7 \pm 3,73 \cdot 10^7$ КОЕ/мл. В чашках Петри, не подвергшихся никакому воздействию,

концентрация живых сальмонелл составила $71,92 \cdot 10^7 \pm 21,92 \cdot 10^7$ КОЕ/мл. Отличия концентрации достоверны ($P > 0,05$).

Таким образом, во второй части работы показано, что кластер не только проникает в тело сальмонелл, но и остается активным. В среднем от 65 до 93% сальмонелл после культивирования содержат активный кластерный комплекс в своем теле.

1. Pawelek J.M., Low K.B., Bermudes D., *Lancet Oncol*, **2003**, 4, 548–556.
2. Zhao M., Geller J., Ma H., Yang M., et al., *Proc Natl Acad Sci USA*, **2007**, 104, 10170–10174.
3. Platt J., Sodi S., Kelley M., et al., *Eur J Cancer*, **2000**, 36, 2397–2402.

СИНТЕЗ, EXAFS-СПЕКТРАЛЬНОЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ НА ОСНОВЕ ТРИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВ 3-АЛЛИЛСАЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Бурлов А.С.¹, Власенко В.Г.², Зубавичус Я.В.³, Левченков С.И.⁴,
Богомяков А.С.⁵, Николаевский С.А.¹, Ураев А.И.¹, Гарновский Д.А.⁴

¹НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

²НИИ Физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: vlasenko@ip.rsu.ru

³КЦСИ и НТ РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

⁴Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

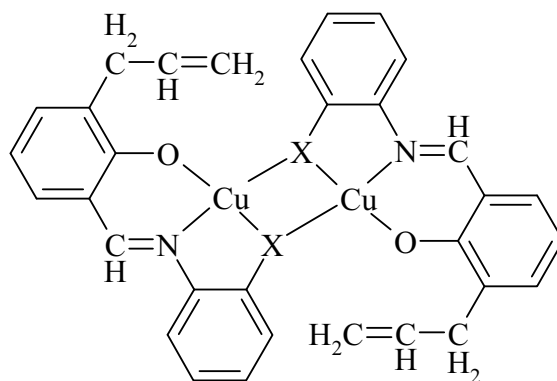
E-mail: garn@ipoc.rsu.ru

⁵Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: bus@tomo.nsc.ru

Синтез биядерных металлокомплексов на основе тридентатных оснований Шиффа неразрывно связан с возможностью варьирования тонкого строения азометиновой лигандной системы, это сказывается на структуре и физико-химических свойствах комплексных соединений. Такие биядерные комплексы играют важную роль в развитии современной магнетохимии и могут служить перспективными материалами для создания молекулярных магнетиков.

Нами получены новые биядерные комплексы меди тридентатных азометиновых лигандов производных 3-аллилсалицилового альдегида и о-аминофенола (о-аминотиофенола) **I**.



I: X = O (a), X = S (б)

Димерный характер комплексов **I** подтверждён методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS). На рис. 1 приведены модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS CuK-краёв поглощения для комплексов **Ia,б** и ацетата меди (стандарт). Анализ МФТ показал, что в синтезированных комплексах реализуется димерная структура, где связь между двумя атомами меди осуществляется через кислородные или серные мостики. В результате нелинейной многосферной аппроксимации рассчитанного EXAFS к экспериментальным спектрам получены количественные параметры ближайших координационных сфер в комплексах **Ia,б**. В комплексе **Ia** расстояния

Cu...Cu и Cu...O составили $R=3.02\pm 0.02$ Å и $R=1.94\pm 0.02$ Å. В комплексе **Iб** расстояния Cu...Cu и Cu...S равнялись $R=2.96\pm 0.02$ Å и $R=2.28\pm 0.02$ Å, соответственно.

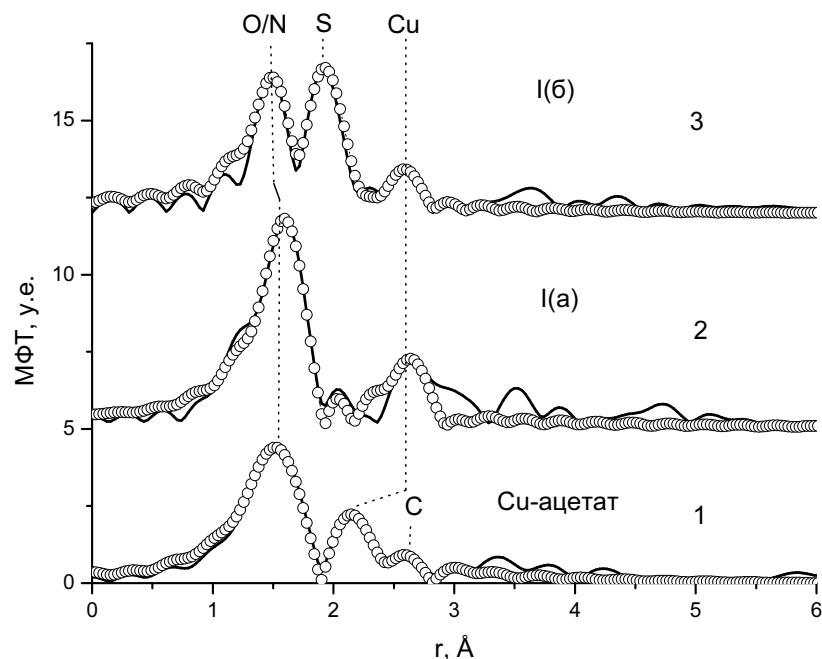


Рис. 1. МФТ EXAFS рентгеновских CuK-краев поглощения комплексов 1- ацетат меди, 2- комплекс **Ia** и 3- комплекс **Iб**.
Сплошная линия – эксперимент, кружками показаны теоретические МФТ

Магнетохимические измерения в температурном интервале 300–2 К для биядерных координационных соединений меди(II) **Ia,б** (рис. 2) показали наличие сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия (величина $2J$ для **Ia** составляет -365 см⁻¹, а для **Iб** -950 см⁻¹).

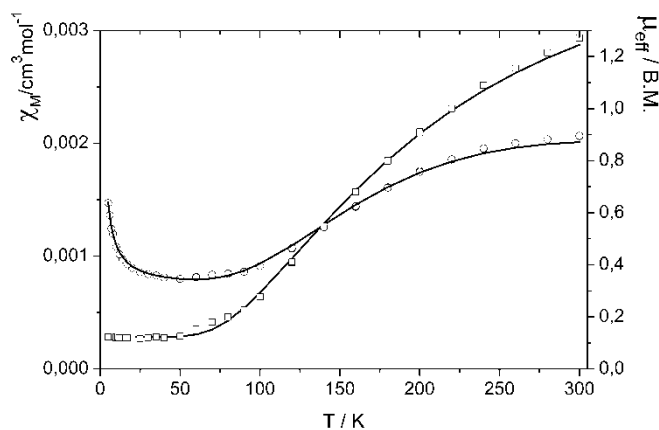


Рис. 2. Температурная зависимость эффективного магнитного момента и молярной магнитной восприимчивости комплекса **Ia**

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», Президента РФ (грант НШ-927.2012.3) и РФФИ (гранты 12-03-00462-а, 10-03-00434-а, 11-03-00475-а).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ ТРИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Бурлов А.С.¹, Ураев А.И.¹, Лысенко К.А.², Левченков С.И.^{1,2}, Гарновский Д.А.³,
Власенко В.Г.⁴, Зубавичус Я.В.⁵, Коршунова Е.В.¹

¹НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: kostya@xray.ineos.ac.ru

³Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

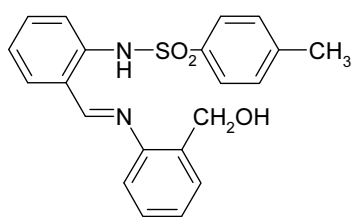
E-mail: garn@ipoc.rsu.ru

⁴НИИ Физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

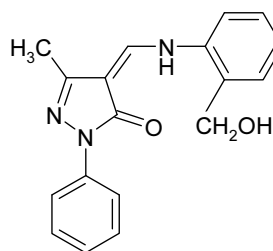
E-mail: vlasenko@ip.rsu.ru

⁵КЦСИ и ИТ РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Взаимодействием 2-тозиламинобензальдегида, 1-фенил-3-метил-4-формил-5-пиразолонa с 2-(гидроксиметил)анилином синтезированы тридентатные азометиновые лигандные системы **I**, **II**

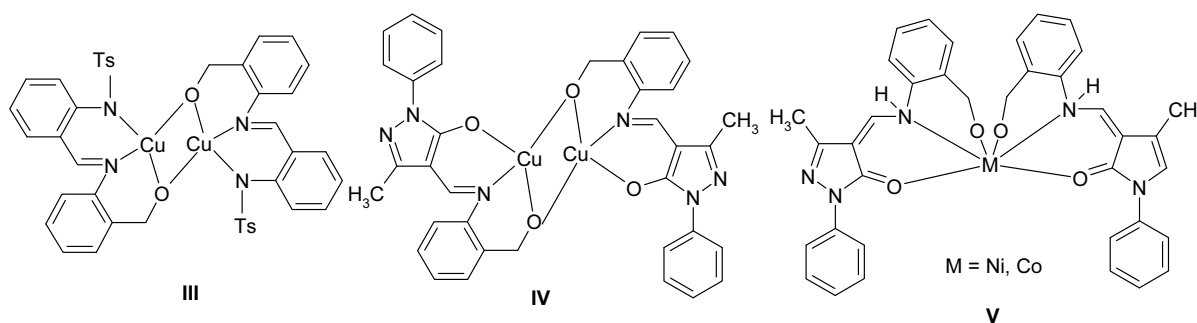


I



II

Строение **I** и **II** установлено методами ИК, ¹H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. На основе соединений **I** и **II** получены биядерные комплексы меди **III**, **IV**, мооядерные никеля и кобальта **V**.



Изучены магнитные свойства комплексов **III** и **IV** в интервале 294-77,4 К. Для комплекса **III** $\mu_{\text{эфф}} = 0,88$ МБ при комнатной температуре и уменьшается с ее понижением. Величина обменного параметра, рассчитанная по уравнению Блини-Бауэrsa, составляет -630 см^{-1} ($g = 2,09$, $f = 0,084$).

Комплекс **IV** диамагнитен уже при комнатной температуре. Такое магнетохимическое поведение комплексов **III**, **IV** связано с образованием димерных структур, в которых наблюдается сильное антиферромагнитное взаимодействие между атомами меди.

Строение комплексов **III-V** изучено методом EXAFS-спектроскопии.

Димерный характер комплекса **IV** подтвержден методом PCA (рис. 1).

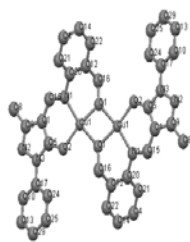


Рис. 1. Структура комплекса **IV**

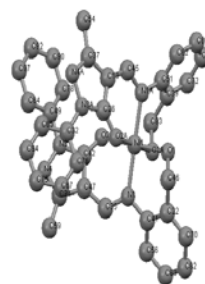


Рис. 2 Структура комплекса **V** (M = Ni)

В отличие от медного комплекса **IV** аналогичные комплексы никеля и кобальта, моноядерные. Структура никелевого комплекса **V** доказана методом PCA (рис. 2).

Значения $\mu_{\text{эфф}}$ для комплексов **V** (M = Ni) и **V** (M = Co) 3,17 МБ и 4,70 МБ, соответственно, и не меняются с понижением температуры, что свидетельствует о их моноядерном строении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН №8, грантов Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00475 а, 11-03-00434 а, 12-03-462 а), Президента РФ (НШ – 927.2012.3, гранты МК-170.2011.3).

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-(2-ПИРИДИЛ)ФЕНОЛЬНЫХ И 1-(2-ПИРИДИЛ)НАФТОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Li, Zn, Sc, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb

Ворожцов Д.Л., Пушкарев А.П., Ильичев В.А., Бурин М.Е., Бочкарёв М.Н.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: mboch@iomc.ras.ru*

С целью поиска новых металлоорганических эмиттеров для OLED устройств впервые синтезированы 2-(2-пиридил)фенольные $M(PP)_n$ и 1-(2-пиридил)нафтольные $M(PYN)_n$ комплексы Li ($n=1$), Zn ($n=2$), Sc, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb ($n=3$).

Все продукты получены реакциями силиламидами соответствующих металлов $M(N[SiMe_3]_2)_n$ с 2-(2-пиридил)фенолом (PPH) и 1-(2-пиридил)нафт-2-олом (PYNH) в среде ТГФ. Комплексы выделяются в виде светло-желтых или белых порошков, плохо растворимых в ТГФ. Соединения идентифицированы методами элементного и масс-спектрометрического анализа, ИК спектроскопии.

Синтез комплекса двухвалентного самария $Sm(PP)_2$, по реакции PPH с силиламидом металла в среде ДМЭ, привел к образованию кристаллического продукта. РСА показал, что полученное соединение представляет собой биядерный кластер, в котором два фрагмента, содержащих атом самария, координированный силиламидной группой и фенилпиридилным лигандом $\{Sm(pp)[N(SiMe_3)_2]\}$, связаны между собой двумя фенилпиридилными мостиками (рис. 1). Это, а также известные рентгеноструктурные данные для других N,O-хелатных комплексов лантаноидов, позволяет предположить, что полученные PP и PYN комплексы лантаноидов являются биядерными кластерами.

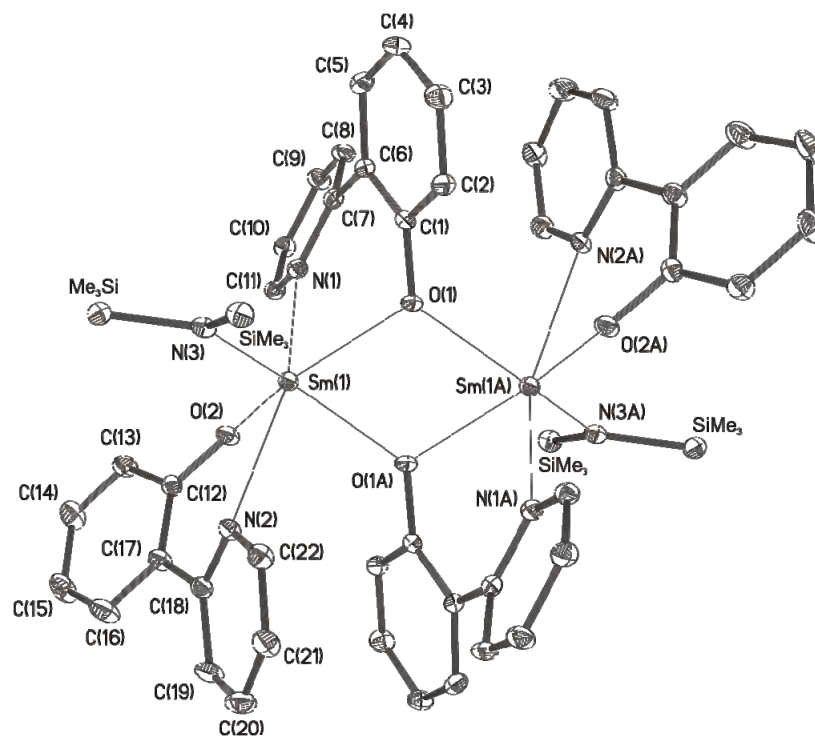


Рис. 1. Структура комплекса $Sm_2(pp)_4[N(SiMe_3)_2]_2$

В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) соединений Li(PP), Li(PYN), Zn(PP)₂, Zn(PYN)₂, Sc(PP)₃, Sc(PYN)₃, Sm(PP)₃, Eu(PP)₃ и Er(PP)₃ наблюдается одна широкая полоса с максимумом в области 405-475 нм, относящаяся к эмиссии лигандов. Спектр ФЛ комплекса Tb(pp)₃ содержит набор полос характерных для иона Tb³⁺: 495 (⁵D₄→⁷F₆), 546 (⁵D₄→⁷F₅), 585 (⁵D₄→⁷F₄) и 625 нм (⁵D₄→⁷F₃). Для комплексов Yb(PP)₃, Nd(PP)₃ и комплексов лантаноидов с PYN лигандом ФЛ свойств не обнаружено.

Электролюминесцентные (ЭЛ) свойства полученных соединений определялись на трехслойных OLED-ячейках без предварительной капсуляции. Используемые ячейки имеют конфигурацию ITO/TPD/Complex/Bath/Yb, где TPD – N,N'-дифенил-N,N'-бис(3-метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамин, Bath – 4,7-дифенил-1,10-фенантролин.

OLED-устройства на основе PP и PYN комплексов Li, Zn и Sc дают зелено-голубую эмиссию в виде одной полосы с максимумом в области 500 нм. Соединения Sm(PP)₃ и Sm(PYN)₃ показали металл-центрированную эмиссию с полосами характерными для иона Sm³⁺: 570 (⁵D₄→⁷F₅), 600 (⁵D₄→⁷F₄) и 650 (⁵D₄→⁷F₃) нм (рис. 2). Металл-центрированная эмиссия зарегистрирована также для комплексов Tb(PP)₃ и Nd(PYN)₃. Спектр ЭЛ последнего содержит две полосы с максимумами около 810 (⁴I_{9/2}→⁴F_{5/2}) и 885 нм (²H_{9/2} и ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}). Интенсивность ЭЛ комплексов Sm и Tb составляет 12 и 132 кд/м² при 18 и 26 В, соответственно. Остальные комплексы лантаноидов с PP и PYN лигандами характеризуются слабой лиганд-центрированной эмиссией в виде одной или двух полос с максимумами в области 500 – 570 нм. Исключением является соединение Nd(PP)₃ которое не обладает ЭЛ свойствами.

OLED-ячейка на основе комплекса скандия Sc(pp)₃ характеризуется яркостью в 8300 кд/м² при 22,5 В, что превышает яркость других скандийорганических электролюминофоров и позволяет рекомендовать этот комплекс в качестве эмиссионного материала для OLED устройств.

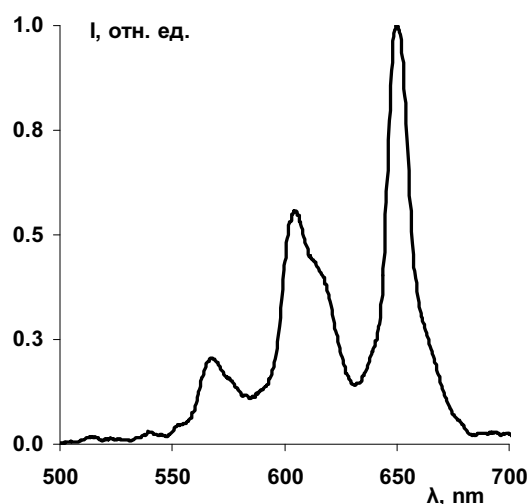


Рис. 2. Спектр электролюминесценции Sm(pp)₃ в составе OLED-устройства ITO/ Sm(pp)₃/Bath/Yb

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 10-03-00190, 11-03-97037р).

СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ ФТОРОФОСФАТОЦИРКОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Годнева М.М.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,
Апатиты, Россия*

E-mail: motov@chemy.kolasc.net.ru

Элементы подгруппы титана склонны к образованию мостиковых связей, за счет которых образуются полиядерные соединения, в том числе кластерные, например, $\text{Hf}_{18}\text{O}_{10}(\text{OH})_{26}(\text{SO}_4)_{13}(\text{H}_2\text{O})_{33}$ [1]. Полагаем, что к таким соединениям относятся и фторофосфатные (ФФМе), из которых наиболее вероятно образование кластеров соединениями основного характера.

Изучено фазообразование при комнатной температуре в системах $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--MF--H}_2\text{O}$ (M – Na, K, Rb, Cs) по разрезам $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr} = 0.5\text{--}3$, при содержании в исходных растворах 2–14 мас.% ZrO_2 и мольных отношениях (м.о.) MF/Zr в широком диапазоне (1–6). Идентификацию фаз в осадках проводили с помощью рентгенофазового, кристаллооптического, элементного, рентгеноспектрального, термического анализов и методом ИК-спектроскопии.

Выделены кристаллические кислые $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$, $\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и средние соли ФФМе $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_2(\text{PO}_4)_4\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}$, равными 0.50, 1.00, 1.33, 1.50, 1.66. Все они мелкодисперсны (2–10 мкм). Их структура в настоящее время не изучена, но они, вероятно, являются полиядерными и имеют цепочечную структуру, причем цепочки образуются за счет фосфатных групп, как у фосфатоцирконатов. В отличие от последних возможно образование и фторидных мостиков.

Помимо кристаллических, выделены аморфные фазы основного характера гидроксо(оксо)фторофосфатоцирконаты и оксо(гидроксо)фторофосфатонитратоцирконаты с натрием $\text{NaZr}(\text{OH})\text{FPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; с калием $\text{K}_8\text{Zr}_8\text{O}_4(\text{OH})\text{F}_{16}(\text{PO}_4)_4(\text{NO}_3)_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Zr}_6\text{O}(\text{PO}_4)_4(\text{NO}_3)_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Получен также гель, после высушивания которого стеклообразный продукт имеет средний состав $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_2(\text{OH})\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]; с рубидием $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbZr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [4], с цезием оксофторофосфат $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4\text{Zr}_{12}\text{O}_5\text{F}_{16}(\text{PO}_4)_8(\text{NO}_3)_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [5], а также оксо(гидроксо)фторидфосфатнитрат $\text{Zr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2\text{NO}_3\cdot (7\text{--}8)\text{H}_2\text{O}$ [3]. Для соединений с рубидием и цезием м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}$ равно 0.66, для натриевых и калиевых – 0.5, 0.66 и 1.0. Аморфные соединения, как и кристаллические, вероятно, являются полиядерными, возможно, и полимерными [2]. Для таких соединений, вероятны, как фторидные, фосфатные, так и гидроксо(оксо) мостики.

Кроме вышеупомянутых комплексных соединений, кристаллизуются двойная соль $\text{Zr}(\text{OH})\text{F}_3\cdot \text{Na}(\text{PO}_4)_{0.33}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тройная $3\text{ZrF}_4\cdot \text{Rb}_3\text{PO}_4\cdot 3\text{RbNO}_3$. Первая образует мелкие призматического вида кристаллы (5–7 x 0.7–1.0 мкм), вторая – крупные кубической сингонии. В них, судя по ИК-спектрам, содержатся не координированные к цирконию фтор и PO_4 -группы (практически неискаженные тетраэдры), а в тройной соли и NO_3 - группа.

Все рассмотренные соединения являются ортофосфатами, что подтверждают их ИК-спектры и состав продуктов прокаливания ФФМ при $\sim 1000^\circ\text{C}$.

ИК-спектры кислых и средних солей содержат хорошо разрешенные полосы HPO_4^- - или PO_4^- -групп. Для солей основного характера эти полосы широкие размытые, свойственные не раскристаллизованным соединениям.

Как отмечали ранее, большинство фосфатных соединений с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr} = 1.5$ были получены в безводном состоянии при высокой температуре [2]. Среди фосфатов четырехвалентных элементов известны соединения с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr} = 2$. С таким отношением фторофосфаты не получены. К этому виду могут быть отнесены $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ и $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$, в которых часть PO_4^- -групп замещена фтором. Фосфатные соединения такого вида обладают свойствами ионообменника, т.к. они могут быть переведены из H^+ -формы в M^+ -форму и обратно. Таким же свойством, по-видимому, должны обладать перечисленные фторофосфатные соединения. Известны фосфатные соединения с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr} = 2.66$; 3.0 и 4.0. Однако нет прямых доказательств, что эти соединения являются ортофосфатами. ФФЦ с такими м.о. не выделены.

ФФЦ могут быть классифицированы по типам фтороцирконатов (ФЦ), которые рассматривают по м.о. M^1/Zr . Так для ФЦ известны соединения с м.о. M^1/Zr , равными 4.0, 3.0, 2.5, 2.0, 1.66, 1.5, 1.25, 1.17, 1.0, 0.66 [6], тогда как для ФФЦ они получены 2.0, 1.5, 1.0, 0.66, 0.5, 0.33.

ФФЦ могут быть перспективными материалами для прочного связывания высокотоксичных отходов, прежде всего ядерных, в экологически безопасные формы; твердыми электролитами, катализаторами и т. д. Продукты нагревания некоторых из них обладают рентгенолюминесцентными свойствами с интенсивностью свечения на уровне люминофоров. Соединение $\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является прекурсором для получения $\text{CsMe}_2(\text{PO}_4)_3$, образующегося при прокаливании.

1. Mark W., Hansson M. *Acta Crystallogr.* **1975**, 4, 1101-1108.
2. Фосфаты четырехвалентных элементов. Ред. И.В. Тананаев. М.: Наука, **1972**, 95 с.
3. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Залкинд О.А. *Журн. неорганической химии.* **2011**, 1, 13-19.
4. Годнева М.М., Кузнецов В.Я., Мотов Д.Л. и др. *Журн. неорганической химии.* **2009**, 12, 2086-2090
5. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Рыськина М.П. *Журн. неорганической химии.* **2011**, 9, 1435-1441.
6. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.Наука. **2006**. 302 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АНИОНА $B_{12}H_{12}^{2-}$ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Гоева Л.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.

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

E-mail: malinina@igic.ras.ru

Одной из характерных особенностей кластерных анионов бора $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6, 10$) является их способность присоединять протон с образованием соответствующих протонированных анионов $B_nH_{n+1}^-$. Присоединение протона к электронодефицитным кластерным анионам бора осуществляется за счёт образования дополнительных многоцентровых связей без изменения числа остовных электронов в кластере, поэтому такие структуры относятся к «сверхэлектрон-дефицитным». В зависимости от строения кластерного аниона бора условия образования протонированных форм $B_nH_{n+1}^-$ различны. Так, анион $B_6H_6^{2-}$ протонируется уже в водных растворах [1], $B_{10}H_{10}^{2-}$ - в системе $CH_3CN/RCOOH$ ($R = H, CF_3$) [2]. Для аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ в настоящее время вопрос образования протонированной формы остается открытым.

В результате проводимого систематического исследования реакций комплексообразования с металлами IB-группы нами синтезирован ряд комплексов состава $[CatMB_nH_n]$ ($M = Cu, Ag; n = 10, 12$), в которых кластерные анионы бора участвуют в координации к атомам металлов [3]. Анализируя процессы протонирования и комплексообразования очевидно, что оба процесса обусловлены присоединением акцептора: H^+ или M^+ . Исходя из этого, процесс протонирования анионов $B_6H_6^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ можно рассматривать как модельный для комплексообразования, позволяющий проследить аналогии механизмов реакций комплексообразования и протонирования в растворах. Факт образования комплексов $[CatMB_{12}H_{12}]$ для аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ свидетельствует о возможности присоединения акцептора (металла) и создает предпосылки к существованию протонированной формы *клозо*-додекаборатного аниона – аниона $B_{12}H_{13}^-$.

Для аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ экспериментально установлено влияние pH среды реакции на процесс комплексообразования. Так, при взаимодействии $[Ag_2(B_{12}H_{12})]$ с $Cat_2B_{12}H_{12}$ в CH_3CN или системе CH_3CN/CF_3COOH (1:1) выделены комплексы $Ag(I)$ различного строения $\{Cat[Ag(B_{12}H_{12})]\}_n$ (рис. 1) и $\{Cat_2[Ag_2(B_{12}H_{12})_2(NCCH_3)]\}_n$ (рис. 2) ($Cat^+ = (NaphCH_2)Ph_3P^+$). Следует отметить, что образование аниона $B_{10}H_{11}^-$ в системе CH_3CN/CF_3COOH – установленный факт [2], так что не исключено образование в тех же условиях и протонированной формы аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. Теоретические расчеты, проведенные для аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, являющегося самым электронодефицитным в ряду полиэдрических борводородных анионов, вполне допускают возможность существования его протонированной формы $B_{12}H_{13}^-$ [4].

ИК спектроскопическое исследование растворов солей $Cat_2B_{12}H_{12}$ ($Cat^+ = Ph_4P^+$ и $(NaphCH_2)Ph_3P^+$) в CH_3CN при добавлении CF_3COOH показало, что в спектрах растворов наряду с полосой валентных колебаний $\nu(BH)$ при 2469 см^{-1} наблюдается появление дополнительной высокочастотной полосы при 2564 см^{-1} ($\Delta\nu = 100\text{ см}^{-1}$). Наличие в спектре двух полос $\nu(BH)$ свидетельствует о присутствии в растворе равновесия между протонированной и непротонированной формами аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$. Увеличение концентрации кислоты CF_3COOH в растворе до 100% приводит к тому, что в ИК-спектре раствора наблюдается только одна высокочастотная полоса $\nu(BH)$ при

2560 cm^{-1} , соответствующая преимущественно протонированной форме аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Такие изменения в ИК-спектрах хорошо коррелируют с данными ИК-спектров растворов солей анионов B_6H_7^- и $\text{B}_{10}\text{H}_{11}^-$. Последние выделены в индивидуальном виде $\text{CatB}_n\text{H}_{n+1}$ ($n = 6, 10$), что позволяет достоверно отнести полосы валентных колебаний $\nu(\text{BH})$ в растворах и твердом виде. В ИК спектрах растворов солей протонированных анионов $\text{B}_6\text{H}_7^- (\text{H}_2\text{O})$ и $\text{B}_{10}\text{H}_{11}^- (\text{CH}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{COOH})$, как и в твердых образцах уширенная высокочастотная полоса валентных колебаний BH -связей $\nu(\text{BH})$ наблюдается в интервале 2552-2515 и 2588-2500 cm^{-1} соответственно ($\Delta\nu = 60 - 100 \text{ cm}^{-1}$). В ряду анионов $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ способность к протонированию, как и к комплексообразованию понижается, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

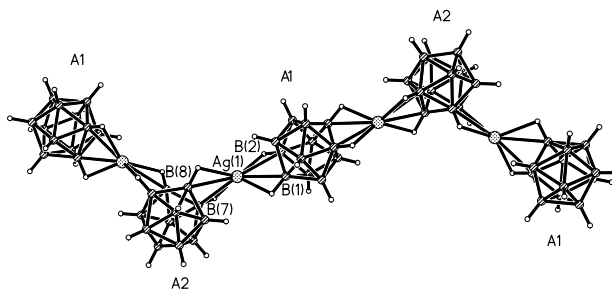


Рис. 1. Структура полимерной цепочки в $(\text{NaphCH}_2)\text{PPh}_3[\text{AgB}_{12}\text{H}_{12}]$

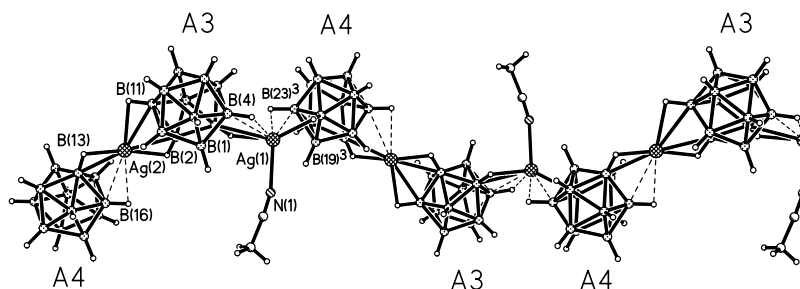


Рис. 2. Структура полимерной цепочки в $\{[(\text{NaphCH}_2)\text{Ph}_3\text{P}]_2[\text{Ag}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_2(\text{NCCH}_3)]\}_n$

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о существовании в сильно-кислых растворах аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{13}^-$, и именно его наличие в реакционном растворе оказывает влияние на строение выделенных в этих условиях комплексных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (10–03–00470), Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (НШ-3321.2010.3).

1. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А. // Химия неорганических гидридов: Сб. науч. тр. - М.: Наука. 1990. С.5.
2. Мустяца В.Н., Вотинова Н.А., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. // ДАН. 1988. Т. 301. № 6. С. 1396.
3. Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Лисовский М.В. и др. // ЖНХ. 2002. Т.47. №8, С.1269.
4. Мебель А.М., Чаркин О.П., Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А. // Химия неорганических гидридов: Сб. науч. тр. - М.: Наука. 1990. С.43.

PHOTOINDUCED FORMATION OF BIOMIMETIC STRUCTURES VIA SELF-ASSEMBLY OF Fe (III) POLYOXYHYDROXIDE NANOCLUSTERS

Gradova M.A., Gradov O.V.

Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

E-mail: m.a.gradova@gmail.com

Polynuclear transition element clusters are common objects in biomimetic modeling and abiogenetic research (see e.g. [1]). L. Cronin has recently described a self-assembly process of polyoxometalate clusters and organic/coordination complex cations into membranous cell-like spheres, considered as inorganic chemical cells (iCHELLs) [2]. Such structures possess redox- and catalytic activity, chirality, and selective permeability. A. Muller previously suggested similar nanoscale porous capsules (artificial cells) as suitable objects for modeling several biological functions, such as passive ion transport and reactivity [3]. These structures can mimic a limited set of biological functions, determined by their chemical composition, and require special procedures for chemical synthesis of the precursors, unlikely to occur spontaneously in prebiotic conditions.

In contrast to the above approach we propose a similar photo-induced self-assembly method of inorganic biomimetic structures formation, based on UV-irradiation of a photosensitive precursor. In addition to UV-induced synthesis of biomimetic structures we also used laser-induced and microwave generation technique which led to similar results.

A key aspect of the proposed method is combination of membranous bubbles morphogenesis, ultrastructure formation and chemical transformations inside them *via* reaction-diffusion mechanism, which occur spontaneously and simultaneously under the same external agent, abundant in prebiotic environment. The synthesis results in heterogeneous heterophase membranous structures formation in the initially homogeneous precursor.

Mechanism of structure formation and chemical reactivity in active medium under irradiation includes photo-enhanced hydrolysis of acidic ferric solution, which usually starts with deprotonation of the original iron (III) aquacomplexes to form hydroxo- and oxo-species [4]. Since the irradiation is accompanied by heating, dehydration processes contribute to further condensation of precursor species. Hydrolytic polymerization reactions involve ololation and oxolation processes, resulting in polynuclear nanocluster formation similar to iron oxyhydroxide core of iron storage protein ferritin, which are the main building blocks of biomimetic structures. XRD measurements revealed the presence of various oxide and oxyhydroxide species of both ferrous and ferric iron, including macromolecular aggregates with nonstoichiometric atomic ratio, such as $\text{Fe}^{3+}_8(\text{O},\text{OH})_{16}\text{Cl}_{1.5}$.

Hydroxylation and condensation of precursor leads to condensed amorphous ferric oxyhydroxide phases, capable of reversible sol-gel transitions due to their colloidal nature and large specific surface area, which ensures high sorption capacity, especially for organic ligands and polyanions. According to SEM data, biomimetic structures show heterogeneous atom distribution between different compartments with the gradual increase in atomic fraction of carbon up to 25% mainly due to carbon dioxide fixation. This process can be followed by photoreduction of CO_2 on ferrous nanocluster surface, leading to a partial substitution of inorganic phase with organometallic coordination compounds - a possible precursor of modern enzyme cofactors and primitive photosynthetic agents (see e.g. [5]).

Transition metal oxide gels and oxyhydroxide colloids are known to undergo a variety of redox transformations [6]. Biomimetic systems, consisting of polynuclear ferric oxyhydroxide species with semiconducting properties, also show redox behavior due to reversible ferrous-ferric transformations. Photoinduced reversible redox reactions at the membrane and cluster surface in combination with a high sorption capacity provide catalytic activity of biomimetic systems, coupled with pH/Eh self-oscillations, which mimic biological kinetics [7].

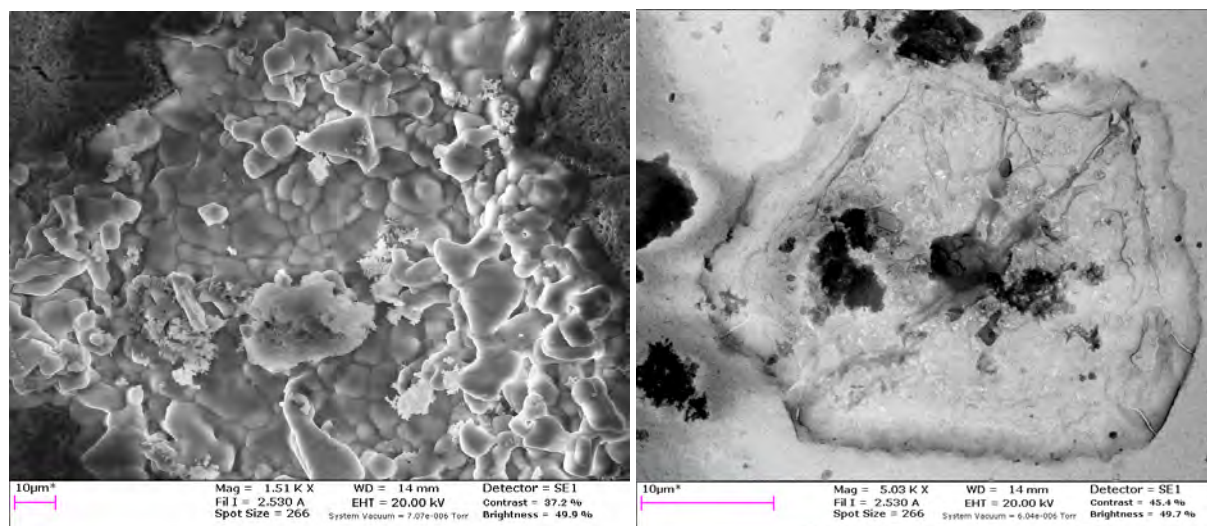


Fig. 1. SEM images of inorganic biomimetic structures obtained from saturated FeCl₃ solution

Inorganic membrane formation in biomimetic systems provides semipermeability and compartmentalization, and also contributes to diffusion limitation, nonequilibrium ions distribution and charge separation, resulting in concentration and charge gradients at the membrane surface and potential oscillations, similar to electrophysiological activity of biological cells.

Inorganic supramolecular biomimetic structures, which occur spontaneously as a result of photo-induced self-assembly of polynuclear nanoclusters in active medium under possible prebiotic conditions without any special manipulations, mimic a complex of biological properties due to physico-chemical conditions of their formation and hence can be considered as primitive protocell models.

1. Russell M.J., Hall A.J. *The Geochemical News*, **2002**, 113, 6-12.
2. Cooper G. J. T., Kitson P. J., Winter R., Zagnoni M., Long D-L., Cronin L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50 (44), 10373-10376
3. Muller A., Toma L., Bogge H., Henry M., Haupt E.T.K., Mix A., Sousa F.L., *Chem. Commun.*, **2006**, 3396-3398
4. Gilbert B., Lu G., Kim C.S., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 313, 152–159
5. Wächtershäuser G., *Science*, **2000**, 289 (5483), 1307–1308
6. Jolivet J-P., Tronc E., Chanéac C., *C.R. Geoscience*, **2006**, 37(52), 488-497
7. Gradov O.V., Gradova M.A. *Proc. 1st Int. Conf. "Reaction Kinetics in Condensed Matter"*, **2010**, O – S2, 45 - 46

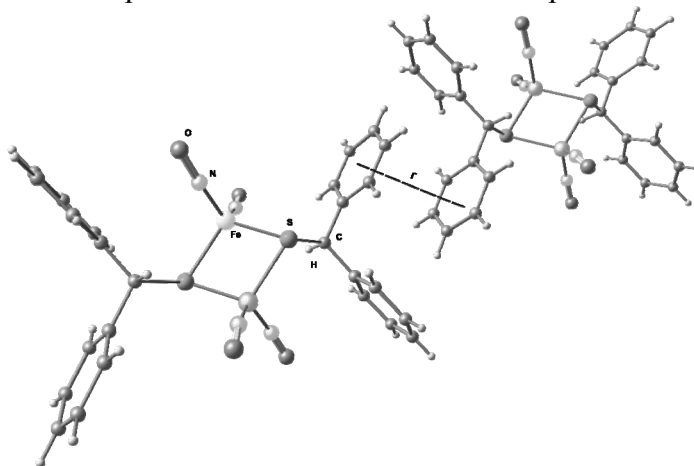
СТРУКТУРА ЭФИРА КРАСНОЙ СОЛИ РУССЕНА С БЕНЗГИДРИЛТИОЛАТНЫМ МОСТИКОВЫМ ЛИГАНДОМ

Давидович П.Б., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: davidovich_p@mail.ru

В настоящее время установлено, что оксид азота(II) обладает различными типами биологической активности. Он играет важную роль в процессах вазолидации, агрегации тромбоцитов, ангиогенеза, передачи нервных импульсов, карциногенеза и апоптоза. Создание соединений – доноров оксида азота(II) является одной из ключевых задач медицинской химии. На сегодняшний день, кандидатами в лекарственные препараты являются комплексные соединения железа – эфиры красной соли Руссена $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$, где R – арильные или алифатические заместители [1]. Пока однозначно не установлено, как варьирование различных мостиковых лигандов должно сказываться на NO-донорной способности этих соединений. Поэтому информация о закономерностях комплексообразования и влиянии природы заместителей R на электронное строение этих координационных соединений представляет значительный интерес.

В докладе приводится описание синтеза, обсуждаются структурные особенности нового биядерного тетранитрозильного комплекса железа с мостиковыми тиолатными лигандами общей формулой $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SBzh})_2(\text{NO})_4]$. Обсуждаются результаты проведенных квантово-химических расчетов.



Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что *транс*-изо-

мер комплекса кристаллизуется в триклинной сингонии с пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 6.4177(4)$, $b = 8.7438(6)$ Å, $c = 12.6952(9)$ Å, $V = 687.5$ Å³, $Z = 1$, $R(I > 2\sigma(I)) = 4.71$ %. Расстояния Fe-Fe 2.730 Å немного длиннее, чем у аналогичных комплексов железа, в которых длина этой связи лежит в интервале (2.69 ÷ 2.71 Å). Значение углов Fe-N-O 171.0°, 170.8° хорошо согласуются с данными для ранее полученных комплексов с алифатическими мостиковыми лигандами [2]. Структура стабилизирована стекнинг-взаимодействиями между двумя парами фенильных заместителей соседних молекул по направлению $[10\bar{1}]$ ($r = 3.510$ Å). В ИК спектре четко проявляются частоты характеристических колебаний нитрозильных групп ν_{NO} при 1750 и 1774 см⁻¹.

1. N.A. Sanina, S.M. Aldoshin. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., **2011**, 60, 1223-1251.
2. T.C. Harrop, D. Song, S.J. Lippard. J. Inorg. Biochem., **2007**, 101, 1730-1738.

ИЗУЧЕНИЕ ВАНАДИЕВОМОЛИБДЕНОВЫХ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Есназарова Г.Л.

Актюбинский государственный университет им. К. Жубанова, Актобе, Казахстан
E-mail: galiya_laiyk@mail.ru

В настоящей работе поставлена цель систематизировать данные по выделению соединений из растворов в широком интервале соотношений исходных компонентов и кислотности среды. Исследовались растворы, в которых соотношение V:Mo были равны 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5, в пределах pH 6-2. Выбрана концентрация 0,2-0,3 г-ат/л по ванадию. Растворы выдерживались при комнатной температуре в закрытых колбах в течение нескольких недель или месяцев для достижения равновесия. При стоянии в растворах образуются осадки. В осадках, образующихся при pH=6 в растворах 2:1, 1:1, 1:2 соотношение V:Mo ближе к 1:1, а с понижением pH оно приближается к заданному. В осадках растворов 1:3, 1:5 соотношение V:Mo находится между 1:1,6 и 1: 4,9. Следует отметить, что наряду с осадками в сериях 1:3 и 1:5 образуются крупные октаэдрические кристаллы лимонножелтого цвета [1]. По элементному анализу состав соединения выражается формулой: $\text{Na}_6\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, (V_2Mo_6)

Анализ осадков, выделенных из двух растворов 1:3 с pH 5,5, выдержанных разное время отличаются по соотношению V:Mo. В осадке с меньшим временем выдерживания V:Mo равно 1:1,6; с большим временем выдерживания – 1:2,6, т.е. с увеличением времени стояния увеличивается содержание молибдена за счет образования V_2Mo_6 . По результатам химического анализа установлено, что в растворах 1:5 в виде примеси еще выделяется и незамещенный β -октамолибдат $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$.

Все осадки выделяющиеся из растворов с различными соотношениями V:Mo (2:1 – 1:5) имеют одинаковый ИКС. Они изоструктурны с ИКС политримоллибдата $(\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{aq})_\infty$, выпадающего при длительном стоянии из гептамолибдатных растворов, имеющих pH 6-5 [2,3]. Это указывает на идентичность строения их анионов. Следовательно, анион ванадомолибдатного осадка можно рассматривать как полимер и его состав представить общей формулой $(\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{10}^{(2+x)-})_\infty$. В зависимости от исходного соотношения V:Mo и кислотности среды значения x меняются в пределах $1,1 \leq x \leq 1,9$.

Для идентификации частиц, присутствующих в исходных VMo растворах, применялся метод ядерно магнитного резонанса. Согласно ванадиевым спектрам в зависимости от V:Mo имеющиеся в растворе ионные формы отличаются. В высокованадиевых растворах (2:1, 1:1) присутствуют анионы молибдензамещенного декаванадата $\text{V}_{10-x}\text{Mo}_x\text{O}_{28}^{(6-x)-}$ и $\text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{4-}$. С увеличением содержания молибдена в сериях растворов доля молибдензамещенного декаванадата уменьшается, в серии 1:5 он не образуется. В растворах 1:2 -1:5 в указанном интервале кислотности преобладающими формами являются анионы $\text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{4-}$, а в серий 1:5 при низких pH наряду с последним появляется анион $\text{VMo}_5\text{O}_{19}^{3-}$, с $\delta_v = -502$ м.д. В отличие от предыдущих серии в 1:5 отсутствуют молибдензамещенные декаванадаты. Раствор осадка серии 1:5, образующегося при pH 2,5 показывает только линию с $\delta_v -502$ м.д.

Осадки выделяющиеся из этих растворов имеют строение $(\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{10}^{(2+x)-})_\infty$. Из этого следует, что они построены из менее конденсированных VMo частиц, чем ионы, имеющиеся в исходном растворе. Следовательно, мы приходим к заключению, что анионы

$V_{10-x}Mo_xO_{28}^{(6-x)-}$ и $V_2Mo_4O_{19}^{4-}$ до формирования осадка подвергаются гидролитическому расщеплению, в результате которого образуются оксочастицы менее сложного состава, чем исходные комплексы.

Таким образом, при исследовании растворов с V:Mo=2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5 в интервале pH 6-2,5 с применением методов ЯМР и ИК-спектроскопии установлено, что независимо от различного отношения V:Mo и кислотности среды при длительном стоянии растворов характер протекающих процессов аналогичен. Из всех растворов выпадают осадки политримolibдатного строения $(Mo_{3-x}V_xO_{10}^{(2+x)-})_\infty$. Длительность выпадения осадков в указанном интервале pH продолжается в течение нескольких недель и месяцев, поэтому невозможно зафиксировать окончание процесса образования осадков. Серий 1:3 и 1:5 отличаются тем, что в области pH 6-4 наряду с политримolibдатными осадками образуются кристаллы $Na_6V_2Mo_6O_{26}\cdot H_2O$, кроме того, в интервале pH 3-2,5 в серии 1:5 в осадок выпадает β -октамолибдат, $Na_4Mo_8O_{26}$. При растворении в воде осадки подвергаются гидролизу. Продуктами гидролитического распада полимерного осадка $(Mo_{3-x}V_xO_{10}^{(2+x)-})_\infty$ являются те же комплексы, которые присутствуют в растворе до образования осадков: молибдензамещенные декаванадаты $V_{10-x}Mo_xO_{28}^{(6-x)-}$ ($x=1$ или 2) [4], ванадийзамещенные гекса- ($V_2Mo_4O_{19}^{4-}$) и гептамолибдаты ($V_xMo_{7-x}O_{24}^{(6+x)-}$). Соотношение между этими ионными формами колеблется в зависимости от значения x в осадке. Декаванадатного иона больше в осадках из серии 2:1 и 1:1, в осадках 1:3 и 1:5 больше гекса- и гептамолибдатных ионов.

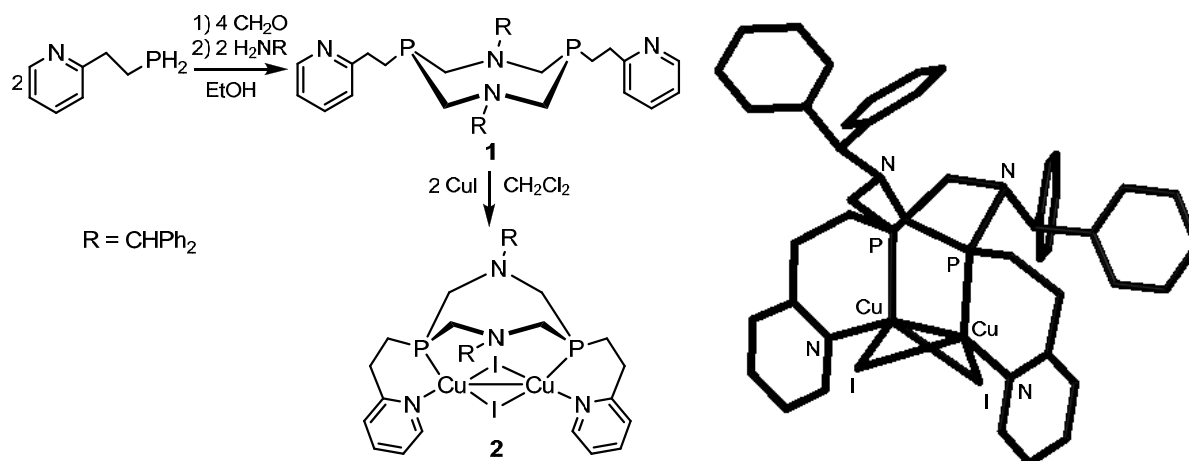
1. Есназарова Г.Л. Исследование ванадиевомолибденовых растворов. //Вестник Акьюбинского государственного университета им.К Жубанова, 2010. №2 (43). с. 51-55.
2. Chojnacki S., Hodorowics S. Preliminary crystallochemical data for $Na_2O\cdot 3MoO_3\cdot H_2O$. //Roczniki Chemii. v.48.1974 p.1399.
3. Chojnacki S., Hodorowics S. Banding of water in fibrillar crystals of sodium trimolybdate, $Na_2O\cdot 3MoO_3\cdot H_2O$. //Roczniki Chemii. 1973. v.47. p.213.
4. Есназарова Г.Л. О молибдензамещенных декаванадатах. Тез. докл. V Всесоюзного совещания по химии, технологии и применению ванадиевых соединений, г. Чусовой. 1987. с.51.

НЕОБЫЧНЫЙ БИЯДЕРНЫЙ КЛАСТЕР МЕДИ (I) НА ОСНОВЕ 1,5-ДИ(ДИФЕНИЛМЕТИЛ)-3,7-ДИ-(2'-ПИРИДИЛЭТИЛ)-1,5-ДИАЗА- 3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНА

Игнатьева С.Н., Криволапов Д.Б., Стрельник И.Д., Мусина Э.И.,
Карасик А.А., Балуева А.С., Синяшин О.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия
E-mail: anna@iopc.ru*

1,5-Диаза-3,7-дифосфациклооктаны являются эффективными P,P-хелатирующими лигандами, образуя с солями мягких переходных металлов преимущественно моноядерные моно- и бислигандные комплексы [1-5]. Введение 2-пиридилэтильных заместителей к атомам фосфора в новом 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктане **1** создало благоприятные условия для хелатной координации ионов переходных металлов как атомами фосфора, так и пиридилными атомами азота. Взаимодействие **1** с двумя эквивалентами иодида меди привело к образованию необычного биядерного кластерного комплекса **2**, в котором каждый из сближенных ионов меди, связанных двумя мостиковыми атомами иода, координирован одним из атомов фосфора и атомом азота его пиридилэтильного заместителя с образованием двух хелатных шестичленных металлациклов.



По данным РСА, лиганд в комплексе **2** имеет конформацию кресло-ванна, а несколько несимметричные шестичленные металлациклы – сильно искаженные твист-конформации с различной степенью уплощения фрагментов N-Cu-P-C: соответствующие торсионные углы равны 2.48 и 12.31°. Геометрия Cu₂I₂ фрагмента необычна: расстояние Cu-Cu меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов меди и равно 2.63 Å, что меньше, чем в имеющей сходное с **2** строение [μ-бис(дифенилфосфино)метан]-бис-μ-иодо-хинолин-изохинолиндимеди (I) (2.886 Å [6]). Углы Cu-I-Cu в **2** также существенно уменьшены по сравнению с данным биядерным комплексом и равны 58.12-59.18° против 62.35-64.92° [6]. Расстояние Cu-Cu в **2** близко к наблюдающемуся в димерном кластере меди (I) с двумя μ-η³-NPP-координированными 2-пиридил-бис(диизопропилфосфино)метановыми лигандами (2.699 Å [7]). Это указывает на взаимодействие атомов меди в комплексе **2**, а его образование свидетельствует, что периферийная функционализация 1,5-диазади-3,7-фосфациклооктанов существенно расширяет их координационные возможности и позволяет получать комплексы необычной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (г/к № 02.740.11.063), РФФИ (гранты 11-03-12152-офи-м-2011, 10-03-00380-а), Volkswagen Stiftung (грант Az. 85 625) и гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ (проект НШ-6667.2012.3).

1. Карасик А.А., Никонов Г.Н., *Ж. Общ. Химии*, **1993**, 63, 2775-2790.
2. Karasik A.A, Naumov R.N., Valueva A.S. et al., *Heteroatom. Chem.*, **2006**, 17, 499-513.
3. Карасик А.А., Никонов Г.Н., Докучаев А.С., Литвинов И.А., *Координационная химия*, **1994**, 20, 300-303.
4. DuBois D.L., Bullock R.M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1017–1027.
5. Latypov Sh.K., Strel'nik A.G., Ignatieva S.N. et al., *J. Phys. Chem. A.*, **2012**, 116, 3182-3193.
6. Jin Q.-H., Zhou L.-L., Yang X.-D. et al., *Z. Kristallogr. NCS*, **2008**, 223, 139-141.
7. Lang H.-F., Fanwick P.E., Walton R.A., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 328, 232-236.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА С ДИТОПНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Кокунов Ю.В., Ковалев В.В., Горбунова Ю.Е.

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

E-mail: kokunov@igic.ras.ru

Интерес к дизайну и синтезу новых координационных полимеров в последние два десятилетия вызван не только их неожиданными структурными композициями, но также потенциально полезными свойствами, что делает возможным их применение в катализе, адсорбции, магнетохимии, нелинейной оптике, люминесценции и др. При получении координационных полимеров с N-содержащими дитопными лигандами наиболее успешно использовались ароматические лиганды типа 4,4-бипиридина и пиазина. В последнее время стали также применять алифатические дитопные N-лиганды, в частности, пиперазин (Ppz) и его производные.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и структуры координационных полимеров серебра с Ppz состава $[Ag(Ppz)]X$, где $X = CH_3SO_3, ReO_4, PF_6, PO_2F_2$ (Ia-г, соответственно). Указанные соединения были выделены при взаимодействии солей серебра с Ppz в среде ацетонитрила. Монокристаллы соединений получены из ацетонитрильных (Ia, Ig) и изопропанольных (Iб, Iv) растворов в присутствии NH_4OH .

По данным РСА в структурах Ia-г реализуются катионные полимерные цепочки $[Ag(Ppz)]^+_{\infty}$. Атомы серебра, связанные с двумя атомами азота Ppz, имеют почти линейную координацию, значения $Ag - N$ и угла $AgNAg$ варьируют в интервалах 2.17-2.22 Å и 161-169°, соответственно. При этом в Ia-в образованные полимерные цепи имеют линейный, а в Ig – зигзагообразный характер. В Ia реализуются супрамолекулярные слои за счет слабых взаимодействий $Ag...O(CH_3SO_3)$. В структуре Iv цепочки объединяются между собой благодаря слабым взаимодействиям $Ag...O$ перренатной группы и за счет водородных связей $N-H...O$. Октаэдрический анион PF_6^- в Ic слабо искажен и не имеет контактов с ионами серебра. Анионы $PO_2F_2^-$, благодаря слабым контактам с ионами серебра (2.63 Å), объединяют цепочки $[Ag(Ppz)]^+_{\infty}$ в волнообразные слои. В результате проведенных исследований в соединениях $[Ag(Ppz)]X$ обнаружена изомерия катионных цепочечных полимеров $[Ag(Ppz)]^+_{\infty}$, обусловленная природой противоионов (рис. 1).

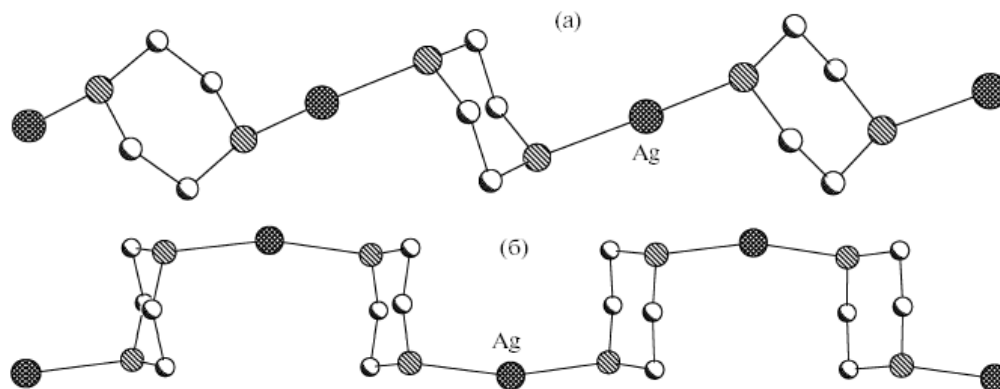


Рис. 1. Цепочечные координационные изомеры $[Ag(Ppz)]^+_{\infty}$ в структурах а) Ia и б) Ig

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ
КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ
СТУПЕНЧАТОГО АЦИЛИРОВАНИЯ ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $V_{10}H_{10}^{2-}$**

Кочнев В.К.¹, Кузнецов Н.Т.²

¹Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

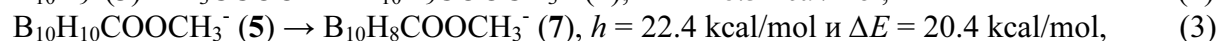
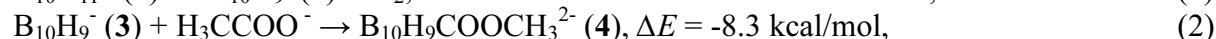
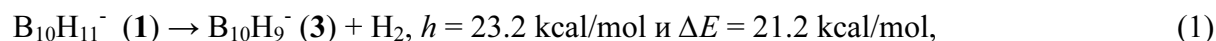
E-mail: valentine878@gmail.com

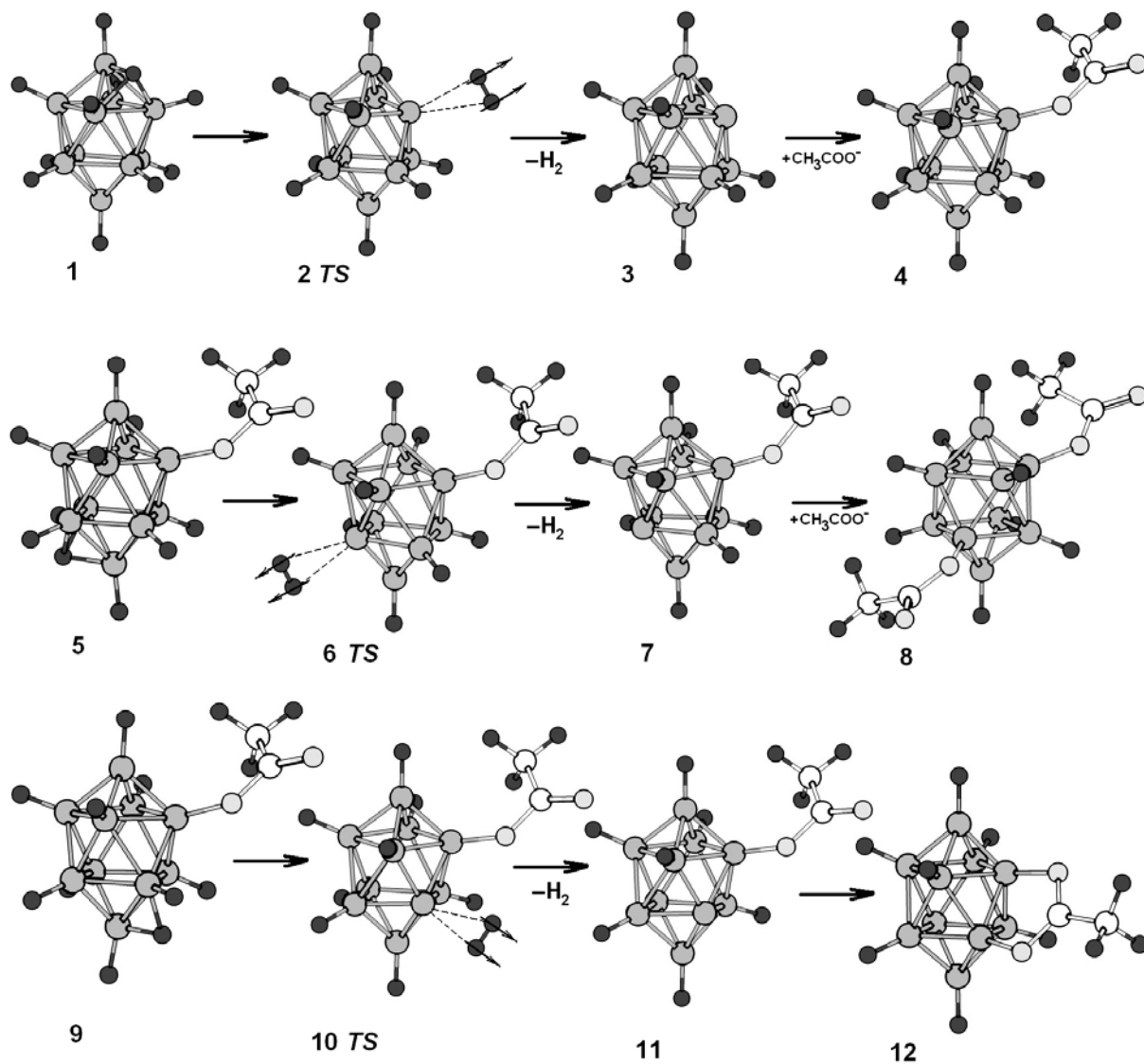
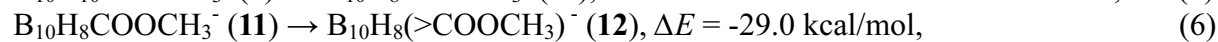
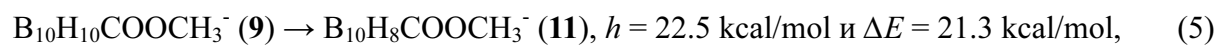
²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: ntkuz@igic.ras.ru

В настоящей работе проведены подробные расчёты элементарных актов кислотно-катализируемых реакций ацилирования аниона $V_{10}H_{10}^{2-}$, включающие локализацию переходных состояний, градиентный спуск из найденных переходных состояний, как с вершин энергетического профиля, в сторону реагентов и продуктов, расчёт энергий реакций и значений активационных барьеров. На основании выполненных расчётов прогнозируется механизм кислотно-катализируемого замещения экзополлиэдрических атомов Н через лимитирующую стадию отрыва молекулярного водорода H_2 от протонированной формы аниона. Первым этапом является отрыв молекулы H_2 от ундекогидродекаборатного аниона $V_{10}H_{11}^-$ согласно уравнению реакции (1) через переходное состояние **2**. В образованную вакантную позицию без барьера присоединяется анион H_3CCOO^- . Монозамещённое производное $V_{10}H_9COOCH_3^{2-}$ (**4**) подвергается протонированию аналогично незамещённому аниону $V_{10}H_{10}^{2-}$ [1]. Дополнительный протон H^* согласно нашим расчётам предпочтительно располагается около одной из вершин В1 или В10 противоположно к первой ацетатной группе, нежели занимает какое-то «экваториальное» положение. Около вершин В1 или В10 протон H^* может квази-свободно мигрировать по замкнутой траектории, проходя серию практически вырожденных по энергии изомеров. Так, разница в энергии между изомерами **5** и **9** составляет ~ 0.4 ккал/моль. От каждого из таких изомеров возможен отрыв молекулярного водорода H_2 через соответствующую лимитирующую стадию. На рисунке представлены такие стадии для двух изомеров **5** и **9**. Интересно отметить, что активационные барьеры отрыва H_2 для всех рассмотренных элементарных актов близки по величине и составляют ~ 20 - 21 ккал/моль. Иными словами, элементарные акты образования вакантных позиций на различных вершинах (в «поясе») борного полиэдра в первом приближении равновероятны. Заполнение образованных вакансий, как представляется, может происходить различными способами, с влиянием стерических затруднений или природы растворителя. В случае элементарного акта (3) вакансия исчезает в ходе присоединения второго ацетатного фрагмента по уравнению (4). В случае элементарного акта (5) предпочтительно «замыкание» ацетатной группы, присоединённой ранее, с образованием мостиковой структуры в **12**.

Энергетические характеристики h (активационный барьер реакции) и ΔE (энергия реакции) оценены с использованием приближения uB3LYP/6-311G* с учётом энергии нулевых колебаний.





1. В.К. Кочнев, В.В. Авдеева, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов, *Журнал Неорганической химии*, 2012 (в печати).

НЕОБЫЧНЫЙ ИНТЕРМЕДИАТ РЕАКЦИИ ДЕПРОТОНИРОВАНИЯ ПИРАЗОЛА, - КОМПЛЕКС $\text{Phen}_2\text{Co}_2(\text{OOCMe})_4(\text{OH}_2)[(\text{CF}_3)_2\text{pzH}]_4$

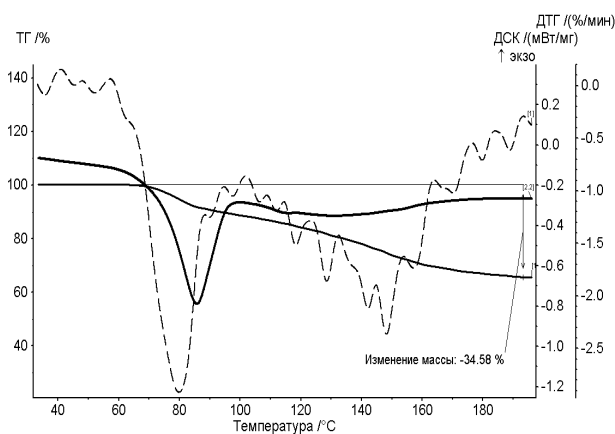
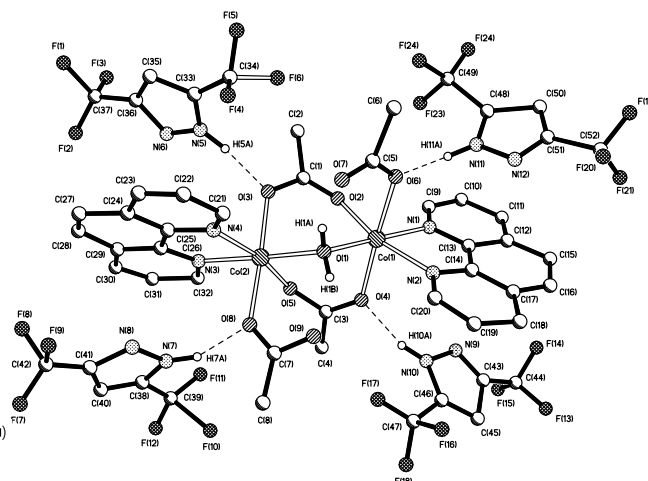
Кушан Е.В., Уварова М.А., Андреев М.В., Доброхотова Ж.В.

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

E-mail: snef@igic.ras.ru

Ранее было обнаружено, что взаимодействие $\text{PhenPd}(\text{OOCMe})_2$ с 3,5-бис(трифторметил)пиразолом $(\text{CF}_3)_2\text{pzH}$ в мягких условиях (CH_2Cl_2 , 22°) приводит к его депротонированию и образованию моноядерного $\text{PhenPd}[(\text{CF}_3)_2\text{pz}]$, который можно рассматривать как бидентатный металлсодержащий лиганд являющийся донором 4-х электронов.

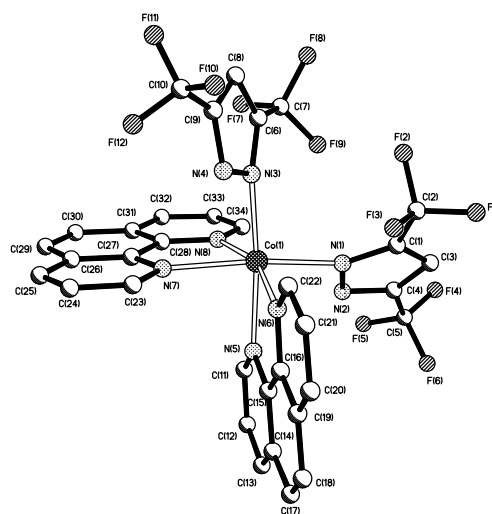
Реакция $[\text{PhenCo}(\text{OOCMe})_2]_2(\mu\text{-OH}_2)$ с $(\text{CF}_3)_2\text{pzH}$ в аналогичных условиях дает необычный интермедиат, в котором все 4 молекулы пиразола связаны водородными связями с 4-мя атомами кислорода мостиковых ацетат анионов.



Данные ТГМ показывают, что в результате нагревания до 200° изменение массы комплекса составляет 34.5 %, что соответствует удалению двух молекул уксусной кислоты и 2-х пиразолов. Такое же изменение массы было обнаружено при препаративном нагревании монокристаллического интермедиата в токе аргона до 200°C . Последующая экстракция продукта хлористым метиленом приводит к выде-

лению двух комплексов, один из которых представляет собой продукт удаления одной уксусной кислоты с одним внешнесферным пиразолат-анионом $\text{Phen}_2\text{Co}(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)[(\text{CF}_3)_2\text{Pz}]$, а второй – комплекс $\text{Phen}_2\text{Co}((\text{CF}_3)_2\text{Pz})_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 11-03-00824 11-03-01157), Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации (МК-555.2011.3).



ВЛИЯНИЕ МОСТИКОВОЙ КООРДИНАЦИИ ДМСО НА ХАРАКТЕР ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В БИЯДЕРНОМ КОМПЛЕКСЕ МЕДИ(II) С НЕСИММЕТРИЧНЫМ ОБМЕННЫМ ФРАГМЕНТОМ

Левченко С.И.¹, Щербаков И.Н.², Попов Л.Д.², Туполова Ю.П.²,
Белобородов С.С.², Цатурян А.А.², Коган В.А.²

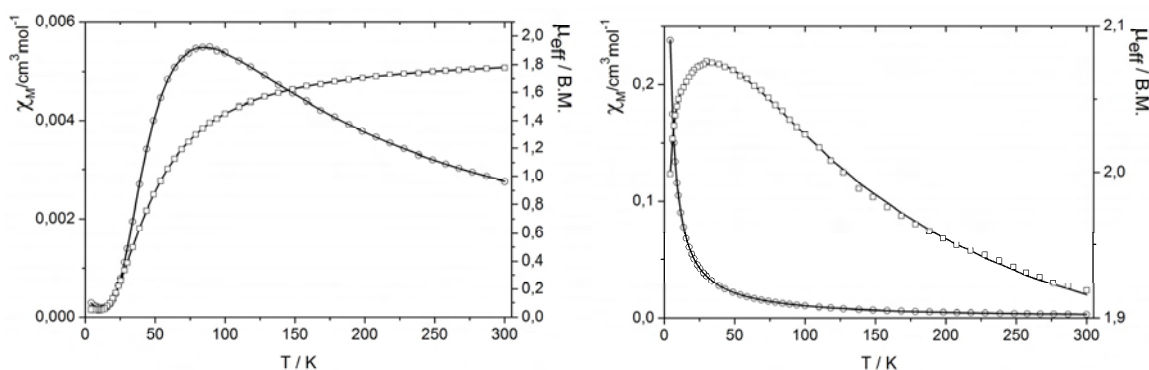
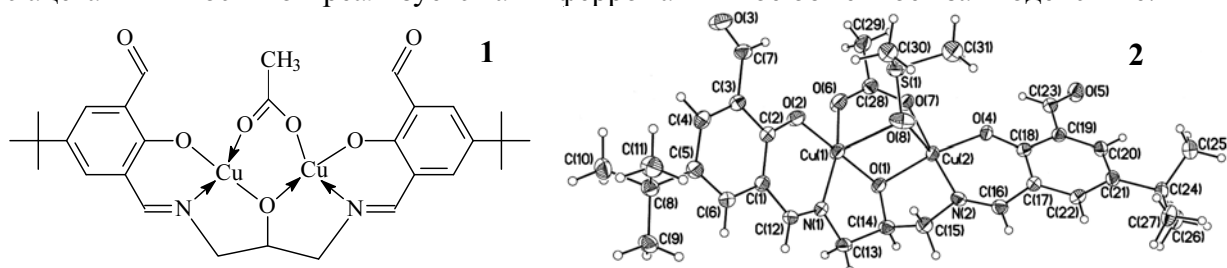
¹Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: s.levchenkov@gmail.com

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: physchem@yandex.ru

Синтезированы и изучены биядерный комплекс меди(II) на основе N,N'-бис(3-формил-5-*трет*-бутилсалицилиден) 1,3-диаминопропанола-2 с ацетатным экзогенным мостиком (**1**) и его ДМСО-сольват, в котором молекула ДМСО выполняет функцию дополнительного мостикового лиганда (**2**). Показано, что мостиковая координация молекулы ДМСО приводит к смене знака обменного взаимодействия между ионами меди(II): величина обменного параметра составляет -94.8 см^{-1} в комплексе **1** и 121 см^{-1} в комплексе **2** (некоторое уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ при температурах ниже 30 К обусловлено межмолекулярным антиферромагнитным обменом; $zJ' = -0.2 \text{ см}^{-1}$). Во всех описанных ранее биядерных комплексах меди(II) на основе производных 1,3-диаминопропанола-2 с ацетатным мостиком реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие.



Выполнен квантово-химический расчет параметров обмена в комплексах **1** и **2** методом «нарушенной симметрии» для фиксированной (из данных РСА) и оптимизированной геометрии. Отмечено, что расчет обменных параметров для оптимизированной геометрии приводит к лучшему согласию с экспериментом. Сделан вывод о том, что ферромагнитный характер обмена в комплексе **2** обусловлен реализацией «искаженной» конформации координированного диаминопропанольного лиганда, а роль молекулы ДМСО как «переключателя» характера обменного взаимодействия заключается исключительно в стабилизации «искаженной» конформации металлоциклов, а не в создании дополнительных каналов обмена.

**(FERRO)RHENIUM OXOCOMPLEXES OF FERRECINIUM AS
THE STRUCTURAL TYPE OF MOLECULAR CLUSTERS,
FEATURES OF THEIR FORMATION**

Maksimov V.G.

"E-Markechi" Co. Ltd., Moscow, Russia
E-mail: vadim.maximov@emcc-group.ru

Appreciable interest to various complexes with cyclopentadienyl (Cp) species (links) as a part of combined metallorganic and special (nano-) materials caused of their ability (at inclusion in corresponding conductor layers-zones) to change electric and magnetic properties in a wide range and according to the set special purpose. Were obtained and studied the ionic and molecular (valence mixed) solid complexes of which general structure describes the formula $H_i [(Fec.)_n] [Fe(ReO_4)_m]$ and acid-water solutions of combined redox systems of type $\{(Fc^0/Fec^+) \text{---} ReO_4 \text{---} (H_2O)H^+(aq.)\}$ (where (Fc^0/Fec^+) -interfaced redox pair "ferrocene/ferricene ion") from which they have been allocated. The ferrecinium complexes (in solid phase and liquid), that were represent, classified to charge transfer type. All types complexes are painted black color that can be explained the presence and fixing at them of certain quantity of hydrogen. As compared to the origin components, interatomic distances (M-O in anions and Fe-Cp in ferrocene) differ in species that connected, probably, with high energy formation of these processes. As the result of studying of their properties (the structural analysis, spectroscopy, magnetic properties, etc.) the follows structural and chemical model was proposed: the type of forming structures is depends on degree of charge (proton) transfer (F) and a character delocalization unpairs electrons in molecule (Z). Structural species of these substances can be presented: a) solid H-associate, b) chelate (semichelate) anion fragments with outersphere localization metallocene cations (ion-radical fragments). As an example of the last, can serves structures in which central atom (Fe) is surrounded by $(ReO_4^-)_m$ groups (species of coordination number $m=4-6$) and outersphere localization of $[Fec.n]^+$ fragments. The nature of bond in such molecules remains, but the planar (parallel rings) conformation of Cp-rings can be changed, owing to the bond (Fe)-Cp (nucleous-ligand) weakens and the state of particle is nearly to ion-radical. Partial stabilization of these («ferrecene») fragments are accomplished by the elimination of mating protons from inner to the outer coordination spheres and exchange interactions of the charged particles. Forming of bonds in nucleus of such complex anions are nearly to planar localization and angle bond is about 90° . As a result of this complex forming reactions between various species of polynuclear structures, besides "weak" intermolecular interactions, the lattice combined "electron- transportation"(dative type) hydrogen bonds forming too. Owing to "semielastic" properties arise in materials. The separate species of system associated in chains, layers or other structure units are "big clusters" formations which contain a considerable quantity unpairs electrons. From the structural point of view, these substances are intermediate type between polymers and usual.

The results of our investigation are summarized:

1. All types of the investigated compounds obtains as the result of "cluster catalytic" reactions. The important role of its proceeding belongs to the corresponding polynuclear metal complexes, where the function of al "base skeleton" belongs to groups M-O-M (where $M=Re, Fe$);
2. All types of the complexes from the solutions and solid phase are complexes with charge transfer and can be considered as the types of molecular clusters;

3. Their formation are accompanied by multielectron processes;
4. In these processes the important role belong to the mediators pairs (Fc⁰/Fc⁺) smoothly regulating an electronic and energy exchange processes;
5. Type and properties of (Ferro-)Rhenium Complexes of Ferrocenium depends from the conditions of crystallization, temperature, presence of drying substances etc.

The author is grateful for the help and support in researches to Faculty of Environmental Studies, York University (Toronto, Canada).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I), МЕДИ(II) И МЕДИ(I,II) С КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Дзимова А.Э., Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: malinina@igic.ras.ru

Исследование процессов комплексообразования с металлами, имеющими несколько устойчивых степеней окисления, является одной из актуальных проблем координационной химии кластерных анионов бора, поскольку позволяет приблизиться к получению соединений с заданными свойствами, в частности, к синтезу новых типов молекулярных магнетиков. В результате систематического исследования реакций комплексообразования Cu(I) с анионом $B_{10}H_{10}^{2-}$ в присутствии азагетероциклического лиганда 1,10-фенантролина синтезированы, охарактеризованы физико-химическими методами, в том числе РСА, моно- и биядерные комплексы меди в различных степенях окисления. Комплексы Cu(I,II) и Cu(II) получены в результате окислительно-восстановительной реакции из образующегося *in situ* комплекса меди(I) состава $[Cu_2(phen)_2B_{10}H_{10}]$. По предложенной методике в зависимости от используемого в реакции растворителя выделены комплексы меди(II): $[(Cu^{II}_2(phen)_4(C_2O_4)]B_{10}H_{10} \cdot 2DMF$ (из системы CH_3CN/DMF), $[(Cu^{II}_2(phen)_4(CO_3)]B_{10}H_{10}$ (из системы $CH_3CN/DMSO$) и меди(I,II) $\{[Cu^I(phen)_3][Cu^I(phen)_2]_2\}(B_{10}H_{10})_2 \cdot (CH_3CN)$.

Установлено, что процесс получения комплексов Cu(II) протекает через стадию образования гетеровалентного комплекса $\{[Cu^{II}(phen)_3][Cu^I(phen)_2]_2\}(B_{10}H_{10})_2$, который в свою очередь образуется в результате изменения координационного окружения ионов Cu^+ $[Cu^I_2(phen)_2B_{10}H_{10}] \rightarrow [(Cu^I(phen)_2)_2B_{10}H_{10}]$. Внешнесферный комплекс, выделенный из реакционного раствора является промежуточным продуктом процесса окисления, поскольку содержит фрагменты катионной части $[(Cu^I(phen)_2)]^+$, образующегося гетеровалентного соединения.

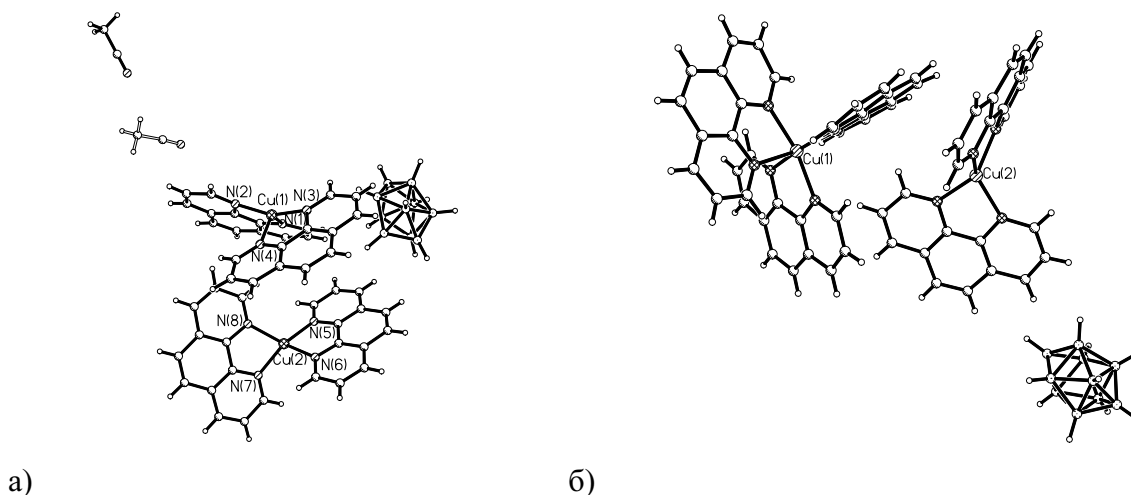


Рис. 1. Структура комплексов $[(Cu^I(o-phen)_2)_2B_{10}H_{10}] \cdot 2CH_3CN$ (а) и $\{[Cu^{II}(o-phen)_3][Cu^I(o-phen)_2]_2\}(B_{10}H_{10})_2$ **17** (б)

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10–03–00470) и Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ-3321.2010.3).

ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛА И ЕГО АНАЛОГОВ В ПРИСУТСТВИИ ФЕНАНТРОЛИН-КАРБОКСИЛАТОВ ЦИНКА И МЕДИ

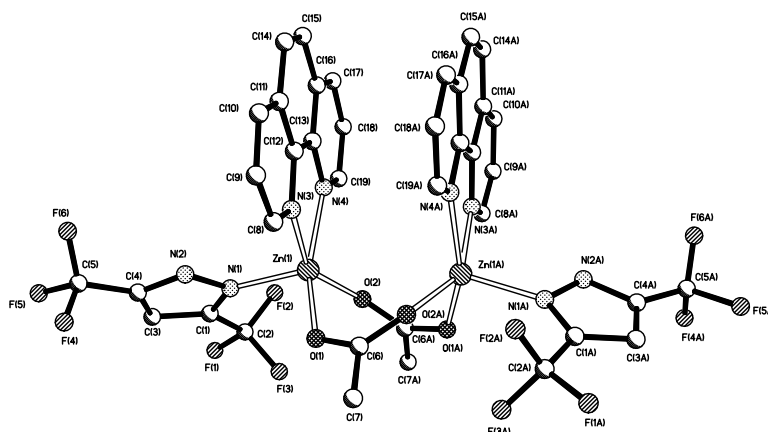
Уварова М.А., Кушан Е.В., Андреев М.В., Ворошила А.О., Нефедов С.Е.

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

E-mail: snef@igic.ras.ru

Двухатомный трехэлектронодонорный пиразолат-анион рассматривается в последнее время как аналог трехатомного трехэлектронодонорного карбоксилат-аниона, причем химия карбоксилатов хорошо изучена и они обладают уникальными физико-химическими свойствами.

Обнаружено, что реакции моноядерных комплексов $\text{PhenM}(\text{OOCR})_2$ ($\text{M}=\text{Zn}$, Cu , $\text{R}=\text{Me}$, Bu^t) с пиразолом (PzH) в хлористом метиле при комнатной температуре происходит его депротонирование с образованием биядерных пиразолат-мостиковых комплексов $\text{Phen}_2\text{M}_2(\mu\text{-Pz})_2(\text{OOCR})_2$.



Использование в данной реакции в тех же условиях более кислого и стерически нагруженного 3,5-бис(трифтор)метилпиразола ($(\text{CF}_3)_2\text{PzH}$) приводит к формированию биядерных комплексов $\text{Phen}_2\text{Zn}_2(\mu\text{-OOCR})_2((\text{CF}_3)_2\text{Pz})_2$, в которых атомы металлов связаны карбоксилатными мостиками. Реакции $\text{PhenM}(\text{OOCR})_2$ с более основным и, соответственно, менее кислыми 3,5-диметилпиразоломи в этих условиях не идут. В жестких условиях (кипячение в о-ксилоле) реакция $\text{PhenZn}(\text{OOCMe})_2$ с $(\text{CF}_3)_2\text{PzH}$ приводит к полному замещению ацетат-анионов на пиразолат-анионы с образованием $\text{PhenZn}[(\text{CF}_3)_2\text{Pz}]_2$, являющегося первым примером структурно-охарактеризованного пиразолатата цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 11-03-00824 11-03-01157,), Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации (МК-555.2011.3).

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПРИ ИНВЕРСИИ ФТАЛОЦИАНИНА СВИНЦА

Низовцев А.С.

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

E-mail: anton.nizovtsev@gmail.com

В настоящее время особое внимание уделяется исследованию полупроводниковых и люминесцентных свойств фталоцианинов металлов (MPC), благодаря которым возможно их использование в молекулярной электронике в виде активных слоев в транзисторах, молекулярных двигателях, светоизлучающих диодах и сенсорах.

Применение MPC в качестве молекулярных переключателей основывается на возможности контролировать изменения конформаций адсорбированных молекул, а также их электронные и магнитные состояния. Для реализации перехода между разными конформациями молекул необходима структурная гибкость Pc макроцикла. В частности, PbPc способен адсорбироваться на ряде различных субстратов в двух ориентациях благодаря своей воланоподобной форме – центральным атомом металла, направленным к поверхности ($M\downarrow$) или от нее ($M\uparrow$) [1-2]. Обратимое переключение между этими двумя различными конфигурациями может быть вызвано небольшими, но энергетичными наномеханическими движениями, в результате чего этот эффект можно использовать в качестве молекулярных запоминающих устройств и сенсоров в нанометровом диапазоне расстояний.

В данной работе теоретически изучен механизм инверсии молекулы PbPc с позиций теории эволюции связывания, позволяющей проследить изменение электронной структуры реагирующей системы в ходе выделенного элементарного акта [3]. Были рассмотрены особенности электронного строения стационарных точек энергетического профиля реакции. Точки бифуркации, определенные на реакционном пути, были соотнесены с простейшими химическими событиями, что позволило построить последовательность изменения электронной структуры при инверсии PbPc.

Полученные результаты проливают свет на природу явлений, лежащих в основе конформационных переходов в пленках PbPc.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 14.740.12.1379).

1. Baran J.D., Larsson J.A., Woolley R.A.J. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2010**, *86*, 075413.
2. Sperl A., Kroger J., Berndt R., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 6973-6978.
3. Krokidis X., Noury S., Silvi B., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 7277–7282.

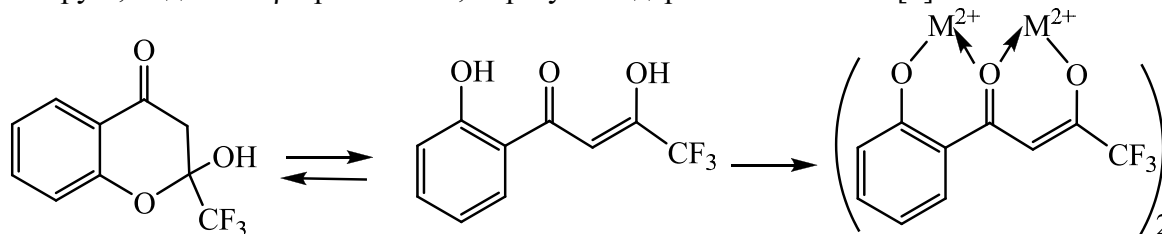
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРА $V_{10}O_{28}H_2^{4-}$

Пестов А.В., Слепухин П.А., Ятлук Ю.Г.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН,
Екатеринбург, Россия
E-mail: pestov@ios.uran.ru*

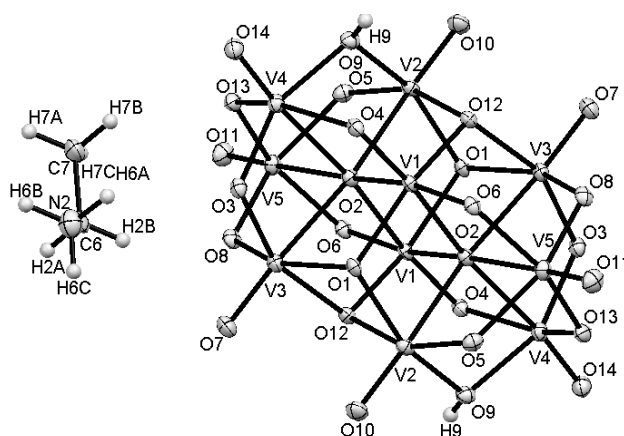
Современные представления о веществе и материалах требуют обязательного использования знаний о полиядерных координационных соединениях. Изучение их строения в зависимости от закономерного изменения структуры лигандов дает возможность изучать фундаментальные проблемы формирования комплексов.

Ранее нами были изучены комплексообразующие свойства 2-гидрокси-2-трифторметилхроман-4-она с ионами меди(II), никеля(II) и кобальта(II) и установлено, что лиганд реагирует, подобной β-трикетонам, образуя биядерные комплексы [1].



В настоящей работе попытка получения с этим же лигандом комплекса с ионом ванадила привела к синтезу кластера $V_{10}O_{28}H_2^{4-}$.

Взаимодействие 2-гидрокси-2-трифторметилхроман-4-она с ацетилацетонатом ванадила ($VO(acac)_2$) проводили в ДМФА при медленном выпаривании растворителя при комнатной температуре. В результате образовались оранжевые кристаллы состава: $\{(CH_3)_2NH_2\}_4H_2V_{10}O_{28} \cdot 2(CH_3)_2NCHO$. В отсутствие 2-гидрокси-2-трифторметилхроман-4-она комплекс получить не удается.



По данным РСА, кристаллы кластера триклинные, пр. гр. P_1 , $a = 9.5593(11)$, $b = 10.3690(12)$, $c = 10.5341(11)$ Å, $\alpha = 95.291(9)$, $\beta = 101.697(9)$, $\gamma = 95.244(10)^\circ$, $R_1 = 0.0332$, $wR_2 = 0.0664$. Десять ванадиевых металлоцентров, формируя октаэдрическое окружение, находятся на поверхности эллипсоида.

Кластер с таким анионом $((\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ был синтезирован ранее из менее доступного $\text{VO}_2(\text{асас})$ и смеси $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ в ацетонитриле с последующей кристаллизацией из ДМФА [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1718.2011.3.

1. Пестов А. В., Слепухин П. А., Иргашев Р. А., Сосновских В. Я., Ятлук Ю. Г. *Тезисы VI Всероссийской конференции по химии полядерных соединений и кластеров*, **2009**, 125.
2. Chen L., Yue Ch-Y., Yuan Da-Q., *Acta Cryst.*, **2007**, E63, m675–m677.

ЧЕТЫРЕХЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС МЕДИ(II) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ АЗОМЕТИНОВЫМ ЛИГАНДОМ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Попов Л.Д.¹, Левченков С.И.², Щербаков И.Н.¹, Супоницкий К.Ю.³, Луков В.В.¹,
Белобородов С.С.¹, Цатурян А.А.¹, Коган В.А.¹

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

E-mail: physchem@yandex.ru

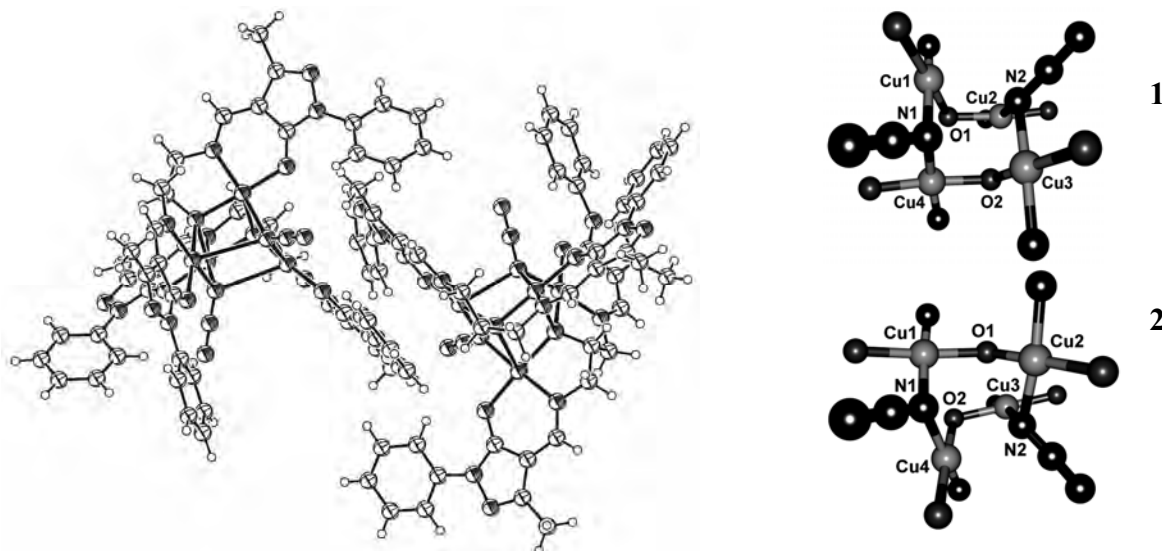
²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: s.levchenkov@gmail.com

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: kirshik@yahoo.com

Синтезирован четырехядерный комплекс меди(II) на основе азометина – продукта конденсации 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола с 1,3-диаминопропанолом-2. Комплекс имеет нетривиальную кубаноподобную структуру, включающую две неэквивалентные молекулы, одна из которых содержит симметричный (1), а вторая – несимметричный (2) обменный фрагмент $\text{Cu}_4\text{N}_2\text{O}_2$.



Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости комплекса на СКВИД-магнетометре показало, что магнитный момент комплекса в расчёте на один ион меди(II) понижается с 1.49 до 0.42 М.Б. при охлаждении от 300 до 2 К, что указывает на антиферромагнитный характер результирующего обменного взаимодействия. Структура обменных фрагментов молекул 1 и 2 предопределяет весьма сложный характер обменного взаимодействия; для разных обменных кластеров обменный гамильтониан должен иметь разный вид, причем в обоих случаях он должен включать несколько параметров. Сколько-нибудь удовлетворительно аппроксимировать экспериментальную зависимость удалось лишь с использованием модели, соответствующей характеру обмена в кластере с симметричным обменным фрагментом. Наилучшее согласие между теорией и экспериментом ($R = 0.083$) достигается при следующих параметрах модели: $g = 2.00$, $J_1 = -640 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -30 \text{ см}^{-1}$, $f = 0.081$, $N_a = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$, $\Theta = -5.5 \text{ К}$ (параметр J_1 отвечает обмену через алкоксидные, J_2 – через азидные мостики). Выполнен квантово-химический расчет параметров обмена методом «нарушенной симметрии»; отмечено удовлетворительное согласие с экспериментом.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МИКРОМОРФОЛОГИЯ СОЛЕЙ СТРОНЦИЯ С ПАРАВОЛЬФРАМАТ Б-АНИОНОМ

Радио С.В.

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

E-mail: radio@donnu.edu.ua

Соли с паравольфрамат Б-анионом $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ можно разделить на несколько типов: средние, заряд которых компенсирован десятью однозарядными или пятью двузарядными катионами; кислые, содержащие анион $H_x[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{(10-x)-}$ ($x = 1-3$); двойные, в катионной подрешетке которых находятся катионы двух разных металлов. В представленной работе определены условия выделения из растворов $Sr(NO_3)_2 - Na_2WO_4 - HNO_3 - H_2O$ среднего паравольфрамата Б стронция $Sr_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 27H_2O$, кислого паравольфрамата Б стронция $Sr_{4.5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ и двойного паравольфрамата Б натрия-стронция $Na_6Sr_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24H_2O$. Выделенные соли охарактеризована методами химического анализа, ИК-спектроскопии (FTIR Spectrum BXII), рентгеноструктурного анализа (Xcalibur-3) и сканирующей электронной микроскопии (JSM-6490 LV).

Основные итоги работы:

1) Методом SEM показано, что $Sr_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 27H_2O$ представляет собой нити с сечением до 1 мкм (рис. 1а), после перетирания которых паравольфрамат Б стронция представляет собой порошок с частицами размером до 0,5 мкм (рис. 1б).

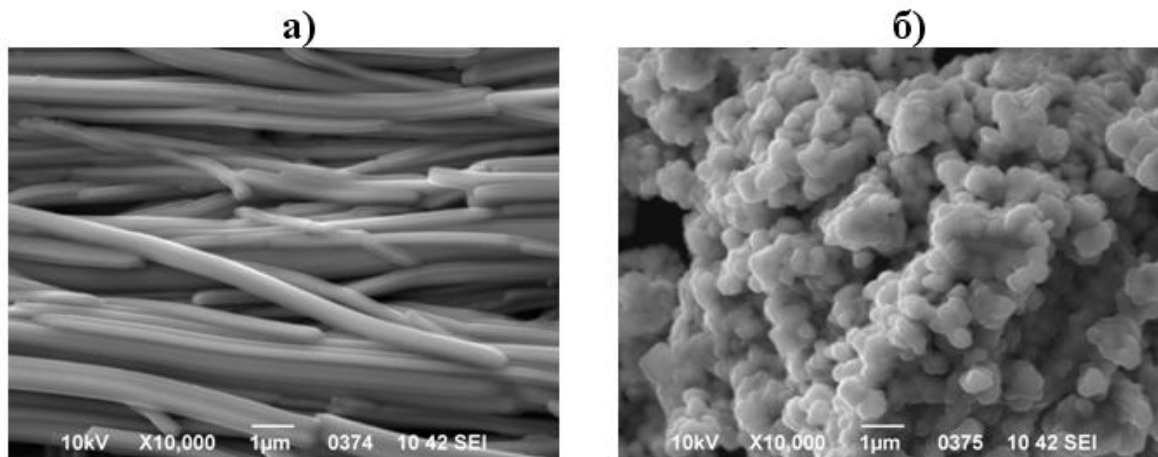


Рис. 1. SEM изображение $Sr_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 27H_2O$

2) Проведен рентгеноструктурный анализ кислого паравольфрамата Б стронция $Sr_{4.5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$: $M_r = 3815.99$, моноклинный, пр.гр. $P2_1/c$, $a = 11.41270(10) \text{ \AA}$, $b = 23.7575(3) \text{ \AA}$, $c = 12.4392(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.476(2)^\circ$, $V = 3159.64(7) \text{ \AA}^3$. Установлено, что анион в данной структуре является центросимметричным, в структуре наблюдаются плотноупакованные слои в плоскостях (010) и в каждом слое находятся анионы $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, пространство между которыми заполняют координационные полиэдры стронция (рис. 2). Между слоями наблюдаются пустоты, занятые некоординированными молекулами H_2O .

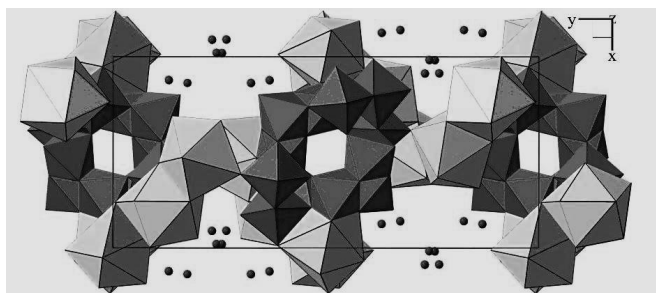


Рис. 2. Проекция структуры $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси Z

3) Проведен рентгеноструктурный анализ паравольфрамата Б натрия-стронция $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$: $M_r = 3625,78$, моноклинный, пр.гр. $P2_1/n$, $a = 12,5435(3) \text{ \AA}$, $b = 12,1544(3) \text{ \AA}$, $c = 18,8080(4) \text{ \AA}$, $\beta = 93,440(2)^\circ$, $V = 2862,28(12) \text{ \AA}^3$. В результате расшифровки структуры $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ установлено, что анионы $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ в слое сшиваются полиэдрами SrO_9 и NaO_6 , а сшивка в трехмерную структуру осуществляется полиэдрами NaO_6 и NaO_7 (рис. 3).

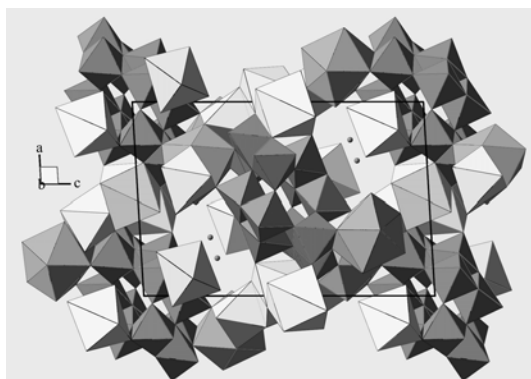


Рис. 3. Проекция структуры $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси Y

4) Методом SEM показано, что после перетирания кристаллов $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ образуется порошок с частицами размером до 0,5 мкм (рис. 4).

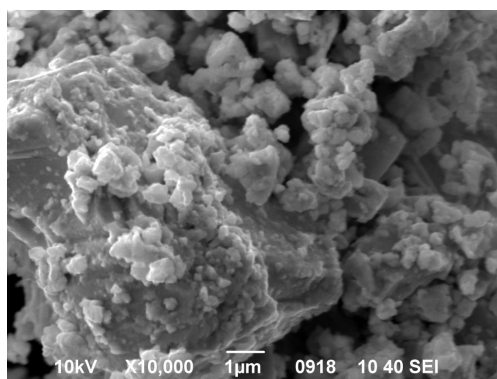


Рис. 4. SEM изображение $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$

5) Методом ИК-спектроскопического анализа показано, что паравольфрамат Б-анион $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ в структурах соединений сохраняется при термоллизе солей до температуры 200°C .

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины (проект № 0110U003465).

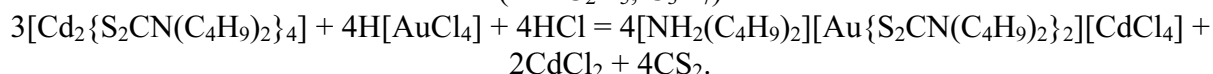
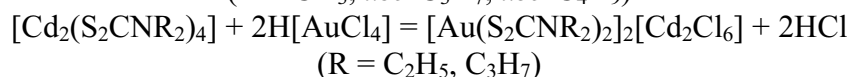
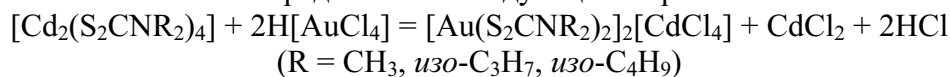
**ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)-КАДМИЯ:
УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА**

Родина Т.А.¹, Иванов А.В.², Лосева О.В.²

¹*Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия*
E-mail: t-rodina@yandex.ru

²*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия*
E-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

При исследовании хемосорбционного взаимодействия биядерных диалкилдителиокарбаматных комплексов кадмия состава $[Cd_2(S_2CNR_2)_4]$ (где $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \text{изо-}C_3H_7, C_4H_9, \text{изо-}C_4H_9$) с растворами $AuCl_3$ в 2М HCl препаративно выделены 6 новых гетерополиядерных соединений золота(III)-кадмия, молекулярная и супрамолекулярная структура которых разрешена методом РСА. Для проведения дифрактометрических измерений из среды органических растворителей были получены монокристаллы гетерополиядерных ионных комплексов состава $[Au\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]_2[CdCl_4]$ (соединение **I**), $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]_2[Cd_2Cl_6] \cdot C_3H_6O)_n$ (**II**), $([Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]_2[Cd_2Cl_6])_n$ (**III**), $([Au\{S_2CN(\text{изо-}C_3H_7)_2\}_2]_2[CdCl_4] \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O)_n$ (**IV**), $([NH_2(C_4H_9)_2][Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2][CdCl_4])_n$ (**V**), $([Au\{S_2CN(\text{изо-}C_4H_9)_2\}_2]_2[CdCl_4])_n$ (**VI**). Установленному составу полученных комплексов I–VI отвечает сорбционная ёмкость исходных дителиокарбаматов кадмия в 557.8 (I), 481.6 (II), 423.5 (III, IV), 252.0 (V), 378.0 (VI) мг золота на 1 г хемосорбента, соответственно. Образование комплексов I–VI в результате реакций взаимодействия диалкилдителиокарбаматов кадмия с растворами $AuCl_3$ в 2М HCl может быть представлено следующим образом:



В структуре гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия I–VI золото представлено комплексными катионами $[Au(S_2CNR_2)_2]^+$, включающими по два дителиокарбаматных лиганда. S,S'-Бидентатная координация Dtc лигандов приводит к образованию двух четырехчленных металлоциклов $[AuS_2C]$ с общим атомом золота. Геометрия хромофоров $[AuS_4]$ близка к плоско-квадратной, чему соответствует низкоспиновое dsp^2 -гибридное состояние золота(III). В структуре практически всех комплексов отмечается присутствие 2 и даже 3 структурно неэквивалентных катионов $[Au(S_2CNR_2)_2]^+$, соотносящихся как конформационные изомеры. Обсуждаемые изомерные катионы в структурах I–VI выполняют различные функции: присутствуют в форме изолированных частиц и/или за счет относительно слабых вторичных взаимодействий невалентного типа $Au \cdots S$ между соседними катионами участвуют в построении полимерных цепей и биядерных катионов типа $[Au_2(S_2CNR_2)_4]^{2+}$. Одновременное присутствие в составе комплексов I–VI обсуждаемых образований и анионов $[CdCl_4]^{2-}$ или $[Cd_2Cl_6]^{2-}$ приводит к формированию сложно организованных супрамолекулярных структур различных типов.

Так, в соединении I структурно-эквивалентные соседние катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]^+$ попарно объединяются двумя вторичными связями $\text{Au}\cdots\text{S}$ (3.4022 Å) с формированием биядерных катионов $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]^{2+}$, которые, чередуясь с искаженно-тетраэдрическими анионами $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, образуют основу кристаллической структуры комплекса.

Комплексы II и III обнаруживают более сложный уровень структурной организации. Каждый из них включает по два изомерных комплексных катиона $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ или C_3H_7 , соответственно) и центросимметричный комплексный анион $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Изомерные катионы посредством симметричных невалентных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ участвуют в построении линейных полимерных цепей, чередуясь по их длине в соотношении 1:1. Значение угла $\text{Au}-\text{Au}-\text{Au}$ составляет 180° . Полимерные цепи, расположенные вдоль кристаллографической оси a , окружены биядерными комплексными анионами $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

В структуре IV присутствуют в соотношении 1:1 структурно-неэквивалентные молекулярные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$, различающиеся как конформационные изомеры (катионы «А» и «В»). Своеобразие супрамолекулярной организации, характер которой представлен на рис. 1, заключается в чередовании слоев биядерных катионов $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]^{2+}$ (формируются катионами «А»), зигзагообразных полимерных цепей ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$)_n (образованы катионами «В») и анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$.

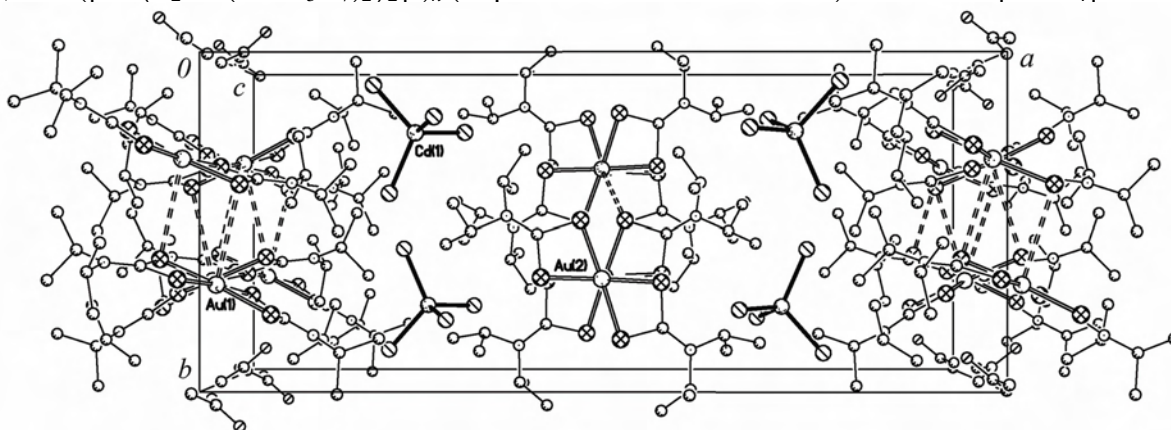


Рис. 1. Элементарная ячейка IV, проекция на плоскость ab .

Через центр ячейки, вдоль оси c , проходит полимерная цепь $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n^{n+}$. По краям располагаются биядерные катионы $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]^{2+}$.

В составе комплекса V отмечается присутствие пар структурно-неэквивалентных катионов $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ и анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$. Своеобразие структурной организации состоит в том, что катионы дибутиламмония и анионы $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ за счет образования водородных связей чередуются по длине зигзагообразных полимерных цепей. Дискретные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ образуют своеобразные решетчатые каркасы, внутри которых пролегают обсуждаемые полимерные катион-анионные цепи.

Структура гетерополиядерного комплекса $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_{2n}[\text{CdCl}_4]_n$ (VI) включает три типа неэквивалентных изомерных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$. Молекулярные комплексные катионы участвуют в построении полимерных цепей за счет относительно слабых взаимодействий невалентного типа. Тетраэдрические анионы $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ локализованы сбоку полимерных цепей.

**ПОЛИАДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)-КАДМИЯ
С ДИТИОКАРБАМАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ ЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ:
ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
(ПО ДАННЫМ РСА И MAS ЯМР ^{113}Cd СПЕКТРОСКОПИИ)**

Лосева О.В.¹, Иванов А.В.¹, Родина Т.А.², Герасименко А.В.³

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

E-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

²Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

E-mail: t-rodina@yandex.ru

³Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru

При исследовании хемосорбционных систем типа Au^{3+} (2M HCl) – $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$ - (Ia), $(\text{CH}_2)_6$ - (IIa)) нами, в качестве индивидуальных форм связывания золота из растворов, были препаративно выделены комплексы золота(III)-кадмия, молекулярная и кристаллическая структура которых разрешена методом РСА. Для проведения дифрактометрических измерений из среды органических растворителей были получены монокристаллы гетерополиядерных ионных комплексов состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4]$ (соединение I) и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O})_n$ (соединение II). Образование комплексов I ($m = 5$) и II ($m = 6$) можно представить следующей реакцией:



Контроль состояния хемосорбентов Ia и IIa при взаимодействии с растворами золота(III) осуществляли методом MAS ЯМР ^{113}Cd . На рис. 1а приведен полный MAS ЯМР ^{113}Cd спектр биядерного цикло-пентаметилентидиокарбамата кадмия, отражающий присутствие кадмия в составе двух структурно-неэквивалентных хромофоров $[\text{CdS}_5]$ квадратно-пирамидального строения: $\delta = 392.8$ и 382.1 м.д.; $\delta_{\text{aniso}} = 436$ и 443 м.д.; $\eta = 0.25$ и 0.28 . Значения параметра асимметрии η отражают преобладающий вклад (~75%) аксиально-симметричной компоненты в тензор хим.сдвига ^{113}Cd . В процессе контакта сорбента Ia с растворами золота(III) интенсивность обсуждаемого спектра падает, но одновременно с этим появляется новая группа линий (рис. 1б).

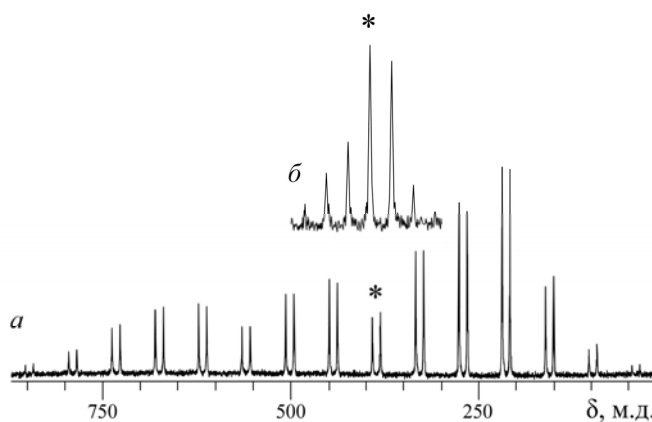


Рис. 1. Полные MAS ЯМР ^{113}Cd спектры: а) исходного комплекса-хемосорбента, $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$, б) вид спектра после первой стадии насыщения хемосорбента золотом(III)

Её интенсивность достигает максимума при насыщении сорбента (чему соответствует образование $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4]$ и выход половины кадмия в раствор), когда спектр исходного комплекса кадмия полностью исчезает. Спектр MAS ЯМР ^{113}Cd сорбента (рис. 1б) указывает на присутствие кадмия в образце в единственном структурном состоянии: $\delta = 396.0$ м.д. Форма спектра соответствует тензору хим.сдвига ^{113}Cd промежуточному между ромбическим и аксиально-симметричным, а небольшая анизотропия свидетельствует о высокосимметричном ближайшем окружении кадмия.

Элементарная ячейка I включает четыре формульные единицы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4]$ (рис. 2). Катионная часть комплекса I представлена двумя комплексными ионами состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$, в каждом из которых золото(III) S,S'-бидентатно координирует два Dtc лиганда. За счет вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{Au}\cdots\text{Au}$ комплексные катионы принимают участие в построении полимерных цепей. В анионе $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ комплексообразователь находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов хлора.

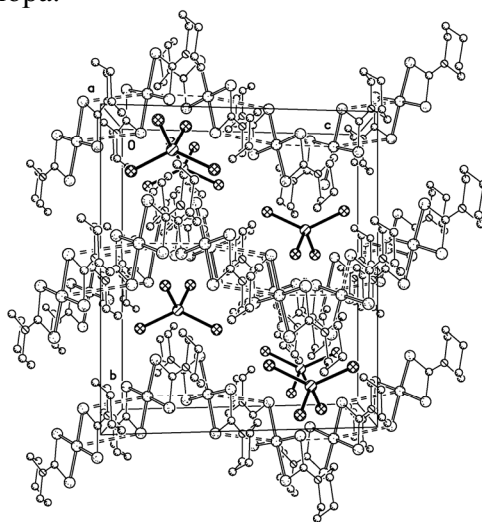


Рис. 2. Упаковка структурных единиц в кристалле I

Элементарная ячейка II включает две формульные единицы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{CdCl}_4]\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$. В состав комплекса входят три структурно-неэквивалентных комплексных катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$, соотносящиеся как конформационные изомеры. Катионы 'A' (с атомом Au_1) образуют centrosymmetric димеры, которые совместно с катионами 'B' (с атомом Au_2) за счет относительно слабых взаимодействий невалентного типа формируют зигзагообразные полимерные цепи (рис. 3). Структурный порядок изолированных катионов 'C' (с атомом Au_3) и анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ определяется локализацией сбоку цепей.

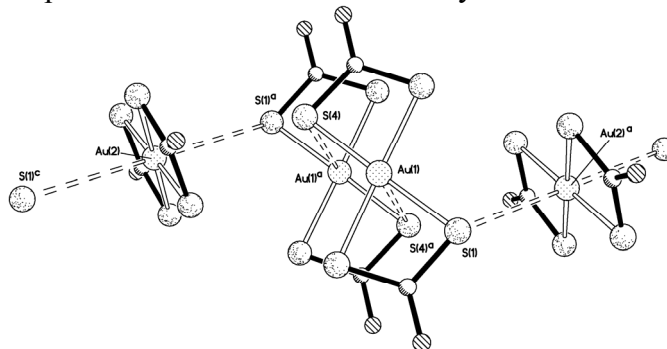


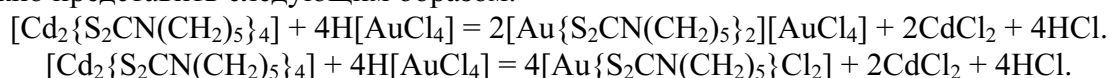
Рис. 3. Структурный фрагмент полимерной цепи в соединении II

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИЯДЕРНЫХ ЦИКЛО-ПЕНТАМЕТИЛЕНДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)

Родина Т.А.

Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия
E-mail: t-rodina@yandex.ru

Изучено взаимодействие *цикло*-пентаметилендитиокарбамата кадмия с концентрированными растворами AuCl₃ в 2М HCl. Результатом гетерогенных реакций, включающих хемосорбционное связывание золота(III) из растворов и ионный обмен, явилось формирование полиядерных комплексов золота(III) различного состава: ([Au{S₂CN(CH₂)₅}₂][AuCl₄])_n (I) и ([Au{S₂CN(CH₂)₅}Cl₂])_n (II). Гетерогенные реакции можно представить следующим образом:



Для получения комплексов к 100 мг свежесаженного *цикло*-пентаметилендитиокарбамата кадмия прилили 10 мл раствора AuCl₃ (в 2М HCl), содержащего 89.4 мг золота, и перемешивали в течение 1.5 ч. Значение хемосорбционной емкости *цикло*-пентаметилендитиокарбамата кадмия, рассчитанное из реакций связывания золота(III), составляет 910 мг золота на 1 г сорбента. Полученный желтый осадок отфильтровали, высушили на фильтре и при умеренном нагревании растворили в ацетоне. В результате медленного испарения растворителя было получено два типа кристаллов: I, [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂][AuCl₄] (оранжевые призмы) и II, [Au{S₂CN(CH₂)₅}Cl₂] (желтые иглы).

Кристаллические и молекулярные структуры полученных соединений установлены методом РСА. Основными их структурными единицами являются комплексные катионы [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]⁺ и анионы [AuCl₄]⁻ (I), а также молекулы [Au{S₂CN(CH₂)₅}Cl₂] (II). Дальнейшая структурная самоорганизация комплексов на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет относительно слабых вторичных взаимодействий невалентного типа Au...S и Au...Au. Обсуждаемые межатомные расстояния равны или превышают сумму соответствующих ван-дер-Ваальсовых радиусов золота и серы (3.46 Å), золота и хлора (3.41 Å); тем не менее, эти взаимодействия играют определяющую роль в структурной самоорганизации комплексов на супрамолекулярном уровне.

Элементарные ячейки I и II включают по 4 формульные единицы. В структуре I комплексные катионы [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]⁺ структурно неэквивалентны и могут быть классифицированы как конформационные изомеры: далее катионы 'А' с атомами Au₁ и 'В' (Au₂). Комплекс II со смешанной координационной сферой, наряду с Dtc лигандом, включает два атома хлора. В каждом из centrosимметричных изомерных катионов I и молекуле II комплексообразователь S,S'-анизобидентатно координирует два Dtc лиганда, с образованием четырехчленных металлоциклов [AuS₂C]. Длина связей Au–S составляет 2.336–2.342 Å в соединении I и 2.292, 2.305 Å – в соединении II. Малые размеры металлоциклов в структурах I/II подтверждаются необычно короткими межатомными расстояниями золото–углерод (2.836 / 2.826 Å) и сера–сера (2.855 / 2.820 Å). В неcentrosимметричных анионах [AuCl₄]⁻ золото находится в окружении четырех атомов хлора: длина связей Au–Cl лежит в интервале 2.280–2.290 Å. Диагональные углы

в хромофорах $[\text{AuS}_4]$, $[\text{AuCl}_4]$ и *цис*- $[\text{AuS}_2\text{Cl}_2]$ близки к 180° , что указывает на их практически плоскостное строение, обусловленное внутриорбитальным низкоспиновым dsp^2 -гибридным состоянием золота(III). В обоих соединениях шестичленные гетероциклические фрагменты $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ принимают конформацию «кресло».

Структурная организация надмолекулярного уровня соединения I характеризуется чередованием гофрированных слоев, образованных катионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$ и анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ (рис. 1,а). Чередование неэквивалентных катионов 'А' и 'В' в слоях сочетается с изменением их взаимной пространственной ориентации (характер которой показан на рис. 1,а). За счет вторичных взаимодействий $\text{Au}_2 \cdots \text{Cl}_3^c$, $\text{Au}_2 \cdots \text{Cl}_3^d$ (3.585 Å) и $\text{Au}_3 \cdots \text{S}_3^c$ (3.597 Å), каждый из катионов 'В' образует с двумя соседними анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ трехъядерные структурные фрагменты $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{AuCl}_4]_2\}^-$: расстояния $\text{Au}_2-\text{Au}_3^c$ и $\text{Au}_2-\text{Au}_3^d$ составляют 4.416 Å, угол $\text{Au}_3^c\text{Au}_2\text{Au}_3^d$ 180° . За счет взаимодействий $\text{Cl}_2 \cdots \text{Cl}_4^f$ обсуждаемые фрагменты структурируются в полимерную сетку, каждая из ячеек которой заселена изолированными катионами 'А'.

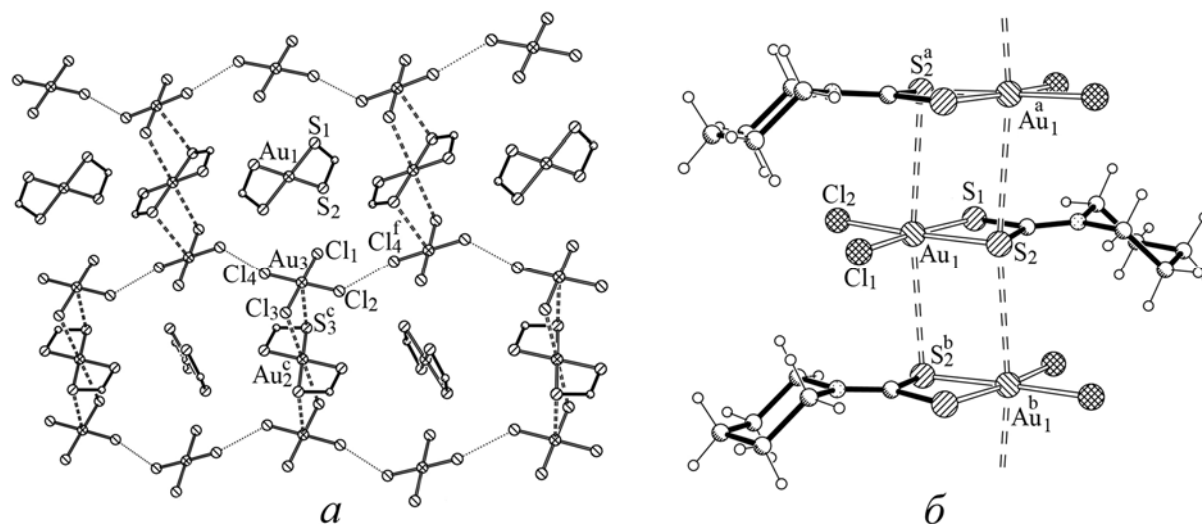


Рис. 1. Полимерная сетка в структуре комплекса I (а).
Трехзвенный фрагмент полимерной цепи комплекса II (б)

При построении полимерной цепи в соединении II молекулы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\text{Cl}_2]$ объединяются парами несимметричных вторичных связей $\text{Au} \cdots \text{S}$. При этом только один из атомов серы Dtc лиганда взаимодействует с двумя соседними атомами золота: $\text{Au}(1)^a \cdots \text{S}(2)$ 3.449 Å и $\text{Au}(1)^b \cdots \text{S}(2)$ 3.543 Å (рис. 1,б). В результате образуется полимерная цепь (угол $\text{Au} \cdots \text{Au} \cdots \text{Au}$ составляет 108.69° при расстоянии $\text{Au}-\text{Au}$ 4.294 Å) с чередованием вдоль ее длины антипараллельно ориентированных молекул II (рис. 1,б).

Изучение термического поведения I и II методом синхронного термического анализа (СТА) позволило выявить условия регенерации связанного золота. Многостадийные процессы термической деструкции проходит через стадии образования промежуточных соединений Au_2S и AuCl . В обоих случаях конечным продуктом термических превращений являлось восстановленное элементное золото.

ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФОРом, МЕТОДАМИ РФА, РФЭС И ПЭМВР

Скрипов Н.И.¹, Белых Л.Б.¹, Степанова Т.П.¹, Акимов В.В.²,
Таусон В.В.², Шмидт Ф.К.¹

¹*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*

E-mail: belykh@chem.isu.ru

²*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия*

E-mail: vltauson@igc.irk.ru

В докладе представлены результаты исследования природы высокоэффективных наноразмерных катализаторов гидрирования. Методами РФА, ПЭМВР и РФЭС установлены размер, природа и состояние поверхности наночастиц, образующихся на разных стадиях формирования палладиевых катализаторов гидрирования, модифицированных элементарным фосфором: в аргоне и в водороде.

Показано, что при взаимодействии палладиевых прекурсоров PdX_2 ($X = асас, Cl$) или $Pd(dba)_2$ (dba – дибензилиденацетон) с белым фосфором в *инертной атмосфере* в мягких условиях независимо от степени окисления Pd образуются преимущественно наночастицы фосфидов палладия диаметра 3-4 нм, состав которых зависит от соотношения P/Pd, растворителя и времени процесса. В зависимости от природы палладиевого прекурсора, влияющего на скорость редокс-процесса PdX_2 с белым фосфором, и соотношение скоростей образования Pd(0) и его реакции с P_4 , возможно присутствие в образцах примеси нанокластеров палладия. С ростом отношения [P]/[Pd] увеличивается доля нанофосфидов палладия, обогащенных фосфором ($PdP_{2,0}$, Pd_5P_2). В поверхностном и приповерхностном слоях нанофосфидов палладия, формирующихся в инертной атмосфере, палладий находится в двух состояниях: Pd^0 в виде мелких металлических кластеров ($E_{св.}(Pd3d_{5/2})= 335.7$ эВ) и Pd^{2+} в виде $PdCl_2$. ($E_{св.}(Pd3d_{5/2})= 337.9$ эВ) или PdO ($E_{св.}(Pd3d_{5/2})= 336.4$ эВ). Положение уровня $P2p$ ($E_{св} = 134.3$ эВ) указывает на окисление фосфора на поверхности частиц до фосфатов. Экспериментально обоснована схема образования фосфидов палладия в инертной атмосфере.

При восстановлении соединений палладия *водородом* в присутствии элементарного фосфора (P/Pd=0.3) образующиеся в мягких условиях наночастицы преимущественного диаметра 4-6 нм состоят из фосфида Pd_6P и нанокластеров палладия. В поверхностном и приповерхностном слоях наночастиц палладий находится в виде кластеров Pd(0) и наиболее обогащенного палладием фосфида. Регистрация методом РФЭС на поверхности наноразмерного палладиевого катализатора дигидрофосфатов (фосфитов) диметиламмония указывает на то, что формирование наноразмерных палладиевых катализаторов сопровождается гидролизом растворителя (ДМФА). Экспериментальные данные не позволяют дискриминировать гипотезы о том, представляют наночастицы механическую смесь нанокластеров и нанофосфидов палладия или они имеют структуру типа ядро–оболочка. Однако, учитывая физические особенности метода РФЭС, и значительный промотирующий эффект белого фосфора, предположено формирование наночастиц, с ядром из фосфидов палладия и кластерами палладия(0) на поверхности. Предложена наиболее вероятная схема формирования наноразмерного палладиевого катализатора, модифицированного элементарным фосфором.

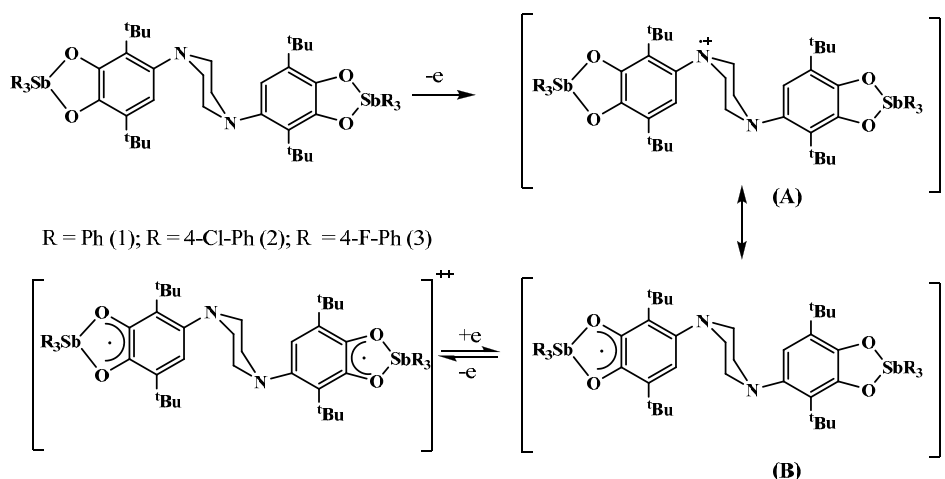
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ БИС-КАТЕХОЛАТОВ ТРИАРИЛСУРЬМЫ(V)

Смолянинов И.В.¹, Поддельский А.И.², Берберова Н.Т.¹

¹Южный научный центр РАН, Астрахань, Россия
E-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

²Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: aip@iomc.ras.ru

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучены электрохимические превращения биядерных бис-катехолатов триарилсурьмы(V) (**1-3**). Процесс окисления на первой стадии имеет необратимый одноэлектронный характер. Наличие в структуре лиганда нескольких редокс-активных фрагментов: пиперазинового и двух катехолатных, а также возможность внутримолекулярного переноса электрона между редокс-центрами, предполагает образование на первой стадии интермедиатов (**A**, **B**).



Второй анодный процесс для исследуемых соединений отвечает обратимому переносу электрона. Подобное поведение свойственно редокс-паре катехолат – *o*-бензосемихинон, что предполагает образование бис-*o*-семихиноновых производных [1].

Комплексы (**1-3**) при взаимодействии с кислородом воздуха способны образовывать моно-спироэндоперосиды и ди-спироэндопероксиды [2]. Фиксация кислорода комплексами приводит к изменению электрохимической картины: значения потенциала первого редокс-перехода смещается в анодную область на 0.2 В, при этом процесс окисления носит двухэлектронный характер; фиксируются также две дополнительных анодных стадии (1.33, 1.70 В). Значение потенциала окисления (1.30 В) близко к ранее полученному для моноядерных спироэндопероксидов [1]. Очевидно, что третья анодная стадия отвечает окислению второго эндопероксидного фрагмента, поскольку при нагревании раствора наблюдается исчезновение редокс-переходов при потенциалах 1.33 и 1.70 В и частичное восстановление исходных электрохимических показателей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№12-03-00513), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК № 16.740.11.0441), грантов Президента РФ (МК-1156.2011.3, МК-614.2011.3).

1. Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Берберова Н.Т. *Коорд. химия*, **2010**, 36, 650-657.
2. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Kurskii Y.A. *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1215-1224.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЭТИЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Суслова Е.В.¹, Митяев А.С.¹, Долгушин Ф.М.², Турова Н.Я.¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова РАН, Москва, Россия
E-mail: suslova_genya@mail.ru²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: fedya@xrlab.ineos.ac.ru

При рассмотрении многочисленных структур алколюлятов металлов, описанных в настоящее время, можно заключить, что среди гомолептических производных *n*-строения изучены (и кристаллизуются) практически только метилаты. Исключения составляют кластерная молекула $[W(OEt)_4]_4$ [1], а также полимерные $M(OEt)_2$ ($M = Ca, Sr, Ba, Ni$) [2] и $Ga(OEt)_3$ [3]. В настоящей работе впервые исследованы кристаллические структуры $MOEt$ ($M = Li, Na, K, Cs$) и $NaOEt \cdot 2EtOH$.

Этилалы щелочных металлов $MOEt$ ($M = Li, Na, K, Cs$) получены растворением металлов в абсолютных спиртах с последующей десольватацией соответствующих сольватов этилатов $LiOEt \cdot 2EtOH$, $NaOEt \cdot 2EtOH$, $MOEt \cdot EtOH$ ($M = K, Cs$). Все продукты исследованы методом порошковой рентгенографии. Препараты, состав которых соответствовал $MOEt$, содержали, по данным РФА, остаточное количество сольватного спирта. Особое положение в этом смысле занимает $LiOEt$, у которого отщепление сольватного спирта сопровождается сольволизом и частичным разрушением кристаллической решетки – количество рефлексов на рентгенограмме резко уменьшается. Установлено, что $MOEt$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами элементарных ячеек для $LiOEt$: $a = 4.351(10) \text{ \AA}$, $c = 8.295(14) \text{ \AA}$, $NaOEt$: $a = 4.381(4) \text{ \AA}$, $c = 9.0628(21) \text{ \AA}$, $KOEt$: $a = 3.9267(5) \text{ \AA}$, $c = 9.5226(14) \text{ \AA}$ и $CsOEt$: $a = 4.55(1) \text{ \AA}$, $c = 10.37(2) \text{ \AA}$ (определены по данным [4]). Таким образом, в ряду этилатов Li - Cs параметры элементарных ячеек a и c изменяются монотонно. Из общей закономерности выпадает лишь $KOEt$, что может быть связано с возрастанием координационного числа металла до 5.

Модель кристаллической структуры $NaOEt$ предложена на основании известной аналогии слоистых структур метилатов и этилатов одного металла, заключающейся в близости параметров a и b обеих ячеек и возрастанием параметра c на $\sim 1.5 \text{ \AA}$ при переходе от метилатов к этилатам (начальные координаты атомов для уточнения структуры получены при помощи программы FOX, дальнейшее уточнение проводили в программном пакете GSAS). В структуре $NaOEt$ типа анти- PbO (пр.гр. $P4nmm$) существуют слои $[EtONaOEt]_\infty$ с тетраэдрической координацией атомов Na , связанных друг с другом через две кислородные вершины. Между слоями располагаются этильные группы. Полученные варианты решения структуры в пространственных группах $P4/nmm$ и $PM2_1n$ различаются возможным упорядочением Et -групп.

Для сольвата $NaOEt \cdot 2EtOH$ впервые методом РСТА решена кристаллическая структура (пр. гр. $P2_1/n$) с параметрами элементарной ячейки $a = 11.5772(27)$, $b = 5.1829(13)$, $c = 17.5237(41) \text{ \AA}$, $\beta = 104.227(4)^\circ$. Решение этой структуры позволило установить, что она состоит из полимерных цепочек, в которых атомы натрия тетраэдрически координированы и связаны друг с другом парами мостиковых групп, причем OEt и $EtOH$ оказываются неразличимы (рис. 1).

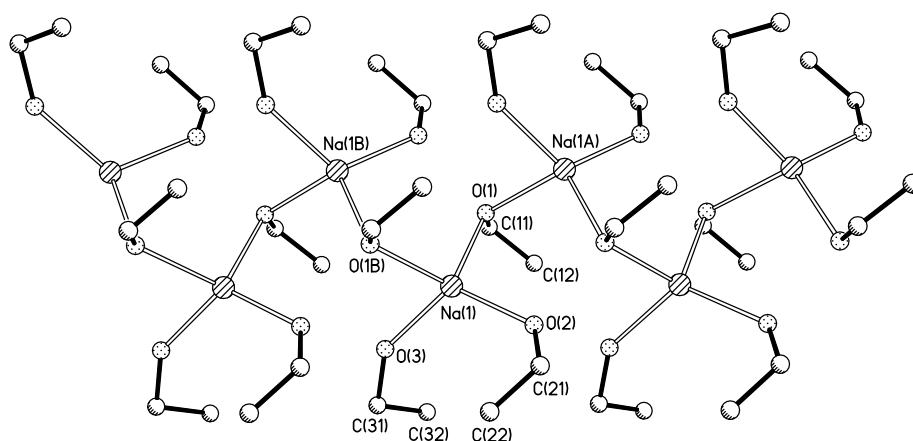


Рис. 1. Строение фрагмента полимерной структуры NaOEt·2EtOH

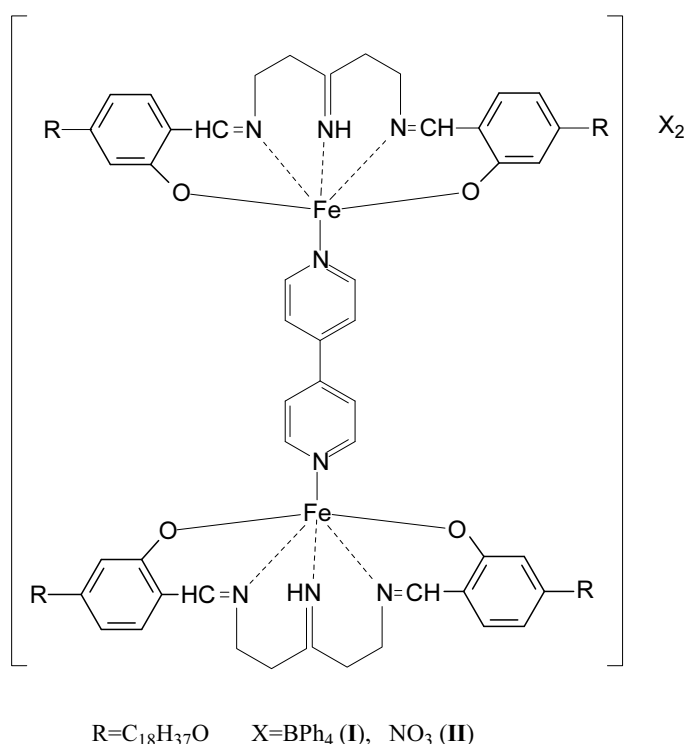
1. Chisholm M.H., Huffamn J.C., Kirkpatrick C.C., Leonelli J., Folting K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6093.
2. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. «The Chemistry of Metal Alkoxides», Kluwer Academic Publishers. Boston, Dordrecht, London, **2002**.
3. Сулова Е.В., Турова Н.Я., Митяев А.С., Кепман А.В., Гохил С., *Журн. неорган. Химии*, **2008**, *55*, 725.
4. Blanchard J.M., Bousquet J., Claudy P., Letaffe J.-M., *J. Therm. Anal.*, **1976**, *9*, 191.

ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА НА МАГНИТНЫЕ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) С ПЕНТАДЕНТАНТНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА

Туранова О.А., Иванова Т.А., Иванова Г.И., Мингалиева Л.В.,
Гафиятуллин Л.Г., Овчинников И.В.

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН,
Казань, Россия
E-mail: lightur@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию и исследованию материалов с заранее заданным набором физико-химических свойств. Полиядерные комплексы металлов интересны тем, что являются основой для создания мономолекулярных магнитов.



В данной работе получены и исследованы биядерные комплексы железа (III) состава [LFe(Bpy)FeL]X₂, где L – длинноцепочечное алкокси-замещенное пентадентантное основание Шиффа Bpy –4,4'-бипиридин, X – BPh₄ (I), NO₃ (II).

Состав и строение полученных соединений установлены методами элементного анализа, ИК, УФ спектроскопии, магнитные свойства – методом ЭПР спектроскопии и магнитометрии. Сужение полосы поглощения связи N–H и понижение частот валентных колебаний C=N и N–H связей свидетельствуют об образовании координационных соединений. Наличие полосы поглощения с λ_{max} 525 – 550 нм в электронных спектрах хлороформных

растворов биядерных комплексов, отнесенной к d–π* переходу, также подтверждает образование координационных соединений.

Лиганд N,N'-бис(2-гидрокси-4-октадецилоксибензилиден)-1,7-диамино-4-азапентан не является жидкокристаллическим. В качестве прекурсоров использованы жидкокристаллические моноядерные комплексы состава [FeLCl] и [FeLNO₃] для соединения (I) и (II), соответственно. Комплекс (II) проявляет мезоморфизм, в отличие от (I). Отсутствие жидкокристаллических свойств в соединении (I) обусловлено, по-видимому, уменьшением межмолекулярного взаимодействия объемным противоионом BPh₄. Температуры фазовых переходов биядерных соединений ниже, чем у их моноядерных аналогов (таблица). Органические растворы биядерного комплекса (I) проявляют термохромизм.

Соединение	Температуры фазовых переходов, °С
[FeLCl]	Cr 156 S _A 186 I
[FeLNO ₃]	Cr 104 S _A 169 I
[LFe(Bpy)FeL] (BPh ₄) ₂ (I)	Cr 90 I
[LFe(Bpy)FeL](NO ₃) (II)	Cr 71 S _A 102 I

Cr – кристаллическая фаза, S_A – смектическая А мезофаза, I – изотропная фаза

По данным ЭПР в исследованных биядерных соединениях спин-спиновые взаимодействия между магнитными моментами ионов, образующих пару, малы и не приводят к образованию полного спина. В соединении (I) наблюдается неполный спиновый переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние при понижении температуры в диапазоне (130-300) К. В соединении (II) так же, как и в прекурсорах, ионы Fe(III) являются высокоспиновыми в интервале температур (5-300) К. Обсуждается изменение характера межмолекулярных взаимодействий как возможная причина изменения спин-переменных свойств исследованных соединений с различными противоионами.

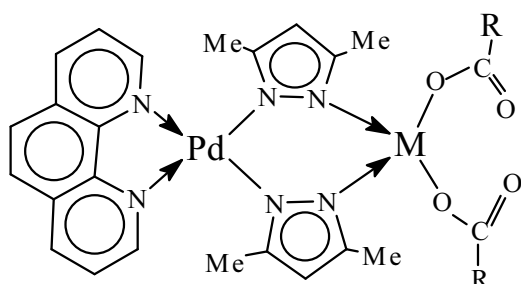
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-97090-р_поволжье_a).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПИРАЗОЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Уварова М.А., Кушан Е.В., Андреев М.В., Ворошила А.О.

Институт общей и неорганической химии им.С.Н. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: snef@igic.ras.ru

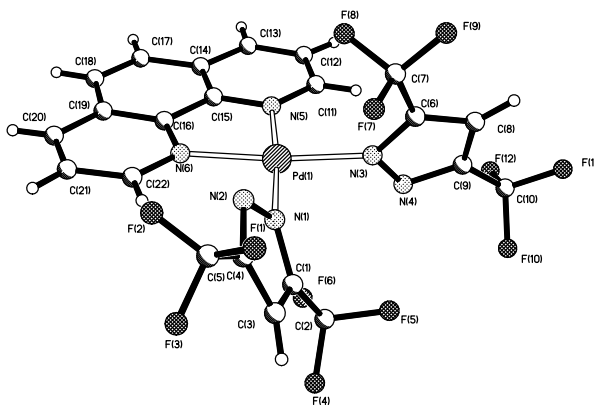
Недавно нами было обнаружено, что мооядерные комплексы $LPd(OOCR)_2$ ($L=Phen, dipu$) являются удобными депротонирующими агентами для молекул пиразола, координированных атомами переходного металла в $M_2(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCR)_2$ и $M(Hdmpz)_2(OOCR)_2$ ($Zn, Cu, Co; R=Ph, Me, Bu^t, Hdmpz-3,5\text{-диметилпиразол}$).



При этом независимо от исходного пиразол-содержащего комплекса и природы заместителя в карбоксилат-анионе для меди и кобальта выделены гетерометаллические димеры $LPd(\mu-dmpz)_2M(OOCR)_2$, а для цинка – трехядерные комплексы $LPd_2(\mu-dmpz)_4Zn(OOCR)_2$.

Полученные соединения содержат необычный хелатный бис(пиразолат)-палладиевый фрагмент, являющийся донором четырех электронов. Аналог такого фрагмента удастся выделить в свободном состоянии при взаимодействии $PhenPd(OOCMe)_2$ с кислым 3,5-бис(трифторметил)пиразолом и менее кислым 3-трифторметил-5-метилпиразолом.

Непосредственное взаимодействие $PhenPd(OOCMe)_2$ с незамещенным пиразолом приводит к образованию нерастворимого в органических растворителях соединения, а при реакции с более основным, но менее кислым $Hdmpz$ в бензоле выделены монокристаллы комплекса $[PhenPd(\mu-dmpz)]_2(OOCMe)_2$, которые, находясь в маточном растворе, через 3 дня переходят в биядерный $[PhenPd(\mu-dmpz)_2Pd(dmpz)(Hdmpz)](OOCMe)$. Аналогичная реакция в полярном CH_2Cl_2 приводит к трехядерному комплексу $[Phen_2Pd_3(\mu-dmpz)_4](OH)_2$. Можно предположить, что образующийся при депротонировании $Hdmpz$ фрагмент $PhenPd(dmpz)_2$ является сильным донором, способным вытеснять $Phen$ с формированием двух- или трехядерных комплексов палладия(II).



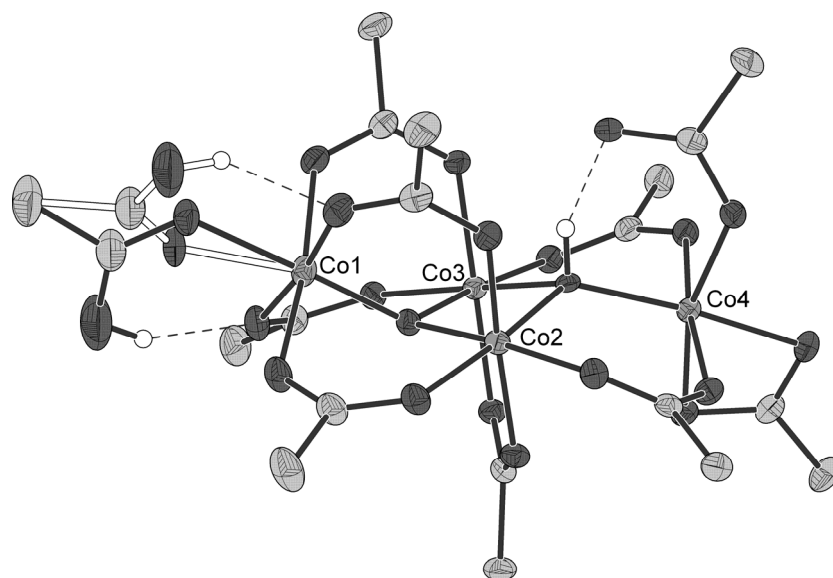
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 11-03-00824 11-03-01157), Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации (МК-555.2011.3).

НОВЫЙ ПИВАЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС КОБАЛЬТА(III) $\text{Co}(t\text{-BuCOO})_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Фишер А.И., Давидович П.Б., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: andreasfischer@mail.ru

В докладе представлены результаты исследования нового тетраядерного гомовалентного пивалата кобальта $[\text{Co}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{C}\text{Bu}^t)_7(\text{Bu}^t\text{CO}_2)_2(\text{Bu}^t\text{CO}_2\text{H})] \cdot 2\text{Bu}^t\text{CO}_2\text{H}$ (**I**). Согласно данным РСА комплекс **I** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 22.3047(14)$, $b = 15.0202(9)$, $c = 24.4193(15)$ Å, $\beta = 106.735(2)^\circ$, $V = 7834.5(8)$ Å³, $Z = 4$, $R(I > 2\sigma(I)) = 4.92$ %. Комплекс **I** получен в результате озонирования $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bu}^t\text{CO}_2)_4(\text{Bu}^t\text{CO}_2\text{H})_4]$ [1, 2] в расплаве пивалево́й кислоты.



Соединение **I** имеет молекулярное строение, изображенное на рисунке (метильные группы и сольватные молекулы не показаны). В дополнение к данным РСА, валентное состояние комплекса **I** подтверждается данными химического анализа и расчетами сумм валентностей связей [3]. Результаты ЯМР-исследования и квантовохимических расчетов методом функционала плотности указывают на диамагнитный характер полученного соединения.

Комплекс **I** является удобным стартовым соединением для синтеза смешанновалентных пивалатных комплексов кобальта. Интересно отметить, что, хотя комплекс формально является основным карбоксилатом, общий его состав соответствует средней соли: $\text{Co}(\text{Bu}^t\text{COO})_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЗАО «Новбытхим», Санкт-Петербург.

1. Aromí G., Batsanov A.S., Christian P., Helliwell M., Parkin A., Parsons S., Smith A.A., Timco G.A., Winpenny R.E.P., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5142-5161.
2. Еременко И.Л., Новоторцев В.М., Сидоров А.А., Фомина И.Г., *Росс. Хим. Ж.*, **2004**, *48*, 49-56.
3. Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr., Sect. B.*, **1985**, *41*, 244-247.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ АНТАГОНИСТОВ РЕЦЕПТОРОВ ЛЕЙКОТРИЕНОВ ЛТВ₄ – BLT₁ И BLT₂

Хайруллина В.Р.¹, Таипов И.А.¹, Хома В.К.¹, Валитов А.Г.¹,
Васильев М.Н.¹, Герчиков А.Я.¹, Зарудий Ф.С.²

¹*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

E-mail: Veronika1979@yandex.ru

²*Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия*

E-mail: zarudiy@anrb.ru

Лейкотриены ЛТВ₄ являются медиаторами аллергических и воспалительных процессов в живых организмах (гнойное воспаление, ревматоидный артрит). Они образуются в результате окислительного метаболизма арахидоновой кислоты под действием липоксигеназной ферментативной системы. Влияние лейкотриенов на развитие воспаления в клетках реализуется посредством двух связанных с G-протеинами рецепторов: BLT₁ и BLT₂. Блокада BLT₁ и BLT₂ с помощью антагонистов этих рецепторов позволит предотвратить развитие воспалительных и аллергических процессов, включая бронхиальную астму, острую дыхательную недостаточность и хронический бронхит. Целью настоящей работы было теоретическое изучение взаимосвязи «структура – активность» в ряду природных и синтетических блокаторов BLT₁ и BLT₂ для прогнозирования новых эффективных антагонистов данных рецепторов.

Исследования взаимосвязи «структура – активность» проводили в рамках основных процедур компьютерной системы SARD-21 (Structure Activity Relationship & Design). Обучающая выборка сформирована на основе 86 биологически активных веществ (БАВ), включая синтетические и природные антагонисты BLT₁ и BLT₂. Структуры соединений обучающего массива классифицированы на две группы с альтернативными свойствами по параметру IC₅₀, экспериментально найденному методами измерения функциональной активности рецепторов. Ряд А содержит 44 эффективных антагониста BLT₁ и BLT₂ (IC₅₀ ≤ 7 мкмоль/л), в ряд В включено 42 низкоэффективных соединения с IC₅₀ > 9 мкмоль/л. В результате теоретических исследований найдены структурные дескрипторы, а также их логические сочетания, характерные для высоко- и среднеэффективных антагонистов рецепторов BLT₁ и BLT₂, на их основе сформирован решающий набор признаков (РНП) и построена математическая модель прогноза и распознавания эффективных антагонистов рецепторов BLT₁ и BLT₂ среди разных классов БАВ с уровнем достоверного прогноза более 87 % по двум методам теории распознавания образов: методу «голосования» и геометрическому подходу.

Установлено, что степень и характер влияния структурных дескрипторов на проявление антагонистической активности зависят от их природы и способа сочетания друг с другом. Так, например, последовательное сочетание двух четвертичных атомов углерода с гидроксильной группой преимущественно встречается в классе низкоэффективных антагонистов BLT₁ и BLT₂, в то время как последовательное сочетание четвертичного атома углерода с этиленовой и гидроксильной группами характерно для высоко- и среднеэффективных блокаторов данного фермента. Найденные закономерности могут быть применены для модификации молекул биологически активных веществ с целью усиления их антагонистического действия в отношении BLT₁ и BLT₂.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КАРБОКСИЛАТНЫХ КЛАСТЕРОВ ПАЛЛАДИЯ С МАЛЫМИ МОЛЕКУЛАМИ – ПУТЬ К НОВЫМ СТРУКТУРАМ

Шишилов О.Н.¹, Ахмадуллина Н.С.², Чураков А.В.¹, Ефименко И.А.¹

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

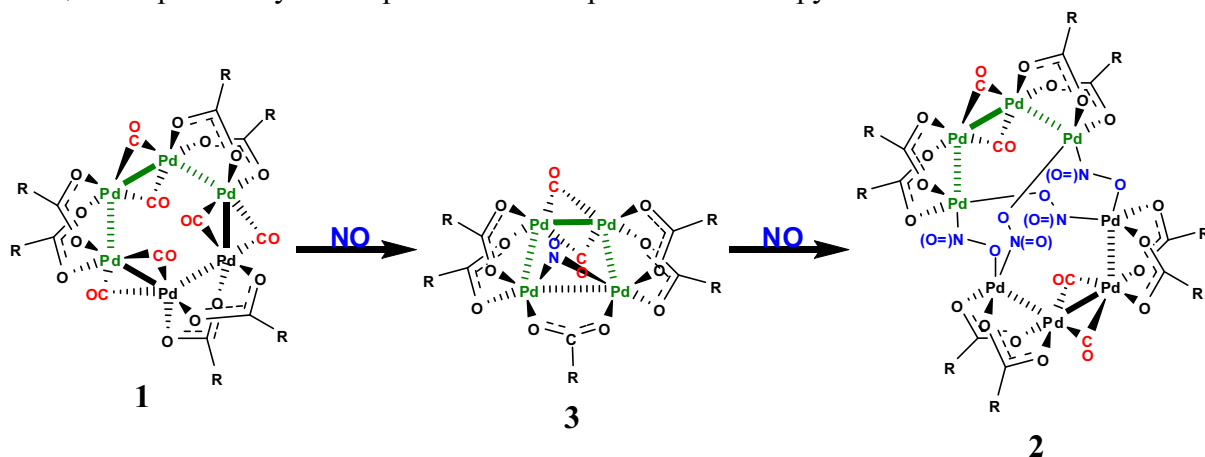
E-mail: oshishilov@gmail.com

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: nakhmadullina@mail.ru

Карбоксилатные кластеры палладия с координированными малыми молекулами представляют собой классические модели интермедиатов каталитических превращений малых молекул в координационной сфере нескольких атомов металла в процессах гомогенного и гетерогенного катализа. Исследование масс-спектров этих соединений представляет собой особый интерес, поскольку знание закономерностей фрагментации полиядерного металлоостова в жестких условиях ионизации является ключевым для понимания природы каталитически активных частиц.

Ранее при исследовании реакции карбонилкарбоксилатных кластеров палладия $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-RCO}_2)_6$ (**1**) (R – изомерные алкилы $\text{C}_1\text{-C}_5$) с газообразным монооксидом азота нами были получены 8-ядерные кластеры, содержащие нитритные лиганды, $\text{Pd}_8(\mu\text{-NO}_2)_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-RCO}_2)_8$ (**2**), построенные из двух 4-ядерных металлоцепей состава $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_4$, соединенных нитритными мостами. Высказанное предположение о роли этих 4-ядерных фрагментов как строительных блоков карбонилкарбоксилатных кластеров палладия было подтверждено выделением комплексов, которые могут рассматриваться в качестве промежуточных соединений в данной реакции – 4-ядерных нитрозильных кластеров $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_5$ (**3**). Фактически, комплексы **3** представляют собой упомянутую 4-ядерную металлоцепь, концы которой стянуты нитрозильной и карбоксилатной группами:



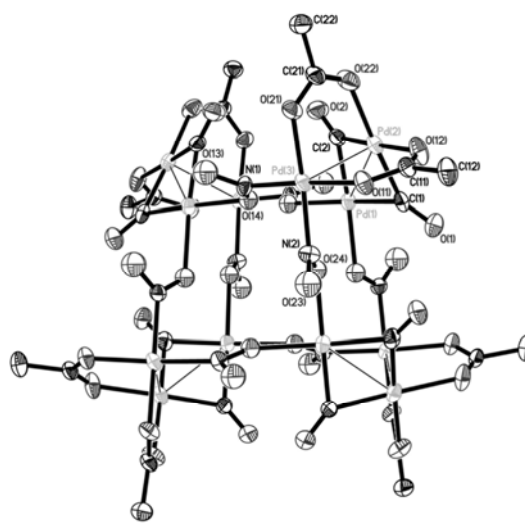
Результаты сопоставления структурных и спектральных характеристик комплексов **1-3** также хорошо согласуются с изложенной гипотезой. С учетом этого, можно было ожидать, что при фрагментации комплексов будут образовываться преимущественно 4-ядерные частицы. Однако исследование масс-спектров этих соединений привело к неожиданному результату.

В спектрах всех соединений пики, относящиеся к молекулярным ионам, имеют крайне низкую интенсивность, что характерно для малоустойчивых полиядерных соединений, не склонных к ионизации и переходу в газовую фазу. В то же время в спектрах всех

соединений с одинаковым заместителем R в карбоксилатном лиганде ($R = {}^i\text{Pr}$) наблюдается один и тот же пик с максимальной интенсивностью, имеющий изотопное распределение, характерное для частицы, содержащей 3 атома палладия. По результатам моделирования спектра пик был отнесен к частице $[\text{Pd}_3(\text{CO})_2(\text{RCO}_2)_2\text{H}]^+$. Наиболее логичным для нее представляется строение с мостиковой координацией карбонильных и карбоксилатных групп, т.е. $[\text{Pd}_3(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{H}]^+$.

Поскольку условия ионизации являются достаточно жесткими, можно полагать, что для образования аналогичных частиц в реакционных условиях также требуется более жесткое воздействие. Проведение описанной выше реакции комплекса **1** с NO при повышенной температуре – 70–80°C вместо обычных 25°C – позволило получить новый тип карбоксилатных кластеров палладия, содержащий 12 атомов металла и построенный из фрагментов $\text{Pd}_3(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_2$.

Согласно данным PCA, кластер имеет состав $\text{Pd}_{12}(\mu\text{-NO}_2)_8(\mu\text{-CO})_8(\mu\text{-RCO}_2)_8$ (**4**) ($R = {}^i\text{Pr}$) и состоит из 4 изогнутых металлоцепей $\text{Pd}(\mu\text{-OOCR})_2\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}$, при этом концевые атомы Pd образуют куб, а ещё 4 атома находятся над соответствующими ребрами этого куба. Как и в кластерах **2**, концевые атомы Pd каждой металлоцепи связаны с двумя концевыми атомами металла двух других металлоцепей нитритными мостиками $\mu\text{-O-N(=O)-}$, координированными по N,O-типу, т.о. все 8 нитрито-групп эквивалентны. Атомы палладия, расположенные над ребрами куба имеют такое же координационное окружение, как и в исходном кластере **1**, что позволяет предполагать для них и аналогичное зарядовое состояние – т.е. формальную степень окисления металла (+1). Один из концевых атомов металла каждой металлоцепи связан с четырьмя однозарядными ацидолигандами, что, как и в случае 8-ядерного кластера, позволяет предполагать для них формальную степень окисления (+2) и отвечает условию электронейтральности кластера. Отличие заключается в том, что если в кластерах **2** атомы палладия в формальной степени окисления (+2) соединены друг с другом, то в кластере **4** Pd(+2) оказывается соединен с Pd(+1). Это дает основания полагать, что в **4** все три атома Pd каждой металлоцепи могут находиться в разном зарядовом состоянии.



Структура кластера **4**

Таким образом, нами был получен кластер, состоящий из фрагментов, ранее зафиксированных методом масс-спектрометрии. Это фактически расширяет применение метода МС в химии кластеров не только как способа определения структуры, но и эффективного предсказания реакционной способности. Также образование 12-ядерного кластера говорит о способности цепей $\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}$ выступать в качестве строительных блоков карбоксилатов палладия наравне с 4-ядерными металлоцепями.

Авторы выражают благодарность Совету по грантам Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (проекты №№МК-966.2012.3, МК-977.2012.3).

ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ И КЛЕТОЧНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Зубарева К.Э.¹, Хрипко О.П.¹, Шестопапов М.А.^{2,3}

¹ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор», р.п. Кольцово, Новосибирская обл., Россия

E-mail: zubareva_kje@vector.nsc.ru, khripko@vector.nsc.ru

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Россия

³ООО Инновационный центр ВЕКТОР, р.п. Кольцово, Новосибирская область, Россия

E-mail: shtopy@gmail.com

Кластерные соединения рения перспективны в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака, а также в качестве флуоресцентных и рентгеноконтрастных визуализаторов новообразований. Исследование влияния кластерных комплексов рения на пролиферативную активность клеток (выживаемости), а также клеточного поглощения в системе *in vitro*, может быть полезно для предсказания определенных аспектов их действия *in vivo*.

Целью исследования явилась оценка влияния октаэдрических кластерных комплексов рения, а именно $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{1H-ВТА})_6]^{4+}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{1H-ВТА})_6]^{4+}$, на выживаемость клеток, а также исследование поглощения клетками этих соединений.

Для терапевтического применения кластерные комплексы рения должны легко поглощаться клетками. Нами исследовано клеточное поглощение $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{1H-ВТА})_6]^{4+}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{1H-ВТА})_6]^{4+}$ в концентрации 10, 50, 200 мкМ на диплоидной культуре клеток человека DKL – 29 с помощью конфокальной микроскопии. Люминесценция кластерных комплексов в концентрации 10 мкМ, поглощенных МСК, была менее интенсивной по сравнению с другими образцами, а люминесценция кластеров в дозе 50 и 200 мкМ оставалась примерно на одном уровне. Однако у клеток с включенными соединениями рения в концентрации 200 мкМ наблюдали неспецифические изменения морфологии, такие, как нарушение плазматических и ядерных мембран, изменение формы ядер и самих клеток, что свидетельствует о токсическом действии вещества. В результате подобрана оптимальная нетоксичная концентрация 50 мкМ $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{1H-ВТА})_6]^{4+}$ (Q = S, Se) с максимальным нетоксичным поглощением для диплоидных клеток. Показано, что флуоресценция серосодержащего кластера сосредоточена диффузно в отдельных участках цитоплазмы, селеносодержащий фотосенсибилизатор обнаруживал флуоресценцию и на поверхности ядра клетки, и в цитоплазме клеток. Возможно, этот факт связан с механизмом поглощения кластерных комплексов клетками, что станет предметом дальнейших исследований. Спектральные изображения одной и той же клетки, созданные при облучении в области 400 – 500 нм, показали, что интенсивность флуоресцентного сигнала селеносодержащего фотосенсибилизатора выше, чем серосодержащего.

Нами изучена потенциальная токсичность кластерных соединений рения на культуре опухолевых клеток человека Her – 2. Влияние поглощенных клетками веществ, таких как $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{1H-ВТА})_6]^{4+}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{1H-ВТА})_6]^{4+}$, оценивали с помощью МТТ (диметилтиазол-2-ил-2,5-дифенилтетразола). Этот колориметрический тест основан на способности дегидрогеназ живых клеток восстанавливать неокрашенные формы 3-4,5-диметилтиазол-2-ил-2,5-дифенилтетразола (МТТ-реагента) до голубого кристаллического формазана, растворимого в диметилсульфоксиде. Процент живых клеток рассчитывали по формуле: $\text{O/K} \cdot 100\%$, где O – средняя оптическая плотность опытной группы,

К – средняя оптическая плотность контрольной группы. В качестве контроля принимали клетки, инкубировавшиеся без добавления кластерных комплексов рения. Оба соединения не показывали значительного эффекта на пролиферацию или выживаемость клеток в концентрации до 50 μM (рис. 1). При добавлении этих соединений в дозе выше 100 μM показано подавление клеточной пролиферации. 50%-ная ингибирующая концентрация (IC_{50}) для $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{IH-ВТА})_6]^{4+}$ составила 121,6 μM , для $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{IH-ВТА})_6]^{4+}$ – 101,4 μM . Таким образом, для применения в системе *in vivo* может быть рекомендовано использование этих соединений в концентрации до 100 μM .

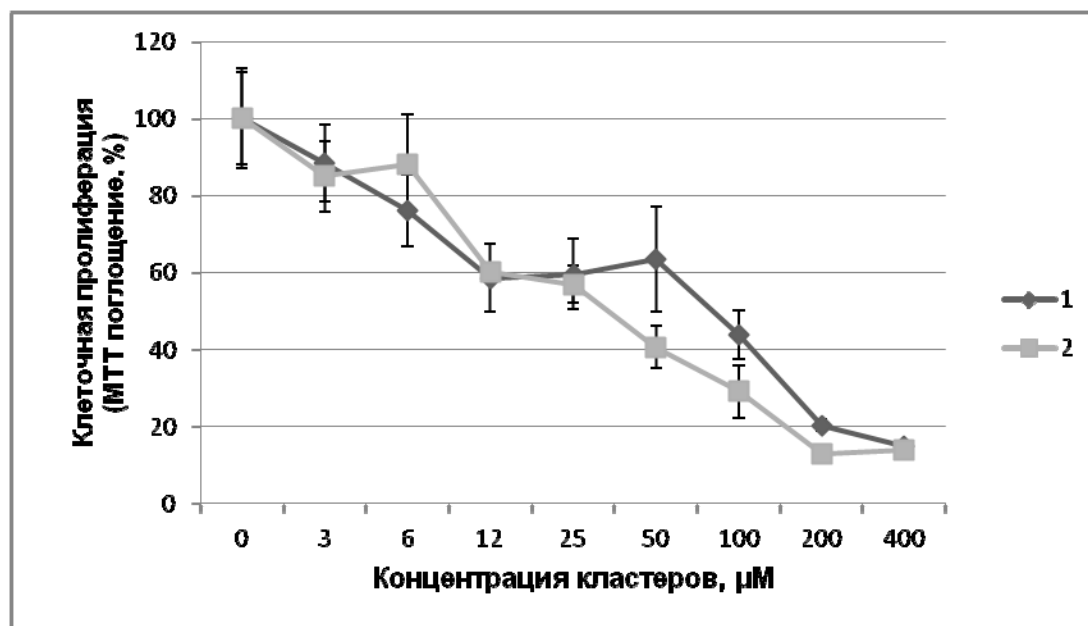


Рис. 1. Влияние кластерных комплексов рения на индекс пролиферации клеток Нер – 2, оцененный с помощью МТТ-теста: 1 – $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{IH-ВТА})_6]^{4+}$, 2 – $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{IH-ВТА})_6]^{4+}$

В этом исследовании мы продемонстрировали клеточное поглощение кластерных комплексов рения, перспективных для фотодинамической терапии рака. Поглощение фотосенсибилизаторов ядрами клеток является важным условием успешного результата фотодинамической терапии, так как ядро намного чувствительнее к воздействию кислородных радикалов. Однако, для доказательства проникновения вещества внутрь ядра клетки, необходимо провести исследование с помощью электронной микроскопии. Кроме того, показано, что кластерные комплексы рения не проявляют острого цитотоксического действия на уровне концентрации, необходимой для практического применения. Таким образом, октаэдрические комплексные соединения рения являются перспективными препаратами для терапевтического применения.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А		Бородин А.О.	31
Абакумов Г.А.	29, 148	Бородин Р.О.	228
Абрамов П.А.	97, 116	Бочкарев Л.Н.	58
Авдеева В.В.	259, 271, 287	Бочкарев М.Н.	267
Адаменко Л.С.	261	Брылев К.А.	48, 63, 73, 146, 185, 218, 252
Адонин С.А.	62, 141	Брылева Ю.А.	152
Айхофер А.	3	Бубнов М.П.	148
Акимов В.В.	301	Булушева Л.Г.	32
Алдошин С.М.	5	Бурин М.Е.	267
Александров Г.Г.	98, 113, 143, 153, 168, 183	Бурковская Н.П.	21, 153
Алексеев А.Ю.	261	Бурлов А.С.	123, 263, 265
Алиев С.Б.	145	Бурмакина Г.В.	150, 155, 157, 159
Алиханян А.С.	168, 224	Бут Г.	3
Аль Рахаль Аль Ораби Р.	10	Бухтияров В.И.	8
Амела-Кортес М.	63	Бушуев М.Б.	255
Анаников В.П.	6, 115	Быков М.А.	190, 224
Андреев М.В.	283, 288, 307	Быков М.В.	101
Антина Е.В.	236	Бюхнер Б.	100
Антипин М.Ю.	7		
Антонова А.Б.	157, 159, 162	В	
Антонова О.В.	152, 202	Валитов А.Г.	309
Анюшин А.В.	146	Варгафтик М.Н.	23, 137, 212, 248
Арапова А.В.	148	Василевский С.Ф.	204
Артемкина С.Б.	73, 150, 155	Васильев А.Д.	162
Ауберт Т.	63	Васильев М.Н.	309
Афонин М.Ю.	40, 189	Васильченко Д.Б.	103
Ахмадуллина Н.С.	310	Вацадзе С.З.	161
Б		Вейгенд Ф.	3
Бабенко В.П.	198	Великодный Ю.А.	224
Багрянская И.Ю.	209	Верпекин В.В.	157, 159, 162
Баженова Т.А.	192, 200, 210	Вировец А.В.	189, 234, 235, 246
Бажина Е.С.	98	Власенко В.Г.	263, 265
Базалов И.В.	70	Волков С.В.	214
Байдина И.А.	32, 103, 216	Ворожцов Д.Л.	267
Балжинимаев Б.С.	110	Воронов В.К.	164
Балуева А.С.	278	Ворошилина А.О.	288, 307
Баранец С.А.	214	Вострцова Д.С.	165
Барина Ю.П.	58		
Барсукова-Стуккарт М.	30	Г	
Басова Т.В.	32	Габуда С.П.	25
Баширов Д.А.	239	Гавричев К.С.	190
Беганцова Ю.Е.	58	Гайфулин Я.М.	73, 104
Безкишко И.А.	100	Галл П.	10
Белобородов С.С.	284, 292	Галлямов М.Р.	172
Белова М.В.	101	Гамер М.Т.	167
Белых Л.Б.	301	Гарновский Д.А.	263, 265
Беляев А.Н.	238, 275, 308	Гатилов Ю.В.	209
Берберова Н.Т.	302	Гатман М.Г.	240
Бердникова П.В.	117	Гафиятуллин Л.Г.	305
Богомяков А.С.	52, 113, 123, 153, 168, 183, 255, 263	Гельфанд Н.А.	105
Болтачева Н.С.	250	Герасименко А.В.	297

Герасимова В.И.	168, 183	Ж	
Герчиков А.Я.	309	Жанк П.С.	16
Гетте И.Ф.	228	Жарикова Е.Ф.	179
Гиниятуллина Ю.Р.	246	Жданов А.П.	109
Гладышевский Р.Е.	214	Жианг Ж.	3
Глинская Л.А.	152, 202	Жигунов Д.М.	168
Годнева М.М.	269	Жижин К.Ю.	17, 109
Гоева Л.В.	271, 287	Жилин А.С.	255
Голуб А.Я.	228	Жилина Е.Ф.	143
Голубев К.Б.	75	Жилов В.И.	168
Горбунова Ю.Г.	9	Жиляева Е.И.	38
Горбунова Ю.Е.	280		
Готье Р.	10	З	
Градов О.В.	273	Завахина М.С.	181
Градова М.А.	273	Заворотный Ю.С.	183
Грассет Ф.	63	Заломаева О.В.	110
Гржегоржевский К.В.	228	Зарудий Ф.С.	309
Григорьев А.Н.	170, 244	Заузолкова Н.В.	111, 222
Губайдулина О.В.	101	Зеленина Л.Н.	128
Губанов М.А.	133	Зеликман В.М.	240
Гужон П.	10	Зибарев А.В.	208, 209, 239
Гущин А.Л.	11, 39	Зимонин Д.В.	157, 159
		Зорина Е.Н.	111, 113
Д		Зорина Л.В.	34
Давидович П.Б.	275, 308	Зубавичус Я.В.	263, 265
Давыдова Е.И.	174	Зубарева К.Э.	312
Данилова И.Г.	228	Зырянов Г.В.	196
Демченко П.Ю.	214		
Джабиева З.М.	136	И	
Дзиова А.Э.	287	Иванов А.А.	185
Диков Ю.П.	39	Иванов А.В.	295, 297
Дильман Ф.	89	Иванов В.К.	23
Доброхотова Ж.В.	23, 111, 168, 178, 179, 183, 190, 222, 224, 226, 283	Иванова Г.И.	305
		Иванова Т.А.	305
Долгушин Ф.М.	303	Иванчикова И.Д.	120
Дорофеева В.Н.	21	Игнатъева С.Н.	278
Дробот Д.В.	13	Игуменов И.К.	32
Другова М.А.	238	Изарова Н.В.	19, 30
Дыбцев Д.Н.	15, 128, 181	Ильин Е.Г.	13
		Ильин И.Ю.	186
Е		Ильичев В.А.	267
Егоров Е.Н.	21, 107	Илюхин А.Б.	178, 222, 226
Емелина А.Л.	190	Исмагилов З.Р.	230
Еременко И.Л.	21, 60, 98, 107, 111, 113, 153, 168, 179, 183, 190, 224	Исмагилов И.З.	230
Еремин А.В.	238		
Ермолаев А.В.	73, 176	К	
Есназарова Г.Л.	276	Кадо Э.	20
Ефименко И.А.	310	Калинина И.В.	62, 188
Ефимов Н.Н.	98, 113, 153, 178, 179	Калинкин А.В.	241
		Каниони Р.	20
		Карасик А.А.	278
		Карпов В.М.	202
		Катаев В.	100
		Катаева О.Н.	47, 100
		Кашин А.С.	115
		Керженцев М.А.	230

Кирик С.Д.	220	Курдюмов С.С.	81
Кирин В.П.	40, 189	Кушан Е.В.	283, 288, 307
Кискин М.А.	21, 107, 113, 123, 153, 179, 190	Куш Л.А.	34
Клягина А.П.	212	Л	
Ковалев В.В.	280	Лавренова Л.Г.	36, 195, 204, 255
Ковалев И.С.	196	Лаврухина С.А.	39
Ковалева Н.В.	192, 200	Ларионов С.В.	152, 202
Коваленко В.И.	130, 242	Ларичев Ю.В.	117
Коваленко Е.А.	194	Ларичева Ю.А.	203
Коваленко К.А.	110, 120	Лебедкин С.	3
Ковба М.Л.	111	Левченков С.И.	263, 265, 284, 292
Коган В.А.	284, 292	Леднева А.Ю.	63, 73, 118
Козицына Н.Ю.	23, 137	Леклерк Н.	20
Козлова С.Г.	25, 150, 172	Лермонтов А.С.	111, 113
Козюхин С.А.	107	Ли Т.	167
Кокина Т.Е.	152	Лидер Е.В.	204
Коковкин В.В.	195	Ллусар Р.	37
Кокунов Ю.В.	280	Логвиненко В.А.	206
Колокольников А.Н.	125	Лоннеке П.	100
Колотилов С.В.	21, 107	Лорк Е.	208
Конарев Д.В.	27, 38	Лосева О.В.	295, 297
Конченко С.Н.	53, 55, 127, 165, 167, 186, 239	Луков В.В.	292
Копчук Д.С.	196	Лукоянова О.В.	29
Кордиер С.	63	Лысенко К.А.	192, 200, 210, 265
Коренев В.С.	62, 116	Любов Д.М.	70
Коренев С.В.	93, 103	Любовская Р.Н.	27, 38
Корлюков А.А.	234	Любовский Р.Б.	38
Корнев А.Н.	29	М	
Королев А.В.	86	Мазалов Л.Н.	39, 241
Корольков И.В.	202	Мазилин И.В.	13
Коротеев П.С.	178	Макаров А.Ю.	208, 209
Корсаков И.Е.	131, 222	Макарова С.П.	236
Корц У.	19, 30	Макотченко Е.В.	216
Коршунова Е.В.	265	Максаков В.А.	40, 189, 237
Костин Г.А.	31	Максимов А.И.	178
Кочнев В.К.	281	Максимов В.Г.	285
Кочубей Д.И.	198	Максимов Г.М.	41
Кошевой И.О.	71	Максимов Ю.В.	81
Кощиенко Ю.В.	123	Максимовская Р.И.	42
Краюшкина А.В.	47	Максимовский Е.А.	81
Кривенцов В.В.	133	Максимчук Н.В.	120
Криволапов Д.Б.	47, 278	Малинина Е.А.	259, 271, 287
Криштоп Т.А.	253	Малкерова И.П.	168, 224
Крупская Ю.	100	Маматкулов М.	122
Крыжовец О.С.	13	Манакин Ю.В.	210
Крысюк В.В.	32	Маркин А.В.	148
Крючкова Н.А.	39, 241	Марков А.А.	212
Кузнецов Д.А.	192, 200	Мартынова Н.А.	228
Кузнецов Н.Т.	17, 259, 271, 281, 287	Матвеев В.В.	44
Кузнецова О.В.	52, 57	Матур П.	68
Куратьева Н.В.	152, 239		

Матус Е.В.	230	Павлова А.В.	68, 232
Мевс Р.	208	Пай З.П.	117
Медведева С.Ю.	228	Панова Ю.С.	29
Мереакре В.	3	Пасынский А.А.	68, 232, 253
Метелица А.В.	123	Пересыпкина Е.В.	188, 204, 246
Милаева Е.Р.	46	Пестов А.В.	290
Милюков В.А.	47, 100	Петров П.А.	53
Мингалиева Л.В.	305	Петросянц С.П.	226
Минин В.В.	98, 179	Пирязев Д.А.	234, 235
Мионов Ю.В.	48, 63, 73, 104, 176, 185, 214, 216, 252	Пищур Д.Ю.	172
Мисько О.И.	101	Платонов В.Е.	202
Митяев А.С.	303	Поддельский А.И.	302
Михайлов М.А.	218	Полунин Р.А.	21
Моисеев И.И.	23, 49, 75, 137, 212, 248	Полюянов С.А.	117
Молард Я.	63	Полякова И.Н.	259, 287
Моргунов Р.И.	5	Пономарев К.Ю.	195
Мороз Н.К.	172	Попов Л.Д.	284, 292
Мороз Э.М.	50	Портнягин А.С.	105
Морозова М.В.	228	Порываев А.С.	239
Мулагалеев Р.Ф.	220	Потель М.	10
Мурзин В.Ю.	81, 133	Прокофьева А.В.	228
Мусина Э.И.	278	Пунтус Л.Н.	224
Мухлынина Е.А.	228	Пушкарев А.П.	267
Мячина Л.И.	202	Пушкаревский Н.А.	55, 167, 186
Н		Р	
Назаров А.А.	46	Радио С.В.	293
Наумов Н.Г.	63, 73, 118, 150	Рогачев А.В.	235
Нефедов С.Е.	23, 137, 212, 248, 288, 307	Родина Т.А.	295, 297, 299
Низовцев А.С.	289	Роески П.В.	56, 167
Никифорова М.Е.	98	Романенко Г.В.	52, 57
Николаев С.А.	133	Рох Ц.	20
Николаевский С.А.	123, 263	Рубайло А.И.	155, 157, 159, 162
Новикова Р.К.	86	Румянцев Е.В.	236
Новоторцев В.М.	21, 60, 98, 111, 168, 178, 183, 190, 222, 224, 226	Русских О.В.	228
О		Рыжиков М.Р.	25, 150, 234
Овчаренко В.И.	52, 57, 241	Рюмин М.А.	190
Овчинников И.В.	305	С	
Огарков А.И.	125	Савиных Т.А.	192
Огиенко М.А.	127	Савков Б.Ю.	40, 237
Орлова С.И.	46	Сагдеев Р.З.	52, 57
Остроушко А.А.	228	Самойленков С.В.	170
Охлопкова Л.Б.	230	Самсоненко Д.Г.	128, 145, 172, 181
Очертянова Л.И.	179	Сапченко С.А.	128
П		Сасновская В.Д.	34
Павленко Н.И.	157, 159, 162	Сафронова А.В.	58
Павлищук В.В.	21, 107	Сафронова Е.Ф.	259
		Сахаров С.Г.	125
		Свистунова И.В.	105
		Селиванова Н.В.	117
		Сидоров А.А.	60, 98, 107, 111, 113

Симонов С.В.	27, 34	Ф	
Синяшин О.Г.	47, 100, 278	Фадеева В.П.	202
Скабицкий И.В.	253	Федин В.П.	110, 120, 128, 145, 172, 181
Скобелев И.Ю.	120	Федоренко А.Д.	241
Скородумова Н.А.	148	Федоров В.Е.	48, 73, 104, 150, 155
Скрипов Н.И.	301	Федотов А.С.	75
Слепухин П.А.	86, 196, 250, 290	Федотов М.А.	77
Смирнова К.А.	13	Фенске Д.	78
Смирнова Н.Н.	148	Филатов Е.Ю.	103
Смоленцев А.И.	55, 104, 165, 185, 204, 216, 252	Филхол Дж.С.	122
Смолянинов И.В.	302	Филякова В.И.	250
Соколенко В.А.	162	Фишер А.И.	308
Соколов М.Н.	62, 97, 188, 235	Фляйшман М.	89
Солнцев К.А.	125	Фокин С.	52
Сорокин А.Б.	120	Фомина И.Г.	168, 183, 224
Стариченко Д.В.	86	Фонтейн Б.	10
Степанова М.А.	238	Фукин Г.К.	29
Степанова Т.П.	301	Фурсова Е.Ю.	52, 57, 241
Столяров И.П.	23	Фюр О.	79
Стрельник И.Д.	278	Х	
Супоницкий К.Ю.	292	Хаирова Р.Р.	100
Суслов Д.С.	101	Хайндл Ц.	89
Суслова Е.В.	303	Хайнл С.	89
Сухих Т.С.	239	Хайруллина В.Р.	309
Сущев В.В.	29	Хаматгалимов А.Р.	130, 242
Т		Хампе О.	3
Таипов И.А.	309	Харченко А.В.	170, 244
Тарасенко М.С.	73	Харькова Л.Б.	214
Тарханова И.Г.	240	Хасанов А.Ф.	196
Татарина Э.С.	246	Хасанов С.С.	27, 38
Таусон В.В.	301	Хей-Хокинс Е.	100
Тацуми К.	65	Холдеева О.А.	80, 110, 120
Тимошкин А.Ю.	66, 174	Хома В.К.	309
Ткач В.С.	101	Хрипко О.П.	312
Тонкушина М.О.	228	Хрипко Ю.И.	261
Торубаев Ю.В.	68, 232	Ц	
Третьяков Е.В.	52, 241	Цатурян А.А.	284, 292
Трифонов А.А.	70	Цивадзе А.Ю.	9
Тузиков Ф.В.	117	Цодиков М.В.	75, 81, 133
Туктамышева Р.А.	130, 242	Цымбаренко Д.М.	131, 222
Туник С.П.	71	Ч	
Туполова Ю.П.	284	Чарушин В.Н.	86, 250
Туранова О.А.	305	Чвалун С.Н.	83
Турова Н.Я.	303	Черкасова Е.В.	246
Тюрин А.В.	190	Черкасова Т.Г.	246
У		Черкашина Н.В.	212, 248
Уваров В.И.	75	Чернышев В.В.	111, 224
Уварова М.А.	283, 288, 307	Чернышова О.В.	13
Ураев А.И.	263, 265	Чернявский А.С.	125
Усков Е.М.	202	Чибирияев А.М.	110

Чижевский И.Т.	84	Шилов Г.В.	38
Чижев Д.Л.	86, 250	Шишилов О.Н.	310
Чирцова Н.А.	252	Шматко Н.Ю.	136
Чистяков А.В.	133	Шмидт Ф.К.	101, 301
Чудакова М.В.	133	Шмырева А.А.	44
Чудин О.С.	157, 159, 162	Шнекель Х.	91
Чураков А.В.	310	Шпаковский Д.Б.	46
		Шубин Ю.В.	93
Ш			
Шакирова Л.Р.	100	Щ	
Шакирова О.Г.	255	Щербаков И.Н.	284, 292
Шаповалов С.С.	253	Ю	
Шварцмайер Ц.	89	Юткин М.П.	181
Швачко Ю.Н.	86	Я	
Шевельков А.В.	13, 88, 135	Ягубский Е.Б.	34
Шеер М.	89	Якушев И.А.	23, 137
Шекуров Р.П.	47	Янко О.Г.	214
Шелудякова Л.А.	255	Яровой С.С.	48, 73, 214
Шестимерова Т.А.	88, 135	Ятлук Ю.Г.	290
Шестоपालов М.А.	63, 73, 185, 252, 261, 312	Ячевский Д.С.	86, 250
Шибаяева Р.П.	34		

AUTHOR INDEX

A		B	
Abakumov G.A.	29, 148	Babenko V.P.	198
Abramov P.A.	97, 116	Bagryanskaya I.Yu.	209
Adamenko L.S.	261	Baidina I.A.	32, 103, 216
Adonin S.A.	62, 141	Balanceva A.S.	278
Afonin M.Y.	40, 189	Balzhinimaev B.S.	110
Akhmadullina N.S.	310	Baranets S.A.	214
Akimov V.V.	301	Barinova Yu.P.	58
Al Rahal Al Orabi R.	10	Barsukova-Stuckart M.	30
Aldoshin S.M.	5	Basalov I.V.	70
Aleksandrov G.G.	98, 113, 143, 153, 168, 183	Bashirov D.A.	239
Alekseev A.Y.	261	Basova T.V.	32
Aliev S.B.	145	Bazhenova T.A.	192, 200, 210
Alikhanyan A.S.	168, 224	Bazhina E.S.	98
Amela-Cortes M.	63	Begantsova Y.E.	58
Ananikov V.P.	6, 115	Beloborodov S.S.	284, 292
Andreev M.V.	283, 288, 307	Belova M.V.	101
Antina E.V.	236	Belyaev A.N.	238, 275, 308
Antipin M.Yu.	7	Belyh L.B.	301
Antonova A.B.	157, 159, 162	Berberova N.T.	302
Antonova O.V.	152, 202	Berdnikova P.V.	117
Anyushin A.V.	146	Bezkishko I.A.	100
Arapova A.V.	148	Bochkarev L.N.	58
Artemkina S.B.	73, 150, 155	Bochkarev M.N.	267
Aubert T.	63	Bogomyakov A.	52, 113, 123, 153, 168, 183, 255, 263
Avdeeva V.V.	259, 271, 287	Boltacheva N.S.	250
		Borodin A.O.	31

Borodin R.O.	228	E	
Brylev K.A.	48, 63, 73, 146, 185, 218, 252	Efimenko I.A.	310
Bryleva Y.A.	152	Efimov N.N.	98, 113, 153, 178, 179
Bubnov M.P.	148	Egorov E.N.	21, 107
Buchner B.	100	Eichhöfer A.	3
Bukhtiyarov V.I.	8	Emelina A.L.	190
Bulusheva L.G.	32	Eremenko I.L.	21, 60, 98, 107, 111, 113, 153, 168, 179, 183, 190, 224
Burin M.E.	267	Eremin A.V.	238
Burkovskaya N.P.	21, 153	Ermolaev A.V.	73, 176
Burlov A.S.	123, 263, 265	Esnazarova G.L.	276
Burmakina G.V.	150, 155, 157, 159		
Bushuev M.B.	255	F	
Buth G.	3	Fadeeva V.P.	202
Bykov M.A.	190, 224	Fedin V.P.	110, 120, 128, 145, 172, 181
Bykov M.V.	101	Fedorenko A.D.	241
C		Fedorov V.E.	48, 73, 104, 150, 155
Cadot E.	20	Fedotov A.S.	75
Canioni R.	20	Fedotov M.A.	77
Charushin V.N.	86, 250	Fenske D.	78
Cherkashina N.V.	212, 248	Filatov E.Y.	103
Cherkasova E.V.	246	Filhol J.-S.	122
Cherkasova T.G.	246	Filyakova V.I.	250
Chernyavskii A.S.	125	Fisher A.I.	308
Chernyshev V.V.	111, 224	Fleischmann M.	89
Chernyshova O.V.	13	Fokin S.	52
Chibiryayev A.M.	110	Fomina I.G.	168, 183, 224
Chirtsova N.A.	252	Fontaine B.	10
Chistyakov A.V.	133	Fuhr O.	79
Chizhevsky I.T.	84	Fukin G.K.	29
Chizhov D.L.	86, 250	Fursova E.Y.	52, 57, 241
Chudakova M.V.	133		
Chudin O.S.	157, 159, 162	G	
Churakov A.V.	310	Gabuda S.P.	25
Chvalun S.N.	83	Gafijatullin L.G.	305
Cordier S.	63	Gaifulin Y.M.	73, 104
D		Gall P.	10
Danilova I.G.	228	Galljamov M.R.	172
Davidovich P.B.	275, 308	Gamer M.T.	167
Davydova E.I.	174	Garnovskii D.A.	263, 265
Demchenko P.Y.	214	Gatilov Yu.V.	209
Dielmann F.	89	Gatman M.G.	240
Dikov Y.P.	39	Gautier R.	10
Dobrohotova Zh.V.	23, 111, 168, 178, 179, 183, 190, 222, 224, 226, 283	Gavrichev K.S.	190
Dolgushin F.M.	303	Gelfand N.A.	105
Dorofeeva V.N.	21	Gerasimenko A.V.	297
Drobot D.V.	13	Gerasimova V.I.	168, 183
Drugova M.A.	238	Gerchikov A.Y.	309
Dybtsev D.N.	15, 128, 181	Gette I.F.	228
Dzhabieva Z.M.	136	Ginijatullina Y.R.	246
Dziova A.E.	287		

Gladyshevskii R.E.	214	Khamatgalimov A.R.	130, 242
Glinskaja L.A.	152, 202	Kharchenko A.V.	170, 244
Godneva M.M.	269	Kharkova L.B.	214
Goeva L.V.	271, 287	Khasanov A.F.	196
Golub A.Y.	228	Khasanov S.S.	27, 38
Golubev K.B.	75	Kholdeeva O. A.	80, 110, 120
Gorbunova Y.E.	280	Khoma V.K.	309
Gorbunova Y.G.	9	Khripko Ju.I.	261
Gougeon P.	10	Khripko O.P.	312
Gradov O.V.	273	Kirik S.D.	220
Gradova M.A.	273	Kirin V.P.	40, 189
Grasset F.	63	Kiskin M.A.	21, 107, 113, 123, 153, 179, 190
Grigoriev A.N.	170, 244	Klyagina A.P.	212
Grgegorgewskii K.V.	228	Kochnev V.K.	281
Gubajdulina O.V.	101	Kochubey D.I.	198
Gubanov M.A.	133	Kogan V.A.	284, 292
Gushchin A.	11, 39	Kokina T.E.	152
H		Kokovkin V.V.	195
Hampe O.	3	Kokunov Y.V.	280
Heindl C.	89	Kolokolnikov A.N.	125
Heinl S.	89	Kolotilov S.V.	21, 107
Hey-Hawkins E.	100	Konarev D.V.	27, 38
I		Konchenko S.N.	53, 55, 127, 165, 167, 186, 239
Ignatieva S.N.	278	Kopchuk D.S.	196
Igumenov I.K.	32	Korenev S.V.	93, 103
Ilyichev V.A.	267	Korenev V.S.	62, 116
Ilyin E.G.	13	Korlyukov A.A.	234
Ilyin I.Y.	186	Kornev A.N.	29
Ilyuhin A.B.	178, 222, 226	Korolev A.V.	86
Ismagilov I.Z.	230	Korolkov I.V.	202
Ismagilov Z.R.	230	Koroteev P.S.	178
Ivanchikova I.D.	120	Korsakov I.E.	131, 222
Ivanov A.A.	185	Korshunova E.V.	265
Ivanov A.V.	295, 297	Kortz U.	19, 30
Ivanov V.K.	23	Koschienko Y.V.	123
Ivanova G.I.	305	Koshevoy I.O.	71
Ivanova T.A.	305	Kostin G.A.	31
Izarova N.V.	19, 30	Kovalenko E.A.	194
J		Kovalenko K.A.	110, 120
Jiang J.	3	Kovalenko V.I.	130, 242
Junk P.C.	16	Kovalev I.S.	196
K		Kovalev V.V.	280
Kalinina I.V.	62, 188	Kovaleva N.V.	192, 200
Kalinkin A.V.	241	Kovba M.L.	111
Karasik A.A.	278	Kozitsyna N.Y.	23, 137
Karpov V.M.	202	Kozlova S.G.	25, 150, 172
Kashin A.S.	115	Kozyuhin S.A.	107
Kataev V.	100	Krayushkina A.V.	47
Kataeva O.N.	47, 100	Krishtop T.A.	253
Kerzhencev M.A.	230	Krisyuk V.V.	32
Khairova R.R.	100	Kriventsov V.V.	133
Khairullina V.R.	309	Krivolapov D.B.	47, 278
		Krupskaya Y.	100

Kryuchkova N.A.	39, 241	Matveev V.V.	44
Kryzhovets O.S.	13	Mazalov L.N.	39, 241
Kuratieva N.V.	152, 239	Mazilin I.V.	13
Kurdyumov S.S.	81	Medvedeva S.Y.	228
Kushan E.V.	283, 288, 307	Mereacre V.	3
Kushch L.A.	34	Metelitsa A.V.	123
Kuznetsov D.A.	192, 200	Mews R.	208
Kuznetsov N.T.	17, 259, 271, 281, 287	Mihailov M.A.	218
Kuznetsova O.	52, 57	Milaeva E.R.	46
L		Miluykov V.A.	47, 100
Larichev Y.V.	117	Mingalieva L.V.	305
Laricheva Y.A.	203	Minin V.V.	98, 179
Larionov S.V.	152, 202	Mironov Y.V.	48, 63, 73, 104, 176, 185, 214, 216, 252
Lavrenova L.G.	36, 195, 204, 255	Misko O.I.	101
Lavruhina S.A.	39	Mityaev A.S.	303
Lebedkin S.	3	Moiseev I.I.	23, 49, 75, 137, 212, 248
Leclerc N.	20	Molard Y.	63
Ledneva A.Y.	63, 73, 118	Morgunov R.I.	5
Lermontov A.S.	111, 113	Moroz E.M.	50
Levchenkov S.I.	263, 265, 284, 292	Moroz N.K.	172
Li T.	167	Morozova M.V.	228
Lider E.V.	204	Muhlynina E.A.	228
Llusar R.	37	Mulagaleev R.F.	220
Logvinenko V.A.	206	Murzin V.Y.	81, 133
Lonnecke P.	100	Musina E.I.	278
Lork E.	208	Myachina L.I.	202
Loseva O.V.	295, 297	N	
Lukov V.V.	292	Naumov N.G.	63, 73, 118, 150
Lukyanova O.V.	29	Nazarov A.A.	46
Lysenko K.A.	192, 200, 210, 265	Nefedov S.E.	23, 137, 212, 248, 288
Lyubov D.M.	70	Nikiforova M.E.	98
Lyubovskaya R.N.	27, 38	Nikolaev S.A.	133
Lyubovskiy R.B.	38	Nikolaevskii S.A.	123, 263
M		Nizovtsev A.S.	289
Makarov A.Y.	208, 209	Novikova R.K.	86
Makarova S.P.	236	Novotortsev V.M.	21, 60, 98, 111, 168, 178, 183, 190, 222, 224, 226
Makotchenko E.V.	216	O	
Maksakov V.A.	40, 189, 237	Ochertyanova L.I.	179
Maksimchuk N.V.	120	Ogarkov A.I.	125
Maksimov A.I.	178	Ogienko M.A.	127
Maksimov G.M.	41	Ohlopkova L.B.	230
Maksimov V.G.	285	Orlova S.I.	46
Maksimov Y.V.	81	Ostroushko A.A.	228
Maksimovskaya R.I.	42	Ovcharenko V.I.	52, 57, 241
Maksimovsky E.A.	81	Ovchinnikov I.V.	305
Malinina E.A.	259, 271, 287	P	
Malkerova I.P.	168, 224	Panova Y.S.	29
Mamatkulov M.	122	Pasynskii A.A.	68, 232, 253
Manakin Y.V.	210	Pavlenko N.I.	157, 159, 162
Markin A.V.	148		
Markov A.A.	212		
Martynova N.A.	228		
Mathur P.	68		
Matus E.V.	230		

Pavlishchuk V.V.	21, 107	Shapovalov S.S.	253
Pavlova A.B.	68, 232	Shekurov R.P.	47
Pay Z.P.	117	Sheludyakova L.A.	255
Peresyapkina E.V.	188, 204, 246	Shestimerova T.A.	88, 135
Pestov A.V.	290	Shestopalov M.A.	63, 73, 185, 252, 261, 312
Petrosyants S.P.	226	Shevelkov A.V.	13, 88, 135
Petrov P.A.	53	Shibaeva R.P.	34
Piryazev D.A.	234, 235	Shilov G.V.	38
Pischur D.Y.	172	Shishilov O.N.	310
Platonov V.E.	202	Shmatko N.Y.	136
Poddelskii A.I.	302	Shmidt F.K.	101, 301
Polunin R.A.	21	Shmyreva A.A.	44
Poluyanov S.A.	117	Shpakovskii D.B.	46
Polyakova I.N.	259, 287	Shubin Y.V.	93
Ponomarev K.Y.	195	Shvachko Y.N.	86
Popov L.D.	284, 292	Sidorov A.A.	60, 98, 107, 111, 113
Portnyagin A.S.	105	Simonov S.V.	27, 34
Poryvaev A.S.	239	Sinyashin O.G.	47, 100, 278
Potel M.	10	Skabitskii I.V.	253
Prokofieva A.V.	228	Skobelev I.Y.	120
Puntus L.N.	224	Skorodumova N.A.	148
Pushkarev A.P.	267	Skipov N.I.	301
Pushkarevsky N.A.	55, 167, 186	Slepukhin P.A.	86, 196, 250, 290
R		Smirnova K.A.	13
Radio S.V.	293	Smirnova N.N.	148
Roch C.	20	Smolentsev A.I.	55, 104, 165, 185, 204, 216, 252
Rodina T.A.	295, 297, 299	Smolyaninov I.V.	302
Roesky P.W.	56, 167	Sokolenko V.A.	162
Rogachev A.V.	235	Sokolov M.N.	62, 97, 188, 235
Romanenko G.V.	52, 57	Solntsev K.A.	125
Rubailo A.I.	155, 157, 159, 162	Sorokin A.B.	120
Rumin M.A.	190	Starichenko D.V.	86
Rumyantsev E.V.	236	Stepanova M.A.	238
Russkih O.V.	228	Stepanova T.P.	301
Ryzhikov M.R.	25, 150, 234	Stolyarov I.P.	23
S		Strelnik I.D.	278
Safronova A.V.	58	Sukhikh T.S.	239
Safronova E.F.	259	Suponitskii K.Y.	292
Sagdeev R.Z.	52, 57	Sushev V.V.	29
Saharov S.G.	125	Suslov D.S.	101
Samoylenkov S.V.	170	Suslova E.V.	303
Samsonenko D.G.	128, 145, 172, 181	Svistunova I.V.	105
Sapchenko S.A.	128	T	
Sasnovskaya V.D.	34	Taipov I.A.	309
Savinyh T.A.	192	Tarassenko M.S.	73
Savkov B.Y.	40, 237	Tarkhanova I.G.	240
Scheer M.	89	Tatarinova E.S.	246
Scherbakov I.N.	284, 292	Tatsumi K.	65
Schnöckel H.	91	Tauson V.V.	301
Schwarzmaier C.	89	Timoshkin A.Y.	66, 174
Selivanova N.V.	117	Tkach V.S.	101
Shakirova L.R.	100		
Shakirova O.G.	255		

Tonkushina M.O.	228	Vorozhtsov D.L.	267
Torubaev Y.V.	68, 232	Vostretsova D.S.	165
Tretiakov E.V.	52, 241		
Trifonov A.A.	70	W	
Tsaturyan A.A.	284, 292	Weigend F.	3
Tsivadze A.Y.	9		
Tsodikov M.V.	75, 81, 133	Y	
Tsymbarenko D.M.	131, 222	Yachevskii D.S.	86, 250
Tuktamysheva R.A.	130, 242	Yagubskii E.B.	34
Tunik S.P.	71	Yakushev I.A.	23, 137
Tupolova Y.P.	284	Yanko O.G.	214
Turanova O.A.	305	Yarovoi S.S.	48, 73, 214
Turova N.Y.	303	Yatluk Y.G.	290
Tuzikov F.V.	117	Yutkin M.P.	181
Tyurin A.V.	190		
		Z	
U		Zalomaeva O.V.	110
Uraev A.I.	263, 265	Zarudii F.S.	309
Uskov E.M.	202	Zauzolkova N.V.	111, 222
Uvarov V.I.	75	Zavahina M.S.	181
Uvarova M.A.	283, 288, 307	Zavorotny Y.S.	183
		Zelenina L.N.	128
V		Zelikman V.M.	240
Valitov A.G.	309	Zharikova E.F.	179
Vargaftik M.N.	23, 137, 212, 248	Zhdanov A.P.	109
Vasilchenko D.B.	103	Zhigunov D.M.	168
Vasilevskii S.F.	204	Zhilin A.S.	255
Vasiliev A.D.	162	Zhilina E.F.	143
Vasiliev M.N.	309	Zhiljaeva E.I.	38
Vatsadze S.Z.	161	Zhilov V.I.	168
Velikodny Y.A.	224	Zhizhin K.Y.	17, 109
Verpekin V.V.	157, 159, 162	Zibarev A.V.	208, 209, 239
Virovets A.V.	189, 234, 235, 246	Zimonin D.V.	157, 159
Vlasenko V.G.	263, 265	Zorina L.V.	34
Volkov S.V.	214	Zorina E.H.	111, 113
Voronov V.K.	164	Zubareva K.E.	312
Voroshilina A.O.	288, 307	Zubavichus Ya.V.	263, 265
		Zyryanov G.V.	196

СОДЕРЖАНИЕ

Организаторы конференции	V
<i>Академик Сагдеев Р.З.</i>	
Приветствие участникам конференции	VII
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	
<i>Eichhöfer A., Hampe O., Lebedkin S., Mereacre V., Buth G., Weigend F., Jiang J.</i> New ways to ternary metal chalcogenide cluster molecules stabilized by ligands	3
<i>Алдошин С.М., Моргунов Р.И.</i> Необычные фотомагнитные материалы на основе солей фотохромных спиропиранов	5
<i>Ananikov V.P.</i> Toward the ideal catalyst for organic synthesis: from atomic centers to metal clusters and nanoparticles	6
<i>Antipin M.Yu.</i> Modern concepts about nature of metal-metal chemical bonds in multinuclear complexes and clusters on the basis of experimental and theoretical studies of the electron density distribution function	7
<i>Bukhtiyarov V.I.</i> Monodisperse platinum nanoparticles supported on alumina: from processes in precursor solutions to study of the size effects in combustion of hydrocarbons over Pt-Al₂O₃ catalysts	8
<i>Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i> Дизайн полиядерных архитектур на основе функционализированных порфириновых рецепторов	9
<i>Al Rahal Al Orabi R., Fontaine B., Gautier R., Gall P., Gougeon P., Potel M.</i> Molybdenum cluster chalcogenides: new promising thermoelectric compounds	10
<i>Gushchin A.</i> Chalcogenide molybdenum clusters coordinated to 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine and their functionalized derivatives	11
<i>Дробот Д.В., Чернышова О.В., Смирнова К.А., Мазилин И.В., Крыжовец О.С., Шевельков А.В., Ильин Е.Г.</i> Полиядерные и кластерные алкоксиды рения и d-элементов V –VIII групп (синтез, структура, свойства, применение)	13
<i>Dybtsev D.N.</i> Design and destruction of coordination frameworks	15
<i>Junk P.C.</i> Synthesis and characterisation of rare earth cage complexes	16
<i>Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.</i> Замещенные клозо-декабораты в синтезе бионеорганических систем с потенциальной фармакологической активностью	17

<u>Izarova N.V., Kortz U.</u>	19
Noble metals–containing polyoxometalates	
<u>Canioni R., Roch C., Leclerc N., Cadot E.</u>	
Mo/V/Te polyoxometalate-based systems : key intermediates for lighth alkanes oxidation catalysts	20
<u>Egorov E.N., Polunin R.A., Dorofeeva V.N., Burkovskaya N.P., Kiskin M.A., Kolotilov S.V., Pavlishchuk V.V., Novotortsev V.M., Eremenko I.L.</u>	21
Chemical design of porous coordination polymers based on 3d-3d or 3d-4f heteronuclear building blocks and polypyridines	
<u>Козицына Н.Ю., Якушев И.А., Нефедов С.Е., Доброхотова Ж.В., Иванов В.К., Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Мусеев И.И.</u>	23
Гетерометаллические карбоксилаты палладия – от молекулярных комплексов к каталитически активным наноматериалам	
<u>Габуда С.П., Козлова С.Г., Рыжиков М.Р.</u>	25
Спин-орбитальное взаимодействие и магнитные свойства d²d² комплексов [M₂X₉]³⁻ (M= V, Nb, Ta и X = Cl, Br, I)	
<u>Конарев Д.В., Хасанов С.С., Симонов С.В., Любовская Р.Н.</u>	27
Магнитные и оптические свойства мономерных, димерных и полимерных анионов фуллеренов	
<u>Корнев А.Н., Сущев В.В., Панова Ю.С., Лукоянова О.В., Фукин Г.К., Абакумов Г.А.</u>	29
Аннелированные диазафосфолы – новый тип лигандов в координационной химии	
<u>Kortz U., Izarova N.V., Barsukova-Stuckart M.</u>	30
Palladium, platinum and gold: the role of noble metals in polyoxometalate chemistry	
<u>Костин Г.А., Бородин А.О.</u>	31
Новые гетерометаллические комплексы на основе нитрозорутениевых анионов	
<u>Krisyuk V.V., Baidina I.A., Basova T.V., Bulusheva L.G., Igumenov I.K.</u>	32
Revealing intermolecular interaction in heterometallic coordination polymers based on volatile metal beta-diketonates and ketoiminates	
<u>Kushch L.A., Sasnovskaya V.D., Yagubskii E.B., Simonov S.V., Zorina L.V., Shibaeva R.P.</u>	34
The transformations of the [Mn₄(hmp)₆(NO₃)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ cationic cluster in the reactions with metal complex anions of different nature: [FeNO(CN)₅]²⁻, [ReCl₆]²⁻, [FeCl₄]⁻, [CoX₄]²⁻ (X=Cl, Br)	
<u>Лавренова Л.Г.</u>	36
Синтез и исследование магнитно-активных комплексов 3d-металлов с производными пиразола и 1,2,4-триазола	
<u>Llusar R.</u>	37
Functionalization of cluster chalcogenides directed to their applications in catalysis and molecular electronics	

<u>Любовская Р.Н., Жилыева Е.И., Любовский Р.Б., Шилов Г.В., Конарев Д.В., Хасанов С.С.</u>	38
Слоистые соединения тетрагидрофульваленов и фуллеренов - потенциальные материалы для органической электроники	
<u>Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Гуцин А.Л., Диков Ю.П., Лаврухина С.А.</u>	39
Электронное строение биядерных халькогенидных кластеров ниобия	
<u>Максаков В.А., Савков Б.Ю., Афонин М.Ю., Кирич В.П.</u>	40
Гомометаллические гетерофункциональные кластеры осмия в реакциях с аминами и галоидуглеводородами	
<u>Максимов Г.М.</u>	41
Гетерополиокислоты: старые, новые и желаемые. Исследования, проводимые в институте катализа (Новосибирск) по целенаправленному синтезу гетерополиокислот	
<u>Максимовская Р.И.</u>	42
Исследование продуктов и механизма термолиза молибден- и вольфрамфосфорных гетерополиокислот с применением ЯМР ³¹P в растворах и твердом теле	
<u>Матвеев В.В., Шмырева А.А.</u>	44
Возможности ЯМР в изучении магнитоупорядоченных кластеров и нанокompозитов	
<u>Милаева Е.Р., Назаров А.А., Шпаковский Д.Б., Орлова С.И.</u>	46
Физиологически активные вещества на основе комплексов металлов. Новые подходы и перспективы	
<u>Milyukov V.A., Kataeva O.N., Shekurov R.P., Krayushkina A.V., Krivolapov D.B., Sinyashin O.G.</u>	47
Coordination properties of ferrocenyl(aryl)phosphinic acids	
<u>Мионов Ю.В., Яровой С.С., Брылев К.А., Федоров В.Е.</u>	48
Октаэдрические кластерные халькогидроксокомплексы рения	
<u>Moiseev I.I.</u>	49
Nanosized Pt₂Al clusters	
<u>Мороз Э.М.</u>	50
Рентгенографический метод радиального распределения электронной плотности в определении структуры кластеров и нанофаз	
<u>Ovcharenko V., Fursova E., Kuznetsova O., Fokin S., Romanenko G., Tretyakov E., Bogomyakov A., Sagdeev R.</u>	52
Polynuclear complexes with nitroxides	
<u>Петров П.А., Конченко С.Н.</u>	53
К вопросу о связевой изомерии. Парамагнитные треугольные халькогенидные кластеры молибдена и рения	
<u>Пушкаревский Н.А., Смоленцев А.И., Конченко С.Н.</u>	55
Синтез, строение и магнитные свойства новых комплексов Sm, Eu и Yb с хиноновыми лигандами	
<u>Roesky P.W.</u>	56
New coordination polymers and coordination oligomers of the rare earth elements	

<u>Романенко Г.В., Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З.</u> Превращения многоядерных пивалатов никеля	57
<u>Сафронова А.В., Беганцова Ю.Е., Барина Ю.П., Бочкарев Л.Н.</u> Синтез, строение и электролюминесцентные свойства пиразолонатных комплексов d- и f-элементов	58
<u>Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.</u> Полиядерные соединения с анионами замещенных малоновых кислот	60
<u>Sokolov M.N., Adonin S., Korenev V., Kalinina I.</u> Clusters and polyoxometalates – a fruitful symbiosis	62
<u>Cordier S., Molard Y., Grasset F., Amela-Cortes M., Aubert T., Shestopalov M.A., Ledneva A.Y., Brylev K.A., Naumov N.G., Mironov Y.V.</u> Octahedral rhenium clusters: from solid state compounds to hybrids and nanomaterials	63
<u>Tatsumi K.</u> Iron-sulfur and iron-molybdenum-sulfur clusters modeling the active sites of nitrogenase	65
<u>Тимошкин А.Ю.</u> Структура и устойчивость неорганических олигомерных соединений элементов 13-15 групп	66
<u>Torubaev Yu.V., Pasynskii A.A., Pavlova A.B., Mathur P.</u> Hypervalent organotellurium-halide ligands	68
<u>Trifonov A.A., Lyubov D.M., Basalov I.V.</u> Rare-earth metal hydride complexes supported by chelating N-ligands	70
<u>Tunik S.P., Koshevoy I.O.</u> Heterometallic clusters of the group 11 metals: a new turn in the old chemistry	71
<u>Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Брылев К.А., Яровой С.С., Артемкина С.Б., Тарасенко М.С., Шестопалов М.А., Леднева А.Ю., Гайфулин Я.М., Ермолаев А.В.</u> Вклад ИНХ СО РАН в кластерную химию рения	73
<u>Федотов А.С., Цодиков М.В., Голубев К.Б., Уваров В.И., Мусеев И.И.</u> Структура и активность наноразмерных полиядерных мембранно-каталитических систем в процессах получения водородсодержащего газа	75
<u>Федотов М.А.</u> ЯМР разных ядер в изучении полиоксоанионов на основе структуры Кеггина	77
<u>Fenske D.</u> Nanosized transition metal clusters with main group elements as ligands: synthesis, structures and properties	78
<u>Fuhr O.</u> Functionalized coinage metal chalcogenide clusters – syntheses, structures and optical properties	79
<u>Kholdeeva O. A.</u> Polyoxometalate-based heterogeneous catalysts in liquid phase selective oxidation: comparison of different approaches	80

<i>Цодиков М.В., Курдюмов С.С., Мурзин В.Ю., Максимов Ю.В., Максимовский Е.А.</i> Наноразмерные полиядерные металлооксидные катализаторы на основе слоистого вермикулита в переработке природного газа. Структура и каталитическая активность	81
<i>Чвалун С.Н.</i> Полимерные гибридные наноконпозиты, синтезированные методом газофазной полимеризации на поверхности. Структурообразование, роль межфазной границы	83
<i>Chizhevsky I.T.</i> Fluxional metallocarboranes of platinum metals (Ru, Rh, Ir) and their potentialities for chemistry and homogeneous catalysis	84
<i>Чижов Д.Л., Слепухин П.А., Новикова Р.К., Ячевский Д.С., Стариченко Д.В., Швачко Ю.Н., Королев А.В., Чарушин В.Н.</i> Новые гомо-и гетерометаллические комплексы переходных металлов на основе фторсодержащих 1,3,5-трикетонов	86
<i>Шевельков А.В., Шестимерова Т.А.</i> Металл-неорганические каркасы: поздние переходные металлы, связанные кластерами и полианионами элементов 15й группы в 3D структуры	88
<i>Scheer M., Dielmann F., Schwarzmaier C., Heindl C., Heidl S., Fleischmann M.</i> The role of polyphosphorus moieties in cluster chemistry	89
<i>Schnöckel H.</i> Metalloid Al and Ga clusters open our eyes to the complexity of chemical processes during formation and dissolution of metals	91
<i>Шубин Ю.В., Корнев С.В.</i> Формирование наносплавов термолизом многокомпонентных комплексных соединений-предшественников	93
УСТНЫЕ МОЛОДЕЖНЫЕ ДОКЛАДЫ	
<i>Abramov P.A., Sokolov M.N.</i> New chalcogenide cluster complexes of Rh and Ir	97
<i>Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.</i> Замещённые малонаты оксованадия(IV) как прекурсоры для синтеза гетерометаллических комплексов	98
<i>Bezkishko I.A., Shakirova L.R., Khairova R.R., Miluykov V.A., Kataeva O.N., Sinyashin O.G., Lonneck P., Hey-Hawkins E., Krupskaya Yu., Kataev V., Buchner B.</i> Synthesis and magneto-structural correlations of 1,2-diphosphacyclopentadienyl transition metal complexes	100
<i>Быков М.В., Мисько О.И., Суслов Д.С., Губайдулина О.В., Белова М.В., Ткач В.С., Шмидт Ф.К.</i> Низкомолекулярная олигомеризация пропилена в присутствии наноразмерных катализаторов на основе бис(ацетилацетонато)никеля и алюминийалкилгалогенидов	101

<i>Васильченко Д.Б., Филатов Е.Ю., Байдина И.А., Корнев С.В.</i> Биметаллические поли- и олигодерные комплексы родия(III) с изоникотинат-ионом	103
<i>Гайфулин Я.М., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В., Федоров В.Е.</i> Химические свойства двенадцатиядерных кластерных комплексов рения	104
<i>Гельфанд Н.А., Портнягин А.С., Свистунова И.В.</i> Молекулярная структура бис(ацетилацетонатофторида бора) дисульфида	105
<i>Егоров Е.Н., Кискин М.А., Колотилов С.В., Козюхин С.А., Павлицук В.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л.</i> Полимерные гетерометаллические комплексы Zn-Ln (Ln = Eu, Tb) с полидентатными мостиковыми лигандами: синтез, структура и свойства	107
<i>Жданов А.П., Жижин К.Ю.</i> Синтез новых замещенных производных клезо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$	109
<i>Zalomaeva O.V., Chibiryayev A.M., Kovalenko K.A., Kholdeeva O.A., Balzhinimaev B.S., Fedin V.P.</i> Catalytic properties of metal-organic framework MIL-101 in cycloaddition of CO₂ to epoxides	110
<i>Заузолкова Н.В., Зорина Е.Н., Чернышев В.В., Ковба М.Л., Лермонтов А.С., Доброхотова Ж.В., Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.</i> Изучение строения и свойств малонатных комплексов 3d-металлов (Cu^{II}, Co^{II}) с ионами бария	111
<i>Зорина Е.Н., Кискин М.А., Александров Г.Г., Лермонтов А.С., Сидоров А.А., Богомяков А.С., Ефимов Н.Н., Еременко И.Л.</i> Диметилмалонатные комплексы Co^{II} и Ni^{II} с катионами щелочных металлов и тетрабутиламмония	113
<i>Кашин А.С., Анаников В.П.</i> Использование наночастиц арилсульфидов никеля в реакциях образования связи углерод–сера	115
<i>Korenev V.S., Abramov P.A.</i> Novel selenium keplerate based on {W₇₂Mo₆₀}-core: synthesis and characterization	116
<i>Ларичев Ю.В., Тузиков Ф.В., Полуянов С.А., Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пап З.П.</i> Изучение каталитических комплексов [(n-Bu)₄N]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} и [Me(n-C₈H₁₇)₃N]₂{PO₄[WO(O₂)₂]₂} методом малоуглового рентгеновского рассеяния	117
<i>Леднева А.Ю., Наумов Н.Г.</i> Октаэдрические халькоцианидные разнолигандные кластерные комплексы рения [Re₆S₈(CN)₄L₂]: синтез, строение, свойства	118
<i>Maksimchuk N.V., Skobelev I.Y., Ivanchikova I.D., Kovalenko K.A., Sorokin A.B., Fedin V.P., Kholdeeva O.A.</i> Cr- and Fe-MIL-101 coordination polymers as heterogeneous catalysts for liquid-phase selective oxidation	120

<i>Matatkulov M., Filhol J.-S.</i> Effects of strain and charge transfer on metallic nanoparticle chemical properties	122
<i>Николаевский С.А., Кощиченко Ю.В., Кискин М.А., Богомяков А.С., Метелица А.В., Бурлов А.С.</i> Синтез, строение и физико-химические свойства моно- и биядерных координационных соединений переходных металлов с N,N- и N,O-донорными азометиновыми и бензимидазольными лигандами	123
<i>Огарков А.И., Колокольников А.Н., Чернявский А.С., Сахаров С.Г., Солнцев К.А.</i> Взаимодействие тетрабутиламмониевой соли кластерного аниона $[V_{12}H_{12}]^{2-}$ с расплавом бензол–1,2–дикарбоновой кислоты в инертной атмосфере	125
<i>Огиенко М.А., Конченко С.Н.</i> Восстановление $[Fe_2S_2(CO)_6]$ комплексами с редокс-активными лигандом dpp-BIAN	127
<i>Сапченко С.А., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Зеленина Л.Н., Федин В.П.</i> Металл-органические координационные полимеры на основе карбоксилатов цинка	128
<i>Хаматгалимов А.Р., Туктамышева Р.А., Коваленко В.И.</i> Структура и стабильность высших фуллеренов	130
<i>Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е.</i> Молекулярные кластеры бета-дикетонатов металлов I группы	131
<i>Чистяков А.В., Мурзин В.Ю., Чудакова М.В., Губанов М.А., Николаев С.А., Кривенцов В.В., Цодиков М.В.</i> Гетерометаллические полиядерные катализаторы в превращении биоспиртов в углеводородные компоненты топлив	133
<i>Шестимерова Т.А., Шевельков А.В.</i> Соединения с каркасами серебро-халькоген: кристаллическая структура и образование связей Ag-Ag	135
<i>Шматко Н.Ю., Джабиева З.М.</i> Кинетика и механизм окисления воды ионами церия(IV) в координационной сфере тетраядерных кластеров Ru(IV)	136
<i>Якушев И.А., Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.</i> Реакции гетеробиметаллических карбоксилатов палладия(II), содержащих 3d-переходные металлы, с N,O-основаниями	137
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	
<i>Adonin S.A.</i> New polyoxotungstate complexes of rhodium, iridium and platinum	141
<i>Александров Г.Г., Жилина Е.Ф.</i> Строение полиядерных комплексов 3d-металлов со стереохимически жесткими макроциклическими фторзамещенными пиразолсодержащими лигандами	143

<i>Алиев С.Б., Самсоненко Д.Г., Федин В.П.</i>	
Слоистые координационные полимеры на основе трехядерных карбоксилатных комплексов цинка $[Zn_3(bpdca)_3(dma)_2] \cdot 4dma$ и $[Zn_3(bdc)_3(im)_2]$	145
<i>Anyushin A.V., Brylev K.A.</i>	
New transition metals sulfur complexes and clusters with water soluble tris(hydrohymethyl)phosphine	146
<i>Арапова А.В., Бубнов М.П., Скородумова Н.А., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Абакумов Г.А.</i>	
Термодинамические свойства биядерного <i>o</i>-семихинонового комплекса кобальта в интервале 7–320 К	148
<i>Artemkina S.B., Naumov N.G., Ryzhikov M.R., Kozlova S.G., Burmakina G.V., Fedorov V.E.</i>	
Chemistry of complexes with the heterometallic $\{Mo_5NbI_8\}$ cluster core	150
<i>Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Кокина Т.Е., Антонова О.В., Куратьева Н.В., Ларионов С.В.</i>	
Синтез и кристаллическая структура полиядерного комплекса $[Sm(6,6'-biq)(i-Bu_2PS_2)_3]_n$. Фотолуминесценция этого комплекса и соединений $Sm(phen)(i-Bu_2PS_2)_3$, $Sm(2,2'-bipy)(i-Bu_2PS_2)_3$	152
<i>Бурковская Н.П., Александров Г.Г., Кискин М.А., Богомяков А.С., Ефимов Н.Н., Еременко И.Л.</i>	
Молекулярная сборка полиядерных гетеролигандных соединений марганца(II,III) с фосфонатными анионами	153
<i>Бурмакина Г.В., Артемкина С.Б., Федоров В.Е., Рубайло А.И.</i>	
Электрохимическое изучение октаэдрических гетерометаллических кластеров молибдена и ниобия	155
<i>Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Павленко Н.И., Антонова А.Б., Рубайло А.И.</i>	
Электрохимическое изучение новых гетерометаллических винилиденовых комплексов рения и железа	157
<i>Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Зимонин Д.В., Чудин О.С., Павленко Н.И., Антонова А.Б., Рубайло А.И.</i>	
Электрохимическое изучение новых биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов рения и платиновых металлов с хелатными лигандами	159
<i>Вацадзе С.З.</i>	
Кластер Pd_3Cl_3 как новый супрамолекулярный синтон	161
<i>Верпекин В.В., Антонова А.Б., Васильев А.Д., Чудин О.С., Соколенко В.А., Павленко Н.И., Рубайло А.И.</i>	
Гетерометаллические винилиденовые комплексы рения	162
<i>Воронов В.К.</i>	
О возможности использования парамагнитных кластеров в качестве основы материала для создания квантового компьютера	164

<i>Вострецова Д.С., Смоленцев А.И., Конченко С.Н.</i> Поликонденсация $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ в циклические кластеры в присутствии некоторых двухосновных органических кислот	165
<i>Gamer M.T., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Li T., Roesky P.W.</i> Samarium polyphosphides	167
<i>Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Александров Г.Г., Жилов В.И., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Жигунов Д.М., Богомяков А.С., Герасимова В.И., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.</i> Синтез, структура и физико-химические свойства гетеробиметаллических пивалатов лантанидов	168
<i>Харченко А.В., Самойленков С.В., Григорьев А.Н.</i> Полиядерные гетерометаллические карбоксилаты как прекурсоры текстурированных пленок сложных оксидов	170
<i>Галлямов М.Р., Мороз Н.К., Козлова С.Г., Пищур Д.Ю., Самсоненко Д.Г., Федин В.П.</i> Фазовый переход в полостях металло-органического каркаса $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{L-lac})(\text{dmf})]$	172
<i>Davydova E.I., Timoshkin A.Y.</i> Coordination polymers of aluminum and gallium trihalides with bidentate donors: molecular versus ionic structure	174
<i>Ермолаев А.В., Миронов Ю.В.</i> Реакции с участием октаэдрических кластерных халькоцианогидроксикомплексов рения	176
<i>Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В., Максимов А.И., Новоторцев В.М.</i> Цимантренкарбоксилатные кластеры, содержащие Ln^{III} и Mn^{II}	178
<i>Жарикова Е.Ф., Очертянова Л.И., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Доброхотова Ж.В., Кискин М.А., Еременко И.Л.</i> Многослойные углеродные нанотрубки с пиридинсодержащим фрагментом и ионами меди(II)	179
<i>Завахина М.С., Юткин М.П., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.</i> Пористые металл-органические координационные полимеры как перспективные материалы для стереоселективной сорбции	181
<i>Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Богомяков А.С., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.</i> Влияние УФ-излучения на фотолюминесцентные свойства новых биядерных карбоксилатных комплексов лантаноидов	183
<i>Иванов А.А., Шестопалов М.А., Миронов Ю.В., Брылев К.А., Смоленцев А.И.</i> Октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения с органическими лигандами	185
<i>Ильин И.Ю., Пушкаревский Н.А., Конченко С.Н.</i> Термогравиметрические и электрохимические исследования функционализированных кластеров $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu_3\text{-AsR})(\text{CO})_9]$ (Q = Se, Te)	186

<i>Калинина И.В., Пересыпкина Е.В., Соколов М.Н.</i> Новые поливольфраматы Sn(II), Rh(II), Pd(II)	188
<i>Кирич В.П., Афонин М.Ю., Вировец А.В., Максаков В.А.</i> Карбонилат-анион [(μ-H)Os₃(CO)₁₀L]⁻ как прекурсор в синтезе гетерометаллических Os₃M кластеров	189
<i>Доброхотова Ж.В., Кискин М.А., Тюрин А.В., Рюмин М.А., Гавричев К.С., Емелина А.Л., Быков М.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.</i> Необычные термические превращения в кристаллических структурах молекулярных Zn-Eu гетерометаллических комплексов	190
<i>Ковалева Н.В., Кузнецов Д.А., Савиных Т.А., Лысенко К.А., Баженова Т.А.</i> Полиядерные алкоксикомплексы молибдена – потенциальные предшественники каталитических азотфиксирующих кластеров	192
<i>Коваленко Е.А.</i> Синтез и кристаллическая структура полиядерных комплексов щелочных металлов с кукурбит[5,6]урилами	194
<i>Коковкин В.В., Пономарев К.Ю., Лавренова Л.Г.</i> Исследование электрохимической активности полиядерных комплексов галогенидов меди(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом	195
<i>Копчук Д.С., Ковалев И.С., Хасанов А.Ф., Зырянов Г.В., Слепухин П.А.</i> Эффективный синтетический подход к арилзамещенным 1-(2-пиридил)изохинолинам	196
<i>Кочубей Д.И., Бабенко В.П.</i> Синтез и строение двумерных нанокластеров	198
<i>Кузнецов Д.А., Ковалёва Н.В., Лысенко К.А., Баженова Т.А.</i> Синтез, структура и свойства новых калий-молибденовых кластерных оксо-алкоксидов	200
<i>Ларионов С.В., Мячина Л.И., Глинская Л.А., Корольков И.В., Усков Е.М., Антонова О.В., Карпов В.М., Платонов В.Е., Фадеева В.П.</i> Синтез, строение n-НОСС₆F₄COOH·H₂O (H₂L·H₂O) и люминесцирующих координационных полимеров [Tb₂(H₂O)₄(L)₃·2H₂O]_n, Tb₂(phen)₂(L)₃·2H₂O	202
<i>Laricheva J.A.</i> Triangular sulfide cluster complexes containing polypyridines: synthesis, structure and properties	203
<i>Лидер Е.В., Смоленцев А.И., Пересыпкина Е.В., Василевский С.Ф., Лавренова Л.Г.</i> Дизайн полиядерных комплексов на основе 3d-металлов и производных бис(пиразолил)метана	204
<i>Логвиненко В.А.</i> Роль лигандов воды в кинетической и термодинамической устойчивости кластерных соединений при нагревании	206
<i>Makarov A.Yu., Lork E., Mews R., Zibarev A.V.</i> Lithium salts of the extended chalcogen-nitrogen chain anions: Li₄(12-crown-4)₂(PhSeNSN)₄ and Li₂(thf)₄(PhSNSN)₂	208

- Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Zibarev A.V.*
X-ray structure of 4,7-di-*tert*-butyl-1,2,3-benzodithiazolium salt of new trinuclear tellurium anion [Te₃Cl₁₄]²⁻ 209
- Манакин Ю.В., Лысенко К.А., Баженова Т.А.*
Синтез и строение новых гетерометаллических оксометоксидов молибдена(V) и титана(IV) 210
- Markov A.A., Klyagina A.P., Cherkashina N.V., Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.*
Electronic structure of molecular paddlewheel platinum(III) acetate complex Pt₂(μ-OOCMe)₄(O₃SMe)₂ according to DFT calculations 212
- Мионов Ю.В., Волков С.В., Демченко П.Ю., Янко О.Г., Яровой С.С., Гладышевский Р.Е., Харьковская Л.Б., Баранец С.А.*
Кластерообразование в системах Os–S–Se–Cl, Os–S–Se–Cl–CN, Os–S–Se–Cl–4–CNPy 214
- Макотченко Е.В., Мионов Ю.В., Смоленцев А.И., Байдина И.А.*
Новые соединения на основе четырехъядерных тетраэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения и комплекса [Au(dien)Cl]Cl₂ 216
- Михайлов М.А., Брылев К.А.*
Октаэдрические йодидные кластеры молибдена 218
- Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д.*
Синтез и трансформации трифтор- и монохлор-ацетатов палладия(II) 220
- Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Заузолкова Н.В., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Новоторцев В.М.*
Получение пленок оксида церия из координационного пивалата Ce₂(piv)₆(Hpiv)₆ 222
- Фомина И.Г., Чернышев В.В., Великодный Ю.А., Быков М.А., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Пунтус Л.Н., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.*
Синтез, структура, термическое поведение и фотолюминесценция полимерного пивалата цинка(II) 224
- Новоторцев В.М., Доброхотова Ж.В., Петросянц С.П., Илюхин А.Б.*
Супрамолекулярный ансамбль краун-эфира с октагидратом иттрия 226
- Ostroushko A.A., Danilova I.G., Tonkushina M.O., Gette I.F., Medvedeva S.Yu., Mukhlynina E.A., Golub A.Ya., Prokofieva A.V., Grzegorzewskii K.V., Martynova N.A., Morozova M.V., Borodin R.O., Ruskikh O.V.*
Prospects of nanocluster polyoxomolybdates application for address delivery of medicinal substances 228
- Охлопкова Л.Б., Матус Е.В., Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р.*
Синтез мезопористых биметаллических PtSn каталитических покрытий из полиядерных предшественников для процессов тонкого органического синтеза 230
- Павлова А.В., Торубаев Ю.В., Пасынский А.А.*
Синтез и молекулярная структура органических производных халькогалогенидов и их металлорганических производных 232

- Piryazev D.A., Ryzhikov M.R., Virovets A.V., Korlyukov A.A.*
Quantum-chemical and X-ray diffraction investigation of metal-metal bonds in trinuclear cluster complexes 234
- Rogachev A.V., Piryazev D.A., Virovets A.V., Sokolov M.N.*
Reactions of polymeric triangle clusters of molybdenum and tungsten with ionic liquids 235
- Румянцев Е.В., Макарова С.П., Антина Е.В.*
Биядерные комплексы линейных тетрапирролов с *d*-элементами 236
- Савков Б.Ю., Максаков В.А.*
Исследование реакций гидридокарбонильного кластера [(μ-H)₂O₈(CO)₁₀] с галоидуглеводородами и некоторыми аминами 237
- Степанова М.А., Другова М.А., Еремин А.В., Беляев А.Н.*
Шестиядерные комплексы палладия(II) с биологически активными тиолами как модуляторы фармакологической активности лекарственных препаратов 238
- Сухих Т.С., Баширов Д.А., Куратьева Н.В., Зибарев А.В., Порываев А.С., Конченко С.Н.*
Синтез, строение и свойства комплексов переходных металлов с бензотиадиазолом и его функционализированными производными 239
- Тарханова И.Г., Зеликман В.М., Гатман М.Г.*
Иммобилизованные металлокомплексы в радикальном окислении меркаптанов 240
- Федоренко А.Д., Калинин А.В., Фурсова Е.Ю., Третьяков Е.В., Крючкова Н.А., Мазалов Л.Н., Овчаренко В.И.*
Изучение электронного строения парамагнитных кластеров марганца методами рентгеноэлектронной и рентгеновской спектроскопии 241
- Туктамышева Р.А., Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.*
Влияние электронного строения исходного фуллерена на региоселективность радикального присоединения: перфторалкильные производные некоторых изомеров фуллерена C₈₄ 242
- Харченко А.В., Григорьев А.Н.*
Получение высокоориентированных буферных слоев для сверхпроводящих кабелей второго поколения методом химического осаждения из растворов 244
- Черкасова Т.Г., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Гиниятуллина Ю.Р., Татарина Э.С.*
Полиядерные гекса(тиоцианато)хроматы(III) комплексов кадмия (II) и лантаноидов(III) с ε-капролактамом 246
- Черкашина Н.В., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Мусеев И.И.*
Первый молекулярный комплекс платины(III) Pt₂(μ-OOCMe)₄(O₃SMe)₂ с ацетатными мостиками 248
- Чижов Д.Л., Слепухин П.А., Болтачева Н.С., Ячевский Д.С., Филякова В.И., Чарушин В.Н.*
Комплексы Mn^{II} на основе фторсодержащих 1,3-дикетонов с пиридилными терминальными заместителями 250

<i>Чирцова Н.А., Шестопалов М.А., Миронов Ю.В., Брылев К.А., Смоленцев А.И.</i> Новый кластерный комплекс $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$: синтез, строение и свойства	252
<i>Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Скабицкий И.В., Криштон Т.А.</i> Карбоксилаты переходных металлов на основе цимантренкарбоновой кислоты	253
<i>Шелудякова Л.А., Богомяков А.С., Жилин А.С., Шакирова О.Г., Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г.</i> ИК-спектроскопическое и магнетохимическое исследование полиядерных комплексов Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с производными 1,2,4-триазола и пиразола	255
ДОКЛАДЫ ЗАОЧНЫХ УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ	
<i>Авдеева В.В., Сафронова Е.Ф., Полякова И.Н., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.</i> О взаимодействии клозо-декаборатного аниона с карбоновыми кислотами	259
<i>Алексеев А.Ю., Адаменко Л.С., Хрипко Ю.И., Шестопалов М.А.</i> Перспектива использования аттенуированных штаммов сальмонелл для прицельной доставки в опухолевые клетки октаэдрических кластеров рения – генераторов синглетного кислорода	261
<i>Бурлов А.С., Власенко В.Г., Зубавичус Я.В., Левченков С.И., Богомяков А.С., Николаевский С.А., Ураев А.И., Гарновский Д.А.</i> Синтез, EXAFS-спектральное и магнетохимическое исследование комплексов меди на основе тридентатных азометинов 3-аллилсалицилового альдегида	263
<i>Бурлов А.С., Ураев А.И., Лысенко К.А., Левченков С.И., Гарновский Д.А., Власенко В.Г., Зубавичус Я.В., Коришунова Е.В.</i> Синтез, строение и магнитные свойства металлохелатов тридентатных азометиновых лигандов	265
<i>Ворожцов Д.Л., Пушкарев А.П., Ильичев В.А., Бурин М.Е., Бочкарёв М.Н.</i> Синтез и люминесцентные свойства 2-(2-пиридил)фенольных и 1-(2-пиридил)нафтольных комплексов Li, Zn, Sc, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb	267
<i>Годнева М.М.</i> Синтез полиядерных фторофосфатоцирконатов щелочных металлов	269
<i>Гоева Л.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.</i> Исследование поведения аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в присутствии трифторуксусной кислоты	271
<i>Gradova M.A., Gradov O.V.</i> Photoinduced formation of biomimetic structures via self-assembly of Fe(III) polyoxyhydroxide nanoclusters	273
<i>Давидович П.Б., Беляев А.Н.</i> Структура эфира красной соли Руссена с бензгидрилтиолатным мостиковым лигандом	275
<i>Есназарова Г.Л.</i> Изучение ванадиевомолибденовых изополисоединений	276

- Игнатьева С.Н., Криволапов Д.Б., Стрельник И.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А., Балужева А.С., Синяшин О.Г.*
Необычный биядерный кластер меди(I) на основе 1,5-ди(дифенилметил)-3,7-ди-(2'-пиридилэтил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана 278
- Кокунов Ю.В., Ковалев В.В., Горбунова Ю.Е.*
Синтез и структура координационных полимерных соединений серебра с дитопными циклическими аминами 280
- Кочнев В.К., Кузнецов Н.Т.*
Теоретическое исследование элементарных актов кислотно-катализируемых реакций ступенчатого ацилирования декаборатного аниона $V_{10}H_{10}^{2-}$ 281
- Кушан Е.В., Уварова М.А., Андреев М.В., Доброхотова Ж.В.*
Необычный интермедиат реакции депротонирования пиразола – комплекс $Phen_2Co_2(OOCMe)_4(OH_2)[(CF_3)_2pzH]_4$ 283
- Левченков С.И., Щербаков И.Н., Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Белобородов С.С., Цатурян А.А., Коган В.А.*
Влияние мостиковой координации ДМСО на характер обменного взаимодействия в биядерном комплексе меди(II) с несимметричным обменным фрагментом 284
- Maksimov V.G.*
(Ferro)rhenium oxocomplexes of ferrecinium as the structural type of molecular clusters, features of their formation 285
- Дзюва А.Э., Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.*
Синтез и строение комплексов меди(I), меди(II) и меди(I,II) с клозо-декаборатным анионом и 1,10-фенантролином 287
- Низовцев А.С.*
Электронные перегруппировки при инверсии фталоцианина свинца 289
- Пестов А.В., Слепухин П.А., Ятлук Ю.Г.*
Синтез и кристаллическая структура кластера $V_{10}O_{28}H_2^{4-}$ 290
- Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Супоницкий К.Ю., Луков В.В., Белобородов С.С., Цатурян А.А., Коган В.А.*
Четырехядерный комплекс меди(II) с гетероциклическим азометиновым лигандом: кристаллическая структура и магнитные свойства 292
- Радио С.В.*
Синтез, кристаллическая структура и микроморфология солей стронция с паравольфрамат Б-анионом 293
- Родина Т.А., Иванов А.В., Лосева О.В.*
Гетерополиядерные диалкилдитиокарбаматные комплексы золота(III)-кадмия: условия формирования и супрамолекулярная структура 295
- Лосева О.В., Иванов А.В., Родина Т.А., Герасименко А.В.*
Полиядерные комплексы золота(III)-кадмия с дитиокарбаматными лигандами циклического строения: получение и структурная организация (по данным РСА и MAS ЯМР ^{113}Cd спектроскопии) 297

<u>Родина Т.А.</u>	
Супрамолекулярная структура полиядерных цикло-пентаметилендитиокарбаматных комплексов золота(III)	299
<u>Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Степанова Т.П., Акимов В.В., Таусон В.В., Шмидт Ф.К.</u>	
Характеристика наноразмерных палладиевых катализаторов гидрирования, модифицированных фосфором, методами РФА, РФЭС и ПЭМВР	301
<u>Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Берберова Н.Т.</u>	
Электрохимические превращения биядерных бис-катехолатов триарилсурьмы(V)	302
<u>Суслова Е.В., Митяев А.С., Долгушин Ф.М., Турова Н.Я.</u>	
Кристаллические структуры этилатов щелочных металлов	303
<u>Туранова О.А., Иванова Т.А., Иванова Г.И., Мингалиева Л.В., Гафиятуллин Л.Г., Овчинников И.В.</u>	
Влияние противоиона на магнитные и жидкокристаллические свойства биядерных комплексов железа(III) с пентадентантным основанием Шиффа	305
<u>Уварова М.А., Кушан Е.В., Андреев М.В., Ворошилина А.О.</u>	
Синтез и строение пиразолатов палладия(II)	303
<u>Уварова М.А., Кушан Е.В., Андреев М.В., Ворошилина А.О., Нефедов С.Е.</u>	
Депротонирование пиразола и его аналогов в присутствии фенантролин-карбоксилатов цинка и меди	307
<u>Фишер А.И., Давидович П.Б., Беляев А.Н.</u>	
Новый пивалатный комплекс кобальта(III) $\text{Co}(t\text{-BuCOO})_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	308
<u>Хайруллина В.Р., Таипов И.А., Хома В.К., Валитов А.Г., Васильев М.Н., Герчиков А.Я., Зарудий Ф.С.</u>	
Структурный анализ антагонистов рецепторов лейкотриенов ЛТВ₄ – VLT1 и VLT2	309
<u>Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Чураков А.В., Ефименко И.А.</u>	
Масс-спектрометрия карбоксилатных кластеров палладия с малыми молекулами – путь к новым структурам	310
<u>Зубарева К.Э., Хрипко О.П., Шестопалов М.А.</u>	
Цитотоксичность и клеточное поглощение октаэдрических кластерных комплексов рения	312
Авторский указатель	314
Author Index	319
Содержание	325



**Высокотехнологичный
современный
спектрометр ЯМР**

- Технология AVANCE™ III
- Компактный размер
- Максимально достоверный ЯМР

● AVANCE™ III NanoBay

Новый Avance™ III NanoBay – наиболее высокоинтегрированный прибор из когда-либо созданных. Инновационный дизайн консоли NanoBay позволяет реализовать эффективную архитектуру ЯМР-спектрометров Bruker Avance™ III в исключительно компактном корпусе. Эта система обеспечивает высокую производительность, информативность и достоверность ЯМР-анализа малых молекул в научных исследованиях, фармацевтике, химической промышленности, медицинской диагностике, контроле продуктов питания, и других областях.

- Ультракомпактный, современный спектрометр ЯМР высокого уровня
- 300 и 400 МГц
- Современная технология магнитов Ascend™
- Размещение в небольших лабораториях
- ПО TopSpin™ с интуитивным управлением
- Зарекомендовавшая себя технология Avance™ III
- ЯМР для широкого круга исследований



Определяющие Ваш успех



Аналитические решения для достижения высочайших результатов

- ВЭЖХ-МС
- ГХ-МС
- МАЛДИ
- ИЦР ФТМС
- ИСП-МС
- ВЭЖХ- и ГХ-системы

Для получения более подробной информации и демонстрации систем обращайтесь к нам! www.bruker.com
ООО „Брукер“

г. Москва г. Новосибирск
8 (495) 517-9284 8 (383) 319-0789
8 (495) 517-9285 8 (383) 333-2241

ms@bruker.ru

Прикладные задачи

- Безопасность пищевых продуктов
- Анализ окружающей среды
- Судебно-медицинская экспертиза
- Контроль продукции
- Анализ пестицидов
- Допинг контроль
- Анализ полиароматических углеводов
- Анализ нефтепродуктов
- Анализ полимеров

Биохимические исследования

- Протеомика
- Метаболомика
- Липидомика
- Клинические исследования

Фармацевтика и химия

- Контроль качества в биофармацевтике
- Подтверждение структуры соединений
- Решение для многопользовательской среды - Compass OpenAccess
- Идентификация метаболитов и лекарственных средств
- Распределение веществ в тканях
- Контроль качества продукции и технологических процессов
- Пищевые продукты/Экология/Криминалистика



Innovation with Integrity

GC/LC/MS-Systems



● **ИК-Фурье спектрометры**
Самый широкий спектр оборудования: от компактного спектрометра для стандартных измерений до спектрометра с высочайшим разрешением для исследовательских задач.

● **FT-NIR спектрометры**
Полный модельный ряд FT-NIR спектрометров и анализаторов для самых разных задач, включая контроль технологических процессов.

● **КР-спектрометры**
КР-спектрометры и КР-микроскопы для научно-исследовательских применений.

Новейшие технологии ИК-Фурье, FT-NIR и КР- спектроскопия

Компания Bruker Optics предлагает ИК-Фурье, FT-NIR, КР- и терагерцовые спектрометры для самых различных задач.

Мы имеем более, чем 35ти летний опыт в разработке и производстве спектрометров, на протяжении которого используем только самые новейшие технологии приборостроения.

ООО Брукер
Пятницкая ул. 50/2, стр. 1
119017 Москва
Тел. +7 495 517 9284
Факс +7 495 517 9286
E-Mail: ir@bruker.ru

Более подробная информация: www.brukeroptics.com

Innovation with Integrity

Спектроскопия

СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА. ОТ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

MODERN EQUIPMENT FOR SYNTHESIS. FROM LABORATORY RESEARCHES TO INDUSTRIAL SCALE

Бару В.М.

ООО «Миллаб», Москва, E-mail: vb@millab.ru

A brief review of the equipment for synthesis from lab through pilot to industrial scale supplied by company Millab, benchtop glass and steel reaction systems, glass lined reactors with volume up to 110m³, liquid thermostats. Individual engineering, installation and service are always provided.

В наши дни разработка технологий производства высококачественных продуктов химической промышленности и последующее их масштабирование требует применения современного надежного оборудования, отвечающего международным стандартам.

Наша компания поставляет современное оборудование для полного цикла от исследований и разработки технологии синтеза до масштабного производства в промышленных количествах. Прямой контакт с заводами-изготовителями позволяет создавать сложные установки, полностью отвечающие задачам потребителя, что позволяет гарантировать их безотказное функционирование на протяжении длительного времени.

Настольные и пилотные стеклянные реакторы. Предназначены для научных исследований, отработки параметров в условиях масштабирования процесса в вакууме или инертной атмосфере, а также наработки небольших количеств целевого продукта.

- емкости от 100 мл до 30 л
- Работа в широком температурном диапазоне от -90°C до +230°C
- емкости с двойной или одинарной рубашкой, цилиндрической или конической формы
- Рабочий диапазон давлений от -1 до 12 бар
- Крышки с различным числом и формой горл
- Перемешивающие элементы различной конфигурации
- Возможность полной автоматизации процесса с реализацией системы обратной связи
- Индивидуальное проектирование, изготовление установок по чертежам заказчика.
- Взрывозащищенное исполнение в случае работы с ЛВЖ

Для присоединения стеклянных аксессуаров применяются запатентованные лабораторные шлифы, которые не требуют смазки и позволяют быстро и без риска сколов извлечь даже заклинивший шлиф большого диаметра.



Реакторы из нержавеющей стали. Предназначены для научных исследований и синтеза продукта под давлением или вакуумом.

- Рабочая температура от -90 до +400°C
- Давление до 100 бар
- Объем сосудов от 500 мл до 100 л
- Емкости с клапаном донного слива и рубашкой для термостатирования
- Магнитные или сальниковые затворы верхнеприводных мешалок
- Дополнительная теплоизоляция
- Дополнительные смотровые окна как в крышке, так и в стенке реактора (даже для реакторов с рубашкой)
- Взрывозащищенное исполнение в случае работы с ЛВЖ

Реакторы для промышленного производства из стекла и эмалированной стали. Наша компания предлагает комплексные решения по оснащению производств емкостным оборудованием с полным спектром обвязки от тремостатирующего до аналитического (датчики рН, вакуумметры и т.п.). Для синтеза целевого продукта в объеме реакционной смеси до 200 литров возможно использование стеклянных реакторов. При необходимости работать с большими объемами используются эмалированные реакторы.



Для отработки параметров возможно изготовление уменьшенных вариантов установок. При этом гарантируется точное перенесение параметров.

В процессе проработки проекта нашими специалистами осуществляется первичная инженерная проработка по техническому заданию заказчика с последующей отправкой партнерам-изготовителям. Таким образом, экономится время разработки проектной документации и снижается стоимость проекта в целом.



Предлагаются решения для любых задач производства: синтеза, предварительной подготовки и последующего выделения продукта, фильтрации, ректификации и дистилляции, экстракции и др.

Жидкостные термостаты служат для поддержания необходимого температурного режима процесса, подбор модели индивидуален и зависит от особенностей процесса. Возможны различные исполнения от лабораторных установок, до промышленных нагревающих и охлаждающих систем с мощностью до сотен киловатт.



- От лабораторных до промышленных
- Температурный диапазон $-150^{\circ}\text{C} \dots +400^{\circ}\text{C}$
- Мощность нагрева до 800 кВт
- Мощность охлаждения до 100 кВт при -100°C
- Нагревающие, нагревающие/охлаждающие модели, охладители
- Высокоточный температурный контроль (точность до 0.01°C)
- Различные уровни автоматизации процесса термостатирования за счет встроенного контроллера или управления с помощью ПК

Научное издание

**VII Всероссийская конференция по химии
полиядерных соединений и кластеров
«Кластер-2012»**

Сборник тезисов докладов

**VII Russian Conference on Chemistry of
Polynuclear and Cluster Compounds
«Cluster-2012»**

Book of abstracts

Ответственный за выпуск
д.х.н. НАУМОВ Николай Геннадьевич

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н., Наумов Н.Г.

Подписано к печати и в свет 4.06.2012.

Формат 60×84/8.

Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 44,5. Уч.-изд. л. 44,0.

Тираж 250 экз. Заказ № 51.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.