

Российская академия наук  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Санкт-Петербургское отделение РХО  
Министерство образования и науки РФ  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Санкт-Петербургский государственный университет

**XXIV Международная Чугаевская  
конференция по координационной химии**

и

*Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы  
в химии координационных соединений»*

15–19 июня 2009 года

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**Санкт-Петербург**

ISBN 5-85263-026-8

Сборник содержит материалы пленарных, секционных и стендовых докладов, представленных на *XXIV Международную Чугаевскую конференцию по координационной химии и Молодежную конференцию-школу «Физико-химические методы в химии координационных соединений»* (Санкт-Петербург, 15–19 июня 2009 г.).

Тезисы докладов представлены в авторской редакции. Они сгруппированы в соответствии с разделами научной программы и в пределах каждого раздела расположены в алфавитном порядке по фамилии первого автора.

Отпечатанно в типографии  
АНО ИЦК «РУССКИЙ ЗАПАД»  
195196, г. Санкт-Петербург, улица Стахановцев, дом 17  
Тел./факс 445-20-97  
Печать офсетная 652 стр.  
Тираж 600 шт.



**Лев Александрович Чугаев (1873–1922)**

# ОРГКОМИТЕТ

## **Президент конференции**

акад. Н.Т. Кузнецов (Москва)

## **Сопредседатели конференции**

акад. В.М. Новоторцев (Москва)  
акад. Г.Ф. Терещенко (С.-Петербург)  
чл.-корр. В.Ю. Кукушкин (С.-Петербург)

## **Члены оргкомитета**

акад. С.М. Алдошин (Черноголовка)  
чл.-корр. М.Ю. Антипин (Москва)  
проф. В.К. Бельский (Москва)  
акад. АНМ И.Б. Берсукер (Аустин, США)  
акад. НАНУ С.В. Волков (Киев)  
проф. Я.З. Волошин (Москва)  
акад. М.Г. Воронков (С.-Петербург)  
проф. А.Д. Гарновский (Ростов-на-Дону)  
чл.-корр. А.Е. Гехман (Москва)  
чл.-корр. АНМ А.П. Гуля (Кишинев)  
проф. О.А. Дьяченко (Москва)  
акад. И.Л. Еременко (Москва)  
акад. Ю.А. Золотов (Москва)  
акад. В.Т. Калинин (Апатиты)  
акад. НАНУ Г.Л. Камалов (Одесса)  
чл.-корр. О.И. Койфман (Иваново)  
проф. В.А. Коган (Ростов-на-Дону)  
проф. Ю.В. Кокунов (Москва)  
акад. А.И. Коновалов (Казань)  
проф. Е.Р. Милаева (Москва)  
акад. В.И. Минкин (Ростов-на-Дону)

акад. И.И. Моисеев (Москва)  
чл.-корр. В.И. Овчаренко (Новосибирск)  
чл.-корр. НАНУ В.И. Пехньо (Киев)  
акад. Р.З. Сагдеев (Новосибирск)  
акад. О.Г. Синяшин (Казань)  
акад. НАНУ В.В. Скопенко (Киев)  
чл.-корр. АНМ К.И. Туртэ (Кишинев)  
проф. В.П. Федин (Новосибирск)  
чл.-корр. В.К. Черкасов (Н. Новгород)  
акад. О.Н. Чупахин (Екатеринбург)  
акад. В.Н. Чарушин (Екатеринбург)  
акад. В.Я. Шевченко (С.-Петербург)  
акад. А.Ю. Цивадзе (Москва)  
акад. Г.В. Цинцадзе (Тбилиси)

## **Местный оргкомитет**

чл.-корр. В.Ю. Кукушкин (председатель)  
проф. А.В. Гарабаджиу (зам. председателя)  
проф. С.П. Туник (зам. председателя)  
доц. Н.А. Бокач (ученый секретарь)  
доц. И.А. Балова  
проф. Н.В. Воробьев-Десятовский  
проф. А.В. Москвин  
проф. А.Б. Никольский  
проф. С.А. Симанова

## **Бюро оргкомитета конференции-школы**

акад. Р.З. Сагдеев (председатель)  
чл.-корр. В.П. Анаников  
к.ф.-м.н. И.Н. Тарасов



## СОДЕРЖАНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| Методы синтеза координационных соединений и дизайн молекулярных металлосодержащих материалов .....   | 6   |
| Строение и свойства координационных соединений.....  | 222 |
| Теоретические аспекты химии координационных соединений .....   | 420 |
| Механизмы реакций и интермедиаты .....   | 443 |
| Супрамолекулярная химия координационных соединений и наноструктуры на основе координационных соединений .....  | 475 |
| Реакции лигандов и органический синтез с участием комплексов металлов .....  | 513 |
| Металлокомплексный катализ.....  | 542 |
| Биокоординационная, бионеорганическая и биометаллоорганическая химия .....   | 579 |
| Практические приложения координационной химии – нанотехнологии, материаловедение, экология, медицина, сельское хозяйство и др. – в интересах развития Санкт-Петербурга ..... | 611 |
| АВТОРСКИЙ ИНДЕКС .....   | 635 |

# МЕТОДЫ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ДИЗАЙН МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

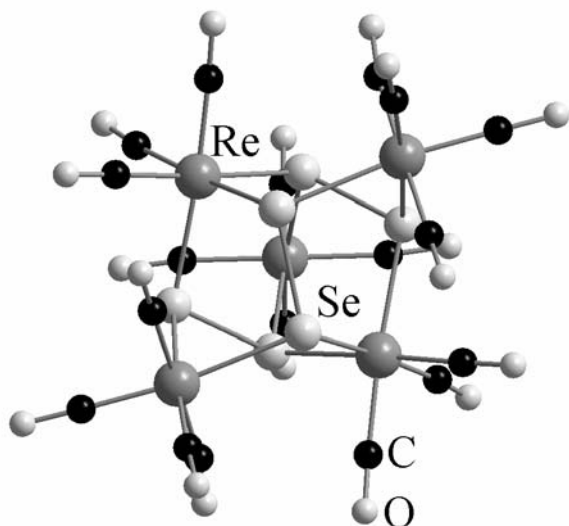
## СЕЛЕНОВОДОРОД КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ

П.А. Абрамов, М.Н. Соколов, В.П. Федин  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
abramov@che.nsk.su

Известные методы синтеза селенидных кластеров переходных металлов используют малореакционноспособный элементарный селен или кремнийорганические селениды, отличающиеся невысокой устойчивостью и чрезвычайной чувствительностью к кислороду и влаге воздуха [1]. Целью данной работы было разработать метод, позволяющий вводить атомы селена в кластерное ядро, с использованием высокореакционноспособного селеноводорода в контролируемых условиях.

Метод основан на том, что селенид цинка количественно реагирует с разбавленной соляной кислотой с выделением  $H_2Se$  только при нагревании, что делает загрузку реагентов абсолютно безопасной. Синтез проводился в вакуумированных ампулах, что позволяет строго дозировать количество реагента. Оптимальная температура синтеза  $140^\circ C$ .

Разработанный нами метод позволил получать новые селенидные кластеры и полиядерные комплексы переходных металлов (Mo, Re, Rh, Ir). Трёхъядерный комплекс молибдена  $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-O)_3(H_2O)_9]^{4+}$  был селективно получен при взаимодействии  $(pyH)_2[MoOCl_5]$  с  $H_2Se$  *in situ*. Нагревание  $Re(CO)_5Cl$  с селенидом цинка в 4 М HCl



приводит к образованию двух новых комплексов рения с полиселенидными лигандами: пятиядерного  $[Re_5(Se_2)_2(CO)_{18}]^-$  (рис.) и четырёхъядерного  $[Re_4(Se_2)(Se_5)(CO)_{14}]$ . При взаимодействии сэндвичевого комплекса родия  $[(EtMe_4Cp)Rh(C_6H_6)](PF_6)_2$ , содержащего лабильную молекулу бензола, с  $H_2Se$  в тех же условиях из реакционной смеси был выделен треугольный кластерный комплекс  $[(EtMe_4CpRh)_3(\mu_3-Se)_2](PF_6)_2$ . Комплекс иридия  $[C_5Me_5IrCl_2]_2$  ведёт себя по иному в таких реакциях. При этом наблюдается образование помимо  $[(C_5Me_5Ir)_3(\mu_3-Se)_2]^{2+}$ , кубанового кластера  $[C_5Me_5IrSe]_4^{2+}$ , а также комплекса с полиселенидным лигандом

$[(C_5Me_5Ir)_4Se_7]^{2+}$ . При взаимодействии  $[C_5Me_5MoO_2Cl]$  с  $H_2Se$  в этих условиях образуются два продукта  $[(C_5Me_5)_3Mo_3Se_4]^+$  (основной) и  $[(C_5Me_5)_2Mo_2Se_6]$ , в составе которого присутствуют два уникальных триселенидных лиганда  $Se_3^{4-}$ . Этот лиганд изоэлектронен  $I_3^-$  и стабилизируется только координацией, в данном случае к атому молибдена. Таким образом, в наших условиях происходит образование и стабилизация комплексообразованием полиселенидных лигандов.

1. L. Roof and J. Kolis, New Developments In the Coordination Chemistry of Inorganic Selenide and Telluride Ligands *Chem. Rev.*, 1993, V.3, P.1037-1080

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАГОХИЛИНА С ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА(II) В ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ

Н.М. Алдиярова, Р.В. Решетникова, У.Н. Зайнутдинов  
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, г.Ташкент  
Izumrudhon@mail.ru

Повышенный интерес к препаратам растительного происхождения вызван тем, что они менее токсичны и обладают более легким действием, чем их синтетические аналоги.

В настоящее время в медицине довольно широко применяют препараты, полученные на основе комплексообразования (коамид, ферамид, купир и др.). Кроме того, дитерпеноиды класса лабдана, к которым принадлежит лагохилин проявляют антибактериальную, противоопухолевую, сердечнососудистую и противовоспалительную активности. Растения рода *Lagochilus*, которые распространены в Средней Азии, издавна известны своим лечебным действием. Лагохилин - растительный продукт состава  $C_{20}H_{32}O(OH)_4 \cdot 4H_2O$ , белое кристаллическое вещество с температурой плавления  $152-156^{\circ}C$ .

Нами были синтезированы новые комплексные соединения хлорида кобальта(II) с лагохилином состава 1:1 и 1:2 в изопропиловом спирте. В результате были получены мелкокристаллические соединения бледно-голубого и сине-сиреневого цвета.

Для полученных комплексных соединений определены физические константы и проведено их физико-химическое исследование. Молекулы лагохилина в кристалле связаны сложной системой водородных связей, в которых участвует все четыре группы -ОН и молекулы воды. Предсказание конкретной координации донорных центров полифункциональных лигандов, входящих в состав биологических объектов мы определили, используя квантово - химический полуэмпирический метод MNDO. Как следует из полученных энергетических характеристик лиганда приоритетные центры характеризуются самыми низкими значениями энергии. Образование связи металл - лиганд происходит по гидроксильным группам.

Проведенный ИК-спектроскопический анализ подтвердил, сделанное нами предположение о координации хлорида кобальта(II) к лагохилину. Сравнение ИК-спектров лагохилина со спектром полученного комплекса показывает, что в основном изменение значения частот и их форм наблюдается в области деформационных, валентных колебаний гидроксильных групп.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЗОЗАМЕЩЕННЫХ ПЕНТАН-2,4-ДИОНА С ЭРБИЕМ(III)

Р.А. Алиева, П.Г. Гасанов, С.И. Азимова, К.Т. Махмудов  
Бакинский государственный университет, химический факультет Az1148 Азербайджан, Баку, ул.  
З.Халилова, 23  
kamran\_chem@mail.ru

Изучено комплексообразование эрбия(III) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-хлорфенилгидразо)пентан-2,4-дионом ( $L_1$ ), 3-(2-гидрокси-3,5-дисульфобензилгидразо) пентан-2,4-дионом ( $L_2$ ), 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилгидразо)пентан-2,4-дионом ( $L_3$ ). Индивидуальность соединений доказана методами ИК- и ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ -спектроскопии [1]. Чистоту реагентов контролировали спектрофотометрически по спектрам поглощения растворов  $L_{1-3}$  и методом бумажной хроматографии. Спектрофото-метрическим методом определены химико-аналитические характеристики комплексов эрбия(III) с  $L_{1-3}$  (табл.). Вычислены степени полимеризации комплексов по уравнению [2]:  $\gamma = (\lg A_i / A_k) / [(q + 1) \lg \{(c_i \varepsilon l - A_i) / (c_k \varepsilon l - A_k)\}]$ , где  $A_i$ ,  $A_k$  - оптические плотности растворов комплексов в опытах  $i$  и  $k$ ;  $\varepsilon$  - молярный коэффициент поглощения комплекса;  $l$  - толщина

слоя раствора в кювете, см;  $c_i$ ,  $c_k$  - концентрации меди в опытах  $i$  и  $k$ ;  $q$  - число молекул реагента в комплексе. Установлено, что эти соединения не полимеризуются, а находятся в мономерной форме. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомольярных серий: Er:L=1:2.

**Таблица.** Спектрофотометрические характеристики реакций эрбия(III) с L<sub>1-3</sub>

| L              | pH <sub>опт</sub> | $\lambda_{\max}$ , нм | $\Delta\lambda$ , нм | $\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$ | Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл |
|----------------|-------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------------|---|
| L <sub>1</sub> | 6                 | 421                   | 48                   | 2.55±0.01                       | 0.67-9.35                               |
| L <sub>2</sub> | 5                 | 421                   | 60                   | 2.38±0.01                       | 1.34-8.01                               |
| L <sub>3</sub> | 3                 | 421                   | 43                   | 2.20±0.01                       | 2.01-6.68                               |

Из табл. видно, что под влиянием введенных функциональных групп в ароматическую часть молекулы увеличивается чувствительность реакции ( $-Cl \rightarrow -SO_3H \rightarrow -NO_2$ ) и оптимальные условия комплексообразования сдвигаются в более кислую среду ( $-NO_2 \rightarrow -SO_3H \rightarrow -Cl$ ).

[1] *К.Т.Махмудов.* Исследование и аналитическое применение комплексов меди(II) с азопроизводными  $\beta$ -дикетоннов: Дис. ... канд. хим. наук. Баку, 2006, 215 с.

[2] *Новопольцева В.М., Осипов А.К.* // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 10. С. 1067.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЗЭ С 3-(2-ГИДРОКСИ-3-СУЛЬФО-5-НИТРОФЕНИЛГИДРАЗО)ПЕНТАН-2,4-ДИОНОМ

Р.А. Алиева, П.Г. Гасанов, С.И. Азимова, К.Т. Махмудов

*Бакинский государственный университет, химический факультет, Баку, Азербайджан  
kamran\_chem@mail.ru*

В настоящей работе изучено комплексообразование РЗЭ – La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилгидразо) пентан-2,4-дионом (L). Лиганд L ранее был получен азосочетанием диазотированных производных 2-амино-4-нитро-6-сульфофенола-1 с пентан-2,4-дионом в слабощелочной среде [1]. Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости комплексов РЗЭ с L (табл.). Установлено, что L реагируют с ионами РЗЭ в слабокислой среде (pH<sub>опт</sub>=3,  $\lambda_{\max}$ =421нм,  $\Delta\lambda$ =43 нм) с образованием растворимых соединений желтого цвета, соотношение реагирующих компонентов: РЗЭ:L=1:2.

**Таблица.** Основные свойства комплексов РЗЭ с L

| РЗЭ | $\epsilon_{\max}$ | Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл | $\lg\beta_1$ | $\lg\beta_2$ | Ионный радиус, РЗЭ <sup>3+</sup> , нм |
|-----|-------------------|---|--------------|--------------|---------------------------------------|
| La  | 3120              | 1.10-4.45                               | 6.23±0.04    | 12.71±0.03   | 0.1061                                |
| Ce  | 3750              | 1.68-5.60                               | 6.47±0.01    | 12.93±0.07   | 0.1034                                |
| Nd  | 4500              | 1.74-4.28                               | 6.71±0.04    | 13.17±0.02   | 0.0995                                |
| Sm  | 5625              | 1.20-6.00                               | 7.18±0.04    | 13.53±0.06   | 0.0964                                |
| Eu  | 6500              | 1.82-6.08                               | 7.52±0.05    | 13.87±0.03   | 0.0950                                |
| Gd  | 7660              | 1.89-6.28                               | 7.60±0.05    | 13.93±0.03   | 0.0938                                |
| Tb  | 9500              | 1.89-6.36                               | 7.75±0.04    | 14.07±0.04   | 0.0923                                |
| Dy  | 12500             | 1.95-6.50                               | 7.78±0.04    | 14.09±0.03   | 0.0908                                |
| Ho  | 16000             | 1.98-6.60                               | 7.83±0.01    | 14.13±0.03   | 0.0894                                |
| Er  | 22000             | 2.01-6.68                               | 7.92±0.02    | 14.21±0.03   | 0.0881                                |
| Tm  | 25000             | 2.04-6.76                               | 8.11±0.02    | 14.40±0.01   | 0.0869                                |
| Yb  | 26750             | 2.07-6.92                               | 8.37±0.04    | 14.68±0.05   | 0.0858                                |
| Lu  | 27550             | 2.10-7.00                               | 8.45±0.04    | 14.77±0.05   | 0.0848                                |

Видно, что с уменьшением ионным радиус ионов  $P3Э^{3+}$  увеличивается константы устойчивости и молярные коэффициенты поглощения комплексов. Сравнение констант устойчивости комплексов  $P3Э$  с пентан-2,4-дионом [2] и комплексов  $P3Э$  с L (табл.) показывает, что комплексы с L являются более устойчивыми. Таким образом, можно прогнозировать высокие аналитические возможности лигандов L.

[1] *К.Т.Махмудов.* Исследование и аналитическое применение комплексов меди(II) с азопроизводными  $\beta$ -дикетонатов: Дис. ... канд. хим. наук. Баку, 2006, 215 с.

[2] *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии М.: Мир, 1979. 368 с.

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА РАВНОВЕСНУЮ СОРБЦИЮ ИОНОВ ZN (II) И CU (II)

Р.М. Аლოსманов, А.А. Азизов, А.М. Магеррамов

*Бакинский Государственный Университет*

*r\_alosmanov@rambler.ru*

В настоящее время в литературных источниках имеется подробная информация о влиянии рН растворов на сорбционную способность фосфорсодержащих сорбентов по отношению к ионам металлов [1]. Принимая во внимание тот факт, что указанное влияние определяется, наряду с другими факторами, также и природой сорбента, применение каждого нового сорбента предполагает изучение соответствующей зависимости.

Целью представленной работы является изучение сорбции растворимых соединений цинка (II) и меди (II) на фосфорсодержащем полимерном сорбенте из растворов с переменным значением рН. В качестве объектов исследования были выбраны фосфорсодержащий сорбент, синтезированный на основе полибутадиена [2], а также водные растворы сульфатов  $Zn(II)$  и  $Cu(II)$  с рН 1-10. Необходимое значение рН, равное 1 и 2, достигалось применением  $HCl$ , а рН= 3÷10 –  $CH_3COOH$  и  $NH_4OH$ . Исходная концентрация ионов металлов соответствовала 1 ммоль/л, а соотношение твердой и жидкой фаз 1:300. Время достижения равновесия составило 4 часа. Содержание ионов определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-1N, рассчитывая коэффициенты  $K_D$  (л/г) как соотношение концентрации ионов металла в фазе сорбента к его содержанию в растворе.

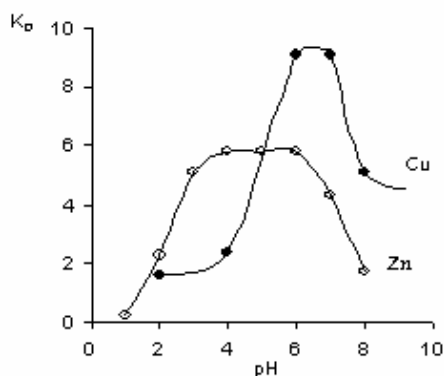


Рис. Влияние рН раствора на эффективность сорбции  $Zn(II)$  и  $Cu(II)$  на сорбенте.

Как видно из рисунка, зависимость величины  $K_D$  от рН водной фазы имеет экстремальный характер. При этом значения  $pH_{opt}$  для различных ионов отличаются друг от друга:  $pH_{opt}(Cu^{2+})=6-7$  и  $pH_{opt}(Zn^{2+})=4-6$ . В этих областях рН в водных растворах ионы цинка и меди, наряду с катионной формой, могут присутствовать в форме гидроксокомплексов

$[\text{Me}(\text{OH})(\text{OH}_2)_{n-1}]^+$ . Из полученных данных следует, что регулируя значения рН можно регулировать сорбционные характеристики растворимых форм металлов, т.е. добиваться селективной сорбции указанных металлов на фосфорсодержащем полимерном сорбенте.

1. В.Д.Копылова, Т.В.Меквабишвили, Е.Л.Гефтер. Фосфорсодержащие иониты, 1992, 192с.  
2. А.А.Азизов, Р.М.Алосманов, А.Я.Меликова, А.М.Магеррамов. Известия Вузов «Химия и хим. технология», 2003, Т.46, Вып. 6, с. 25-27.

## **СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА НА ПОЛИМЕРНОМ СОРБЕНТЕ**

Р.М. Алосманов, Н.Ф. Ахмедова, А.А. Азизов, Р.А. Ахмедова

*Бакинский Государственный Университет*

*r\_alosmanov@rambler.ru*

Свинец, входящий наряду со ртутью и кадмием, в число наиболее экологически опасных тяжелых металлов, по масштабам распространения занимает одно из первых мест. Достаточно отметить, что свинец и его производные классифицируются Агентством по изучению рака (IARC) как вещества группы 2Б (потенциальные канцерогены для человека). Поэтому неудивительно, что его накопление в водоемах вызывает серьезное беспокойство мирового сообщества и должно быть предотвращено, в частности, путем применения различных методов, среди которых одним из эффективных является сорбционный. Эксплуатационные свойства применяемых в этом процессе сорбентов определяются их кинетическими характеристиками.

Целью настоящей работы является установление кинетических закономерностей сорбции ионов свинца на полимерном сорбенте в зависимости от концентрации внешнего раствора.

В качестве сорбента был выбран сшитый фосфорсодержащий полимер, синтезированный в соответствии с методикой, подробно описанной в ранее опубликованной работе [1]. Для исследований методом просеивания были отобраны гранулы размером  $0,43 \div 0,60$  мм.

Опыты по изучению кинетики сорбции ионов свинца проводились из ограниченного объема, в статических условиях, из растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с концентрациями 0,0012 N; 0,0052 N; 0,1 N. Время контакта раствора с сорбентом варьировалось от 5 мин до 1 сут. Сорбцию проводили при непрерывном перемешивании и соотношении жидкой и твердой фаз 100:1. Объем отбираемых проб составлял не более 5 % от общего объема. Концентрацию ионов свинца определяли спектрофотометрически, с применением реактива ксиленовый оранжевый.

При сравнении констант скоростей внешнедиффузионного и внутридиффузионного процессов обнаружено, что в изученном интервале концентраций при постоянстве двух других параметров (температура среды и размер гранул) скорость сорбции контролируется смешаннодиффузионным механизмом.

1. А.А.Азизов, Р.М.Алосманов, А.Я.Меликова, А.М.Магеррамов. Известия Вузов «Химия и хим. технология», 2003, Т.46, Вып. 6, с. 25-27.

## **СИНТЕЗ ПОРФИРИНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Я.Ф. Аль Ансари, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе

*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина*

*yana\_ansari@mail.ru*

Как правило, реакции комплексообразования порфиринов относятся к медленным процессам и характеризуются значительными энергиями активации и отрицательными значениями величин энтропий активации. Под воздействием микроволнового излучения происходит ускорение реакции.

В данной работе проведено исследование влияния СВЧ-излучения на процесс комплексообразования 5-(4-(((4'-гидрокси-бензо-15-краун-5)-5'-ил)диазо)фенил)-10,15,20-трифенилпорфирина ( $H_3L$ ) с солями переходных металлов 4-го и 5-го периодов ( $Cr(III)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Cd(II)$ ) (табл. 1). Кроме сокращения времени синтеза применение СВЧ-излучения позволило заменить растворители в реакциях комплексообразования  $H_3L$  с  $Cr(III)$  и  $Cd(II)$ . Для получения порфирина хрома в качестве растворителя вместо бензонитрила использовали ионную жидкость (ИЖ). ИЖ — это, как правило, органические соли. Они не горючи, обладают пренебрежимо малым давлением паров, нетоксичны, термически устойчивы, сочетают в себе гидрофобность с ионным характером.

Таблица 1. Влияние СВЧ-излучения на комплексообразование  $H_3L$

| Условия реакции, выход     | Комплекс                                       |                        |                        |                                  |
|----------------------------|--|------------------------|------------------------|----------------------------------|
|                            | $Cr(CH_3COO)HL$                                | $Mn(CH_3COO)HL$        | $Fe(Cl)HL$             | $CdHL$                           |
| Без излучения              | $PhCN$ , неск. ч., выход 80%                   | ДМФА, 2 ч, выход 57%   | ДМФА, 2 ч, выход 73%   | Пиридин + $KOH$ , 2 ч, выход 50% |
| Под воздействием излучения | бромид бутилметилимидазола, 10 мин, выход 100% | ДМФА, 5 мин, выход 81% | ДМФА, 5 мин, выход 86% | ДМФА, 5 мин, выход 93%           |

## СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕЛЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Э.Б. Аманов, Н.А. Зейналов, И.В. Ахмедова, Э.Ф. Насийяти

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной Академии Азербайджана  
elmararvanal@rambler.ru*

Известно, что сорбенты на основе винилпиридинов (ВП) обладают комплексообразующими свойствами по отношению к ионам некоторых переходных металлов, в частности меди, кобальта и никеля. Такие сорбенты получают сополимеризацией ВП различными дивинильными соединениями. Однако сорбционная емкость этих сорбентов по ионам комплексообразующих металлов невелика. С целью получения сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью по ионам переходных металлов, нами синтезированы и исследованы сорбционные свойства комплексообразующих сорбентов на основе поли-4-винилпиридина (П-4-ВП) различной степени кватернизации.

П-4-ВП получали полимеризацией ВП фирмы «Merk», который перед использованием перегоняли в вакууме в присутствии гидрохинона. Полимеризацию проводили в растворе толуола в вакууме в присутствии 1 вес.% гидроперекиси кумола при 333К.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в области 400- 2000  $cm^{-1}$ . Образцы для съемок готовили в виде таблеток с  $KBr$  по стандартной методике.

Образцы П-4-ВП растворяли в метаноле, добавляли  $N,N^1$ -метилендиакриламид, который использовали в качестве сшивающего агента, выливали их на тефлоновые подложки, установленные на уравнительном столике и после испарения растворителя проводили сшивание путем облучения УФ-светом при 300 - 320К в течение 6 ч.

Для определения количества пиридиновых функциональных групп, вступивших в реакцию кватернизации, была разработана ИК-спектроскопическая методика. Затем вычисляли отношения оптических плотностей полос в спектрах кватернизованных образцов П-4-ВП и по калибровочным графикам определяли истинное содержание кватернизованных пиридиновых групп. Сорбционная емкость полученных сорбентов по

ионам меди, кобальта и никеля с повышением степени кватернизации сначала возрастает, а затем падает. Максимальными значениями сорбционной емкости по всем трем металлам обладают образцы со степенью кватернизации 23%. Это можно объяснить тем, что сорбентов с определенным соотношением свободных гидрофобных и кватернизованных гидрофильных групп происходит компактизация структур и функциональные группы сближаются. В результате уменьшается различие в энтропии между макромолекулами со свободными и комплексно-связанными с ионами металлов функциональными группами. Кроме того, сорбционная емкость сорбентов сначала увеличивается при повышении степени сшивания, а затем падает. В случае увеличения сшивания сорбентов происходит более жесткая фиксация выгодного для комплексообразования с ионами металлов пространственного расположения функциональных групп. Дальнейшее возрастание степени сшивания наряду с фиксацией создает препятствия для диффузии ионов в сорбент.

## НОВЫЕ 3D-4F ГЕТЕРОБИМЕТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТОВ РЗЭ И АЗОМЕТИНОВЫХ МЕТАЛЛОЛИГАНДОВ

В.М. Амирханов<sup>1</sup>, О.В. Мороз<sup>1</sup>, В.А. Труш<sup>1</sup>, И.С. Коновалова<sup>2</sup>, О.В. Шишкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, химический факультет, Киев, Украина

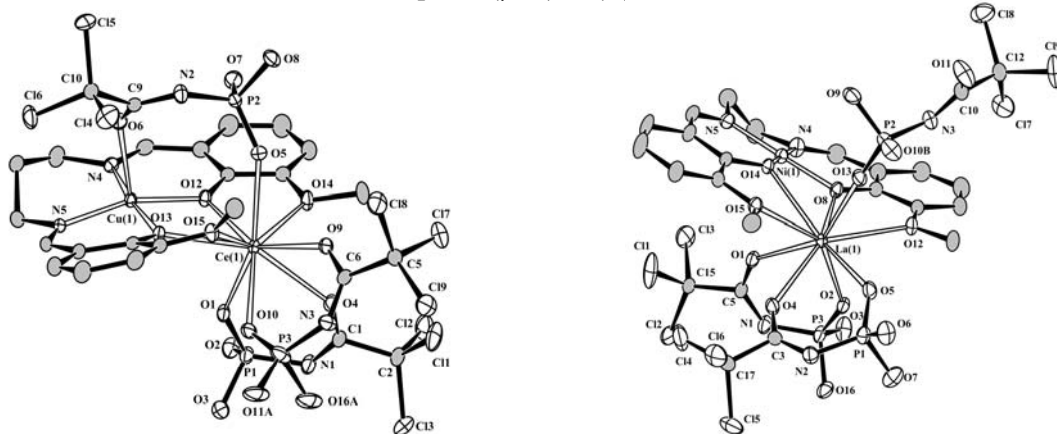
<sup>2</sup> - Институт монокристаллов Национальной Академии наук Украины, Харьков, Украина

v\_amirkhanov@yahoo.com

Возрастающее в последние годы количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию 3d-4f гетеробиметалльных координационных соединений обусловлено перспективностью их применения в качестве магнитных, люминесцентных, нелинейно-оптических материалов (в видимой и ИК- области), а также возможностью получения на их основе тонких пленок и покрытий методом газовой фазы осаждения.

Для синтеза соединений такого типа нами был применен подход постадийного разнолигандного комплексообразования: координационно-ненасыщенная сфера центрального атома лантаноида (III) в карбациламидофосфатных (КАФ) *трис*-комплексах Ln(L)<sub>3</sub> (HL = CCl<sub>3</sub>C(O)NHP(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), диметил-N-трихлорацетиламинофосфат) дополнялась за счет экзодонорных атомов 3d-металлосодержащих нейтральных лигандов.

Исходя из хлороформных растворов CuL' и NiL'' (H<sub>2</sub>L' и H<sub>2</sub>L'' получены при конденсации соответственно 1,3-пропилендиамина и 1,2-этилендиамина с *o*-ванилином) и ацетоновых растворов Ce(L)<sub>3</sub> и La(L)<sub>3</sub> были получены и структурно охарактеризованы новые гетеробиметалльные комплексы состава [CuL'(μ-L)Ce(L)] и [NiL''La(L)<sub>3</sub>] соответственно:



Протоны и метильные группы КАФ-лиганда на рисунке не показаны



Средние расстояния Cu-Se и Ni-La соответственно равны 3.607 и 3.537 Å. В Cu-Se структуре КАФ лиганд объединяет два металлических центра, выполняя мостиковую функцию.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ

С.А. Андреев, Е.А. Кучаев, Д.А. Де Векки  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
hydrosilation@inbox.ru

Оловосодержащие комплексы благородных металлов хорошо зарекомендовали себя как катализаторы, например, гидрирования и гидроформилирования, однако их каталитическая активность в реакции гидросилилирования изучена недостаточно. Поэтому синтез комплексов платины(II) и родия(I) вида  $[Pt(L)_2(SnCl_3)_2]$  и  $[Rh(L)_3(SnCl_3)]$  (L = фосфин, стибин, сульфоксид, сульфид, циклоалкен, пиридин), их иммобилизация на кремнеземе и анализ их каталитических свойств при гидросилилировании представляют несомненный интерес.

Синтез гомогенных катализаторов осуществлен в инертной атмосфере взаимодействием координационных соединений платины и родия, содержащих хлоридный анион, и  $SnCl_2$ ; гетерогенизация проведена при нагревании спиртовых растворов соответствующих оловосодержащих комплексов и кремнезема ( $S\ 300\ г/м^2$ ); строение продуктов доказано методами ЯМР и ИК спектроскопии; каталитические свойства исследованы на примере гидросилилирования альфа-метилстирола, ацетофенона и аллилбутилового эфира 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном.

Обнаружено, что наличие станнатного аниона в большинстве случаев приводит к снижению скорости и селективности реакции гидросилилирования (на гомогенных катализаторах в 1.5-3 раза), особенно заметно уменьшение скорости целевой реакции при использовании закрепленных металлокомплексов (время достижения 100 %-й конверсии субстрата увеличивается в 5-10 раз). В тоже время в присутствии *cis*- $[Pt(Me_2SO)_2(SnCl_3)_2]$  селективность гидросилилирования ацетофенона остается неизменной, а скорость реакции увеличивается в 2 раза по сравнению с *cis*- $[Pt(Me_2SO)_2Cl_2]$ .

Показано, что влияние нейтральных лигандов на активность платиновых катализаторов уменьшается в ряду: циклоалкен > сульфид  $\approx$  сульфоксид > стибин > пиридин > фосфин. Механизм реакции обсуждается.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.*

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТЫ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА – ДИФОСФАТ КАЛИЯ – ВОДА

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева, И.Г. Пономарева  
Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины  
nubiru@mail.ru

Взаимодействием в системе  $MnSO_4 - CoSO_4 - K_4P_2O_7 - H_2O$  впервые синтезированы два ограниченных твердых раствора гидратированных дифосфатов кобальта(II) и марганца (II) –  $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < x \leq 0.83$ ) и  $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$  ( $0 < x \leq 0.23$ ). Установлено, что наиболее значимыми параметрами их синтеза является соотношение в составе исходных растворов  $n = P_2O_7^{4-} / \sum Mn^{2+}, Co^{2+} = 0.25$ ;  $K = Co^{2+} / Mn^{2+}$  в области  $19,0 \leq K \leq 49,0$  и  $0.02 \leq K \leq 0.05$ , соответственно; концентрация растворов – 0,1 моль/л; продолжительность

контакта твердой фазы с маточным раствором – по достижению равновесия; температура – 293-298 К.

Образование твердых растворов происходит в результате изоморфных взаимозамещений Mn (II) и Co (II) в октаэдрах Co-O<sub>6</sub> и Mn-O<sub>6</sub> дифосфатов-матриц Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O и Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O. Состав насыщенного твердого раствора на основе Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O соответствует дифосфату Co<sub>1.77</sub>Mn<sub>0.23</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O, который содержит 26.18 % мас. Co (II) и 3.47 % мас. Mn (II). Попытка заместить больше чем 26.18 % масс. Co (II) приводит к образованию механической смеси двух кристаллических фаз – насыщенного твердого раствора и фазы структуры Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O.

Экспериментально установленные области гомогенности Mn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O (0 < x ≤ 0.83) шире, чем у Co<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O (0 < x ≤ 0.23), что находится в полном соответствии с правилом полярности. Образование Mn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O происходит в результате изоморфного замещения марганца(II) (r<sub>ион.</sub> = 0.097 нм) в структуре Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O на кобальт(II), который имеет меньшие геометрические параметры (r<sub>ион.</sub> = 0.088 нм), а не наоборот как это происходит в случае образования Co<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Исследованиями особенностей фрагментов кристаллических структур синтезированных дифосфатов установлено, что координационное окружение Co (II) в структуре Co<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O составляют 4 атома кислорода от 4-х молекул H<sub>2</sub>O и 2 атома кислорода фосфатных тетраэдров. Координационным полиэдром в структуре Mn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O является деформированный октаэдр, катион в котором находится в окружении 6 атомов кислорода. Атомы кислорода первой координационной сферы принадлежат трем кристаллографически неидентичным видам молекул воды и PO<sub>4</sub>-тетраэдрам дифосфатных анионов. Ассиметричные молекулы воды принимают участие в реализации различных по прочности и направленности Н-связей, энергия которых изменяется в пределах 8 – 39 кДж/моль. P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – анион в структуре Mn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O имеет нецентросимметричную конфигурацию (не выше чем C<sub>2v</sub>) и угол мостиковой связи P-O-P менее 180°.

## СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (NB,MO) ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЯДРОМ M6I8

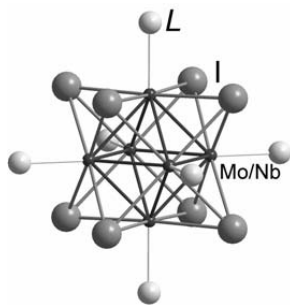
С.Б. Артемкина<sup>1</sup>, К.Н. Кондраков<sup>2</sup>, Н.Г. Наумов<sup>1</sup>, В.С. Данилович<sup>1</sup>, В.Е. Федоров<sup>1</sup>

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

*2 - Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук, Новосибирск, Россия  
sofy.a.artemkina@gmail.com*

Октаэдрические галогенидные кластеры ниобия существенным образом отличаются от кластеров молибдена, вольфрама, рения. Типичными представителями кластерных комплексов ниобия являются соединения типа Nb<sub>6</sub>X<sub>12</sub>Y<sub>6</sub>, в структуре которых 12 внутренних лигандов X координированы по ребрам октаэдра Nb<sub>6</sub>. Металлокластер Nb<sub>6</sub> в соединениях подобного типа является резко электронодефицитным, что позволяет говорить о реализации в металлооктаэдре двухэлектронных трехцентровых (2e3c) связей металл-металл. Известный в литературе низший иодид ниобия Nb<sub>6</sub>I<sub>11</sub> является уникальным соединением, поскольку он кристаллизуется не в системе Nb<sub>6</sub>X<sub>12</sub>Y<sub>6</sub>, а в структурном типе {Nb<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}I<sub>6/2</sub>, который близко родственен галогенидным кластерам молибдена и вольфрама. Однако в отличие от последних (кластеров металлов VI группы) он содержит рекордно низкое количество кластерных валентных электронов (КВЭ) – всего 19 (вместо 24, характерных для галогенидных комплексов молибдена и вольфрама) [1]. Благодаря этому соединение Nb<sub>6</sub>I<sub>11</sub> представляет большой интерес для изучения его физических свойств при химической модификации путем получения гетерометаллических металлокластеров (разновалентные металлы) или замещения иодид-ионов на лиганды другой природы (например, халькогенид-ионы).

Методом высокотемпературного синтеза исходя из простых веществ получены гетерометаллические полимерные иодиды  $(Mo,Nb)_6I_{11}$ , обладающие структурой соединения  $Nb_6I_{11}$ . Используя полимерный иодид  $Mo_5NbI_{11}$  в качестве стартового соединения, «вырезанием» кластерных ядер  $\{Mo_5NbI_8\}$  получены новые молекулярные кластерные комплексы  $[\{Mo_5NbI_8\}L_6]^{n-}$  с терминальными лигандами  $L = OH, Cl, CN$ . В презентации обсуждаются синтез, структурные особенности, а также спектроскопические свойства новых гетерометаллических иодидных кластерных соединений молибдена-ниобия.



[1]. H. Imoto, A. Simon. *Inorg. Chem.* **1982** 21 308-319. Structural study of the spin-crossover transition in the cluster compounds  $Nb_6I_{11}$  and  $HNb_6I_{11}$ .

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований №09-03-00964-а.

### КОМПЛЕКС РОДИЯ (III) С ДИГЕКСИЛСУЛЬФОКСИДОМ ВЫДЕЛЕННЫЙ ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Н.Г. Афзалетдинова, Ю.И. Муринов  
Институт органической химии УНЦ РАН  
hisam@anrb.ru

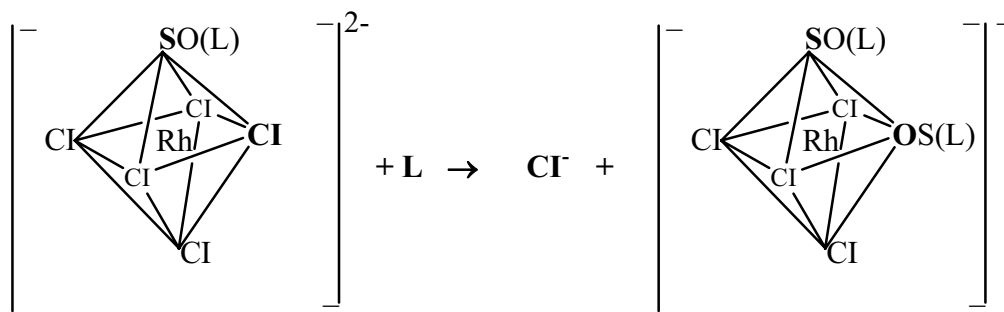
Комплекс родия(III) с дигексилсульфоксидом (L) был получен экстракцией хлорокомплекса родия(III) из солянокислого раствора с  $C_{HCl}=5.0$  моль/л и  $C_{Rh(III)}=0.01$  моль/л (свежеприготовленный раствор) при  $t_{\text{конт.}} = 5$  ч. и  $T=25^\circ C$ . Органическая фаза содержала 0.5 моль/л экстрагента в п-ксилоле. Реакция экстракции протекала по следующему уравнению реакции:



В состав молекулы экстрагента входит сульфоксидная группа  $S=O$ , содержащая 2 донорных атома: кислород и сера. Известно, что сульфоксиды являются одновременно жесткими и мягкими основаниями. Атом серы обеспечивает сульфоксидам свойства мягкого, а атом кислорода – свойства жесткого основания. При взаимодействии с мягкими кислотами, которыми являются ионы металлов с незавершенной 18-ти электронной оболочкой или близкой к завершению (таковым является ион родия(III)), сульфоксиды должны проявлять свойства мягких оснований, то есть координироваться к ионам металлов посредством атома серы.

Можно предположить, что первоначально внедрявшаяся, во внутреннюю координационную сферу иона родия(III) молекула ДГСО с координацией по атому серы, будет способствовать повышению кислотных свойств образовавшегося координационного соединения состава  $[RhCl_5L]^{2-}$  и лабильзовать связь  $Rh-Cl$ , находящуюся к молекуле экстрагента в *cis*-положении..

Ион металла будет проявлять уже свойства жесткой кислоты и следующая молекула сульфоксида будет координироваться к иону родия(III) посредством атома кислорода, то есть молекула сульфоксида будет проявлять уже свойства жесткого основания.



В ИК - спектре экстракционного комплекса состава  $[L \cdot H]^+ \cdot [RhCl_4L_2]^-$  полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(S=O)$  при координации посредством атома серы молекулы сульфоксида проявляются в форме интенсивной расщепленной полосы поглощения при  $1125$  и  $1115 \text{ см}^{-1}$  и при координации посредством атома кислорода молекулы сульфоксида к иону родия(III) при  $926 \text{ см}^{-1}$ , что также подтверждает наше предположение о вхождении двух молекул сульфоксида во внутреннюю координационную сферу иона родия(III) с координацией как по атомам кислорода сульфоксидной группы, так и по атомам серы. С применением методов электронной, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и ИК- спектроскопии, а также элементного анализа установлен состав и предложено строение извлекаемого соединения.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКТАОРГАНИЦИКЛОСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

В.В. Баженов<sup>1</sup>, М.В. Тутов<sup>1</sup>, Г. Эрлих<sup>2</sup>, Ю.Н. Кульчин<sup>3</sup>, С.С. Вознесенский<sup>3</sup>,  
В.Г. Курявый<sup>4</sup>, Н.П. Шапкин<sup>1</sup>

1 - Институт химии и прикладной экологии, ГОУ ВПО Дальневосточный государственный университет,  
г.Владивосток, Россия

2 - Институт биоаналитической химии, Технический университет, г.Дрезден, Германия

3 - Институт автоматизации и процессов управления, Дальневосточное отделение Российской академии наук,  
г.Владивосток, Россия

4 - Институт химии, Дальневосточное отделение Российской академии наук, г.Владивосток, Россия  
bvasiliy@mail.ru

Реакцию присоединения сульфенилхлоридов ацетилацетонатов хрома (III), алюминия (III) и бериллия (II) к циклооктавинилсилсесквиоксану проводили сливанием хлороформенных растворов рассчитанных количеств веществ сульфенилхлоридов и циклооктавинилсилсесквиоксана. В ИК-спектрах полимеров наблюдаются полосы поглощения замещенного хелатного кольца в области  $1550 \text{ см}^{-1}$ , и колебания связи  $\nu(Si-O)$  в области  $1115 \text{ см}^{-1}$ . Колебания связи Si-O сильно уширены по сравнению со спектром циклооктавинилсилсесквиоксана.

Данные рентгенофазового анализа сравнивались со спектрами полимеров, полученных в тех же условиях из сульфенилхлоридов ацетилацетонатов хрома (III), алюминия (III) и бериллия (II) и поливинилсилсесквиоксана, картины спектров характерны для типичных кремнийорганических полимеров, не имеющих определенного пространственного строения, и практически идентичны аналогичным полимерам с поливинилсилсесквиоксаном.

Пленки полимеров на слюде исследовались методом атомно-силовой микроскопии. Пленка, нанесенная практически сразу после смешения растворов, имеет однородную поверхность, которая состоит из небольших гелеобразований порядка 30-40 нм, для хрома и алюминия разветвленной формы, а для бериллия - линейной. Аналогичная пленка с поливинилсилсесквиоксаном на начальном этапе формирования геля имеет очень неровную и неоднородную поверхность, что объясняется более быстрым формированием

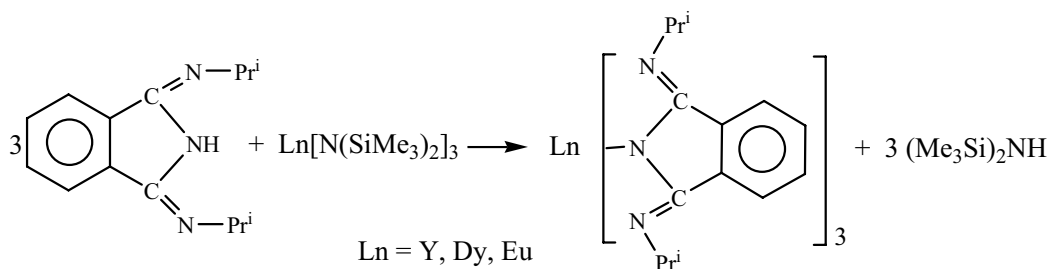
пространственной сетки полимера, вследствие большей длины исходных молекул поливинилсилсесквиоксана. На данном этапе наблюдается формирование впадин по всей поверхности, которые к концу гелеобразования формируют углубления в пленке, имеющие одинаковую внутреннюю структуру.

## ИЗОИНДОЛИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ

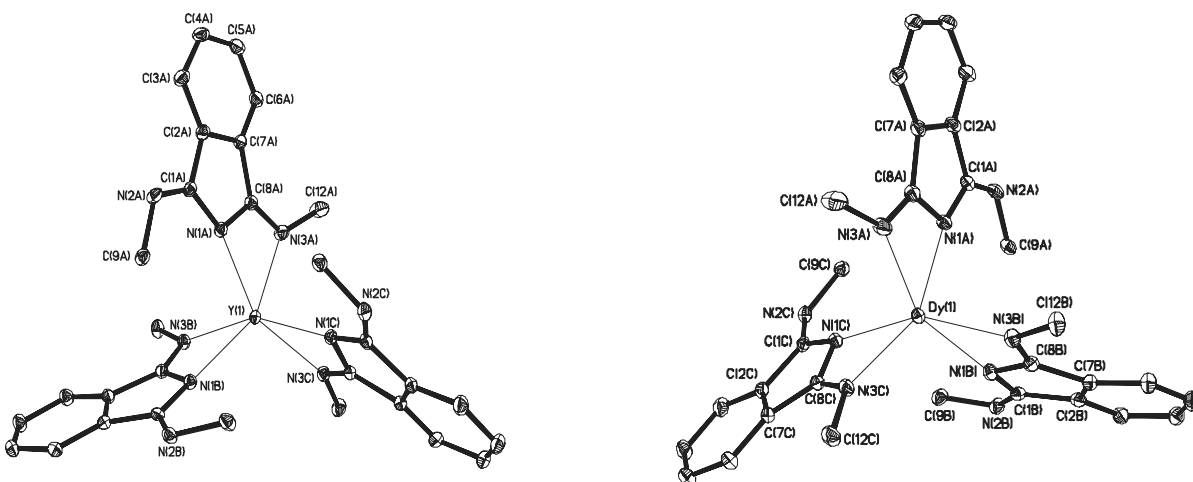
Т.В. Балашова, И.И. Пестова, А.А. Малеев, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов, М.Н. Бочкарев  
 Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия  
 petrovsk@iomc.ras.ru

1,3-Бис(алкилимино)изоиндолины привлекают внимание исследователей как потенциальные тридентатные лиганды, являющиеся простейшим фрагментом фталоцианинов. Комплексы лантаноидов с подобными лигандами нередко обнаруживают ценные оптоэлектрические свойства, что обуславливает их применение в микроэлектронике, нелинейной оптике и органических светоизлучающих диодах. Известно, что редкоземельные элементы с фталоцианиновыми лигандами образуют комплексы как планарного, так и сэндвичевого строения, где атом лантаноида расположен симметрично по отношению к изоиндольным атомам азота.

Нами синтезированы первые трис-изоиндолинатные комплексы лантаноидов и изучено их строение. Комплексы Y, Dy и Eu получены в тетрагидрофуране по реакции:



По данным рентгеноструктурного анализа комплексы Y и Dy изоструктурны. Изоиндолиновые лиганды связаны с атомом металла по  $\eta^2$ -типу. Расстояния Ln-N являются невыравненными и составляют 2.3357(14)-2.3482(16), 2.3987(18)- 2.4228(15) и 2.3244(12)-2.3390(14), 2.3884(12)-2.4090(13)Å соответственно для Dy и Y комплексов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00248-а).

## КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ (III) И (IV) С ЭДТА

С.И. Беззубов, В.Д. Долженко, Ю.М. Киселев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
yu\_m@mail.ru*

Проблема стабилизации высоких состояний окисления (с.о.) элементов является одной из актуальных в современной неорганической химии. При этом наиболее актуально изучение валентных возможностей платиновых металлов, в частности родия. Ранее в наших работах была показана возможность образования комплексов Rh(IV), Rh(V) и Rh(VI) в сильно щелочных средах. Интересно было рассмотреть возможность реализации таких комплексов при относительно невысоких рН в присутствии хелатообразующих лигандов, так как стабилизация неустойчивых с.о. наиболее эффективна именно при координации. В качестве хелатообразующего лиганда использовали ЭДТА.

В работе, во-первых, спектрофотометрическим методом изучали влияния рН на равновесия, существующие в растворе комплексов Rh(III) с ЭДТА. Так как для окисления родия желательнее в качестве исходного использовать пентакоординированный комплекс с дополнительным лигандом, рассматривали область рН от 0.8 до 7. Показано, что в исследованной области, в согласии с данными литературы (Езерская Н.А. и др.) существует две формы комплекса:  $[\text{Rh}(\text{HEDta})\text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{RhEDta}]^-$ . Определены коэффициенты экстинкции полос поглощения, наблюдаемых в абсорбционных спектрах этих комплексов, оценили константу равновесия  $[\text{Rh}(\text{HEDta})\text{H}_2\text{O}] \rightleftharpoons [\text{RhEDta}]^-$ .

Далее, с использованием методов ЭПР и спектрофотометрии исследовали процессы окисления полученных комплексов в интервале рН от 0.8 до 5, а в качестве окислителей использовали  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{Br}_2$ . Окисление проводили в водном растворе в интервале температуры 140-150°C, так как комплексы Rh(III) достаточно инертны. В качестве исходных использовали « $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » и « $\text{Rh}(\text{OH})_3$ ». Показано, что при использовании в качестве окислителя  $\text{KClO}_3$  изменений не наблюдается.

По данным спектроскопии ЭПР при окислении образуется комплекс с широким ромбическим сигналом, характерным для комплексов переходных металлов в  $d^5$ -конфигурации. В силу того, что для комплексов металлов с ЭДТА характерна изомерия, интерпретация полученных спектров затруднена, так как одновременно в растворе может присутствовать до 4 различных изомеров. Спектрофотометрическое исследование и другие полученные результаты позволили оценить окислительно-восстановительные потенциалы, а также определить константы устойчивости полученных комплексов.

*Работа выполнялась при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 09-03-01041).*

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ ТЕРБИЯ И МАРГАНЦА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫМ ПУТЕМ

М.В. Белобелецкая, Н.И. Стеблевская, М.А. Медков

*Институт химии ДВО РАН  
rita@ich.dvo.ru*

Материалы с электрическими диполями, вызванными магнитным упорядочением, такие как манганиты и ферриты редкоземельных элементов, могут быть одними из лучших в качестве полезных мультиферроиков. Выбор методов синтеза указанных оксидных функциональных материалов как в виде объемных керамических образцов, так и тонких пленок в значительной степени влияет на состав, структуру, размеры частиц, а также технологичность процесса их получения. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: экстракционно-

пиролитический, золь-гель, осаждение из растворов органических и неорганических растворителей. В случае использования метода пиролиза экстрактов не требуется предварительного синтеза прекурсоров, а из-за относительной легкости удаления органического растворителя при варьировании в экстракционных системах органических соединений в качестве комплексообразователей и растворителей возможно получение при низкотемпературном термоллизе различных по составу и формам объектов, в том числе и наноразмерных. В этой связи исследования возможности получения нанодисперсных оксидов редкоземельных элементов и материалов на их основе являются актуальными. Настоящее сообщение посвящено исследованию экстракции тербия бензольными растворами ацетилацетона и хлорида триалкилбензиламмония из водных растворов, изучению составов продуктов пиролиза экстрактов, в том числе и смешанных экстрактов с марганцем. На основе данных о распределении тербия, а также спектрально-люминисцентного излучения экстракционных систем, сделан вывод об образовании хорошо экстрагирующихся смешаннолигандных комплексных соединений тербия. Определены условия получения насыщенных, пригодных для пиролиза экстрактов тербия и марганца. Изучены составы продуктов пиролиза экстрактов в зависимости от соотношения компонентов в органической фазе. Определены параметры (соотношение компонентов, температура, время отжига) экстракционно-пиролитического метода синтеза наноразмерных объемных порошков смешанных оксидов Tb и Mn с размерами частиц в 40 – 150 нм.

## **СИНТЕЗ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (IV) НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

О.Б. Бельская, Р.Х. Карымова, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов  
*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск*  
*obelska@ihcp1.oscsbras.ru*

Преимуществом гидроксокомплексов при использовании их в качестве соединения предшественника активного компонента нанесенного катализатора является возможность реализации прочного закрепления металла за счет обмена ОН-лигандов комплекса с поверхностными гидроксогруппами оксидного носителя. Кроме того, способность гидроксокомплексов к образованию мостичных оксо и гидроксогрупп позволяет получать полиядерные структуры и, таким образом, формировать геометрию активного центра на начальных стадиях синтеза.

В работе предложен метод получения гидроксокомплексов платины (IV) через гидролиз предварительно адсорбированного хлоридного предшественника непосредственно на поверхности носителя. Процесс гидролиза осуществлялся не традиционным методом изменения рН среды, вносящим в катализатор посторонние примеси, а использованием только температурного фактора. Данный способ позволил путем варьирования условий синтеза изменять степень гидролиза поверхностных комплексов и, тем самым, регулировать прочность их взаимодействия с оксидом алюминия. Состав адсорбированных комплексов охарактеризован методами ЭСДО и EXAFS. Для исследования прочности взаимодействия закрепленных комплексов с поверхностью  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  были использованы методы градиентного элюирования и термопрограммируемого восстановления.

Было установлено, что предложенный метод поверхностного синтеза гидроксокомплексов платины привел к более прочному закреплению металла с формированием высокодисперсной системы Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающей специфическими адсорбционными и каталитическими свойствами.

Возможность образования поверхностных полиядерных форм платины была исследована с использованием модельных массивных образцов  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ . На основании результатов,

полученных методами термического анализа с масс-спектрометрией, УФ-ИК-спектроскопии, РФА и рентгеноструктурным методом радиального распределения электронной плотности показаны изменения состава и структуры комплекса в процессе гидротермального воздействия. Совокупность полученных данных позволила предположить модель структуры комплекса.

## КОМПЛЕКСЫ 3-D МЕТАЛЛОВ С ОЛИГОМЕРНЫМИ СИЛСЕСКВИОКСАНАМИ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛЛОВ

А.С. Бережницкая<sup>1</sup>, Е.А. Мазуренко<sup>1</sup>, Е.К. Трунова<sup>1</sup>, М.А. Гуменная<sup>2</sup>, Н.В. Шалыга<sup>1</sup>

*1 - Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*

*2 - Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина*

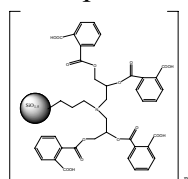
*olekberez@rambler.ru*

Одной из задач современной химии координационных соединений является создание новых функциональных материалов с набором ценных физико-химических свойств. Свойства полимерных нанокомпозитов выгодно отличаются от свойств обычных материалов: повышенные прочность и жесткость, деформационная теплостойкость, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, барьерные характеристики мембран и покрытий, а также тепловая и электрическая проводимость.

Целью настоящих исследований являлся синтез и исследование металлополимерных материалов на основе 3d металлов и полиэдральных лигандов, содержащих функциональные группы различной химической природы (амино-, гидроксо-, карбоксильные группы и др.) В качестве лигандов использовались полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) – класс соединений, имеющих эмпирическую формулу  $[RSiO_{1.5}]_n$ . Молекула POSS содержит неорганический каркас  $[SiO_{1.5}]_n$  ( $n = 6, 8, 10$ ) и одинаковые периферийные заместители R, в том числе реакционноспособные.

Данные соединения дают возможность получать новые оригинальные комплексные соединения, содержащие в одной внутренней координационной сфере от 4 до 24 ионов металлов с одним лигандом. Возникает потребность в исследовании процессов комплексообразования, в определении строения комплексов с металлами различной природы, определения для них некоторых кинетических и термодинамических параметров.

На основе POSS-M нами синтезировано комплексы меди (II), кобальта (II) и никеля (II). Синтезированные комплексы были исследованы методами ИК, ЭПР, электронной спектроскопии химическим и термическим анализом.



Результаты спектрального исследования комплексов позволяют установить тип координации лигандов, а также особенности строения координационного полиэдра металла.

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ (V) С 2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

И.М. Бигаева, Р.Ш. Закаева, Р.К. Есиев

*Кафедра общей химии, Северо-Осетинский госуниверситет им.К.Л.Хетагурова*

*raja-zakaeva@rambler.ru*

При синтезе оксопентагалогенорената  $H_2[ReO_5]$ , где  $\Gamma^- - Cl^-$  и  $Br^-$  с 2-меркаптобензимидазолом в средах 8 моль/л HCl и 7 моль/л HBr при соотношениях  $H_2[ReO_5]:L = 1:1, 1:3$  образуются соединения состава  $[ReOL_2\Gamma_3] \cdot nH_2O$  ( $n = 1$  для бромидного комплекса,  $n = 2$  для хлоридного комплекса). Образование этих соединений можно представить уравнением реакции (1):





В средах 6 моль/л HCl и 7 моль/л HBr при соотношениях  $\text{H}_2[\text{ReO}_5]:\text{L} = 1:1, 1:3$  образуются соединения состава  $[\text{ReOL}\Gamma_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1$  для бромидного,  $n=2$  для хлоридного комплексов), что отражает уравнение (2):



Приведенные составы подтверждаются результатами элементного анализа и ИК спектроскопии. Сравнение спектра 2-меркаптобензимидазола со спектрами соответствующих комплексов показало, что в спектрах комплексов наблюдается неизменность или высокочастотный сдвиг полос поглощения, характерный для различных колебаний N-H и C=N групп, являющихся одним из подтверждений неучастия атомов азота гетероцикла в координации с рением. В спектре свободного 2-меркаптобензимидазола наблюдается полоса валентных колебаний связи C-S в области  $650 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах комплексов полоса валентных колебаний C-S связи смещается в область  $613-600 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие полосы валентных колебаний связи S-H при  $2550 \text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов также свидетельствует об участии атома серы тиольной группы в координации с рением. Полоса валентных колебаний  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  сохраняется во всех синтезированных комплексах в области  $1000-994 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдается также неизменность полос деформационных колебаний связи CH при  $740 \text{ см}^{-1}$ , характерных для четырех соседних незамещенных атомов водорода ароматического кольца. Полосы для различных колебаний  $\nu(\text{N}-\text{H})$  при  $3150, 2970 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{N}-\text{H})$  при  $1440-1450 \text{ см}^{-1}$ , валентные колебания связи C=N при  $1590 \text{ см}^{-1}$  и валентные колебания связи C-N- при  $1340 \text{ см}^{-1}$  проявляются в спектрах комплексов с незначительными сдвигами, что свидетельствует о неучастии атомов азота гетероцикла в координации с рением.

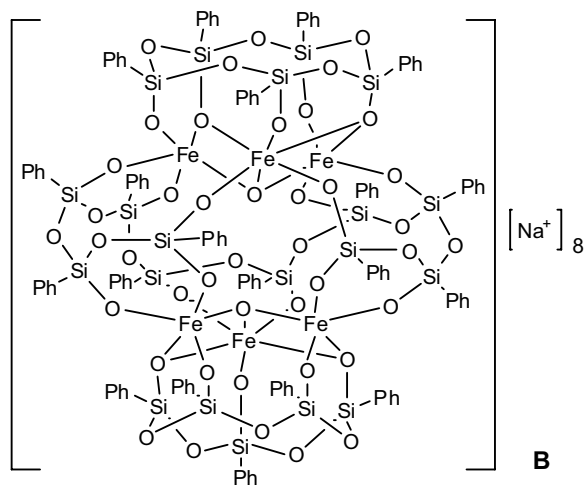
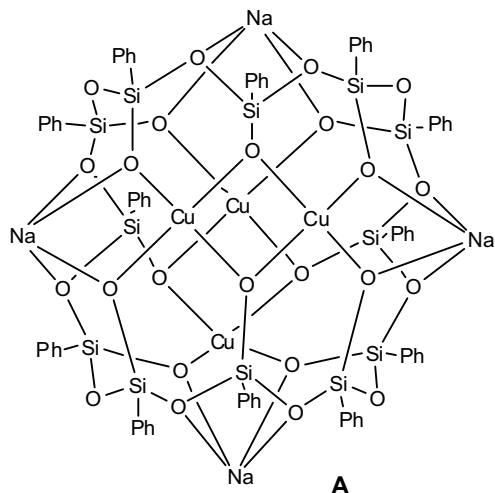
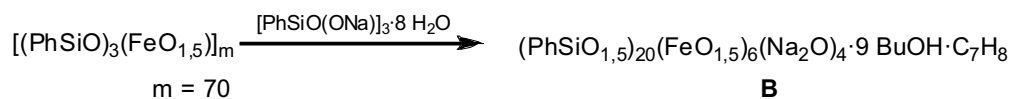
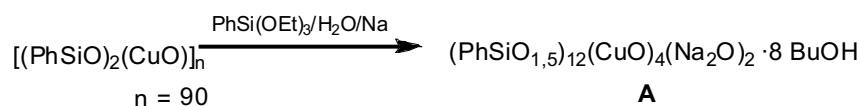
## **ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ МЕТАЛЛОСИЛОКСАНОВЫХ КАРКАСОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

А.Н. Биляченко, Н.В. Черкун, М.М. Левицкий, Н.В. Сергиенко, Б.Г. Завин

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация  
xeloff@mail.ru*

Рассмотрен ряд факторов, определяющих строение координационных металлосилоксановых (МОС) каркасов при их сборке из отдельных мономерных единиц. Проанализирована роль группы R во фрагменте  $\equiv\text{SiR}$ , отмечено, что наиболее отчетливо склонность силоксановых фрагментов к циклообразованию проявляется с увеличением объема группы R. Сопоставлены свойства функциональных групп X в кремнийорганических фрагментах  $>\text{SiR}-\text{X}$ . Обсуждены способы стабилизации координационной сферы металла в силоксановом каркасе, выделена особая роль Si-O<sup>-</sup>-аниона в качестве лиганда в координационном окружении металла. Показано, что помимо синтеза каркасных МОС из мономерных единиц возможно получение таких соединений, исходя из олигомерных МОС. Предложены конкретные схемы постадийного монтажа каркасов, содержащих атомы меди (А) и железа (В):

:



Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 08-03-00026.

## НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ТЕТРА-(15-КРАУН-5)-ФТАЛОЦИАНИНОМ И ТЕТРА-МЕЗО-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-ПОРФИРИНОМ

К.П. Бирин<sup>1</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Учреждение Российской Академии Наук Институт Физической Химии и Электрохимии РАН, Москва

<sup>2</sup> - Учреждение Российской Академии Наук Институт Общей и Неорганической Химии РАН, Москва  
yulia@igic.ras.ru

Ранее на примере сэндвичевых комплексов лантана, церия и празеодима нами был найден новый одностадийный метод, позволяющий селективно и с высокими выходами получать гетеролептические комплексы лантанидов с тетра-15-краун-5-фталоцианином и тетра-мезо-(4-метоксифенил)-порфирином [1]. Введение донорных краун-эфирных заместителей во фталоцианиновый макроцикл расширяет набор координационных возможностей молекулы в целом, однако препятствует применению ряда стандартных методик синтеза гетеролептических соединений. В настоящей работе показана применимость данного метода для синтеза сэндвичевых гетеролептических комплексов лантанидов первой половины ряда (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu).

Взаимодействие порфирина, 15-краун-5-фталонитрила и ацетилацетоната лантанида в высококипящем растворителе в присутствии основания приводит к смеси комплексов двух- и трехпалубного строения, причем трехпалубные соединения образуются исключительно в виде единственного изомера симметричного строения (Por)Ln(Pc)Ln(Por) (Рис. 1).

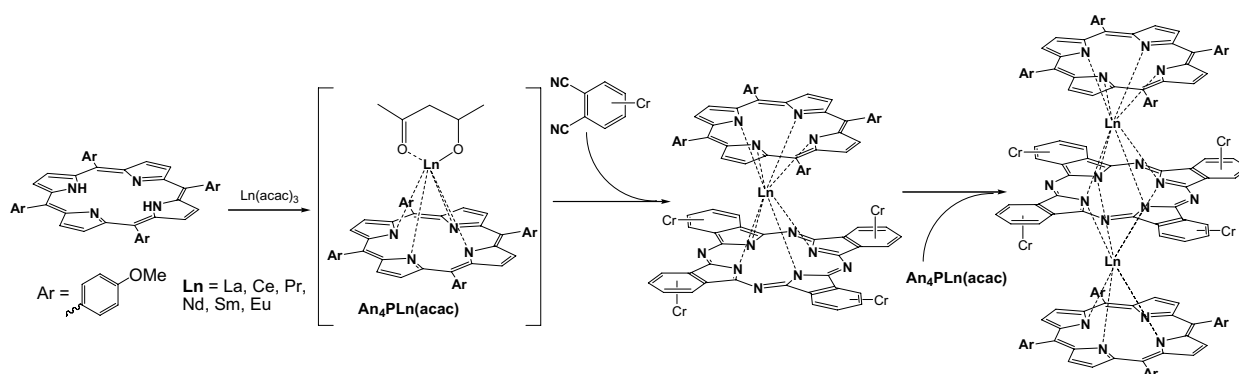


Рис.1. Предполагаемая схема образования гетеролептических комплексов лантанидов

Выходы комплексов составляют 12-32% для трехпалубных соединений и 14-26% - для двухпалубных. С уменьшением размера металла-комплексобразователя уменьшается выход трехпалубного комплекса и возрастает выход двухпалубного соединения. Все полученные комплексы охарактеризованы набором физико-химических методов анализа, включая двумерные корреляционные ЯМР-спектры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №08-03-00835) и РАН.

1. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., A.Yu. Tsivadze J. of Porph. & Phthaloc., 2009, V. 13, №2.

## КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАЗОЛОВ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

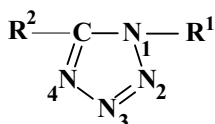
А.Н. Богатиков<sup>1</sup>, М.М. Дегтярик<sup>2</sup>, А.Н. Мосалкова<sup>1</sup>, П.Н. Гапоник<sup>2</sup>, О.А. Ивашкевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> - НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь

bogatikov@bsu.by

Гетерометаллические комплексы вызывают большой интерес благодаря своим необычным электронным, электрохимическим и магнитным свойствам, возникающим из-за присутствия нескольких металлических центров. Поэтому в настоящее время в синтетической химии координационных соединений развиваются различные направления, приводящие к созданию гетерометаллических комплексов. Нами изучена возможность синтеза гетерометаллических комплексов с применением комплексных соединений (КС) Cu(II) и Co(II) с N-замещенными тетразолами. В качестве таких соединений использованы КС известного строения  $\text{Cu}(\text{L}^1)_6(\text{BF}_4)_2$  и  $\text{Cu}(\text{L}^2)_6(\text{ClO}_4)_2$ , содержащие легко уходящие анионы. Взаимодействием этих комплексов с  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{Ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах выделены мелкокристаллические комплексы ионного типа  $[\text{Cu}(\text{L})_6]_3[\text{Cr}(\text{Ox})_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^2$ . Реакцией комплекса  $\text{Co}(\text{L}^3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  как лиганда, в котором по данным РСА, атом кобальта связан кислородом карбоксильных групп заместителя, с  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получено соединение  $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в котором атомы меди координационносвязаны с тетразольными атомами азота циклов. В длинноволновой области спектров этого соединения регистрируется очень сильная полоса поглощения  $\nu(\text{M}-\text{Cl})$  ( $293 \text{ см}^{-1}$ ),



$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H} (\text{L}^1)$

$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{R}^2 = \text{H} (\text{L}^2)$

$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{COOH}, \text{R}^2 = \text{NH}_2 (\text{L}^3)$

характерная для мостиковых атомов хлора. Полосы поглощения сильной интенсивности, характерные для спектров КС Cu(II) с замещенными тетразолами, идентифицированы как  $\nu(\text{Cu}-\text{N})$  при  $202$  и  $\nu(\text{Co}-\text{O})$   $398 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что взаимодействие эквимольных количеств исходных реагентов в системе  $\text{Cu}(\text{L}^1)_6(\text{BF}_4)_2 - \text{CdO} - \text{NH}_4\text{NCS}$  в среде ацетонитрила или его смеси с метиловым спиртом (1/1) приводит к образованию

мелкокристаллического комплекса, состав которого, согласно анализа на металлы, можно представить как  $\text{CuCd}_2(\text{L}^1)_n(\text{NCS})_m$ , где  $n = 4 \div 6, m = 2 \div 6$ .

Выделенные соединения охарактеризованы и идентифицированы методами элементного и дифференциально-термического анализа, рентгенофазовой дифрактометрии и ИК-спектроскопии (область 50-4000 см<sup>-1</sup>).

Работа выполнена при поддержке ФФИ Республики Беларусь (проект № X07K-034)

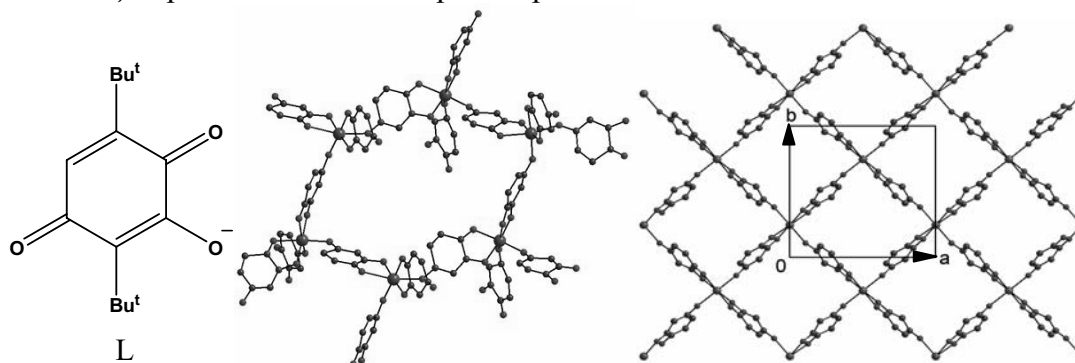
## КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ CU(II) И MN(II) С 2-ОКСИ-3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНОМ

А.С. Богомяков<sup>1</sup>, Е.Ю. Фурсова<sup>1</sup>, В.И. Овчаренко<sup>1</sup>, Е.В. Горелик<sup>1</sup>, Г.В. Романенко<sup>1</sup>,  
В.К. Черкасов<sup>2</sup>, Г.А. Абакумов<sup>2</sup>

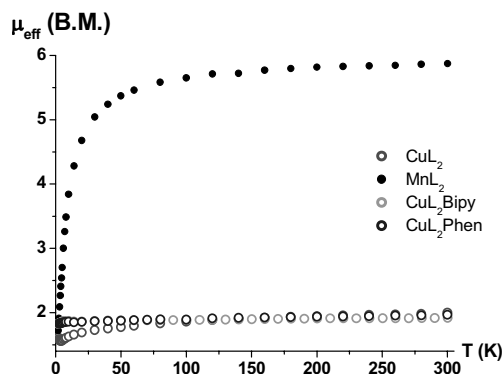
1 - Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия  
bus@tomo.nsc.ru

Взаимодействие Cu(II) и Mn(II) с депротонированным 2-окси-3,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохиноном (L) приводит к образованию в твердой фазе каркасного и слоистого полимера ML<sub>2</sub> соответственно. Введение дополнительных лигандов приводит к образованию молекулярных CuL<sub>2</sub>Phen и CuL<sub>2</sub>Bipy, структурно родственных CuL<sub>2</sub> с заведомым *цис*-расположением депротонированных оксихинонов.



Результаты изучения магнитной восприимчивости соединений в интервале 2-300 К показали, что их парамагнетизм обусловлен неспаренными электронами ионов металлов. Это согласуется с данными квантово-химических расчетов о том, что энергетический уровень триплетного состояния координированного L расположен существенно выше диамагнитного синглета.

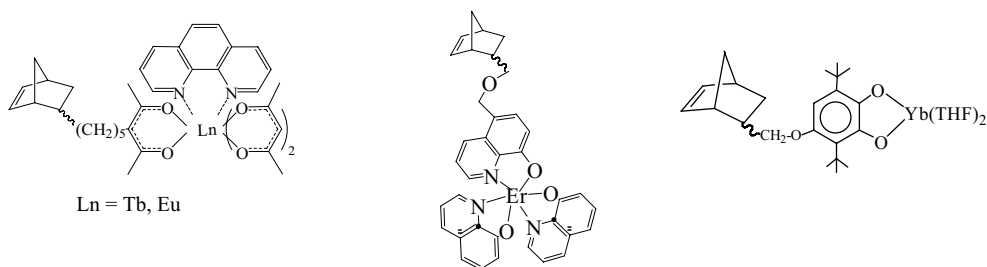


Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ (08-03-00038, 08-03-00025), CRDF (RUE1-2839-NO-06), НШ-1213.2008.3, ГК с ГУ НИИ БХМ РАН, РАН и СО РАН.

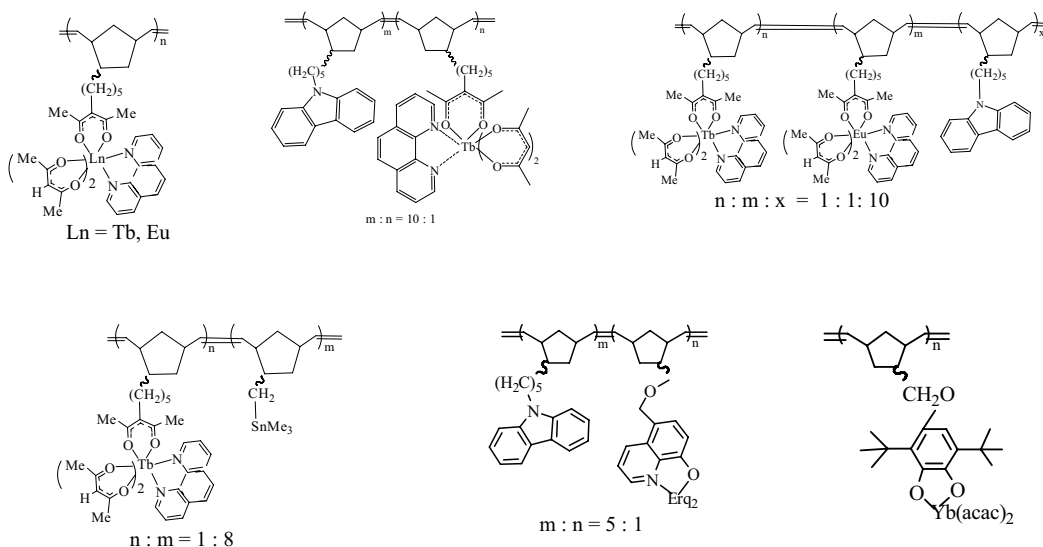
# СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Л.Н. Бочкарев, А.В. Сафронова, Г.В. Басова, И.П. Малышева, Н.Е. Столярова,  
И.К. Григорьева, Е.О. Платонова, А.Ю. Долгоносова, Н.О. Дружков, Г.А. Абакумов  
Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
lnb@iomc.ras.ru

Методом метатезисной полимеризации функциональные производные норборнена



синтезированы лантаноидсодержащие полимеры и сополимеры:



Полученные полимеры и сополимеры образуют наноразмерные пленки, обладающие фото- и электролюминесцентными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00436)

## ХИМИЯ ДИКАРБОЛЛИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА. ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В.И. Брегадзе

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

Синтез карборанов и изучение их уникальных свойств явилось одним из важнейших достижений химии второй половины XX века. Одно из интереснейших направлений развития химии карборанов – получение на их основе дикарболлидных лигандов (изоглобальных циклопентадиенильных лигандам), из которых удалось синтезировать большое семейство комплексов переходных металлов, что существенно обогатило химию координационных и металлоорганических соединений [1-3].

С момента синтеза в 1965 г. первых таких металлокомплексов, называемых обычно металлакарборанами, в течение длительного времени они представляли только чисто академический интерес. Подавляющее большинство работ в этот период было посвящено, главным образом, конструированию необычных химических структур и изучению закономерностей их строения. Однако в последние годы наметился так же рост интереса к практическим аспектам использования металлакарборанов. Некоторые металлакарбораны оказались перспективными для использования в качестве катализаторов, экстрагентов для переработки ядерных отходов, новых материалов для микроэлектроники, препаратов ядерной медицины.

В докладе рассматриваются последние достижения в области химии бис(дикарболлида)кобальта  $[(C_2B_9H_{11})_2Co]^-$ . Разработанные в последнее время в нашей лаборатории новые методы синтеза замещённых кобальтакарборанов позволили получить соединения, которые исследуются на предмет использования в медицине для нейтронозахватной и фотодинамической терапии рака, а также для создания новых материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00712).*

1. I.B.Sivaev and V.I.Bregadze. Chemistry of Cobalt Bis(dicarbollides). A Review, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1999, **64**, 783.
2. В.И.Брегадзе, С.В.Тимофеев, И.Б.Сиваев, И.А.Лобанова, *Успехи химии*, 2004, **73**, 470.
3. V.I.Bregadze, I.B.Sivaev, S.A.Glazun, *Anti-Cancer Agents in Medic. Chem.*, 2006, **6**, 75.

### ЗАМЕЩЕНИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ: ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НОВЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

К.А. Брылев<sup>1</sup>, Ю.В. Миронов<sup>1</sup>, В.Е. Федоров<sup>1</sup>, N. Kitamura<sup>2</sup>

*1 - Лаборатория синтеза кластерных соединений и материалов, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

*2 - Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan  
kbrylev@gmail.com*

Шестиядерные кластерные комплексы рения (III) интенсивно исследуются в течение трех последних десятилетий. Первоначально изучались исключительно полимерные соединения различного состава и строения (химия твердого тела). Последующее открытие методов синтеза молекулярных и ионных комплексов с общей формулой  $[Re_6Q_8L_6]$ , где Q –  $\mu_3$ -халькогенидные лиганды (S, Se или Te) и L – неорганические ацидо лиганды или органические молекулы или ионы, положило начало активным исследованиям растворной химии октаэдрических кластерных комплексов рения. Повышенный интерес к этим

комплексам обусловлен разнообразием их химических и физических свойств, таких как способность образовывать координационные полимеры различного строения, окислительно-восстановительные превращения, люминесценция как в растворе, так и в твердом теле и др.

В последнее время особое внимание уделяется  $Re_6$  комплексам с различными органическими лигандами. Единственным способом их получения является замещение терминальных лигандов L в исходных комплексах. Первые представители  $Re_6$  соединений с  $PEt_3$  и  $CH_3CN$  в качестве терминальных лигандов были синтезированы в органических растворах, исходя из соответствующих окисленных халькогалогенидных комплексов. Недавно нами были предложены альтернативные эффективные подходы к получению новых комплексов посредством реакций лигандного обмена:

- использование расплавов координирующих органических соединений в качестве реакционной среды в реакциях с халькогалогенидными кластерными комплексами (причем, в реакции могут быть вовлечены как окисленные, так и восстановленные кластеры);

- модификация внешнего лигандного окружения гидроко и аквагидроко комплексов  $[Re_6Q_8(H_2O)_n(OH)_{6-n}]^{n-4}$  ( $Q = S, Se$ ) в водных растворах.

В докладе будут представлены детали синтеза, строение и люминесцентные характеристики некоторых новых кластерных комплексов с органическими и неорганическими лигандами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-03-00267). Брылев К. А. благодарит Японское общество содействия науке (JSPS) за предоставленную стипендию.

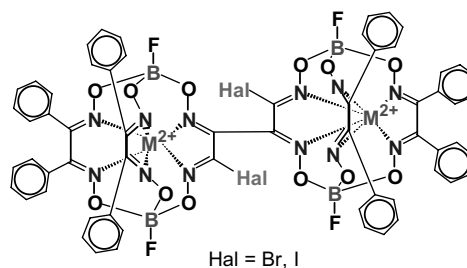
## НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ КОМПЛЕКСОВ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ: ОТ ПОЛИЯДЕРНЫХ И МНОГОЦЕНТРОВЫХ СИСТЕМ К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ И УСТРОЙСТВАМ

Ю.Н. Бубнов, Я.З. Волошин, О.А. Варзацкий

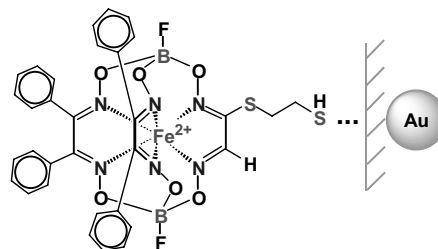
*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
voloshin@ineos.ac.ru*

Будут обсуждены следующие новые направления в химии клатрохелатов металлов и перспективы их использования в катализе, молекулярной электронике и фотонике

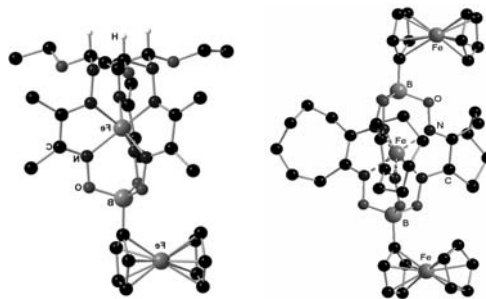
1. Дизайн новых борсодержащих бис-клатрохелатных платформ для синтеза хиральных лигандов и их потенциал в асимметрическом катализе [1]



2. Имобилизированные на поверхность золота клатрохелатные молекулы как молекулярные переключатели в самоорганизованных монослоях [2]



### 3. Клатрохелаты как катализаторы радикальной полимеризации олефинов [3]



### 4. Новые макробициклические борсодержащие трис-диоксиматы кобальта как катализаторы процессов электрохимической генерации водорода из воды [4]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-90107, 09-03-90454 и 09-03-00540) и Российской академии наук (программы № 7 и 18).

1. O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin, S.V. Shulga, V.V. Novikov, A.V. Vologzhanina, Y.N. Bubnov, *Angew. Chem.*, 2009, **48**, submitted.
2. Y.Z. Voloshin, A.S. Belov, O.A. Varzatskii, A.V. Vologzhanina, S. Viswanathan, J. Radecki, Y.N. Bubnov, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, doi:10.1016/j.ica.2009.01.026.
3. Я.З. Волошин, И.С. Макаров, А.В. Вологжанина, Э.В. Польшин, Ю.Б. Монаков, Р.М. Исламова, Ю.Н. Бубнов, Г.Р. Садыкова, И.А. Ионова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2008, **57**, 1191; **57**, 1199; **58**, 2009; *Высокомолекулярное соед.*, 2009, **51**, в печати. Pat. 20050182211 (USA) A1 2005.08.18 Appl. 2004-779939 2004.02.17 / S. Nagy, B.M. Tsuie.
4. O. Pantani, S. Naskar, R. Guillot, P. Millet, E. Anxolabéhère-Mallart, A. Aukauloo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9948. Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, N.G. Strizhakova, I.I. Vorontsov, A.V. Vologzhanina, K.A. Lyssenko, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**. Y.Z. Voloshin, A.Y. Lebedev, V.V. Novikov, A.V. Dolganov, K.A. Lyssenko, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, submitted.

### ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ S- МЕТИЛИЗОТИОСЕМИКАРБАЗОНА САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА В КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ(II)

П.И. Бульмага<sup>1</sup>, П.Н. Боурош<sup>2</sup>, Г.Г. Дука<sup>1</sup>, В.Ю. Кукушкин<sup>3</sup>, Е.И. Жора<sup>1</sup>, М. Гданец<sup>4</sup>,  
М.Д. Ревенко<sup>1</sup>, Ю.А. Симонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Государственный университет Молдовы, Кишинев, Молдова

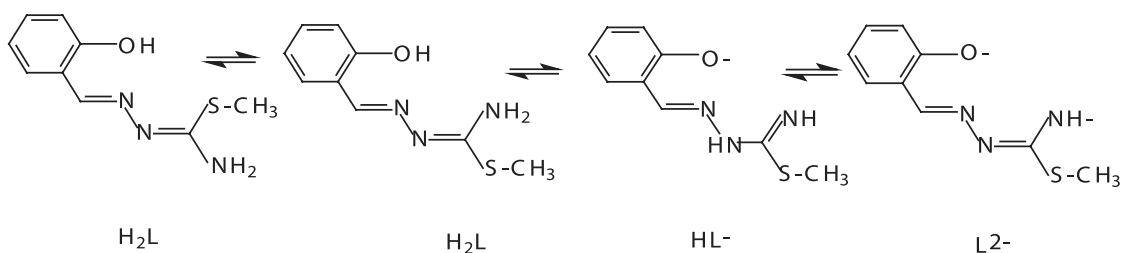
<sup>2</sup> - Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Молдова

<sup>3</sup> - Государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

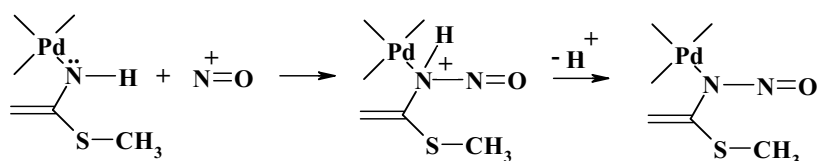
<sup>4</sup> - Университет им. А. Мицкевича, Химический факультет, Познань, Польша  
pbulmaga@usm.md

S-метилизотиосемикарбазон салицилового альдегида (H<sub>2</sub>L) образует с переходными металлами устойчивые комплексы. В ряде работ было доказано, что в процессе комплексообразования лиганд претерпевает конформационные перестройки и координируется к 3d-металлу по O,N,N-типу. В литературе отсутствует информация, полученная РСА методом, относительно строения комплексов металлов платиновой группы с H<sub>2</sub>L. Впервые доказано, что координированный органический лиганд в комплексе [Pd(HL)Cl]·H<sub>2</sub>O (I) находится в той же конформации, что и в свободном состоянии, и присоединяется к атому металла через набор донорных атомов O,N,S.





При этом на матрице Pd(II) получен новый лиганд  $\text{H}_2\text{L}'$ , изучено его строение в комплексном катионе  $\{\text{K}[\text{Pd}(\text{L}')(\text{NO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_2$  (II). Показано, что в процессе комплексообразования произошла реакция нитрозирования  $\text{HL}^-$ , которая проходит по схеме



Поскольку эта реакция характерна для вторичного амина (или амида), то следует полагать, что нитрозированию предшествовала координация. При этом исходный лиганд  $\text{HL}^-$  в процессе комплексообразования с Pd(II) приобретает *цис*-конформацию концевых атомов азота изотиосемикарбазидного фрагмента и координируется по O,N,N-типу.

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ

И.А. Буниат-Заде, Р.М. Алосманов, А.А. Азизов, А.М. Магеррамов  
*Бакинский Государственный Университет*  
*r\_alosmanov@rambler.ru*

Как известно, одними из загрязнителей окружающей среды, в частности гидросферы, являются тяжелые металлы. Современные физико-химические методы контроля не всегда позволяют осуществлять их прямое определение из-за низких значений концентрации.

Нами исследованы сорбционные свойства фосфорсодержащего сорбента, полученного на основе полибутадиена [1], по отношению к ионам кобальта (II) и никеля (II). Сорбцию проводили из нитратных растворов в статическом режиме. Определены оптимальные условия сорбции: кислотность среды, концентрация раствора и количество сорбента. Предварительно установленное время сорбционного равновесия составило 80 минут. Соотношение Т:Ж во всех экспериментах, кроме опытов по изучению влияния массы сорбента на степень извлечения, соответствовало 1:300.

Максимальная сорбция исследуемых ионов металлов (88-98 %) достигается в области pH 6-7. Поэтому, для исследования влияния других параметров было использовано именно это значение pH среды. В этой области сорбент находится в ионизированном виде, соответствующем первой ступени ионизации, а ионы металлов – в виде гидроксокомплексов  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{(2-n)+}$ .

При изучении влияния концентрации ионов металлов на их извлечение сорбентом были получены следующие данные:  $R_{\text{Co(II)}=50 \text{ мг/л}} = 88 \%$  ;  $R_{\text{Ni(II)}=50 \text{ мг/л}} = 94 \%$ .

Исследования показали, что для разных металлов увеличение массы сорбента по-разному сказывается на результатах сорбции. Так, при пятикратном увеличении массы сорбента

степень извлечения ионов кобальта увеличивается с 35,4 до 88,8 %, а ионов никеля- с 8,0 до 84,6 %.

Таким образом, найдены оптимальные условия сорбции ионов кобальта и никеля фосфорсодержащим полимерным сорбентом.

1. А.А.Азизов, Р.М.Алосманов, А.Я.Меликова, А.М.Магеррамов. Известия Вузов «Химия и хим. технология», 2003, Т.46, Вып. 6, с. 25-27.

## **СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНОГО ТИПА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТАЛЛХЕЛАТОВ**

Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
burgart@ios.uran.ru*

Разработаны методы синтеза фторсодержащих полифункциональных лигандов 1,3-дикарбонильного типа. Для синтеза таких лигандов нами использован принцип "разветвляющей" и "линейной" функционализации фторсодержащих 1,3-дикарбонильных соединений за счет введения дополнительного функционального центра, способного к координации. В результате разрабатываемого нами подхода синтезированы большие ряды различных производных полифторалкил- и пентафторфенилсодержащих 1,3-дикарбонильных соединений, представляющие собой полифункциональные *O*-лиганды, имеющие в своем составе одну, две и более хелатообразующие полости. Основным путем модификации карбонилсодержащих лигандов является их реакции с различными нуклеофилами, в основном аминами. Варьирование нуклеофильной компоненты позволяет значительно расширить круг получаемых открыто-цепных *O,N*-лигандов. Кроме того, использование бинуклеофильных реагентов позволяет синтезировать гетероциклические лиганды - комплексообразователи. Изучена комплексообразующая способность лигандов по отношению к ионам переходных металлов, исследовано строение металлокомплексных соединений. Особое внимание уделено поиску альтернативных методов формирования металлокомплексных соединений в результате трехкомпонентных реакций производных фторсодержащих 1,3-дикарбонильных соединений с аминами на матрице ионов металла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы государственной поддержки ведущих научных школ (грант № 3758.2008.3).*

## **НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II): ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

А.Б. Бурдуков<sup>1</sup>, М.А. Вершинин<sup>1</sup>, И.В. Ельцов<sup>2</sup>, Н.В. Первухина<sup>1</sup>, Е.Г. Богуславский<sup>1</sup>,  
В.А. Резников<sup>3</sup>, Я.З. Волошин<sup>4</sup>

*1 - Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

*2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

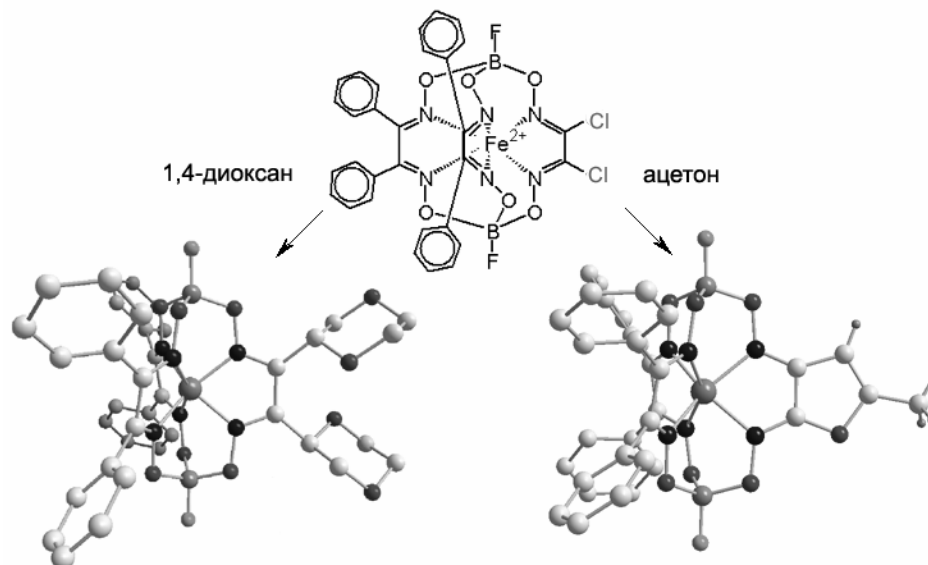
*3 - Учреждение Российской академии наук Новосибирский Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия*

*4 - Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

*lsc@che.nsk.su*

Борсодержащие трис-диоксиматные клатрохелаты переходных металлов являются перспективной молекулярной платформой для дизайна полифункциональных молекул. Модификация хелатирующих  $\alpha$ -диоксиматных фрагментов может быть осуществлена нуклеофильным замещением атомов хлора в синтетически доступных клатрохелатных

предшественниках – производных дихлорглюксима. Этот подход был использован для синтеза клатрохелатов железа(II), содержащих на реберном фрагменте парамагнитные органические радикалы, донорные группы кислотного характера, способные к координации к ионам переходных металлов, а также для расширения клатрохелатного остова путем образования новых связей углерод – углерод.



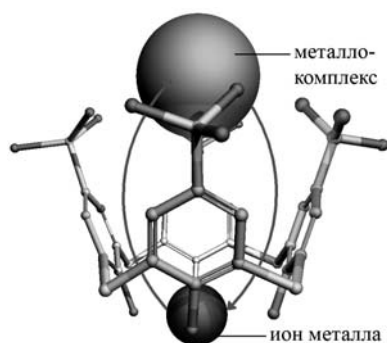
Это исследование поддержано грантами РФФИ № 07-03-00365 и 07-03-00444.

## РН- И РЕДОКС – ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНОВ

В.А. Бурилов<sup>1</sup>, А.Р. Мустафина<sup>1</sup>, М. Грюнер<sup>2</sup>, В.В. Скрипачева<sup>1</sup>, В.В. Янилкин<sup>1</sup>,  
А.С. Степанов<sup>1</sup>, А.Т. Губайдуллин<sup>1</sup>, В.В. Сякаев<sup>1</sup>, С.Е. Соловьева<sup>1</sup>, И.С. Антипин<sup>1</sup>,  
А.И. Коновалов<sup>1</sup>

*1 - Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань*

*2 - Technical University, Institute of Organic Chemistry, Technical University, Dresden, Germany  
Ultras@bk.ru*



Интерес к гетерометаллическим комплексам вызван возможностью электронного или энергетического обмена между металлоцентрами, что является предпосылкой для создания молекулярных устройств. Нами были получены гетероядерные супрамолекулярные системы с редокс-переключаемыми люминесцентными свойствами. Предложенный нами подход к разработке гетерометаллических систем основан на внешнесферной и внутрисферной координации соответственно металлокомплекса и иона металла на р-сульфонатотиакаликс[4]ареновой (TCAS) платформе. При

этом один из металлоцентров должен обладать определенными редокс, а второй – люминесцентными свойствами. Одна из таких систем состоит из люминесцирующего комплекса  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ , включенного в полость, и иона  $\text{Fe}^{3+}$ , координированного по фенолятным группам TCAS. Было обнаружено, что при pH 2.5 электрохимически восстанавливая  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  можно “включать” люминесценцию  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ . Другая супрамолекулярная система, также основанная на платформе TCAS, содержит в качестве редокс активного металлоблока  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ , внешнесферно связанный по верхнему ободу и ион  $\text{Tb}^{3+}$ , координированный по фенолятным группам нижнего обода TCAS, в

качестве люминесцентного металлоцентра. Было обнаружено, что электрохимическое восстановление  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$  в комплексе TCAS –  $\text{Tb}^{3+}$  -  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$  приводит к “включению” люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$ .

Обсуждаются также возможности использования карбокси-производного *n*-сульфонатокаликс[4]арена в качестве платформы для переключаемых гетерометаллических систем.

Благодарим за финансовую поддержку гранты РФФИ № 07-03-00282-а и 07-03-91560-ННИО\_а.

## МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

А.С. Бурлов<sup>1</sup>, А.С. Анцышкина<sup>2</sup>, Г.Г. Садиков<sup>2</sup>, Л.Н. Диваева<sup>1</sup>, Ю.В. Кошкиенко<sup>1</sup>,  
С.А. Машенко<sup>1</sup>, А.И. Ураев<sup>1</sup>, Д.А. Гарновский<sup>3</sup>, М.С. Коробов<sup>1</sup>, В.Г. Власенко<sup>4</sup>,  
Я.В. Зубавичус<sup>5</sup>, В.С. Сергиенко<sup>1</sup>, А.Д. Гарновский<sup>1</sup>

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

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

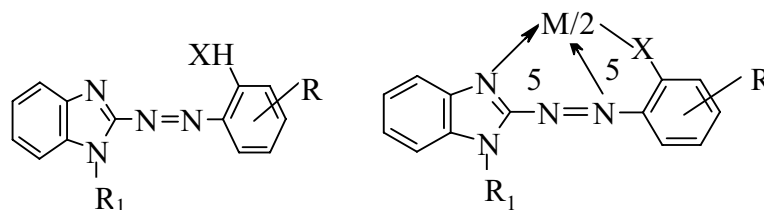
3 - Южный научный центр Российской Академии наук, г. Ростов-на-Дону

4 - Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,

5 - РИЦ Курчатовский институт, г. Москва

*garn@ipoc.rsu.ru*

Координационноактивные гетероциклические азосоединения являются лигандами, способными к реализации в металлохелатах на их основе металлоциклов различной звенности. Методами электрохимического (катодное растворение металлов) и химического (из ацетатов металлов) синтезов на основе азосоединений I нами получены металлохелаты II.



I

$\text{R}=5\text{-CH}_3, 5\text{-OCH}_3, 4\text{-OCH}_3, (\text{X}=\text{O});$

$5,6\text{-C}_4\text{H}_4, (\text{X}=\text{NPh})$

$\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

II

$\text{M}^{2+}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$

Строение азосоединений I доказано методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Изучены магнитные свойства комплексов. Координационная геометрия вокруг атомов металлов в комплексах II изучена методом EXAFS спектроскопии. Из анализа EXAFS установлена схожесть локального атомного строения в комплексах II.

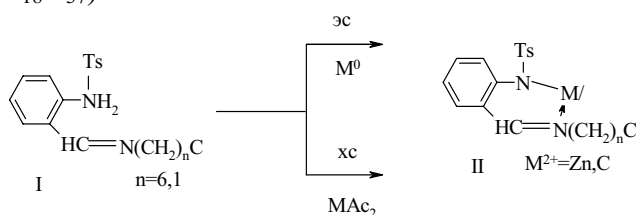
Окончательный вывод о структуре комплексов сделан на основе данных РСА на примере Ni и Zn комплексов. Комплексы имеют октаэдрическое строение с образованием четырех пятизвенных металлоциклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (грант НШ – 363. 2008.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08–03–00154, 07–03–00256, 07–03–00710), гранта Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала» (РНП 2.1.1/2348).

## ЛЮМИНИСЦИРУЮЩИЕ АЗОМЕТИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ D10–МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ (OLED)

А.С. Бурлов, А.В. Метелица, И.Г. Бородкина, К.А. Лысенко, С.О. Безуглый,  
И.С. Васильченко, Г.С. Бородин, С.А. Машенко, А.Д. Гарновский, В.И. Минкин  
*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального  
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*  
garn@ipoc.rsu.ru

Разработаны методы химического (из ацетатов цинка, кадмия) и электрохимического (анодное растворение указанных комплексообразователей в степени нуля) синтезов бисхелатов оснований Шиффа производных 2-N-тозиламинобензальдегида, и алифатических (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) аминов



Строение азометинов **I** и комплексов **II** изучено методами <sup>1</sup>H ЯМР-, ИК-спектроскопии. Тетраэдрическое строение комплексов установлено методом РСА на примере цинкового хелата **II** (n=6) рис. 1.

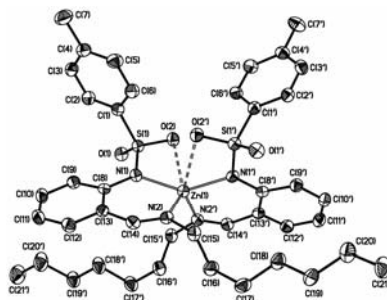


Рис.1

Лиганды флюорисцируют в красной ( $\lambda^{flu}=520$  нм), комплексы – в синей ( $\lambda^{flu}=428–440$  нм) областях спектров.

На основе эффективных (квантовый выход:0,2–0,4) цинковых азометиновых комплексов созданы твердые образцы и полиакрилатные пленки, представляющие интерес для изучения металлсодержащих OLED [1–3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (грант НШ – 263. 2008.3), гранта Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала» (РНП 2.2.1.1/2371), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08–03–00154), CDRF (грант Y4–C04–02).*

### Литература

1. Organic Light – Emitting Devices. / Eds. bu Muller K., Schert. Weinheim: Wiley – VCH, 2006
2. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. // *Журн. неорг. химии*. 2006. Т. 51. № 1. с. 80–96.
3. Метелица А.В., Бурлов А.С., Бородкина И.С., Брень В.А., Гарновский А.Д., Минкин В.И. // *Коорд. химия*. 2006. Т. 32. № 12. с. 894–905.

## МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЗОМЕТИНОВ АЗОСАЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

А.С. Бурлов<sup>1</sup>, С.А. Николаевский<sup>1</sup>, Ю.В. Кошкин<sup>1</sup>, Л.Н. Диваева<sup>1</sup>, А.С. Богомяков<sup>2</sup>,  
В.Г. Власенко<sup>3</sup>, Я.В. Зубавичус<sup>4</sup>, Е.В. Сенникова<sup>1</sup>, С.О. Безуглый<sup>5</sup>, А.В. Метелица<sup>1</sup>,  
А.И. Ураев<sup>1</sup>, Д.А. Гарновский<sup>5</sup>, И.С. Васильченко<sup>1</sup>, Г.С. Бородкин<sup>1</sup>, А.Д. Гарновский<sup>1</sup>,  
В.И. Минкин<sup>1</sup>

1 - НИИ Физической и органической химии Южного Федерального Университета, Ростов-на-Дону, Россия

2 - Международный томографический центр Сибирского отделения РАН, Новосибирск

3 - НИИ Физики Южного Федерального Университете, Ростов-на-Дону

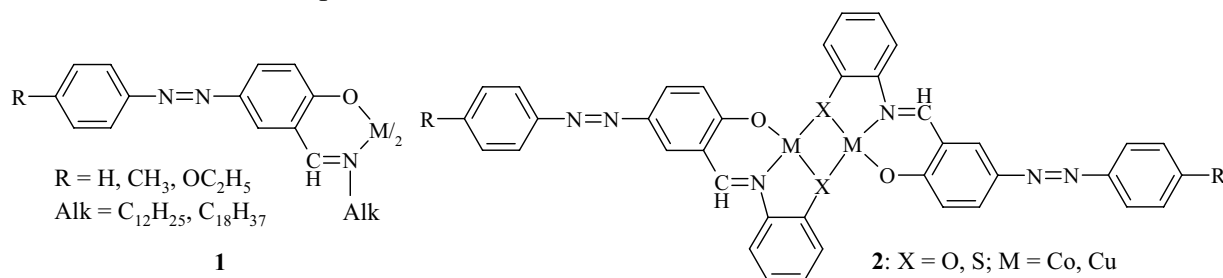
4 - Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва

5 - Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

sanikoil@inbox.ru

В развитие наших исследований по созданию магнитоактивных металлокомплексов с управляемым спин-спиновым обменом (молекулярные магнетики) были синтезированы и изучены хелаты фотохромных азометинов азосалицилового альдегида, представляющие интерес для изучения кроссовер-эффекта.

На основе R-фенилазосалициловых альдегидов получены новые азометиновые лигандные системы, моно- и биядерные комплексы **1** и **2**.



Координационные соединения **1** и **2** получены в условиях химического (из ацетатов металлов) и электрохимического (анодное растворение нульвалентных комплексообразователей) синтезов.

Димерный характер хелатов **2** подтверждён данными EXAFS. Проведённые магнетохимические (300–2 К) исследования показали, что при X=S в комплексах **2** реализуется ферромагнитное обменное взаимодействие, а при X=O наблюдается антиферромагнитный обмен.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала ВШ (грант РНП.2.2.1.1/2348), программы Президиума РАН (проект «Молекулярный дизайн магнитоактивных веществ и материалов (молекулярных магнетиков), Президента РФ (грант НШ-363.2008.3), грантов РФФИ (08-03-00154, 08-03-00223, 07-03-00710).*

## КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПИРАЗОЛИЛПИРИМИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

М.Б. Бушуев<sup>1</sup>, В.П. Кривопапов<sup>2</sup>, Н.В. Семиколонова<sup>3</sup>, С.В. Ларионов<sup>1</sup>

1 - ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия

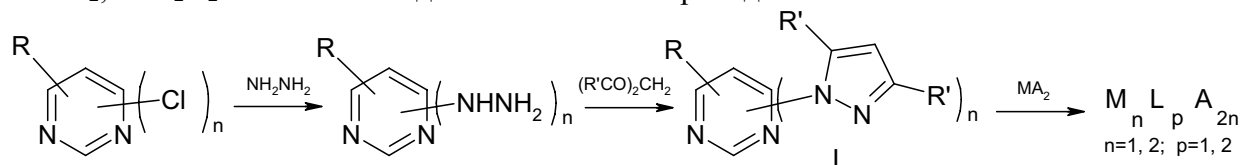
3 - ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

bushuev@che.nsk.su

Азолилпиримидины, по сравнению с их аналогами – азолилпиридинами, мало изучены как реагенты для синтеза комплексов с интересными функциональными свойствами.

Цель исследования – разработка путей направленного синтеза комплексов 3d-металлов с гибридными азаетероциклическими лигандами – пиразолилпиримидинами, исследование их строения, каталитических и магнитных свойств.

Нами синтезированы комплексы  $MA_2$  ( $M = Fe, Co, Ni, Cu$ ;  $A = Cl, Br, NCS, ClO_4$ ) с бидентатными лигандами ( $L^2$ ) – 2- и 4-пиразолилпиримидинами; бис-бидентатными ( $L^{2,2}$ ) – 4,6-бис(пиразолил)пиримидинами; тридентатными ( $L^3$ ) – 2,4-бис(пиразолил)пиримидинами, имеющие состав  $ML^2A_2$ ,  $ML^2_2A_2$ ,  $M_2L^{2,2}A_4$ ,  $M_2L^3A_4$ ,  $ML^3A_2$ ,  $ML^3_2A_2$ . Синтез лигандов и комплексов проводили в основном по схеме:



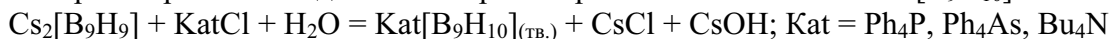
Соединения исследованы методами ИК-, ЭПР- и электронной спектроскопии, магнетохимии, РСА. Большинство комплексов стехиометрии  $ML^2A_2$ ,  $ML^2_2A_2$ ,  $ML^3A_2$ ,  $ML^3_2A_2$  имеет одноядерное молекулярное строение, комплексы  $M_2L^{2,2}A_4$  и  $M_2L^3A_4$  – двухъядерное и полиядерное строение.

Некоторые комплексы  $Cu(II)$  проявляют заметную каталитическую активность в реакции полимеризации этилена. Для комплексов  $Co(II)$  и  $Cu(II)$  найдены антиферромагнитные взаимодействия между ионами  $M^{2+}$ . В  $FeL^3_2A_2$  ( $L^3 = 2,4$ -бис(1Н-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин) реализуется спиновый переход  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Таким образом, комплексы с пиразолилпиримидинами оказались перспективным классом соединений, обладающих каталитической активностью и спиновым переходом.

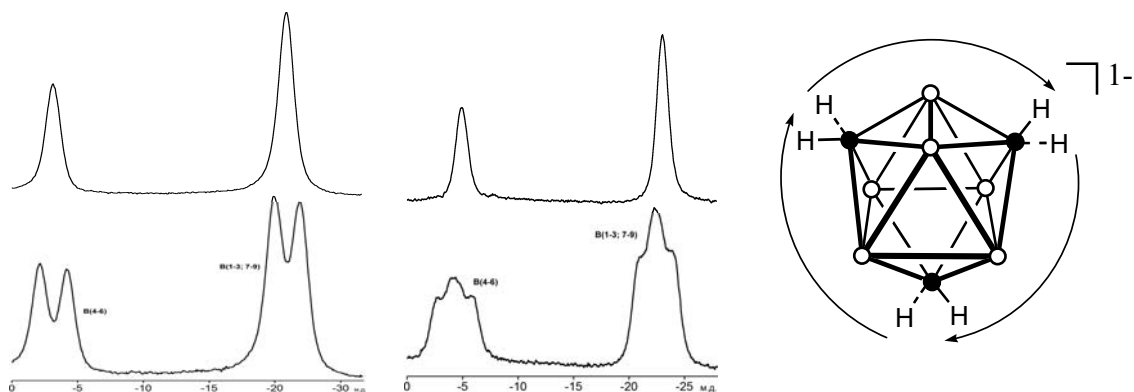
## СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НОНАГИДРО-КЛОЗО-НОНАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_9H_9]^{2-}$

А.Ю. Быков, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов  
Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН  
zhizhin@igic.ras.ru

В настоящем докладе приведены основные результаты изучения реакционной способности полиэдрического кластера  $[B_9H_9]^{2-}$  – одного из типичных представителей пространственно ароматических неорганических систем. Нами было найдено, что при добавлении галогенидов четвертичных аммониевых и фосфониевых катионов к водным растворам клозо-нонаборатов щелочных металлов происходит образование малорастворимых в воде солей с протонированным моноанионом  $[B_9H_{10}]^-$ :



Процесс протонирования отражается в ИК спектрах поглощения. В области валентных колебаний связей бор-водород полоса поглощения оказывается сильно расщеплена (максимумы при  $2443 \text{ см}^{-1}$  (с.),  $2432 \text{ см}^{-1}$  (с.),  $2412 \text{ см}^{-1}$  (с.),  $2401 \text{ см}^{-1}$  (с.),  $2393 \text{ см}^{-1}$  (с.),  $2381 \text{ см}^{-1}$  (с.),  $2358 \text{ см}^{-1}$  (с.),  $2338 \text{ см}^{-1}$  (с.)), исчезает полоса валентных колебаний при  $2520 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к валентным колебаниям групп при апикальных вершинах. Сопоставляя данные спектров ИК и ЯМР, можно предположить, что строение полиэдра остается неизменным, а дополнительный атом водорода мигрирует между апикальными вершинами. Это приводит к расщеплению сигналов в спектрах ЯМР  $^{11}B$  в уширенные триплеты, за счет спин-спинового взаимодействия ядер атомов бора с двумя протонами (приведены спектры ЯМР  $^{11}B$  для  $Cs_2[B_9H_9]$  и  $(Ph_4P)[B_9H_{10}]$ ):



Взаимодействие солей аниона  $[B_9H_{10}]^-$  с нуклеофилами уже при комнатной температуре приводит к образованию монозамещенных клозо-нонаборатов (например, аниона  $[2-B_9H_8NCCCH_3]^-$ ) с расположением заместителя при экваториальном атоме бора.

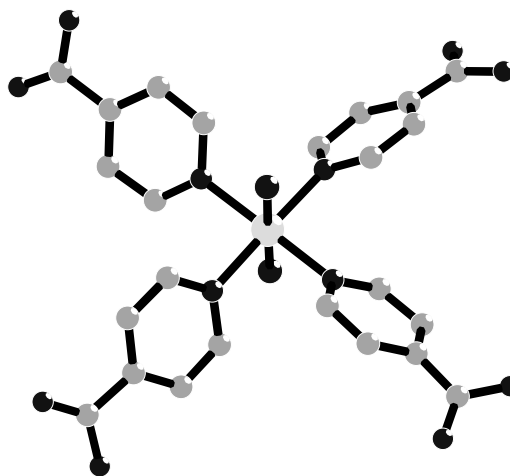
*Работа проводилась при поддержке РФФИ (гранты 08-03-01008, 07-03-00552)*

## КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

Д.Б. Васильченко, А.Б. Венедиктов, С.В. Корнев, И.А. Байдина, Е.Ю. Филатов  
 Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
 scrubberr@mail.ru

Постоянный интерес к химии комплексов родия (III) с гетероциклическими лигандами, вызван тем, что химические превращения этих соединений приводят к получению производных с выраженными фотохимическими и каталитическими свойствами и перспективными как медицинские препараты. Однако среди множества работ, по данному классу комплексов, лишь ограниченное число работ связано с исследованием их химических превращений.

В данной работе приведены результаты по синтезу, характеристике (методами РФА, химического анализа, спектроскопии ИК, ЯМР, ЭСП) комплексных солей с общей формулой  $trans-[RhL_4Cl_2]X$ , где L = пиридин,  $\gamma$ -пиколин,  $\beta$ -пиколин; X = Cl,  $ClO_4^-$ ,  $ReO_4^-$  и др. Проведено систематическое изучение кристаллических структур полученных соединений, выявлены факторы, определяющие их изоструктурность. Детальное исследование термических свойств позволило определить основные параметры твердофазных перегруппировок и разработать методики количественного получения триаминных комплексов родия. Благодаря высокой химической устойчивости, катионы  $[RhPic_4Cl_2]^+$  были использованы для изучения процесса окисления координированного пиколина до изоникотиновой кислоты, при сохранении неизменным координационного узла.



Проведена работа по синтезу, характеристике и изучению свойств аналогичных комплексных солей родия (III) с такими бидентатными лигандами как, изоникотиновая кислота ( $i-NicH$ ) и 4-гидроксипиридин. Показано, что при различной кислотности среды доминируют катионная, анионная либо молекулярная формы комплексов (на рисунке показана структура катиона  $[Rh(i-NicH)_4Cl_2]^+$ ). Свободные донорные атомы кислорода, карбоксильных или гидроксильных групп опробованы в качестве лигандов для ионов



другого металла, с целью получения гетерометаллических систем полимерного или олигомерного строения.

## СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРОЕНИЕ НОВЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С МОСТИКОВЫМИ ТИОЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Д.Д. Ваулина<sup>1</sup>, А.В. Еремин<sup>1</sup>, О.В. Магдысюк<sup>2</sup>, А.Е. Лапшин<sup>2</sup>, Н.С. Панина<sup>1</sup>, А.Н. Беляев<sup>1</sup>, С.А. Симанова<sup>1</sup>

1 - СПбГТИ(ТУ), каф.неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия

2 - ИХС им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

uplavice@mail.ru

Взаимодействием  $[PdLCl_2]$  (L – 2,2'-dipy, 1,10-phen) с нитратом серебра в водном растворе, с последующим добавлением тиолатного лиганда (цистеина (Cys) или цистеина (Cyst, 2-аминоэтантиол) синтезированы два новых биядерных комплекса палладия(II):  $[Pd_2(\mu-S-Cys)(\mu-S-CysH)(2,2'-dipy)_2](NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$  и  $[Pd_2(\mu-S-CystH)_2(1,10-phen)_2](NO_3)_4 \cdot H_2O$ . Комплексы исследованы методом элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Комплекс  $[Pd_2(\mu-S-Cys)(\mu-S-CysH)(2,2'-dipy)_2](NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$  кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой P-1, параметры элементарной ячейки, Å: a = 13.86, b = 13.82, c = 12.17,  $\alpha = 122.13^\circ$ ,  $\beta = 103.61^\circ$ ,  $\gamma = 91.40^\circ$ ,  $V(\text{Å}^3) = 1887.0$ , Z = 1, R = 7.02%;  $[Pd_2(\mu-S-CystH)_2(1,10-phen)_2](NO_3)_4 \cdot H_2O$  - в моноклинной сингонии с пространственной группой Cc, параметры элементарной ячейки, Å: a = 24.53, b = 13.10, c = 22.65,  $\beta = 104.26^\circ$ ,  $V(\text{Å}^3) = 7052.25$ , Z = 4, R = 3.16%.

Согласно данным РСА в элементарной ячейке обоих координационных соединений находятся димеры из двух молекул комплексов, образованные за счет попарных нековалентных взаимодействий между  $\pi$ -системами азотсодержащих лигандов (межслоевое расстояние ~ 3.4 Å). Мостиковые молекулы тиолатных лигандов такой димерной единицы участвуют в образовании водородных связей с соседней, приводя к образованию непрерывных одномерных цепей.

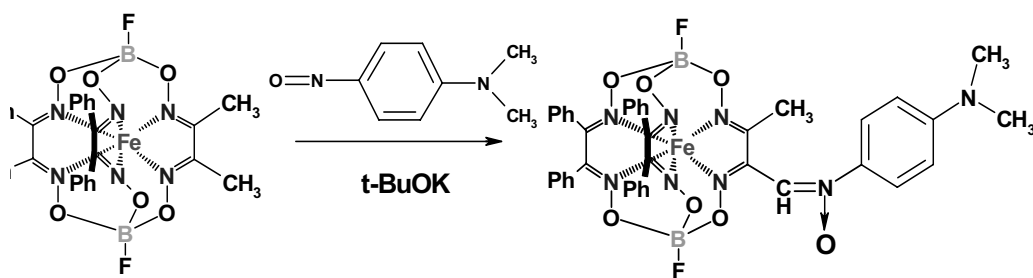
## РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ – НОВЫЙ ПОДХОД К МОДИФИКАЦИИ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ

М.А. Вершинин<sup>1</sup>, И.В. Ельцов<sup>1</sup>, Я.З. Волошин<sup>2</sup>, А.Б. Бурдуков<sup>1</sup>, Н.В. Первухина<sup>1</sup>

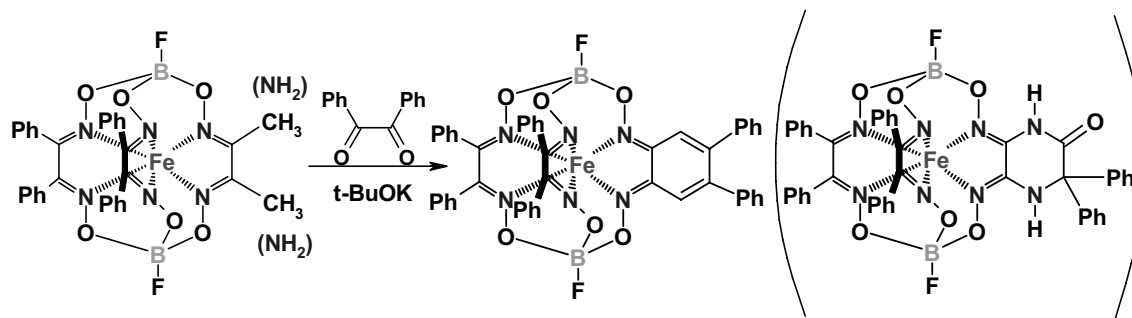
1 - Учреждение академии наук Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

2 - Учреждение академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
mvershinin@ngs.ru

Реберная функционализация трис-диоксиматных клатрохелатов может быть осуществлена взаимодействием анионов диметил- и диаминозамещенных клатрохелатов железа(II) с различными электрофильными агентами, в частности, карбонильными соединениями и их азотистыми аналогами – нитрозосоединениями. Нами были выделены клатрохелатные продукты реакции этого типа с *para*-нитрозо-N,N-диметиланилином и установлено, что в зависимости от условий их проведения могут образовываться основание Шиффа, альдегид или нитрон.



Также были получены клатрохелатные продукты циклизации анионов диметил- и диаминозамещенных клатрохелатов с бензилом как представителем  $\alpha$ -дикетонов.



Синтезированные макробикалические комплексы были охарактеризованы методами ПСА, MALDI-TOF масс-спектрометрии и поляризованной ЯМР-спектроскопии.

*Это исследование поддержано грантом РФФИ № 07-03-00444.*

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА НА ОСНОВЕ ОРТО-ГИДРОКСИФЕНИЛТРИАЗОЛОВ И ОРТО-ГИДРОКСИНАФТИЛОКСАДИАЗОЛА

А.Д. Викрищук<sup>1</sup>, Л.Д. Попов<sup>2</sup>, Н.И. Викрищук<sup>2</sup>, Г.А. Душенко<sup>3</sup>

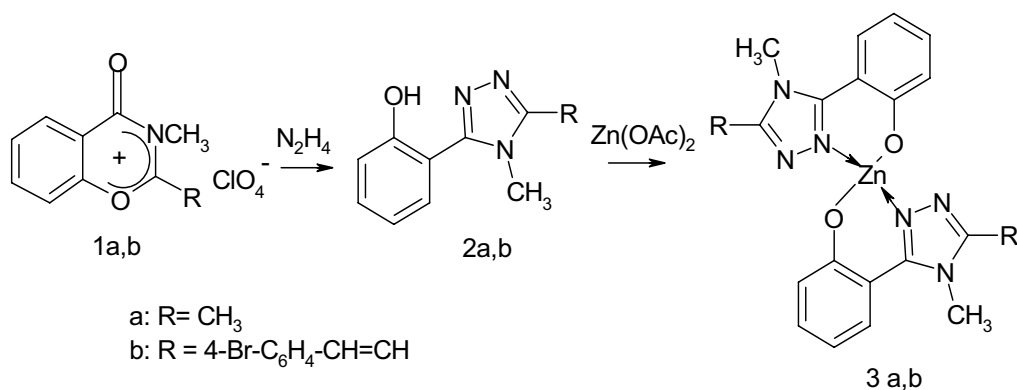
*1 - отдел морских и экосистемных исследований Южного научного центра РАН, Ростов-на-Дону*

*2 - химический факультет, Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону*

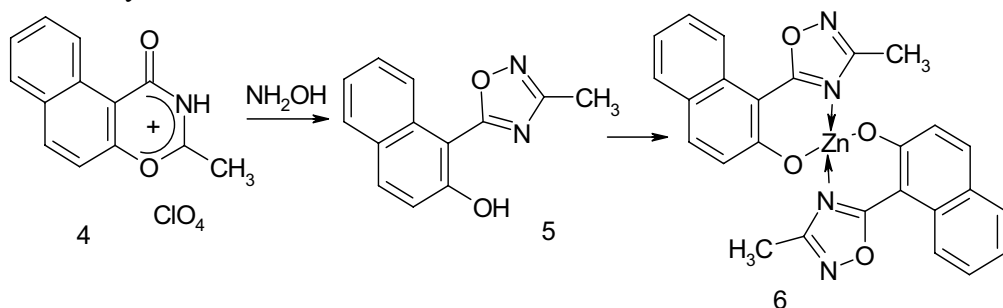
*3 - отдел физической органической химии Южного научного центра РАН, Ростов-на-Дону*

*natvi2004@mail.ru*

Комплексы цинка (II), бериллия (II), рутения (II), алюминия (III), редкоземельных элементов на основе орто-гидроксифенилзамещенных азолов являются составными частями металлолюминофоров и композиций для органических светоизлучающих диодов – OLED, интерес к которым в последнее время необычайно высок [1,2]. С целью получения новых перспективных материалов для создания активных полноцветных матриц на основе OLED-технологии, нами синтезированы новые гидроксифенилзамещенные 1,2,4-триазолы (2a,b) и комплексы цинка (3a,b) на их основе.



Рециклизацией перхлората 4-оксо-1,3-нафтоксазиния 4 под действием гидроксилamina был получен оксадиазол 5, кипячение которого с ацетатом цинка привело к металлокомплексу 6.



Строение полученных соединений установлено на основании данных ИК, УФ, ПМР и масс-спектрологии. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНП 2.1.1.2371.

[1]. Метелица А.В., Бурлов А.С., Безуглый С.О., Бородкина И.Г., Брень В.А., Гарновский А.Д., Минкин В.И. // Корд. хим., 2006, т.32, N12, С. 894.

[2]. Malecki J. G., Kruzynski R., Jaworska M., Lodowski P., Mazurak Z. // J. Organomet. Chem., 2008, Vol. 693, N6, P.1096.

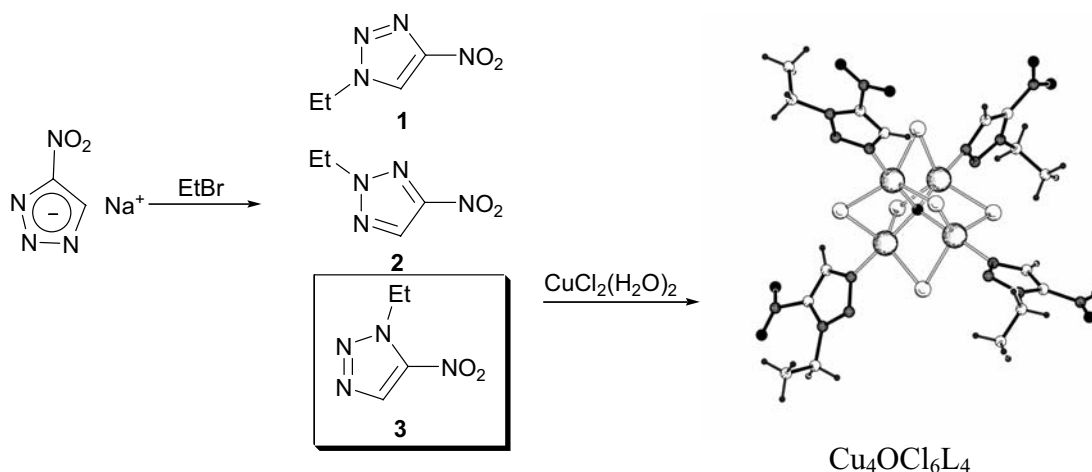
### АЛКИЛИРОВАНИЕ 4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛА: ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТА N3-ЭТИЛИРОВАНИЯ ПУТЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

С.В. Войтехович<sup>1</sup>, П.Н. Гапоник<sup>1</sup>, А.С. Ляхов<sup>1</sup>, Г.Т. Суханов<sup>2</sup>, О.А. Ивашкевич<sup>1</sup>

*1 - Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

*2 - Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Россия  
azole@rambler.ru*

При исследовании процессов алкилирования 4-нитро-1,2,3-триазола нами обнаружено образование трех продуктов этилирования, которые на основании данных спектроскопии ЯМР отнесены к изомерным N-этил-4(5)-нитро-1,2,3-триазолам **1-3**. Попытки выделения ранее неопisanного N3-изомера, 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазола **3** в индивидуальном состоянии фракционной перегонкой продуктов алкилирования оказались безуспешными ввиду близости температур кипения изомеров **2** и **3**. Образование триазола **3** подтверждено рентгеноструктурным анализом его комплекса Cu<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub>L<sub>4</sub>, который был получен продолжительным (около 1 месяца) взаимодействием дигидрата хлорида меди(II) с фракцией, содержащей изомеры **2** и **3**. Отметим, что, несмотря на большой избыток (9:1) изомера **2**, образуется лишь комплекс триазола **3**, что можно объяснить существенным различием в координирующей способности данных изомеров. Наблюдаемое образование тетраядерного оксохлоридного комплекса обусловлено частичным гидролизом хлорида меди и высокой термодинамической устойчивостью кластеров данного типа.



В полученном комплексе триазол **3** выступает в качестве монодентатного лиганда, связываясь с атомом металла за счет атома N<sup>3</sup> гетероцикла. Данный комплекс, являющийся первым структурно охарактеризованным комплексом вицинальных нитротриазолов, представляет значительный научный интерес в качестве объекта магнетохимических исследований ввиду наличия в нем двух различных обменных каналов Cu-O-Cu и Cu-Cl-Cu.

### ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНА

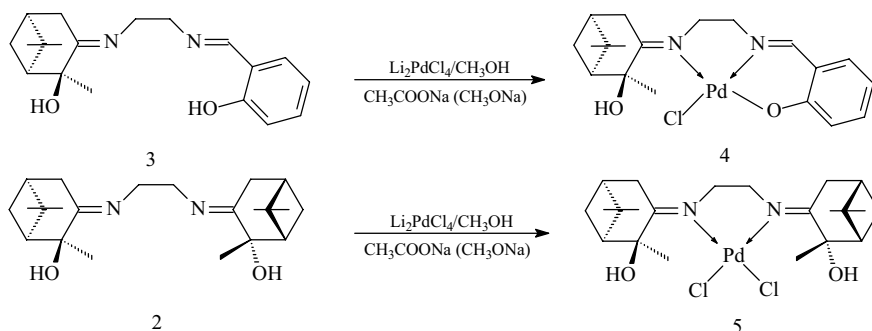
Е.Г. Воробьева<sup>1</sup>, О.А. Залевская<sup>1</sup>, И.А. Дворникова<sup>2</sup>, А.В. Кучин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Сыктывкарский государственный университет

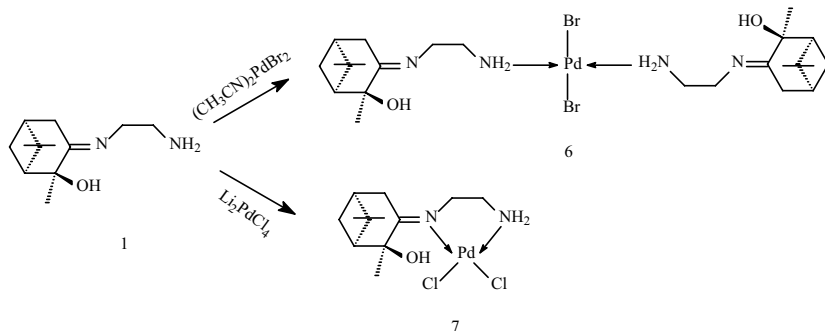
<sup>2</sup> - Институт химии КомиНЦ УрО РАН

*kutchin-av@chemi.komisc.ru*

Внимание исследователей к хиральным комплексам палладия обусловлено успехами использования их в асимметрическом металлокомплексном катализе. Конденсацией 2-гидроксипинан-3-она с этилендиамином в различных условиях были получены моно- (1) и диимин (2). Последующая конденсация моноимина (1) с салициловым альдегидом привела к образованию несимметричного диимина (3). В качестве палладирующих реагентов мы использовали тетрахлоропалладат лития и бромид палладия в форме ацетонитрильного комплекса; реакцию проводили в присутствии оснований (ацетата или метилата натрия). При взаимодействии лиганда (3) с тетрахлоропалладатом лития идет образование комплексного соединения (4) с выходом 35%.



При взаимодействии лиганда (2) с тетрахлоропалладатом лития образуется хелатный комплекс палладия (5) с низким выходом.



Моноимин (1) имеет два N-донорных центра аминный и иминный. По литературным данным обе группы могут принимать участие в координации. Бромид палладия образует мооядерный координационный комплекс (6). При палладировании моноимина

тетрахлоропалладатом лития образуется хелатный комплекс (7). Строение полученных комплексных соединений подтверждено методами ЯМР, ИК-спектроскопии, данным элементного анализа. Пространственное строение соединения (4) было определено с помощью РСА.

## ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ЦИАНОМЕТАЛЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

К.Э. Вострикова<sup>1</sup>, P. Rey<sup>2</sup>

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

*2 - Departement de Recherche Fondamentale sur la Matiere Condensee, Service de Chimie Inorganique et*

*Biologique, CEA-Grenoble, France*

*vosk@che.nsk.su*

Цианометаллаты привлекли внимание исследователей благодаря их способности к дополнительной координации комплексов или ионов металлов с образованием систем с различной размерностью. Цианидный мостик является эффективным проводником между парамагнитными центрами, что делает гетерополиядерные соединения на основе парамагнитных цианокомплексов перспективными для получения молекулярных магнетиков и материалов для спинтроники. Широкий выбор исходных объектов для комбинирования дает синтетикам большой простор для дизайна (конструирования) конечных соединений с заданной размерностью и желаемыми физическими свойствами. В настоящей работе приводится краткий анализ имеющихся в литературе результатов по синтезу и свойствам полиядерных соединений цианометаллатов первого переходного ряда. Основное же внимание уделяется анизотропным цианокомплексам ионов металлов второго и третьего переходных рядов и продуктам их конденсации с комплексами ионов 3d-металлов.

Для конструирования низкоразмерных систем – молекул-магнитов (SMM) и цепочек-магнитов (SCM), применяют блокирующие лиганды. Обычно в качестве таковых используются полидентатные диамагнитные лиганды. Авторы работы предлагают использовать в данном случае хелатирующие органические радикалы. Такой подход позволит увеличить полный спин молекулярных кластеров или цепочек, а следовательно и температуру блокирования намагниченности – основной физической характеристики SMM и SCM.

*Благодарность: Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (08-03-00459-а, 09-03-90429-Укр\_ф\_а)*

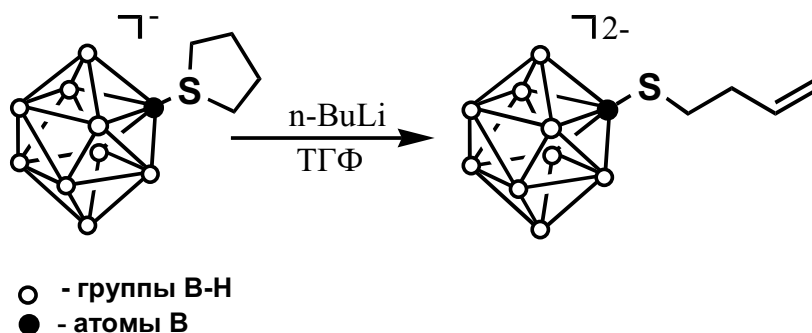
## СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Н.А. Вотинова<sup>1</sup>, Е.Ю. Матвеев<sup>1</sup>, Г.А. Разгоняева<sup>2</sup>, К.Ю. Жижин<sup>2</sup>, Н.Т. Кузнецов<sup>2</sup>  
1 - Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова  
2 - Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН  
zhizhin@igic.ras.ru

Известно, что производные клозо-декаборатного аниона, содержащие циклический заместитель с оксониевым атомом кислорода, способны реагировать с отрицательно заряженными нуклеофильными реагентами, давая производные с соответствующей пendantsкой функциональной группой [1].

Нами был разработан новый метод синтеза серусодержащих производных, который заключается в раскрытии циклического заместителя тиониевого типа в замещенных клозо-декаборатах. Было показано, что в отличие от клозо-декаборатов с заместителями оксониевого типа данные производные реагируют только с наиболее сильными нуклеофилами, такими как литийорганические соединения:

Полученные соединения представляют собой тиопроизводные клозо-декаборатного аниона, содержащие пendantsкую двойную углерод-углеродную связь. Такие производные могут выступать в роли эффективных лигандов в синтезе координационных соединений металлов платиновой группы. Связь в таких комплексах может осуществляться как за счет взаимодействия металла с  $\pi$ -орбиталями экзо-полиэдрического заместителя, так и за счет участия необычных донорных центров – кластерных анионов, обладающих способностью образовывать многоцентровые связи  $M - H - B$  с металлическим центром.



Работа проводилась при поддержке РФФИ (гранты 08-03-01008, 07-03-00552).

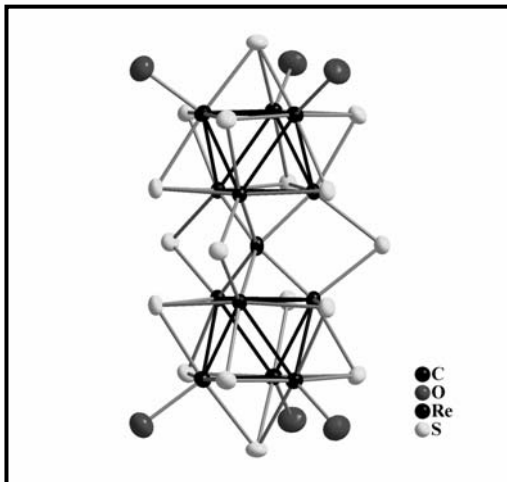
[1]. a) Igor B. Sivaev, Stefan Sjoberg, Vladimir I. Bregadze, J. Organomet. Chem. **2003**, 680, 106 b) Igor B. Sivaev, Zoya A. Starikova, Stefan Sjoberg, Vladimir I. Bregadze, J. Organomet. Chem. **2002**, 649, 1 c) Igor B. Sivaev, Andrei A. Semioshkin, Bernd Brelloch, Stefan Sjoberg, Vladimir I. Bregadze, Polyhedron, **2000**, 19, 627

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВЕНАДЦАТИЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Я.М. Гайфулин<sup>1</sup>, Ю.В. Миронов<sup>2</sup>, В.Е. Федоров<sup>2</sup>  
1 - Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук  
2 - Институт Неорганической Химии им. А.В. Николаева СО РАН  
jacob@gorodok.net

Проведены систематические исследования реакционной способности двенадцатиядерных биоктаэдрических кластерных комплексов  $[Re_{12}CS_{17}L_6]$  и их химической модификации. Окислением цианогрупп в соединении  $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]$  бромом при  $150^\circ C$  в запаянной ампуле получен комплекс состава  $Re_{12}CS_{17}$ . Полученный продукт оказался удобным

прекурсором для реакций различного типа. Так реакцией  $\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$  с расплавом  $\text{PPh}_3$  получен комплекс  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{PPh}_3)_6]$ , а с расплавами  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  или  $\text{PPh}_4\text{Br}$  происходит образование соответствующих фосфониевых солей. Реакции “ $\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$ ” с расплавом  $\text{KOH}$  или  $\text{KSCN}$  приводят к образованию комплексов  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{OH})_6]$  и  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{NCS})_6]$  соответственно. На монокристаллах тиогидроксикомплекса  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{OH})_6]$  изучена кристаллическая структура соединения (рисунок).



Соли щелочных металлов на основе гидроксикомплекса обладают высокой растворимостью в воде, при этом OH-группы являются достаточно лабильными в реакциях различного типа. Это открывает путь к синтезу новых двенадцатиядерных комплексов рения с разнообразными терминальными лигандами, в том числе органическими. Используя лабильность OH групп, синтезирован комплекс, в котором все терминальные лиганды представлены молекулами трет-бутилпиридина.

В докладе представлены детали синтеза, строение и физико-химические характеристики некоторых новых кластерных комплексов с органическими и неорганическими лигандами.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-03-00912).*

## ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ С УПРАВЛЯЕМОЙ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Ю.Г. Галяметдинов<sup>1</sup>, А.А. Князев<sup>1</sup>, В.И. Джабаров<sup>1</sup>, Б.Р. Хазеев<sup>1</sup>, К. Биннеманс<sup>2</sup>

*1 - Казанский государственный технологический университет*

*2 - Католический университет г. Левена, Бельгия*

*yugal2002@mail.ru*

В последнее время изучение фотофизических свойств координационных соединений лантаноидов с органическими лигандами находится в центре внимания многих исследовательских групп. Интерес к таким соединениям вызван тем, что в отличие от органических флуоресцентных и фосфоресцентных материалов, комплексы лантаноидов излучают в очень узком спектральном диапазоне порядка 10 нм, что обусловлено спецификой электронного строения атомов этих металлов. Материалы на их основе используются в различных оптоэлектронных устройствах (оптические усилители, эмиттеры, органические светодиоды, люминесцентные панели). Жидкокристаллические (жк) производные комплексов лантаноидов, обладают повышенной эффективностью люминесценции и способны ориентироваться внешними электрическими и магнитными полями.

Впервые получены жидкокристаллические аддукты  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов обладающие маловязкой термостабильной нематической мезофазой в широком интервале температур<sup>1</sup>. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ЯМР (<sup>1</sup>H) -, ИК - спектроскопии. Методами поляризационной политермической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии, определены температуры, термодинамические параметры фазовых переходов и типы мезофаз.

Изучена возможность ориентации синтезированных соединений ориентантами и магнитным полем. Приготовлены ориентированные образцы с различным типом (планарная, гомеотропная и твист) ориентации в ячейке. Установлено, что полученные соединения ориентируются магнитным полем с образованием материалов обладающих

упорядоченной надмолекулярной организацией ионов лантаноидов и сохраняющих эту структуру при комнатной температуре. Показано, что по сравнению с неупорядоченными соединениями лантаноидов, ориентированные среды с одноосной ориентацией комплексов имеют меньшую дефектность и обладают эффективной поляризованной люминесценцией.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку гранту РФФИ 08-03-00900-а, совместной программе CRDF и Минобразования России "Фундаментальные исследования и высшее образование" (BRNE, Y5-C07-05)

1. Yu.Galyametdinov, A.Knyazev, V.Dzhabarov, T.Cardinaels, K.Driesen, C.Görrler-Walrand, K.Biennemans. *Advanced Materials*. 2008, 20, 252-257.

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ТИОЛОВ RSH И ЛИГАНДНЫХ СПОСОБНОСТЕЙ ИХ АНИОНОВ RS<sup>-</sup> ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ D-ЭЛЕМЕНТОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ**

А.В. Гарабаджиу<sup>1</sup>, П.Б. Давидович<sup>2</sup>, Н.С. Панина<sup>3</sup>, А.Н. Беляев<sup>3</sup>

1 - СПбГТИ(ТУ), кафедра технологии микробиологического синтеза, Санкт-Петербург, Россия

2 - СПбГТИ(ТУ), кафедра молекулярной биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

3 - СПбГТИ(ТУ), кафедра неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия

gar-54@mail.ru

Исследование тиолов RSH, обладающими слабыми кислотными свойствами, и лигандных способностей анионов SR<sup>-</sup> представляет большой интерес для решения задачи подбора каталитических систем на основе комплексов d-элементов, приводящих к селективному окислению тиолов - актуальной задачи теоретической и прикладной координационной, а также медицинской химии в области создания новых лекарственных препаратов.

Процессы кислотной диссоциации рассмотрены как реакции переноса протона от молекулы RSH на молекулу растворителя H<sub>2</sub>O: RSH + H<sub>2</sub>O ↔ RS<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Расчеты электронной структуры соединений выполнены по программному комплексу Jaguar 7.5 методом DFT B3LYP в базисе CC-PVTZ(-F)+. Значения термодинамических величин для последующего вычисления значений pK<sub>a</sub> тиолов получены при расчетах частот нормальных колебаний соединений на базе DFT силовых полей. С учетом энергий сольватации в модели поляризуемого континуума рассчитаны характеристики кислотной диссоциации pK<sub>a</sub> и калибровочные поправки для соответствия их с экспериментальными данными для 8 тиоловых соединений: CH<sub>3</sub>SH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH, NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SH, NH<sub>2</sub>CHCOONCH<sub>2</sub>SH, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NSSH и C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>SH.

Рассмотрено проявление природы радикала R<sup>·</sup> в кислотных свойствах тиолов. Рассчитаны и сопоставлены с имеющимся экспериментом энергии диссоциации связей H-S-, -S-R, энергий ионизации кислот HSR и анионов SR<sup>-</sup>. Описаны донорные способности тиолят-анионов SR<sup>-</sup>, возрастающие в ряду C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NSS<sup>-</sup> < C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S<sup>-</sup> < NH<sub>2</sub>CHCOONCH<sub>2</sub>S<sup>-</sup> < NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>-</sup> < C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S<sup>-</sup> ≤ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S<sup>-</sup> < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup> < CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>.

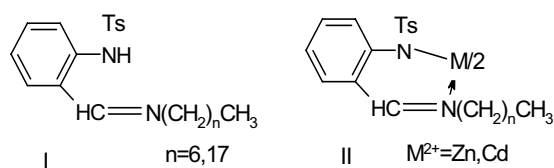
Полученные в работе результаты могут быть использованы для объяснения экспериментальных данных для тиолов RSH и прогнозирования устойчивости соединений SR<sup>-</sup>-лигандов с ионами d-элементов - промежуточных координационных соединений в каталитических циклах окисления тиолов.



## ПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНИСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА N-ТОЗИЛАЛЬДЕГИДИМИНАТОВ

А.Д. Гарновский, А.С. Бурлов, А.В. Метелица, И.Г. Бородкина, С.О. Безуглый,  
К.А. Лысенко, Г.С. Бородкин, С.А. Машенко, В.И. Минкин  
*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального  
университета, г. Ростов-на-Дону  
garn@ipoc.rsu.ru*

В развитие прикладного аспекта исследований химии координационных соединений азометиннов [1], нами прямым электрохимическим методом (анодное растворение комплексобразователя в степени окисления нуль [2]) синтезированы бис-хелаты d-металлов (Zn, Cd) и изучены их люминисцентные свойства. Енолидная таутомерная форма лигандирующего азометина I и хелатное строение азометинных комплексов II доказано методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектроскопии (корреляции COSY и HETCOR) и рентгеноструктурного анализа.



Лиганды люминисцируют в красной (520 нм), комплексы в синей (428–433 нм) областях спектра. Флюорисценция хелатов цинка характеризуется высокими квантовыми выходами (0.23–0.37).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (грант НШ – 363. 2008.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08–03–00154), гранта Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала» (РНП 2.1.1/2371). 2007. V. 60. № 12–14. 1435–1455.*

### Литература

1. Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov V.I. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 2. P. 151–2004.
2. Kharisov V.I., Garnovskii A.D., Kharissova O.V., Ortiz-Mendez U., Tsivandze A.Yu. // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 12–14. 1435–1455.

## ПЕРВЫЙ ПРИМЕР МАРГАНЕЦ(II) ПРОМОТИРУЕМОГО ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОКСАЗОЛЬНОГО ЦИКЛА

Д.А. Гарновский<sup>1</sup>, Т.О. Шмакова<sup>2</sup>, И.Е. Уфлянд<sup>2</sup>, К.А. Лысенко<sup>3</sup>, В.И. Симаков<sup>4</sup>,  
Е.П. Ивахненко<sup>5</sup>, А.С. Бурлов<sup>5</sup>, А.И. Ураев<sup>5</sup>, И.С. Васильченко<sup>5</sup>, М.Ю. Антипин<sup>3</sup>,  
А.Д. Гарновский<sup>5</sup>

*1 - Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*

*2 - Педагогический институт ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*

*3 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия*

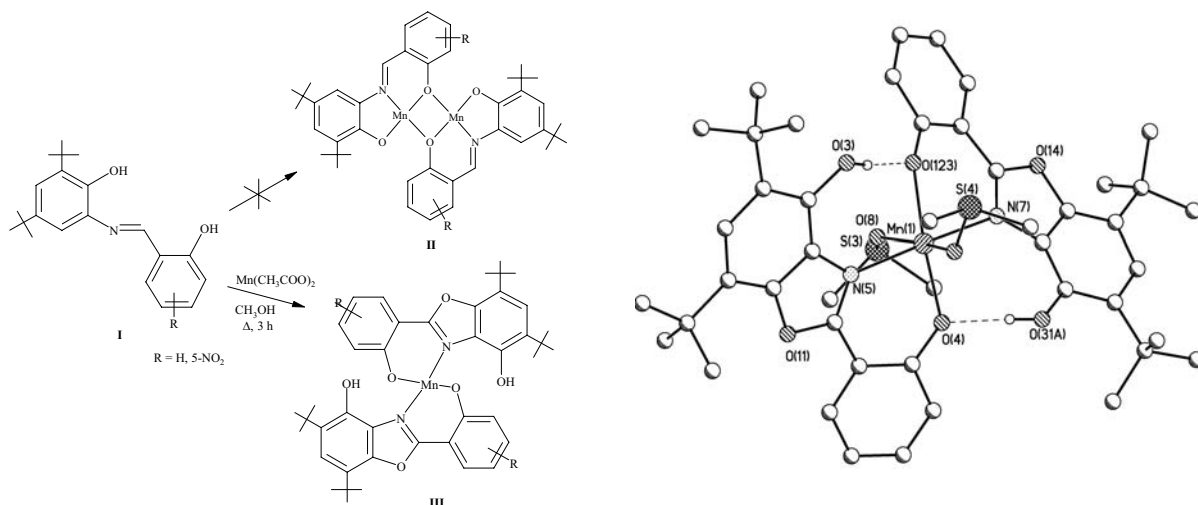
*4 - Химический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*

*5 - Институт физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*

*garn@ipoc.rsu.ru*

В результате взаимодействия ацетата марганца со стерически затрудненными тридентатными основаниями Шиффа N-(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси)салицилальдегидимином в среде метанола вместо биядерных комплексов были получены с количественным выходом продукты «неожиданного» строения - мооядерные комплексы марганца(II) (DMCO)<sub>2</sub>бис{5,7-ди-*трет*-бутил-2-(2-гидроксифенолято)-1,3-бензоксазол-4-ол}марганец(II) и (DMCO)<sub>2</sub>бис{5,7-ди-*трет*-бутил-2-(5-нитро-2-гидроксифенолято)-1,3-бензоксазол-4-ол}марганец(II). Оба комплекса охарактеризованы

данными С, Н, N элементного анализа, ИК спектроскопии и результатами температурной (300 – 2К) магнетохимии (для обоих комплексов магнитный момент составляет 5.7-5.8 М.Б.). Структуры обоих типов комплексов были установлены методом РСА.

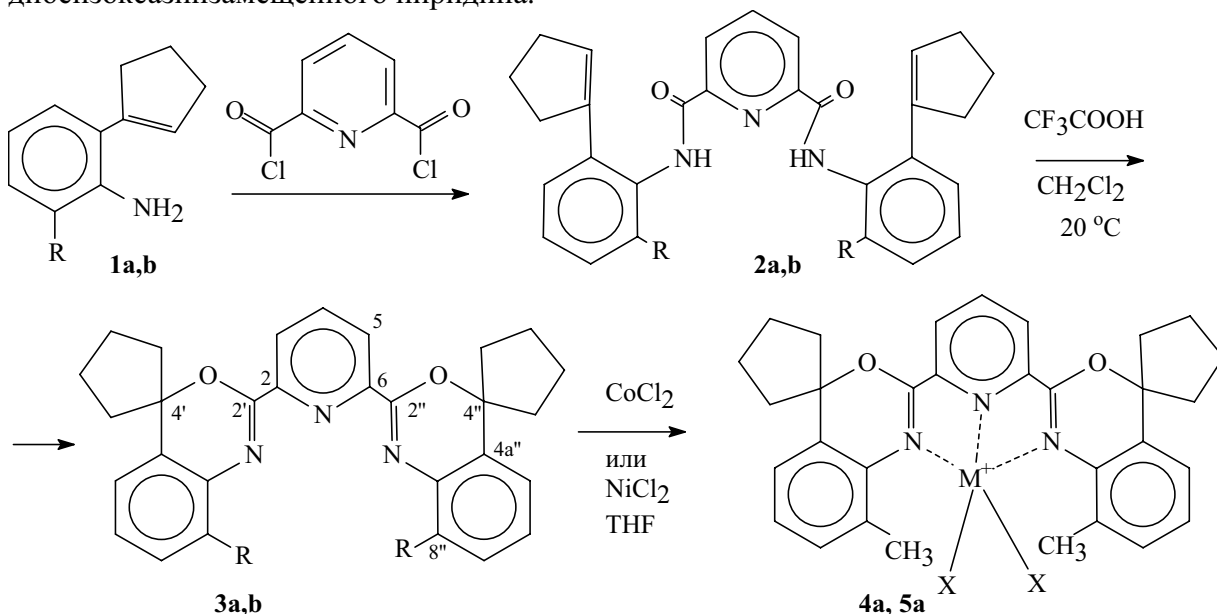


Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (НШ-363.2008.3), РФФИ 07-03-00256 а, 07-03-00710 а, 08-03-00154, программы «Развитие сети национальных университетов», Программа № 8 РАН и программы «Развитие сети национальных университетов».

## ПРОИЗВОДНЫЕ 3,1-БЕНЗОКСАЗИНОВ КАК НОВЫЕ ЛИГАНДЫ НЕФЕРРОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Р.Р. Гатауллин<sup>1</sup>, И.Б. Абдрахманов<sup>2</sup>  
 1 - Институт органической химии УНЦ РАН  
 2 - ИОХ УНЦ РАН  
 railgataullin@rambler.ru

Известно [1],[2], что Шиффовы основания, полученные из 2,6-дизамещенных производных пиридина применяются в качестве лигандов неферроценовых катализаторов полимеризации олефинов и благодаря этому привлекают внимание широкого круга исследователей. Нами получены новые лиганды, представляющие собой производное 2,6-дибензоксазинзамещенного пиридина.



R=Me (a), R=OMe (b)

Так, конденсацией *орто*-(1-циклопентен-1-ил)-6-R-анилинов **1a,b** [3] с дихлорангидридом пиридиндикарбоновой кислоты синтезировали амиды **2a,b**. Циклизация полученных амидов под действием CF<sub>3</sub>COOH при комнатной температуре приводит к дибензоксазинам **3a,b**. Последние были использованы нами для получения катализаторов кобальта и никеля **4a** и **5a**. Состав и структура синтезированных веществ установлены элементным анализом и спектральными данными.

Литература

1. Иванчев С. С., Толстикова Г. А., Бадаев В. К., Иванчева Н. И., Олейник И. И., Серушкин М. И., Олейник Л. В. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* **2001**, *43*, № 12, 2053.
2. Redlich M., Hossain M. M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8987.
3. Гатауллин Р. Р., Кажанова Т. В., Фатыхов А. А., Спирихин Л. В., Абдрахманов И. Б. *Изв. АН. Сер. хим.* **2000**, № 1, 171.

### МОЛЕКУЛЯРНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ ПРЕКУРСОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕРМАНИЙ - СОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.И. Герасимчук, Е.А. Мазуренко, Л.И. Железнова, М.Н. Дорошенко  
*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины*  
gerasimc@bigmir.net

Задача получения наноструктур – германиевых и герминовых нанотрубок и др. низкоразмерных германий - содержащих наноструктур, выдвигает необходимость проектирования и синтеза координационных соединений германия. Получение внутрикомплексных соединений германия затруднено по той причине, что германий, как элемент 6-й группы имеет значительную ковалентную составляющую.

Для молекулярного проектирования прекурсора с достаточно экранированной периферией молекулы (с целью достижения высокой их летучести) мы использовали дополнительные лиганды со значительной электрон-акцепторной активностью (фторированные β-дикетоны, кислород, гидразин). Проведены квантовохимические расчёты методом МЧПДП электронного и геометрического строения возможных соединений с указанными компонентами. На рис. 1 приведены геометрическое строение полученных комплексов германия с гексафторацетилацетон – лигандом (4) и гидразином (а), схема их электронных уровней (б) и рассчитанные ИК – спектры (в)

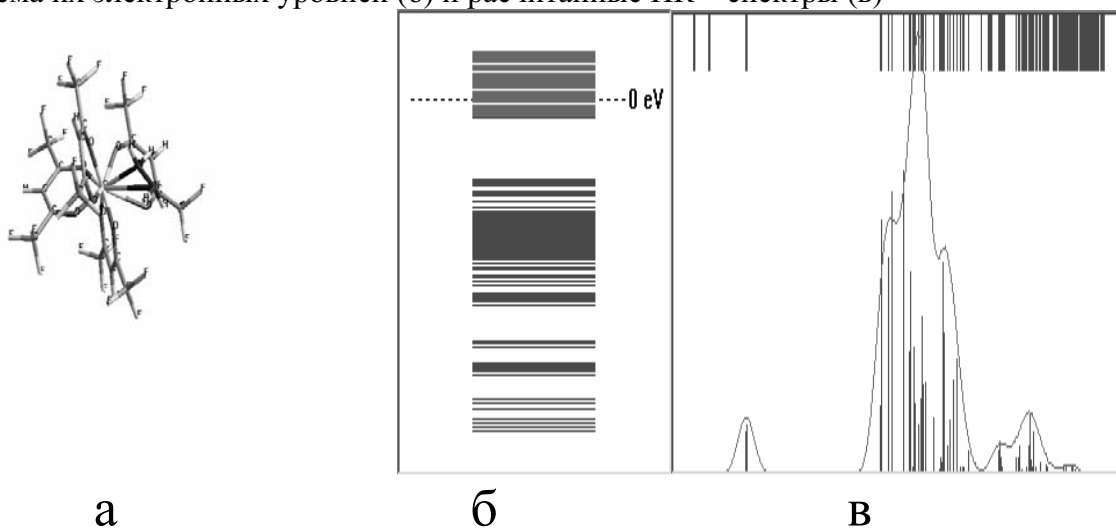


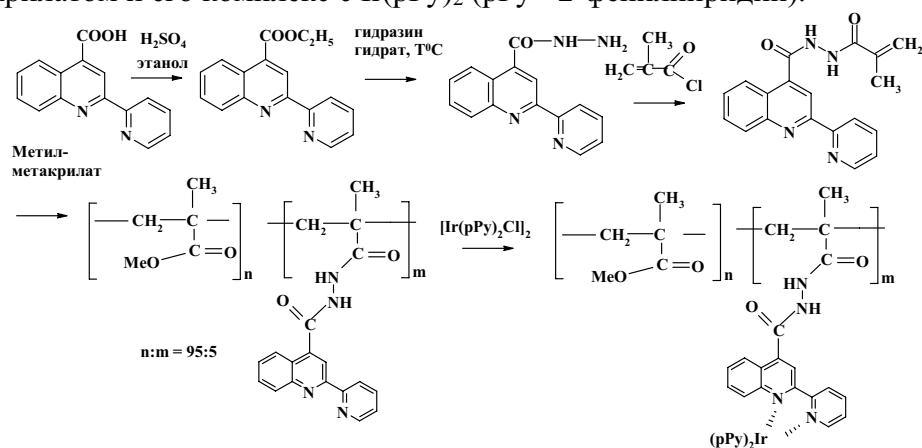
Рис. 1 Квантовохимические расчёты геометрического строения и спектральных характеристик Ge(HFA)<sub>4</sub> N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



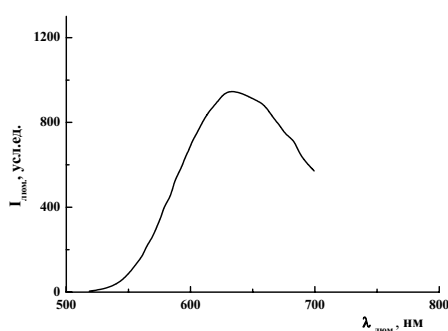
# НОВЫЙ ПОЛИМЕР С БОКОВЫМИ ПИРИДИЛХИНОЛИНОВЫМИ ГРУППАМИ И ЕГО КОМПЛЕКС С ИРИДИЕМ

М.Я. Гойхман, И.В. Подешво, Т.Д. Ананьева, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов,  
Е.В. Ануфриева, А.В. Якиманский  
ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия  
goikhman@hq.macro.ru

Металлополимерные комплексы на основе иридия обладают уникальной комбинацией химической стабильности, люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств и играют ключевую роль в развитии фотофизики, катализа и электролюминесценции. Нами синтезирован новый полимер с боковыми 2-пиридилхинолиновыми группами - сополи(метилметакрилат)-(1-метакрилоил-2-(2-пиридил)-4-карбоксихинолил) гидразин на основе 2-пиридилхинолин-4-карбоновой кислоты, полученной из изатина и 2-ацетилпиридина по реакции Пфитцингера. Из указанной кислоты был получен 1-метакрилоил-2-(2-пиридил-4-карбоксихинолил) гидразин и, далее, сополимер с метилметакрилатом и его комплекс с  $\text{Ir}(\text{ppy})_2$  (ppy - 2-фенилпиридин).



Спектр люминесценции металл-полимерного комплекса с Ir ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$ ).



Синтезированный металл-полимерный комплекс образует прочные прозрачные покрытия на стеклянных подложках, обладает люминесценцией в области 630-640 нм и является перспективным в качестве светоизлучающих материалов для органических светодиодов.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ С ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ФУЛЛЕРЕНОПИРРОЛИДИНАМИ

Н.Ф. Гольдшлегер, О.С. Рощупкина, П.А. Трошин

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Российская Федерация*  
nfgold@icp.ac.ru

Фуллерены являются уникальными молекулами, реакционная способность которых привлекает внимание исследователей, в том числе в области координационной химии. В данной работе изучено взаимодействие пиридилзамещенных фуллеренопирролидинов, *цис*-1,3-ди(2-пиридил)[60]фуллерено[1,2-с]пирролидина (**1**), *цис*-1,3-ди(4-пиридил)[60]фуллерено[1,2-с]пирролидина (**2**), 2-(3-пиридилметил)-1,3-ди(2-пиридил)[60]фуллерено[1,2-с]пирролидина (**3**), 2-(2-пиридилметил)-1,3-ди(2-пиридил)[60]фуллерено[1,2-с]пирролидина (**4**) и 2-(4-пиридилметил)-1,3-ди(4-пиридил)[60]фуллерено[1,2-с]пирролидина (**5**) с соединениями Rh(I) и Rh(II). Синтез соединений **1-5** проведен по реакции [2+3]циклоприсоединения азометинилидов, генерируемых из изомерных пиридинальдегидов и пиколиламинов (соединения **1,2**) или ди-2-пиколил- и ди-4-пиколиламинов (соединения **3-5**), к фуллерену C<sub>60</sub>. Показано формирование аддуктов тетракис(трифторацетата) диродия (II,II) с фуллеренопирролидинами (**2**) и (**5**) состава 1:1 или 1:2. Наличие электроноакцепторной (трифторметильной) группы в тетракарбоксилате диродия повышает льюисовскую кислотность аксиального положения фрагмента Rh<sub>2</sub><sup>4+</sup>. Поскольку фуллерен является акцептором, образование аддуктов Rh<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> с пиридилзамещенными фуллеренопирролидинами может происходить только путем аксиальной координации атомов азота лиганда. Взаимодействие RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с фуллеренопирролидинами (**1**) и (**5**) приводит к образованию мало устойчивых в растворе комплексов родия гапто-типа. Положение ν<sub>Rh-H</sub> и ν<sub>CO</sub> в ИК-спектрах последних (табл.) согласуется с понижением акцепторной способности замещенного фуллеренопирролидина по сравнению с C<sub>60</sub>.

Таблица. Данные элементного анализа, частоты (см<sup>-1</sup>) полос поглощения и их отнесение в ИК- спектрах соединений.

| Соединение  | N, % *      | ν               |         |         |
|---|-------------|-----------------|---------|---------|
|   |             | C <sub>60</sub> | Rh-H    | CO      |
| <b>1</b>  |             | 527             |         |         |
| <b>5</b>  |             | 527             |         |         |
| (η <sup>2</sup> - <b>1</b> )RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>       | 2.71(2.67)  | 515, 525        | 2055    | 1977    |
| (η <sup>2</sup> - <b>5</b> )RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>       | 3.62 (3.36) | 515, 525        | 2055    | 1980    |
| RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                   |             |                 | 2038 ** | 1922 ** |
| (η <sup>2</sup> -C <sub>60</sub> )RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |             | 515, 525 **     | 2056 ** | 1984 ** |

\* В скобках приведены вычисленные значения. \*\* - литературные данные

## ГЕТЕРОТОПНЫЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ю.Г. Горбунова<sup>1</sup>, А.Г. Мартынов<sup>2</sup>, К.П. Бирин<sup>2</sup>, Ю.Ю. Енакиева<sup>2</sup>, Л.А. Лапкина<sup>1</sup>,  
Е.В. Виноградова<sup>2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>2</sup>

1 - Учреждение Российской Академии Наук Институт Общей и Неорганической Химии им Н.С. Курнакова  
РАН, Москва

2 - Учреждение Российской Академии Наук Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н.  
Фрумкина РАН, Москва  
yulia@igic.ras.ru

Поиск новых материалов для электроники, оптики, медицины является одним из приоритетных направлений развития современной мировой науки. В этой связи вызывают интерес тетрапиррольные макроциклические соединения. Разнообразие свойств материалов, создаваемых на их основе, обусловлено спецификой электронного строения этих лигандов. В последнее время ведутся активные исследования, связанные с разработкой новых типов материалов на основе гетеротопных тетрапиррольных лигандов, в состав которых в качестве заместителей входят представители других классов соединений (краун-эфиры, фуллерены, поданды, каликсарены, ферроцены и т.д.). Использование достоинств разных классов соединений позволяет разрабатывать материалы, превышающие по своим физико-химическим характеристикам аналоги, созданные на основе гомотопных лигандов.

Нашей группой исследователей проводится систематическое изучение особенностей координационной и супрамолекулярной химии комплексов металлов с замещенными макроциклическими тетрапиррольными лигандами. Задачей данного этапа исследований является разработка методов направленного синтеза гетеролептических комплексов с тетрапиррольными лигандами, содержащими различные по природе периферийные заместители. Особое внимание уделяется изучению свойств синтезируемых соединений с целью разработки закономерностей формирования на их основе полифункциональных материалов для молекулярной электроники. В докладе приводятся результаты исследований авторского коллектива за последние два года.

*Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант №08-03-00835) и Российской академии наук за финансовую поддержку.*

## ХИМИЯ СИ-ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОСИЛОКАНОВ $\text{FXSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Y}$ ( $\text{Y} = \text{NR, O, S}$ )

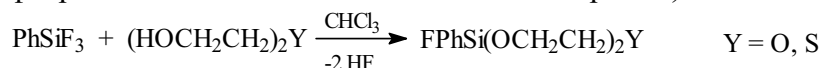
Е.А. Гребнева, А.С. Солдатенко, А.И. Албанов, Т.Н. Аксаментова, Н.Н. Чипанина,  
О.М. Трофимова, М.Г. Воронков

Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского  
отделения РАН, г. Иркутск, Россия  
omtrof@irioch.irk.ru

Реакцией протолитического расщепления связи C-Si в фенилтрифтор- или фенил(гидрокарбил)дифторсиланах бис(2-гидроксиэтил)амином, бис(2-триметилсилоксиэтил)амином и их N-метилзамещенными нами впервые синтезированы новые гетеросилоканы – Si-фторзамещенные квазисилатраны, отвечающие общей формуле  $\text{FXSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}$  ( $\text{X} = \text{F, Me, Ph}$ ;  $\text{R} = \text{H, Me}$ ).

Данные метода рентгеновской дифракции и ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{29}\text{Si}$  свидетельствуют о наличии в их молекулах прочной внутримолекулярной координационной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  и о стереохимической жесткости квазисилатранового гетероцикла.

Взаимодействие фенилтрифторсилана с диэтиленгликолем или тиодигликолем приводит к ранее неизвестным гетеросилоканам – 1,3-диокса-5-халькогеносилоканам (Si-фторзамещенным-5-халькогеноквазисилатранам).



Реакция  $\text{SiF}_4$  с бис(2-триметилсилокси)производным диэтиленгликоля или тиодигликоля протекает как процесс пересилилирования с элиминированием триметилфторсилана и образованием новых внутрикомплексных 1,1-дифтор-5-халькогеноквазисилатранов.



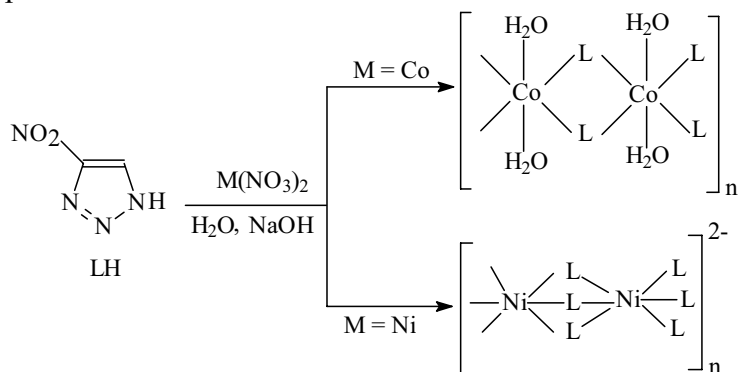
По данным ЯМР сдвиг резонанса  $^{19}\text{F}$  в слабое поле и меньшее абсолютное значение КССВ ( $^{29}\text{Si}$ - $^{19}\text{F}$ ) сравнительно с модельными соединениями четырехвалентного кремния, свидетельствуют о слабом координационном взаимодействии  $\text{O} \rightarrow \text{Si}$  в этих молекулах.

Квантовохимическими расчетами методом DFT (B3LYP/6-311G\*\*) установлено, что в изолированной молекуле  $\text{F}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  межатомное расстояние  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  на  $\sim 0.3 \text{ \AA}$  больше по сравнению с кристаллом и на  $1.357 \text{ \AA}$  меньше суммы ван-дер-ваальсовых (в.д.в.) радиусов атомов N и Si. В молекулах  $\text{RR}'\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$  межатомное расстояние  $\text{O} \rightarrow \text{Si}$  меньше суммы в.д.в. радиусов атомов O и Si на 0.635, 0.375, 0.364 и 0.211  $\text{ \AA}$  при  $\text{RR}' = \text{F}_2, \text{Me}_2, \text{PhF}$  и  $\text{Ph}_2$  соответственно. В  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$  рассчитанное расстояние  $\text{S} \rightarrow \text{Si}$  меньше суммы в.д.в. радиусов атомов Si и S на 0.462  $\text{ \AA}$ .

## ЭФФЕКТ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТОВ КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ (II), СОДЕРЖАЩИХ 4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛАТ НАТРИЯ

Ю.В. Григорьев, О.А. Ивашкевич, П.Н. Гапоник  
НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь  
hryhoryeu@bsu.by

Известно [1], что нитраты кобальта (II) и никеля (II) в водных растворах взаимодействуют с натриевыми солями тетразола и 1,2,4-триазола, а также С-алкил- и С-арилпроизводными тетразола с образованием водорастворимых полимерных комплексов. При этом взаимодействие сопровождается резким возрастанием вязкости раствора и система переходит в состояние геля. Образование полимерных продуктов наблюдается в тех случаях, когда  $\text{pK}_a$  и  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$  азолов изменяются в пределах  $3,5 \div 12$  и  $-4 \div 5$  соответственно. Нами обнаружено, что водорастворимые полимерные комплексы с нитратами кобальта (II) и никеля (II) могут быть получены и в случае 4-нитро-1,2,3-триазола (LH), имеющего  $\text{pK}_a=4,8$  и  $\text{pK}_{\text{BH}^+}=-6,8$ . Общая схема процесса, по-видимому, аналогична таковой для N-незамещенных тетразолов.



Так, при добавлении к водным растворам 4-нитро-1,2,3-триазолатата натрия, получаемого *in situ*, водных растворов нитрата кобальта (II) или никеля (II) образуются прозрачные растворы, которые постепенно (2-12 часов) загустевают с образованием устойчивых в течение длительного времени гелей. Переход из состояния раствора в состояние геля



является температурно обратимым. Установлено, что, в отличие от тетразолов, время гелеобразования существенно ниже для нитрата кобальта в сравнении с нитратом никеля. Образование полимерных комплексов наблюдается только для натриевых солей 4-нитро-1,2,3-триазола. В случае использования для получения аниона 4-нитро-1,2,3-триазола *in situ* гидроксидов калия или аммония наблюдается образование нерастворимых в реакционной смеси осадков.

1. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Красицкий В.А. и др. // ЖОХ, 2002. Т. 72. Вып. 9. С. 1546-1541.

## ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ В КАЧЕСТВЕ АНИОНА ФТОРОМЕТАЛЛАТЫ

А.И. Губанов, А.М. Даниленко, Э.А. Украинцева

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*  
ggg@che.nsk.su

В последнее время достаточно интенсивно изучается химия двойных комплексных солей, содержащих в своем составе комплексный катион и комплексный анион, удачных предшественников разнообразных функциональных материалов. Особое внимание уделяют ДКС, содержащим в своем составе фторокомплексные анионы, такие соединения обладают ярко выраженными индивидуальными свойствами, отличными от ДКС с другими галоген-лигандами, а именно: структура, термические свойства, физико-химические свойства. Особое внимание фторсодержащим ДКС может быть проявлено со стороны катализа, так как такие ДКС, выступая в качестве прекурсора, не содержат каталитических ядов и восстанавливаются водородом до металлов при аномально низких температурах (20-50 °С).

Синтезированы и изучены физико-химическими методами (ИК, РФА, элементный анализ) ДКС:  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{IrF}_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для всех полученных ДКС решены структуры. Показано, что анионы  $[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]^{6-}$  имеет различную пространственную организацию, а ДКС с анионами  $[\text{PtF}_6]^{2-}$ , и  $[\text{IrF}_6]^{2-}$  изоструктурны (безводные и содержащие кристаллизационную воду соли имеют разную структуру). Для соли  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  измерена зависимость парциального давления паров воды от температуры, показана обратимость процесса дегидратации.

Проведены термические исследования в различных атмосферах (водород, воздух, гелий). Показано, что соли  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6]$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  начинают взаимодействовать с водородом при комнатной температуре, реакция экзотермическая и продуктами являются наноразмерные, металлические палладий и платина. Соли  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  при термолизе в водороде или гелии при  $T \geq 400^\circ\text{C}$  всех ДКС, содержащих платиновые металлы, образуются однофазные, наноразмерные металлические системы Pd-Pt и Pd-Ir. Термолиз соединений  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в водороде или гелии приводит к образованию полифазных систем содержащих фториды кобальта и циркония, а в атмосфере воздуха и кислорода к образованию оксофторидов циркония и оксидов кобальта.

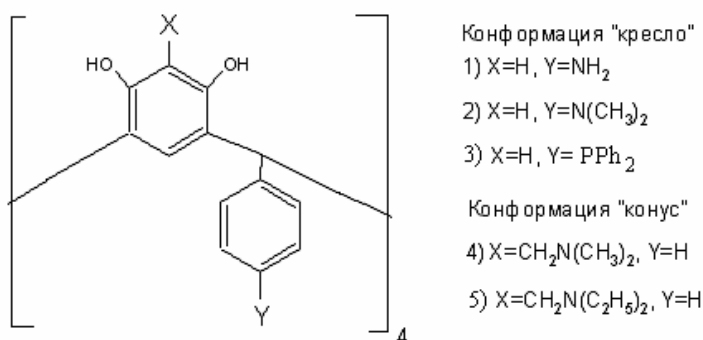
Проведен анализ методов синтеза ДКС. Выделено несколько различных синтетических подходов: реакция обменного разложения, ОВР, метод выбора поля кристаллизации и образование комплексного иона в процессе образования ДКС.

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ(II, III), ПЛАТИНЫ(IV) С НЕКОТОРЫМИ P(III)-, N(III)- ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАМИ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Е.В. Гусева<sup>1</sup>, Д.Т. Каримова<sup>1</sup>, Г.В. Егоров<sup>1</sup>, Н.И. Шаталова<sup>1</sup>, А.А. Наумова<sup>1</sup>,  
Е.Л. Гаврилова<sup>1</sup>, В.И. Морозов<sup>2</sup>, В.К. Половняк<sup>1</sup>

1 - Казанский государственный технологический университет  
2 - Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
leylaha@mail.ru

Потенциальный интерес для создания веществ с заданным характером биологического или каталитического действия представляют каликс[4]резорцины, функционализованные N(III)- или P(III)-фрагментами. Также известно, что соединения родия и платины отличаются высокой реакционной способностью в каталитических реакциях; известна их биологическая активность. В связи с этим нами были исследованы реакции комплексообразования каликс[4]резорцинов 1, 2, 3, 4, 5, содержащих в качестве координационных центров различные N(III)- или P(III)-фрагменты с соединениями родия(II, III), платины(IV).



Процессы комплексообразования были изучены в растворителях с различной сольватирующей способностью (этанол, ацетон, ацетонитрил), а также в средах, создаваемых с помощью монооксида азота и этанола или муравьиной кислоты и этанола при различных мольных соотношениях исходных веществ в инертной атмосфере. Выделенные комплексные соединения охарактеризованы методами ИК-, КР-, ЭПР-, ЯМР<sup>1</sup>H-, ЯМР<sup>31</sup>P-, РЭ-, электронной спектроскопии, кондуктометрии; состав подтвержден данными элементного, рентгенофлуоресцентного и дериватографического анализов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00863).*

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТА С ЦЕНТРАЛЬНЫМ АТОМОМ КОБАЛЬТА(II)

Т.Д. Гуцул<sup>1</sup>, П.А. Петренко<sup>2</sup>, В.Х. Кравцов<sup>2</sup>, Ю.А. Симонов<sup>2</sup>, Я. Липковский<sup>3</sup>,  
В.Е. Зубарева<sup>4</sup>

1 - Институт прикладной физики АН РМ, Институт электронной инженерии и индустриальных технологий АН РМ, Кишинев, Молдова

2 - Институт прикладной физики АН РМ, Кишинев, Молдова

3 - Институт физической химии ПАН, Варшава, Польша

4 - Институт прикладной физики АН РМ, Институт химии АН РМ, Кишинев, Молдова  
Peter.Petrenko@phys.asm.md

Синтез, строение и характеристика свойств полиоксиметаллатов (ПОМ) привлекают внимание исследователей благодаря широкому их использованию в различных областях материаловедения, аналитической химии, катализа, медицины, биологии. ПОМ позволяют моделировать и изучать физико-химические свойства гибридных материалов на их

основе. Нами синтезировано и определено строение калий – натриевой соли ПОМ  $[W_{12}CoO_{40}]K_{5.5}Na_{0.5}(H_2O)_{12}$  методом РСА при температуре 100К.

Кристаллы принадлежат к тригональной сингонии, пр. гр.  $R\bar{3}m$  и имеют параметры элементарной ячейки  $a = b = 15.143(2)$ ,  $c = 37.144(7)\text{Å}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 7376(2)\text{Å}^3$ .

Кристаллическая структура ионного типа и построена из анионов Кеггина  $[W_{12}CoO_{40}]^{6-}$  обладающих симметрией  $C_{3v}$  (рис. 1), катионов  $K(Na)^+$  и молекул воды. Центральный фрагмент полианиона образован тетраэдром  $\{Co^{(II)}O_4\}$  в окружении октаэдров  $\{WO_6\}$ .

Расстояние в тетраэдре кобальта(II)  $Co-O_{tet} = 1.91(2)\text{Å}$ , а среднее расстояние  $W-O_{tet} = 2.16(2)\text{Å}$ . В работе [1] средние значения аналогичных связей равны  $1.90\text{Å}$  и  $2.15\text{Å}$  соответственно. К. ч. Двух кристаллографически независимых ионов калия равно 8 и одного – 9. Атом Na расположен в октаэдрическом окружении  $\{Na(H_2O)_6\}$ . Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ - Молдова 08.820.08.035RF.

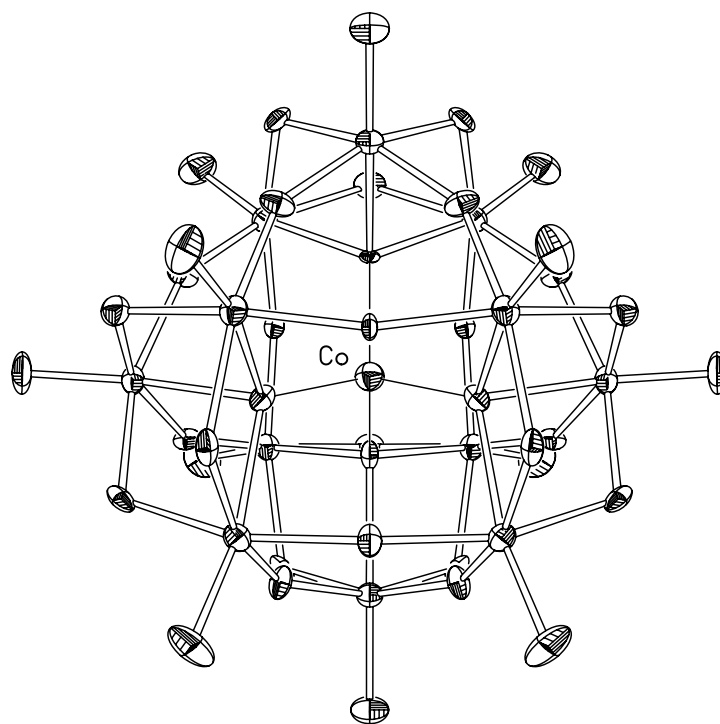


Рис. 1. Строение аниона  $[W_{12}CoO_{40}]^{6-}$

1. Nieves Casan-Pastor at all, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, V. 113 (15), P. 5658.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ AG (I) С ДИИЗОПРОПИЛДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ш.Ш. Даминова, Х.Х. Тураев

Термезский государственный университет, г.Термез

hhturaev@rambler.ru

Для иона серебра характерно образование координационных соединений с лигандами, содержащими «мягкие» донорные атомы серы. Нами синтезированы комплексные соединения серебра с диизопропилдитиофосфорной кислотой (ДиПДФК), изучали их физико-химические свойства и природу химической связи, установили способ координации лиганда к центральному атому Ag (I). Комплексообразование бидентатного хелатообразующего лиганда с серебром протекает ступенчато с образованием комплексов состава  $Ag:L=1:1$  и  $1:2$ , в котором катион окружен двумя донорными атомами дитиофосфатных групп. ДиПДФК осаждает серебро в широких пределах pH (3-9) в виде белого осадка, не растворимого в  $H_2SO_4$  и концентрированном аммиаке. В слабощелочных растворах образуется легкофильтрующийся белый осадок.

В ПМР спектре лиганда  $(i-C_3H_7O)_2PSSH$  протоны метильных групп являются неэквивалентными  $(CH_3^A(CH_3^B)CHO)_2PSS$ . Из-за близости значений  $J(CH_3^A-CH) \approx (CH_3^B-CH)$  резонансный сигнал представляет собой триплет при 1,3- м.д.,  $J=7$  Гц. Поскольку метильная группа удалена от PSS радикала при комплексообразовании она мало изменяет значение хим. сдвига и в комплексах представляет собой дублет в области 1,30 м.д.. Наибольшее смещение ( $\Delta$ ) наблюдается у мультиплета OCH (3,80 м.д.). В ПМР-спектре

раствора комплекса  $[Ag((i-C_3H_7O)_2PSS)]$  в  $CCl_4$  наблюдается сдвиг OCH групп в область слабого поля на 0,98 м.д.. Сигналы метильных протонов незначительно смещены в область сильного поля ( $\Delta=0,02$ ). Возможно это связано с частичной делокализацией электронной плотности металла в  $\pi$ -систему лиганда, а также низкой поляризуемостью иона  $Ag^+$ . Простой вид спектра, имеющий один набор сигналов ЯМР свидетельствует о равноценности лиганда и образовании мономера с хелатной координацией, характерной для  $Ag(I)$ .

На основании анализа термического поведения  $[Ag((i-C_3H_7O)_2PSS)]$  определили, что комплекс серебра не содержит молекул воды. Продукты разложения соединения выделяются при сравнительно узком температурном интервале. На термическое разложение существенно влияет наличие металла серебра. Термическое превращение комплекса протекает при более высоких температурах, чем лиганда. Проявленные термоэффекты сопровождаются разложением с различной степенью убыли массы. Основная масса комплекса уменьшается при 125- 250<sup>0</sup>С, при этом продуктами термолиза может быть органическая часть молекулы лиганда,  $H_2S$  и образование монотиофосфата серебра. Образование моноиометафосфатов металла при термическом распаде подтверждено ИК-спектрами. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению  $Ag(SPO_2)$  и образованию оксида металла.

## СИНТЕЗ И ПМР-СПЕКТРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РТ (II, IV) С ДИИЗОБУТИЛТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ш.Ш. Даминова<sup>1</sup>, Х.Х. Тураев<sup>1</sup>, Х.Т. Шарипов<sup>2</sup>

*1 - Термезский государственный университет, г.Термез*

*2 - Ташкентский химико - технологический институт, г.Ташкент*

*hhturaev@rambler.ru*

Многообразие новых координационных соединений благородных металлов, обязано не только вариациями в природе кислых и нейтральных заместителей, находящихся во внутренней сфере, но и наличию различных видов изомерии, среди которых геометрическая изомерия особо важна. Среди благородных металлов платина (II,IV) является элементом, образующим геометрические изомерные соединения, различающихся химическим поведением, а также физико-химическими свойствами. В связи с этим нами синтезированы комплексы Pt(II) и Pt(IV) с диизобутилтиофосфорной кислотой (ДиБТФК) и предприняты попытки установить их пространственную конфигурацию. Платина в обычных условиях не взаимодействует с ДиБТФК, что связано с кинетической инертностью хлоридов металла. Реакция комплексообразования платины проходит лишь, при нагревании смеси соли металла и лиганда. Синтезированные комплексы  $[Pt((i-C_4H_9O)_2POS)_2]$  и  $[Pt((i-C_4H_9O)_2POS)_4]$  хорошо растворяются в органических растворителях, не растворяются в воде, плохо в спирте, что свидетельствует об их внутрикомплексной природе.

ЯМР-спектроскопию можно успешно использовать для обнаружения цис- и транс-изомеров комплексов, поэтому мы исследовали спектры ПМР синтезированных координационных соединений. Нами зафиксирована магнитная неэквивалентность для ДиБТФК геминальных протонов, связанных с тиофосфорной группой. Вследствие этого в спектрах наблюдаются мультиплетные сигналы протонов оксиметиленовой группы. Сравнительный анализ спектров ПМР координационных соединений и свободных лигандов дает возможность судить о комплексообразовании диалкилтиофосфорных кислот по резонансу протонов OCH<sub>2</sub>-группы лиганда, расположенных рядом с донорными атомами. Высокосимметричные транс-изомеры плоскоквадратных координационных соединений Pt можно распознать по спектрам ПМР, в которых присутствует небольшое количество сигналов, вследствие эквивалентности двух лигандов. В цис-изомере две молекулы лиганда отличаются по симметрии, что приводит к усложнению спектра,

появлению дополнительных сигналов, их расщеплению или уширению, поскольку резонансные линии могут располагаться относительно близко друг к другу в результате почти эквивалентного окружения лиганда. В ПМР спектре раствора комплекса  $[Pt((i-C_4H_9O)_2POS)_2]$  в  $CCl_4$  обнаружен расщепленный мультиплет  $OCH_2$ -группы при 3,7-4,0 м.д. Полоса смещена на 0,16 м.д. в область слабого поля. Протоны  $OCH_2$ -группы, связанные с POS, анизохронны и магнитнонеэквивалентны в смысле спин-спинового взаимодействия, что приводит к значительному усложнению общего вида спектра, появлению более широких расщепленных полос. В качестве координационного полиэдра атома металла наиболее вероятен плоский квадрат. Наличие в спектре двух наборов сигналов, отвечающих каждому лиганду в отдельности указывает на низкую симметрию соединения, т.е. цис-конфигурацию. В случае  $[Pt((i-C_4H_9O)_2POS)_4]$  в спектре ПРМ наблюдаются сигналы  $OCH_2$ -группы, расщепленные в мультиплет ( $\Delta=0,15$ ), и дублет  $CH_3$ -групп. Особенности спектра ПМР позволяют приписать комплексу высокосимметричную транс-структуру.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ТИАДИАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

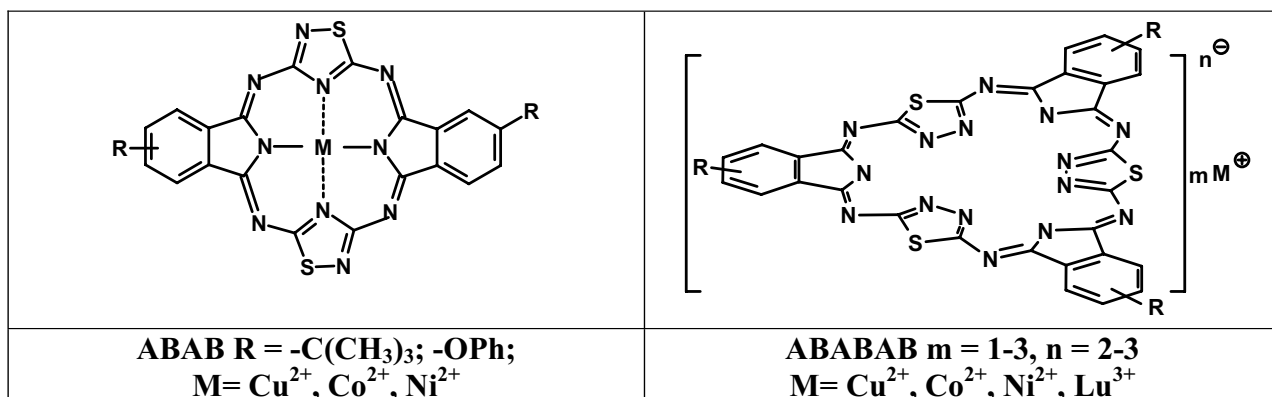
Е.А. Данилова<sup>1</sup>, Т.В. Меленчук<sup>1</sup>, О.Н. Трухина<sup>1</sup>, М.К. Исляйкин<sup>1</sup>, Т.Н. Ломова<sup>2</sup>,  
Е.Е. Сулова<sup>2</sup>

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

*2 - Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия*

*helendaniilova@mail.ru*

Уникальным свойством макрогетероциклических соединений, содержащих тиадiazольные фрагменты, является то, что они обладают лабильной внутрициклической координационной полостью, которая в зависимости от своего размера позволяет размещать от одного до трех одноименных атомов металла /1, 2/. Взаимодействием 2,5-диамино-1,3,4-тиадiazола или 3,5-диамино-1,2,4-тиадiazола и продуктами взаимодействия замещенного фталонитрила с алкоголями натрия или аммиаком получены макрогетероциклические лиганды АВВАВ- и АВВАВ-типов, где А – тиадiazольный, В- замещенный изоиндолный фрагменты. При взаимодействии лигандов с соответствующей солью металла в органическом растворителе образуют комплексы различного строения.



Приводятся данные по синтезу комплексов Mc АВВАВ-типа с одним, двумя и тремя атомами металла. Обсуждаются их кислотно-основные свойства, особенности электронного и геометрического строения.

1. M.K. Islyaikin, E.A. Danilova, Yu.V. Romanenko, O.G. Khelevina and T.N. Lomova. *In book: Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds* / Edited by Tatyana N. Lomova and Gennady E. Zaikov. BRILL, Leiden-Boston, 2008, P. 219-270.
2. Elena A. Danilova, Natalya V. Boumbuna, Tat'yana V. Melenchuk, Olga N. Trukhina, Yulia V. Romanenko, Mikhail K. Islyaikin. Template Synthesis of Metal Complexes of Substituted Thiadiazoleporphyrinoids *J. Porphyrins and Phthalocyanines*. 2006. V.10. N4-6. P.681.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ ПРИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИИ АЛЬФА-МЕТИЛСТИРОЛА

Д.А. Де Векки, М.Ю. Петренко, Н.К. Скворцов  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
*hydrosilation@inbox.ru*

Реакция каталитического гидросилилирования – наиболее универсальный способ получения кремнийорганических соединений, используемый как в препаративной, так и в промышленной химии, однако используемые в промышленности катализаторы далеки от совершенства.

В настоящей работе изучено гидросилилирование  $\alpha$ -метилстирола 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии комплексов платины(II), палладия(II) и родия(I) с алкеновыми, сульфоксидными, пиридиновыми и фосфиновыми лигандами. Показано, что в присутствии платиновых катализаторов преимущественно реализуется гидросилилирование, палладиевых катализаторов – восстановление  $\alpha$ -метилстирола, для родиевых комплексов характерны оба процесса.

Установлено, что в реакционной смеси происходят диспропорционирование и дегидроконденсация метилдисилоксанов, приводящие к образованию длинноцепочечных линейных и циклических силоксанов общей формулы  $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$  и  $(\text{OSiMe}_2)_m$  ( $n = 2-6$ ,  $m = 3-7$ ) соответственно. Платиновые катализаторы способствуют образованию линейных, а родиевые и палладиевые комплексы дают как линейные, так и циклические силоксаны.

Максимальную каталитическую активность при гидросилилировании проявляют пиридиновые комплексы платины(II) –  $[\text{Pt}(\text{Py})_4]\text{Cl}_2$  и *cis*- $[\text{Pt}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]$ . Скорость гидросилилирования увеличивается в ряду нейтральных лигандов: пиридин > алкен > сульфоксид > фосфин.

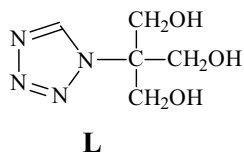
Механизм реакции гидросилилирования обсуждается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32137а).

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ CU(II), NI(II) И CO(II) С ТЕТРАЗОЛ-1-ИЛ-ТРИС-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)МЕТАНОМ

М.М. Дегтярик, Ю.В. Григорьев, П.Н. Гапоник  
НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь  
*degtyarik@bsu.by*

Наряду с четырьмя циклическими атомами азота производные тетразола могут содержать различные функциональные группы, наличие которых позволяет замещенным тетразолам в зависимости от условий проведения синтеза давать альтернативные варианты связывания центрального атома в комплексных соединениях (КС). Это обстоятельство делает их перспективными лигандами и для получения гетерополиметаллических комплексов.



Реакцией гетероциклизации соответствующего амина с азидом натрия и ортомуравьиным эфиром синтезирован новый тетразольный лиганд – тетразол-1-ил- *трис*-(гидроксиметил)метан (L), на основе которого получен и охарактеризован ряд КС. Так,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  независимо от соотношения исходных реагентов образует с L комплекс  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$ . Состав КС Ni(II) и Co(II) определяется соотношением исходных

реагентов – синтезированы комплексы  $\text{ML}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{ML}_4\text{Cl}_2$ . Из реакционной смеси  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , L и  $\text{Cu}^0$  в ацетонитриле выделен мелкокристаллический медь-кобальтовый комплекс с соотношением металлов Cu:Co = 2/1. Следует отметить, что в отличие от 1-алкилтетразолов, образующиеся с L комплексы медленно осаждаются из реакционных растворов в твердую фазу, что делает изученный лиганд перспективным для получения упорядоченных кристаллических КС.

Полученные соединения изучены методами элементного и термогравиметрического анализа, рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии (область  $50\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ ). В длинноволновой области спектров КС  $\text{ML}_4\text{Cl}_2$  полосы при  $351\text{ см}^{-1}$  идентифицируются как  $\nu(\text{M-Cl})$  с концевыми атомами хлора, а при  $243$  и  $265\text{ см}^{-1}$  как  $\nu(\text{M-N})$ , что характерно для КС островкового типа с координационным полиэдром  $\text{CuN}_4\text{Cl}_2$ . Наличие в спектрах КС  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$  полос поглощения  $\nu(\text{Cu-Cl})$  с концевыми ( $329\text{ см}^{-1}$ ) и мостиковыми ( $274, 252\text{ см}^{-1}$ ) атомами хлора и уширенной полосы  $\nu(\text{Cu-N})$  ( $214\text{ см}^{-1}$ ) позволяет предположить полимерное строение этого комплекса. Спектры биметаллического Cu/Co комплекса характеризуются полосами поглощения  $\nu(\text{M-Cl})$  с концевыми и мостиковыми атомами хлора ( $315, 295$  и  $274\text{ см}^{-1}$ ), а также  $\nu(\text{Cu - N})$  ( $191\text{ см}^{-1}$ ) сильной интенсивности и слабой уширенной полосой  $\nu(\text{Co-O})$  при  $353\text{ см}^{-1}$  с четко выраженными максимумами, что может свидетельствовать об участии в координации тетразольного цикла и его заместителя.

*Работа выполнена при поддержке ФФИ Республики Беларусь (проект № X07K-034).*

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С 2-МЕТИЛ-5-АМИНОТЕТРАЗОЛОМ

М.М. Дегтярик<sup>1</sup>, А.С. Ляхов<sup>1</sup>, А.П. Мосалкова<sup>2</sup>, П.Н. Гапоник<sup>1</sup>, О.А. Ивашкевич<sup>1</sup>

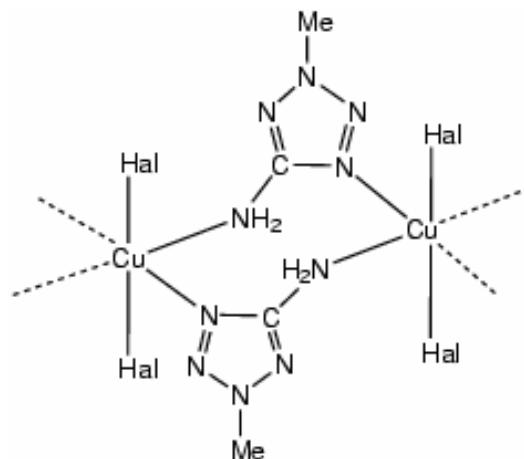
<sup>1</sup> - НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> - Химический факультет Белгосуниверситета г.Минск, Беларусь

iva@bsu.by

К настоящему времени строение галогенидных комплексов переходных металлов с 2,5-дизамещенными тетразолами практически не изучено, структурные данные получены только для хелатных комплексов бис-тетразолов. В настоящей работе синтезированы хлоридный и бромидный комплексы меди(II) с 2-метил-5-аминотетразолом состава  $\text{CuHal}_2\text{L}_2$  и методом порошковой рентгеновской дифрактометрии изучено их строение. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена полнопрофильным анализом.

Установлено, что хлоридный и бромидный комплексы изотипны и кристаллизуются в триклинной сингонии (пр. гр.  $P\bar{1}$ ). Атомы меди находятся в центре симметрии и окружены двумя атомами галогена, двумя атомами азота  $N^4$  тетразольного цикла и двумя атомами азота аминогруппы. В обоих соединениях связи Cu–N с аминогруппой достаточно удлиненные, что обуславливает координационные полиэдры атомов меди в виде существенно вытянутых октаэдров.



Изученные комплексы являются цепочечными координационными полимерами. В полимерной цепи соседние атомы меди связаны между собой двумя лигандными молекулами через атомы  $N^4$  тетразольного цикла и атомы азота аминогрупп. Атомы галогена не участвуют в формировании полимерных связей. Следует отметить, что в комплексах тетразолов участие 5-аминогруппы в координации металла обнаружено впервые.

*Выполнено при поддержке Фонда Фундаментальных Исследований Республики Беларусь (грант № X08–139).*

## РЕАКЦИИ МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОГО С–С-СОЧЕТАНИЯ КООРДИНИРОВАННЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ В СИНТЕЗЕ 1,10- ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ D-ЭЛЕМЕНТОВ

В.Н. Демидов, С.А. Симанова

*Санкт-Петербургский государственный институт, химическое отделение, Санкт-Петербург, Россия  
clustersyst@rambler.ru*

Обсуждается роль реакций металлопромотируемого С–С-сочетания координированных 1,10-фенантролинов в методах синтеза электрон-избыточных цианиновых тетразахромофоров нового класса – 1,10-фенантроцианинов  $d^3$ -,  $d^7$ -,  $d^8$ - и  $d^{10}$ -элементов, таких как Cr(III), Rh(III), Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I), Zn(II) и Cd(II). Металло-1,10-фенантроцианины представляют собой координационные соединения с электрон-избыточными 1,10-фенантроцианиновыми лигандами ( $\mu$ -phencyanine) – восстановленными формами би-1,10-фенантролинов (dihydro-bi-1,10-phen), более сложными по структуре гомологами малоизвестных, неустойчивых и практически не исследованных апохиноцианинов. Изученные 1,10-фенантроцианины  $d$ -элементов являются смешаннолигандными, чаще всего биядерными катионными комплексами типа  $[ML_n(\mu\text{-phencyanine})ML_n]^{z+}X_m$  ( $L = NH_3$ , алкиламины и гетероциклические амины) с мостиковыми 1,10-фенантроцианиновыми лигандами. Новые соединения расширяют известные типы цианинов, таких как полиметинцианины, восстановленные бихинолилы, фталоцианины, порфирины, порфиразины и их ближайшие аналоги. Идентификация соединений осуществлена методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ , РФЭС, масс-спектрометрии, спектроскопии ЭПР, электронной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Исследовано два типа металлопромотируемых процессов, которые приводят к образованию 1,10-фенантроцианинов  $d$ -элементов: •  $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетание координированных 1,10-фенантролинов – 1,10-phen и 2,9-Me<sub>2</sub>-1,10-phen в растворах комплексов при инициировании электронным переносом и •  $C(sp^2)H-C(sp^2)H$ -сочетание



координированных 1,10-фенантролинов в расплавах комплексов, индуцированное протонным переносом или зарядовым перераспределением. В обоих случаях формирование  $\pi$ - $\pi$ -конъюгированной 1,10-фенантроцианиновой системы комплексов можно представить как процесс C–C-димеризации, сопровождающийся прототропной перегруппировкой. Получены данные о биохимическом поведении 1,10-фенантроцианинов металлов, а также их электропроводности в твердой фазе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант РНП. 2.1.1.1277).

## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ЕВРОПИЯ С 1,3-ДИКЕТОНАМИ И АМИНОКИСЛОТАМИ

С.П. Добридень, Н.И. Стеблевская, М.А. Медков

*Институт химии ДВО РАН лаборатория переработки минерального сырья  
zerrguttentag@mail.ru*

Имеются сведения о возможности использования в качестве селективных экстрагентов и рецепторов аминокислот комплексных соединений редкоземельных элементов с  $\beta$ -дикетонами и другими органическими лигандами. Поиск и исследование эффективных экстракционных систем с целью решения различных, в том числе биохимических задач, в частности анализа сложных биологических объектов, при использовании в качестве меток редкоземельных элементов, являются актуальной задачей.

Кроме того, экстракционный метод позволяет осуществлять синтез комплексных соединений европия, труднокристаллизуемых из водной фазы.

Настоящее сообщение посвящено исследованию экстракции комплексных соединений европия с 1,3-дикетонами из водных растворов в присутствии водорастворимых аминокислот и исследованию возможности синтеза, как комплексных соединений, так и оксидов европия, в том числе наноразмерных.

Ранее показано, что коэффициенты распределения европия значительно возрастают при значениях pH 6-7 и выше, однако достижению высоких значений pH препятствует гидролиз европия. Как выяснилось, присутствие аминокислот подавляет гидролиз европия, в некоторых случаях удавалось достичь pH водной фазы равной 8-10, при которых достигаются большие значения коэффициента распределения европия. Установлено, что в органическую фазу при экстракции европия растворами 1,3-дикетонов – ацетилацетона (АА) и дибензоилметана (ДБМ) в бензоле из водных растворов, содержащих глицин (Gly) извлекается комплексное соединение с соотношением компонентов Eu : АА (или ДБМ) : Gly = 1 : 3 : 2. Показана возможность эффективного использования трис-дибензоилметаната европия в качестве рецептора глицина. При координации к иону европия аминокислота сохраняет бетаиновую структуру. Из насыщенных органических фаз кристаллизуются смешанные комплексы трис-ацетилацетонатов европия следующего состава:  $\text{Eu}(\text{AA})_3(\text{Ак})_2$ , где Ак - пролин, гистидин, аргинин и орнитин. Состав экстрагируемых соединений подтверждается квантово-химическими расчётами.

Показана возможность использования полученных экстрактов в качестве прекурсоров для получения функциональных материалов на основе оксидов, в том числе наноразмерных, методом термолиты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт №02.513.11.3386)

## ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПИВАЛАТОВ 3D МЕТАЛЛОВ

И.С. Евстифеев<sup>1</sup>, М.А. Кискин<sup>2</sup>, В.М. Новоторцев<sup>2</sup>, И.Л. Еременко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - РХТУ им. Д.И. Менделеева, Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия

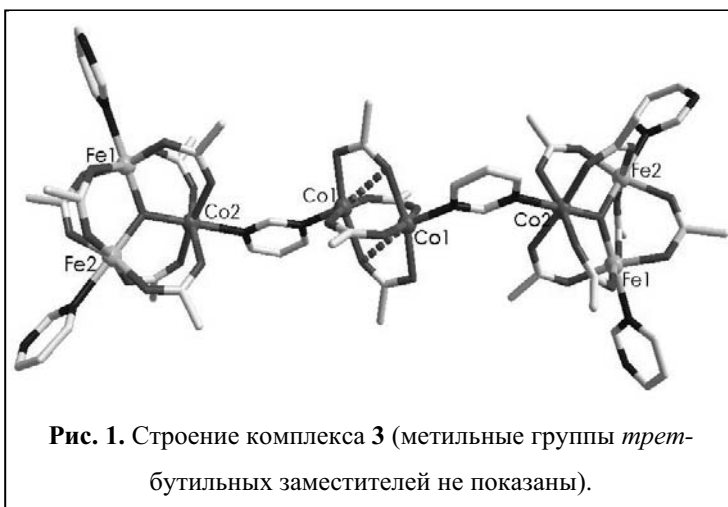
<sup>2</sup> - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
i.evstifeev@gmail.com

Одним из перспективных направлений координационной химии является синтез высокоспиновых гетерометаллических соединений, в которых сочетаются ионы металлов различных типов. Такие соединения имеют практическое применение в катализе, при получении различных оксидных материалов.

Нами обнаружено, что для синтеза систем  $\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{II}}\}$  и  $\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ni}^{\text{II}}\}$  могут использоваться соединения кобальта(II) и никеля(II), с анионами пивалиновой кислоты. Определенное влияние на строение конечного продукта реакции оказывает выбор исходного металлсодержащего комплекса. Показано, что из пивалатов кобальта и никеля образуются трехъядерные молекулярные комплексы  $\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$  ( $\text{M} = \text{Co}$  (**1**),  $\text{Ni}$  (**2**)). Использование модифицированных пивалатов переходных металлов, полимерных комплексов  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{Piv})_4(\mu\text{-L})_2]_n$  и  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{Piv})_4(\mu\text{-L})(\text{L})_2]_n$  ( $\text{L}$  – пиримидин) приводит к образованию восьмиядерного молекулярного комплекса  $\{[\text{Co}_2(\text{Piv})_4][\text{CoFe}_2(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\mu\text{-L})(\text{L})_2]\}_2$  (**3**, Рис. 1) и координационного полимера  $[\text{Fe}_2\text{Ni}(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\mu\text{-L})(\text{L})]_n$  (**4**) соответственно. При этом показано, что замещение молекул пивалиновой кислоты в комплексах **1** и **2** на пиримидин приводит к образованию молекулярных систем  $\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\text{L})_3$  ( $\text{M} = \text{Co}$  (**5**),  $\text{Ni}$  (**6**)).

Обнаружено, что при взаимодействии восьмиядерного комплекса **3** с  $\text{LiPiv}$  происходит полимеризация, в результате образуется цепочечный координационный полимер  $\{[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_6][\text{Fe}_2\text{Co}(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_6(\mu\text{-L})_2(\text{L})]\}_n$  (**7**), в состав которого входят атомы 3d и s металлов.

Все полученные соединения охарактеризованы методом РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 08-03-00091, 08-03-00343), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты НШ-1324.2008.3, НШ-1518.2008.3), Отделения химии и наук о материалах РАН и Президиума РАН.

## ПРЯМОЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

А.М. Егоров<sup>1</sup>, С.А. Матюхова<sup>2</sup>, Е.А. Дашкова<sup>1</sup>

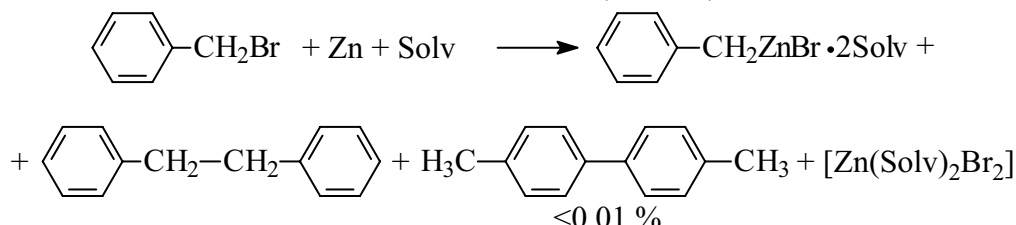
<sup>1</sup> - ГОУ ВПО "Тульский государственный университет", кафедра химии, Тула, Россия

<sup>2</sup> - ГОУ ВПО "Тульский государственный университет", кафедра ОТДИУ, Тула, Россия  
silver\_sun@inbox.ru

Комплексные соединения цинка с органическими лигандами и дибензилцинк широко применяют в промышленности в качестве катализаторов реакции полимеризации разнообразных лактонов и альдегидов. Как правило, такие комплексы получают

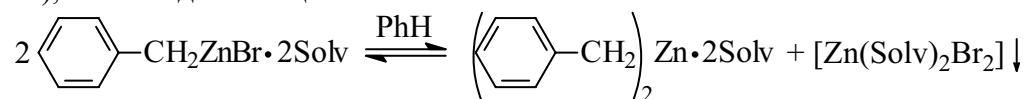
взаимодействием металла с галогеном и/или галогеноводородом в среде диполярного апротонного растворителя. Однако такие среды слишком агрессивны, для того, чтобы их использовать в промышленном масштабе.

Взаимодействие цинка с бензилбромидом в диполярных апротонных растворителях (Solv = тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилацетамид (ДМАА), гексаметилтриамид фосфорной кислоты (ГМФТА)) в инертной атмосфере приводит к образованию комплексных соединений Zn (II), цинкорганических соединений, кроме того, в реакционной смеси были обнаружены 1,2-дифенилэтан и следовые количества 4,4'-дифенила (<0.01%):



где Solv = ТГФ, ДМФА, ДМСО, ДМАА, ГМФТА.

Количество комплексных соединений цинка (II) с органическими лигандами было невелико, поэтому после того, как весь цинк прореагировал, в реакционную смесь добавили бензол. В растворе образовались белые кристаллы комплексных соединений Zn (II) (~50 %), а также диалкилцинк:



где Solv = ТГФ, ДМФА, ДМСО, ДМАА, ГМФТА.

Полученные комплексные соединения цинка  $[\text{Zn}(\text{Solv})_2\text{Br}_2]$  отделяли, и идентифицировали методами элементного анализа, ИК- спектроскопии и встречного синтеза.

Взаимодействием полученных комплексных соединений с трифенилфосфиноксидом (ТФФО) выделен комплекс  $[\text{Zn}(\text{ТФФО})_2\text{Br}_2]$ , что позволяет применить прямой синтез для получения комплексов с разнообразными органическими лигандами.

## РЕАКЦИЯ НИКЕЛЯ С БЕНЗИЛБРОМИДОМ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ КАК МЕТОД СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ (II) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

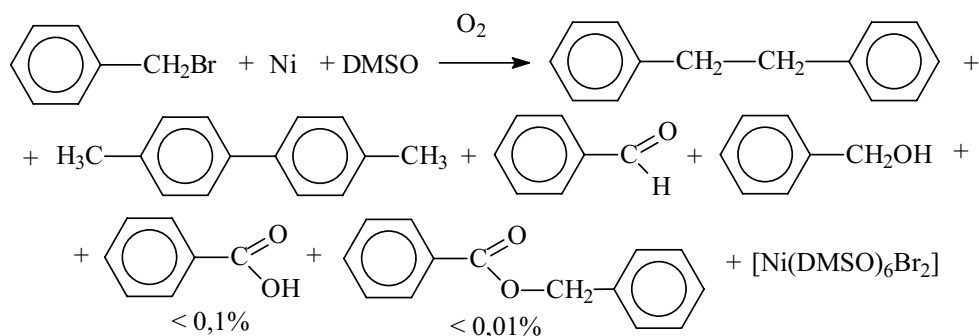
А.М. Егоров<sup>1</sup>, С.А. Матюхова<sup>2</sup>, А.Н. Новикова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - ГОУ ВПО "Тульский государственный университет", кафедра химии, Тула, Россия

<sup>2</sup> - ГОУ ВПО "Тульский государственный университет", кафедра ОТДИУ, Тула, Россия

*silver\_sun@inbox.ru*

Реакция никеля с бензилбромидом в диметилсульфоксиде (DMSO) осуществляется в присутствии кислорода с образованием комплексных соединений никеля, бензальдегида, бензилового спирта, небольших количеств 1,2-дифенилэтана, следовых количеств 4,4'-дифенила, бензойной кислоты и бензилбензоата. Методом ионной хроматографии было показано, при окислительном растворении никеля в системе бензилбромид – DMSO образуются только соединения Ni (II):



При проведении реакции в присутствии трифенилфосфиноксида ТРРО, донорное число которого больше, чем у диметилсульфоксида, образуется бис(трифенилфосфиноксид) никель(II)бромид  $[\text{Ni}(\text{ТРРО})_2\text{Br}_2]$ , а состав органических продуктов не изменяется. Состав и строение полученных комплексов никеля подтверждены методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, а также встречным синтезом.

### ОБНАРУЖЕНИЕ ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ БЕНЗИЛИОДИД - АЦЕТОНИТРИЛ

А.М. Егоров<sup>1</sup>, С.А. Матюхова<sup>2</sup>, Е.В. Суханов<sup>1</sup>

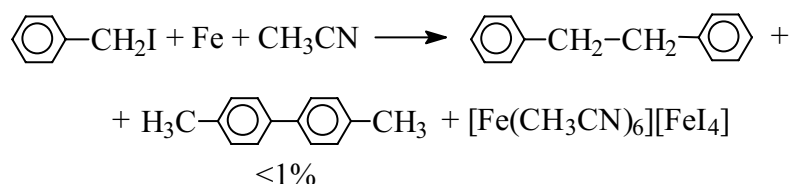
1 - ГОУВПО "Тульский государственный университет", кафедра химии, Тула, Россия

2 - ГОУВПО "Тульский государственный университет", кафедра ОТДИУ, Тула, Россия

silver\_sun@inbox.ru

Основной трудностью при получении галогенсодержащих комплексов железа (II) окислительным растворением металла в органических средах является образование разновалентных комплексных соединений железа [1].

Окислительное растворение железа в системе бензилиодид - ацетонитрил (II) осуществляется быстро в инертной атмосфере при 70°C по схеме:



Методом хромато-масс-спектрометрии было показано, что в этих условиях единственными органическими продуктами реакции являются 1,2-дифенилэтан и следовые количества 4,4'-дитолила (<0.01%). Методом ионной хроматографии были обнаружены только комплексные соединения Fe (II), а комплексы Fe (III), в реакционных смесях отсутствовали. Образование продуктов конденсации бензилиодида по Фриделю – Крафтсу не наблюдается.

Добавление в реакционную смесь 1,2-бис(диизопропилфосфино)этана (DIPPE) приводит к образованию комплексных соединений  $[\text{FeI}_2(\text{DIPPE})]$  и  $[(\text{PhCH}_2)_2\text{Fe}(\text{DIPPE})]$ , что подтверждает образование железоорганических соединений в ходе исследуемого процесса. Состав и строение полученных комплексных соединений был подтвержден методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

1. Лавренъев И.П., Хидекель М.Л. Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 4. С. 597-618.

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ КОБАЛЬТА В СИСТЕМЕ БЕНЗИЛХЛОРИД-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

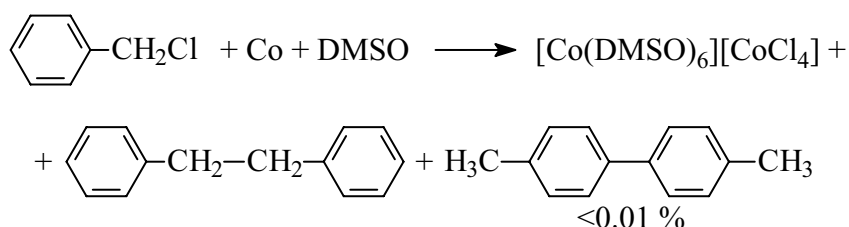
А.М. Егоров<sup>1</sup>, С.А. Матюхова<sup>2</sup>, А.А. Чупарнов<sup>1</sup>, О.Ю. Чупарнова<sup>1</sup>

1 - ГОУ ВПО "Тульский государственный университет", кафедра химии, Тула, Россия

2 - ГОУ ВПО "Тульский государственный университет", кафедра ОТДИУ, Тула, Россия  
silver\_sun@inbox.ru

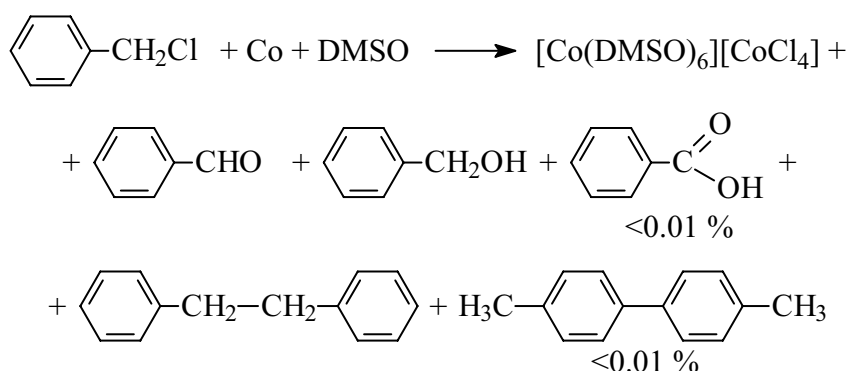
Синтез галогенсодержащих комплексных соединений кобальта с органическими лигандами как правило связан с применением безводного хлорида кобальта, получение которого является нетривиальным и подразумевает использование жестких условий и агрессивных сред, что приводит к быстрой коррозии дорогостоящей аппаратуры.

Окислительное растворение кобальта в системе бензилхлорид - диметилсульфоксид (DMSO) в инертной атмосфере при 70°C осуществляется с образованием хлорсодержащих комплексных соединений кобальта (II), а также 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-дитолила:



Строение полученного комплексного соединения было доказано методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и встречного синтеза. На ИК-спектрах наблюдалась полоса 950 см<sup>-1</sup>, что характерно для комплексов металлов с ДМСО, которые связаны с лигандом через атом кислорода.

В присутствии кислорода окисление кобальта протекает быстрее с образованием бензальдегида и бензилового спирта и комплексного соединения такого же строения



Обсуждаются механизмы реакций.

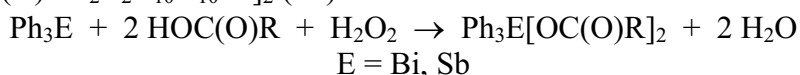
## КАРБОРАНИЛКАРБОКСИЛАТЫ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ И ВИСМУТА

И.В. Егорова<sup>1</sup>, В.С. Сенчурин<sup>1</sup>, В.В. Шарутин<sup>1</sup>, О.К. Шарутина<sup>1</sup>, В.И. Брегадзе<sup>2</sup>,  
Г.Г. Жигарева<sup>2</sup>

*1 - Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия*

*2 - Институт элементоорганических соединений, Москва  
vsharutin@rambler.ru*

Взаимодействием трифенилвисмута и -сурьмы с фенилкарборанилкарбоновой и фенилкарборанилуксусной кислотами в присутствии пероксида водорода в эфире синтезированы следующие карбоксилаты трифенилсурьмы и -висмута: Ph<sub>3</sub>Bi[OC(O)C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Ph]<sub>2</sub> (I), Ph<sub>3</sub>Bi[OC(O)CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Ph]<sub>2</sub> (II), Ph<sub>3</sub>Sb[OC(O)C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Ph]<sub>2</sub> (III) и Ph<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Ph]<sub>2</sub> (IV) соответственно.



Методом РСА определена кристаллическая структура соединения I, в котором координационное число атома висмута равно семи.

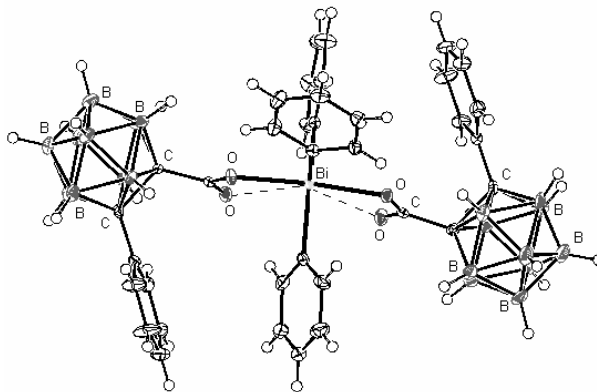
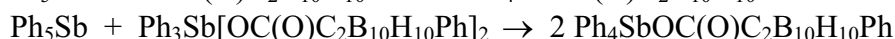
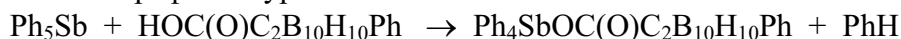


Рисунок. Строение комплекса I.

Расстояния Bi-O (2.266, 2.276 Å) и Bi...O(=C) (3.130, 2.980 Å) в структуре I близки к аналогичным величинам в других дикарбоксилатах триарилвисмута, однако значение угла OBiO (168.2°) является аномально высоким для структур соединений указанного ряда (136-152°).

Отметим, что взаимодействие пентафенилсурьмы с фенилкарборанилкарбоновой кислотой (ацетон, 20°C, 1 ч) или III (толуол, 90°C, 1 ч) приводит к образованию монокарбоксилата тетрафенилсурьмы.



## ВЛИЯНИЕ НЕХРОМОФОРНЫХ ЛИГАНДОВ НА ФОТОХИМИЮ БИСБИПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II)

А.Ю. Ершов<sup>1</sup>, С.В. Литке<sup>2</sup>

*1 - Химический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург*

*2 - Физический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург*

*ayuershov@yandex.ru*

Полипиридиновые комплексы рутения(II), в частности фрагменты {Ru(bpy)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> (bpy- 2,2'-бипиридил), широко используют в синтезе супрамолекулярных соединений в качестве хромофорных строительных блоков - "антенн", которые эффективно поглощают свет в видимой области спектра и стимулируют процессы внутримолекулярного переноса электрона или энергии. Энергия длинноволновой полосы переноса заряда в комплексах

зависит от энергии  $\pi^*$ -орбиталей полипиридиновых лигандов и d-орбиталей рутения. Связанные с рутением нехромофорные лиганды (X, Y) оказывают существенное воздействие на свойства моно- и бис-бипиридных комплексов рутения(II)  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{X})_n(\text{Y})_{(4-n)}]^{q+}$ , *цис*-  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{X})_n(\text{Y})_{(2-n)}]^{q+}$ . На люминесцентные характеристики нижних электронно-возбужденных состояний (ЭВС) этих соединений  $\{\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})\}$  негативное влияние оказывают ЭВС поля лигандов, термическое заселение которых приводит к быстрой безызлучательной дезактивации или фоторазложению комплекса. С целью выявления механизмов этих процессов выполнено систематическое исследование, включающее: а) синтез комплексов *цис*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{X})]^{q+}$   $\{\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{N}_3^-, \text{NCS}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-\}$  ( $q=1$ ),  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{MeCN}$ , пиридин, 4-аминопиридин, 4,4'-бипиридин, 4-цианопиридин ( $q=2$ )} и *цис*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{Cl})]^{q+}$   $\{\text{L} = \text{NH}_3, \text{PEt}_3 \text{ и } \text{AsPh}_3\}$ ; б) идентификацию соединений методами  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР, электронной и ИК спектроскопии поглощения, циклической вольтамперометрии; в) изучение фотохимического поведения комплексов в ацетонитрильных растворах при стационарном облучении светом  $\lambda = (450 \pm 10)$  нм. В спиртовых растворах (EtOH-MeOH, 4:1) получены электронные спектры поглощения (293К), люминесценции и возбуждения люминесценции (77К). Определены времена затухания ( $\tau$ ) и квантовые выходы люминесценции, найдены константы скоростей излучательного и безызлучательного ( $k_{nr}$ ) процессов дезактивации. Установлено, что в комплексах *цис*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{X})]^{q+}$  процесс фотолиза сопровождается замещением лиганда X (кроме  $\text{X} = \text{CN}^-$ ), а в комплексах *цис*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{Cl})]^{q+}$   $\{\text{L} = \text{NH}_3, \text{AsPh}_3\}$  - лигандов Cl. Значения логарифмов  $k_{nr}$  и квантовых выходов фотолиза линейно коррелируют с величиной энергетической щели между возбужденным и основным состояниями комплексов. Для комплексов *цис*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{X})]^{q+}$  ( $\text{X} = \text{CN}^-, \text{NO}_2^-$ ) изучена зависимость  $\tau$  от температуры в интервале 77-298 К. На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм диссипации энергии электронного возбуждения в комплексах.

### КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) С 2-ФОРМИЛПИРИДИН (L<sup>1</sup>) И 4-ФОРМИЛПИРИДИН (L<sup>2</sup>) ТИОСЕМИКАРБАЗОНАМИ

А.С. Жилин<sup>1</sup>, Д.А. Пирязев<sup>1</sup>, Л.А. Шелудякова<sup>2</sup>, В.Н. Елохина<sup>3</sup>, А.И. Смоленцев<sup>2</sup>,  
А.В. Вировец<sup>2</sup>, Л.Г. Лавренова<sup>2</sup>

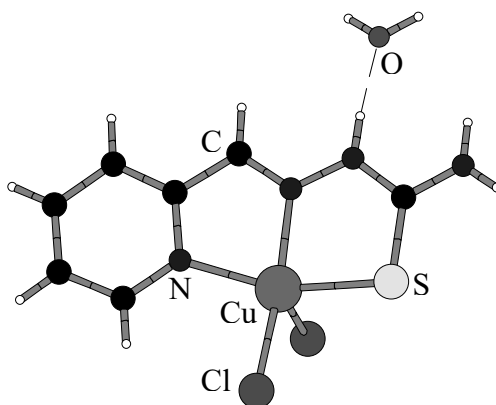
1 - ГОУ ВПО Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

2 - Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения РАН, Новосибирск, Россия

3 - Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия  
zh-al@yandex.ru

2-Формилпиридин (L<sup>1</sup>) и 4-формилпиридин (L<sup>2</sup>) тиосемикарбазоны и их комплексы с металлами представляют интерес в связи с тем, что они обладают биологической активностью широкого спектра действия. Как показали исследования *in vitro* и *in vivo* эти вещества проявляют антибактериальные, противотуберкулезные и противоопухолевые свойства.

Нами разработаны методики синтеза комплексов хлорида меди(II), а также хлорида и нитрата цинка(II) состава  $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$ ;  $\text{CuL}^2\text{Cl}_2$ ;  $\text{ZnL}^1\text{Cl}_2$ ;  $\text{ZnL}^2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Zn}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Zn}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2$ . Соединения выделены из этанольных растворов при соотношении M:L=1:1. Комплексы исследованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.



Соединение  $\text{CuL}^2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  охарактеризовано с помощью рентгеноструктурного анализа. Показано, что  $\text{L}^2$  присоединяется к иону меди(II) по тридентатно-циклическому типу иминным и пиридиновым атомами N и атомом S, при этом образуются два почти плоских пятичленных металлцикла –  $\text{CuN}_2\text{CS}$  и  $\text{CuN}_2\text{C}_2$  (отклонение атома Cu  $< 0.16 \text{ \AA}$ ). Координационный полиэдр дополняется до квадратной пирамиды двумя концевыми атомами хлора, узел  $\text{CuN}_2\text{SCl}_2$  (рис.). Расстояния Cu-N и Cu-S составляют 2.047(2), 1.983(2) и 2.3078(7)  $\text{ \AA}$  соответственно. Длина связи Cu-Cl для экваториального хлора несколько меньше (2.2500(7)  $\text{ \AA}$ ), чем для апикального (2.5677(7)  $\text{ \AA}$ ). В кристаллической упаковке обнаружены водородные связи с участием сольватных молекул воды и молекул комплексов.

## СОЧЕТАНИЕ НИТРИЛОВ И ПОЛИАМИНОВ, ПРОМОТИРУЕМОЕ ПЛАТИНОЙ(IV)

К.В. Завьялов<sup>1</sup>, П.В. Гущин<sup>1</sup>, Ю. Ванг<sup>2</sup>, Н.А. Бокач<sup>1</sup>, В.Ю. Кукушкин<sup>1</sup>, А.В. Грибанов<sup>3</sup>,  
Ю.Е. Москаленко<sup>3</sup>

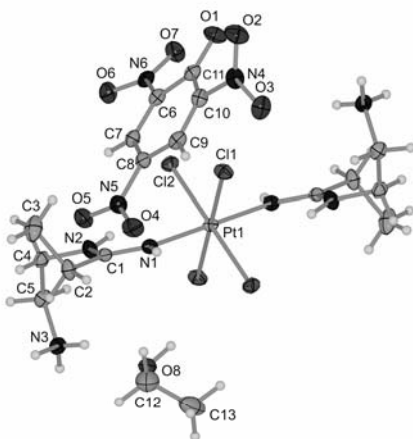
<sup>1</sup> - Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

<sup>2</sup> - Национальный университет Тайваня, Тайбей

<sup>3</sup> - ИВС РАН

kirill\_zavyalov@mail.ru

Для повышения реакционной способности нитрилов RCN в реакциях нуклеофильного присоединения используют активацию за счет координации к металлуцентру. В нашей научной группе был обнаружен первый пример металлопрмотируемого сочетания нитрилов с полиаминами, в котором последние выступают как монофункциональные нуклеофилы. Данный процесс реализуется в случае кинетически инертных комплексов платины(IV). В докладе рассматривается нуклеофильное присоединение полиаминов к нитрильным лигандам комплексов состава *транс*- $[\text{PtCl}_4(\text{RCN})_2]$ , где  $R = \text{Et}$ ,  $R = \text{NMe}_2$ ,  $R = \text{NC}_5\text{H}_{10}$  и др. [1–2] Будут показаны закономерности и специфика реакций нуклеофильного присоединения полиаминов к металлоактивированным нитрилам.



Необходимо отметить, что препараты на основе платины являются одними из наиболее используемых веществ в химиотерапии раковых заболеваний. Кинетически инертные комплексы платины(IV) представляют в этой связи особый интерес. Ряд полученных соединений был изучен (под руководством проф. Н.П. Коноваловой, ИПХФ РАН) на предмет биологической активности, в результате чего выяснилось, что данные комплексы



увеличивают эффективность таких противоопухолевых препаратов, как, например, адриамицин (при совместном использовании с комплексом, пикрат которого представлен на рисунке, эффективность адриамицина увеличивается в 4 раза). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-92002-ННС\_а).

[1] Kukushkin Yu. N., Kiseleva N. P., Zangrando E., Kukushkin V. Yu. // *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 285, 203–207.

[2] Макарычева-Михайлова А. В., Тронова Е. А., Кукушкин В. Ю. // *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2005**, 3, 601–605.

## ДИАКВАДИНИТРАТОПАЛЛАДИЙ(II) – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.В. Задесенец<sup>1</sup>, С.П. Храненко<sup>1</sup>, С.В. Корнев<sup>1</sup>, С.Н. Мамонов<sup>2</sup>, Л.В. Иванова<sup>2</sup>,  
В.А. Востриков<sup>2</sup>

1 - ИИХ СО РАН им. Николаева

2 - ОАО «Красцветмет»

zadesenez@ngs.ru

Соединения палладия занимают значительное место в развитии химии координационных соединений. В последние годы активно исследуются азотнокислые растворы металла и возможность выделения из них кристаллических фаз постоянного состава. Нитрат-ион в качестве лиганда обладает слабой донорной способностью, что в перспективе делает нитраты палладия (II) удобным исходным реагентом для синтеза новых комплексных соединений с заданными свойствами, а также наработки продуктов, используемых в технологических процессах. Ранее авторами, с использованием *транс*-[Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] в качестве исходного соединения, были разработаны методики синтеза [Pd<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] и [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с выходом, близким к 100%.

В данной работе проведено исследование реакций комплексообразования кристаллического *транс*-[Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] и его концентрированных растворов с ацетилацетоном, гексафторацетилацетоном (hfac), оксалат- и гидрооксалат-ионами. Образование оксалатных комплексов палладия протекает очень быстро, и практически количественно, однако целевые продукты загрязнены полимерными соединениями неустановленного состава. Обнаружено, что использование кристаллического нитрата палладия (II) в этом случае менее эффективно, чем использование его концентрированных растворов. Полученные данные позволили разработать экспрессные методики получения бисоксалатопалладатов(II) калия и аммония с высокими (до 90%) выходами целевых продуктов. Взаимодействие кристаллического диаквадинитратопалладия с ацетилацетоном в зависимости от соотношения реагентов приводит к получению трех, различных комплексов. Разработаны количественные методики получения новых соединений Pd<sub>2</sub>(асас)<sub>2</sub>(μ-NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Pd<sub>2</sub>(асас)<sub>2</sub>(μ-асас)(μ-NO<sub>3</sub>), а также бисхелата Pd(асас)<sub>2</sub>. Состав и строение димеров, полученных впервые, установлены с использованием методов элементного и рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа, электроспрей масс-спектрометрии и колебательной спектроскопии. Также разработана экспрессная методика количественного получения бисхелата Pd(hfac)<sub>2</sub>.

В настоящее время проводятся работы по изучению взаимодействия диаквадинитратопалладия(II) с различными типами аминов (этилендиами, пиридин и др.).



## ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИАДЕРНЫХ ПИРИДОНАТНО - ТРИФТОРАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СО(II) И НИ(II)

Н.В. Заузолкова, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва  
judiz@rambler.ru

Ранее в нашей лаборатории было показано, что соли кобальта с анионами сильных кислот (трифторметансульфоновой и азотной) способны переходить в полиядерные комплексы с пиридонатными анионами только в присутствии депротонирующих агентов.

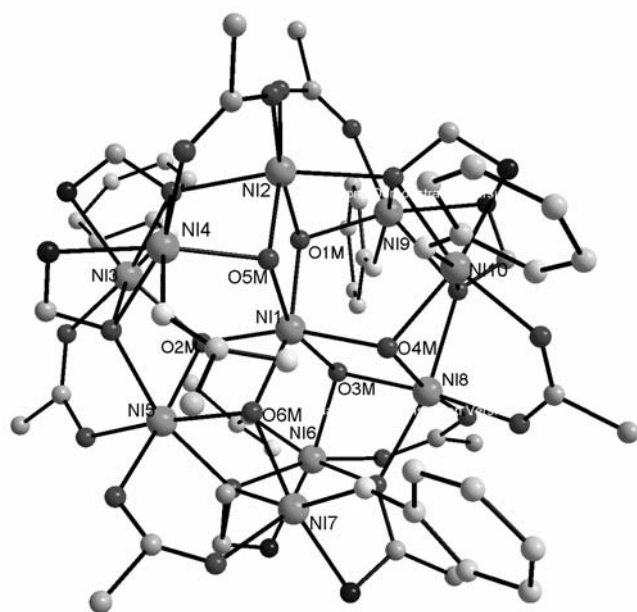
В результате реакции  $M(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с гидроксиметилпиридином (HL) в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  образуется десятиядерный пиридонатно – трифторацетатный комплекс состава  $[\text{M}_{10}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu\text{-OOC}\text{CF}_3)_6(\eta^1\text{-OOC}\text{CF}_3)_2(\mu_3, \eta^2\text{-L})_6(\eta\text{-HL})_4]$  (где  $M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$ ) (Рис.1).

Выделенный комплекс близок к соединению, полученному ранее с пивалатными анионами состава  $[(\text{EtOH})_6\text{M}_{10}\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO})_6(\text{OOC}\text{CMe}_3)_6]$ . Очевидно, что одним из главных отличий трифторацетатных комплексов от соединений с анионами слабых

карбоновых кислот будет отсутствие координированных молекул трифторуксусной кислоты из-за присутствия при синтезе депротонирующих агентов.

Рис. 1. Структура комплекса  $[\text{M}_{10}(\text{OH})_6(\text{OOC}\text{CF}_3)_8(\text{L})_6(\text{HL})_4]$  (фторидные группы не показаны).

Строение полученных соединений изучено методом РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 08-03-00091, 08-03-00343, 07-03-00707, 09-03-90441), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты НШ-1324.2008.3, НШ-1518.2008.3), Отделения химии и наук о материалах РАН и Президиума РАН.

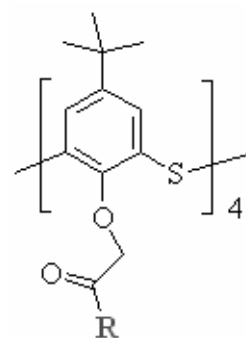
## ВЫСОКОРЕЛАКСИВНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ТИАКАЛИКСАРЕНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МРТ-КОНТРАСТНЫЕ АГЕНТЫ

А.Б. Зиятдинова, Е.А. Бурилова, А.В. Кононова, З.А. Сапрыкова, Н.А. Дворянкина  
Казанской государственной университет, Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия  
annette\_zb@mail.ru

Каликсарены – известные макроциклические соединения класса метациклофанов с ароматической полостью – в последнее время получают распространение в различных аналитических методиках разделения и концентрирования. Отсутствие цитотоксичности открывает возможности их использования и в фармацевтике. Легкость модификации каликсаренов по обоим ободам позволяет создавать на их основе уникальные лиганды, способные к супрамолекулярным взаимодействиям. В докладе представлены результаты исследования комплексообразующих свойств тетракарбоксилатных производных

тиакаликс[4]арена (в конфигурациях *конус* и *частичный конус*) с рядом координирующих заместителей **R** по отношению к ионам Gd(III) и Mn(II) в водных растворах. Изучено влияние добавок мицеллообразующих неионных поверхностно-активных веществ, солей щелочных и щелочноземельных биометаллов, сывороточного альбумина на состояние металлокомплексов в растворах. В результате установлены условия получения стабильных водных растворов металлокомплексов, оценена их устойчивость (программа CRESSP) и магнитно-релаксационные характеристики (Minispec MQ20, Bruker). Высокие значения протонной релаксивности изученных систем в физиологической области pH позволили рассматривать металлокомплексы на каликсареновой платформе в качестве перспективных моделей контрастирующих веществ для магнитно-резонансной томографии. Использование подобных высокорелаксивных препаратов (в 20-30 раз превосходящих коммерческие агенты по релаксационной эффективности) позволит значительно снизить дозировку и токсическую нагрузку на организм пациента при МРТ-диагностике. Кроме того, получение контрастирующих средств на основе природных микроэлементов, включая Mn(II), представляет особый интерес, поскольку демонстрирует возможность замены токсичного и дорогостоящего гадолиния на ионы металлов, входящие в биохимические циклы живых организмов.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 06-03-32063 и 09-03-00437.*



## СМЕШАНОЗАМЕЩЕННЫЕ БЕНЗОТРИАЗОЛИЛФТАЛОЦИАНИНЫ

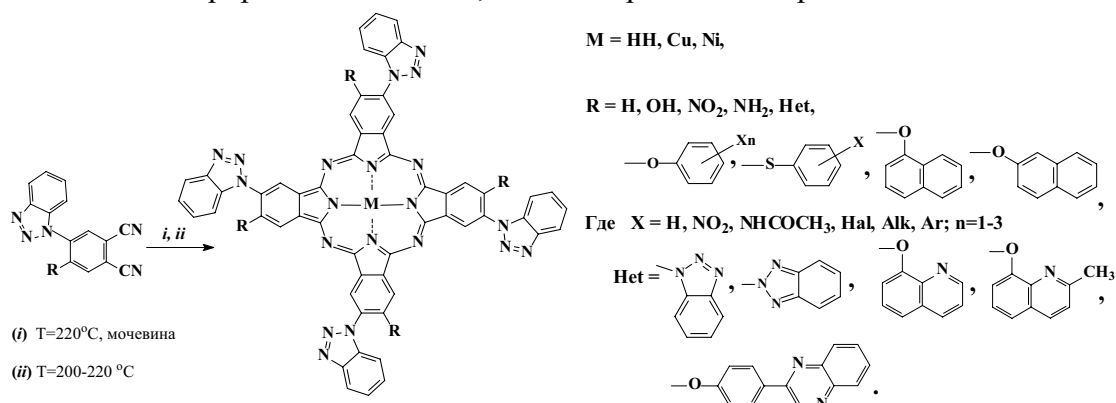
С.А. Знойко<sup>1</sup>, В.Е. Майзлиш<sup>1</sup>, Г.П. Шапошников<sup>1</sup>, И.Г. Абрамов<sup>2</sup>

*1 - ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, каф. Технологии тонкого органического синтеза, Иваново, Россия*

*2 - ГОУ ВПО Ярославский государственный технический университет, кафедра физической и общей химии, Ярославль, Россия  
znoykosa@yandex.ru*

В настоящее время накоплен огромный материал по синтезу и свойствам замещенных фталоцианинов и их металлокомплексов, однако сведения, касающиеся соединений, содержащих в качестве заместителей гетероциклические фрагменты, весьма ограничены, хотя и представляют определенный интерес.

В настоящем сообщении представлены данные по синтезу и исследованию физико-химических свойств бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов, содержащих наряду с остатком гетероциклического соединения - бензотриазола заместители иной природы в том числе, азотосодержащие гетероциклические соединения.



Фталоцианины получены путем нагревания при 180-220 °C соответствующих замещенных фталонитрилов в присутствии мочевины. Металлокомплексы синтезированы взаимодействием замещенных фталонитрилов с ацетатами меди и никеля. Возможность

получения свободных фталоцианинов непосредственно из фталонитрилов обусловлена присутствием в молекуле остатка бензотриазола, обладающего основной природой. Отмечено влияние природы введенных заместителей на выходы целевых фталоцианинов и их металлокомплексов.

Строение синтезированных комплексов было подтверждено данными элементного анализа, ЯМР  $^1\text{H}$ , электронной и ИК-спектроскопии. Проанализировано влияние второго заместителя на ряд физико-химических свойств. Отмечены зависимость спектральных свойств от природы введенных заместителей, а также наличие у подавляющего большинства полученных продуктов растворимости в широком спектре органических растворителей и свойств жирорастворимых красителей.

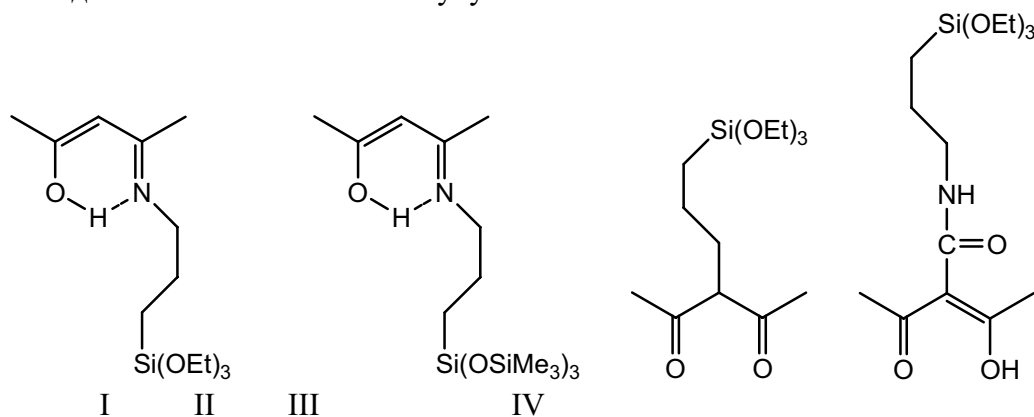
## ПОЛУЧЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ РЗМ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

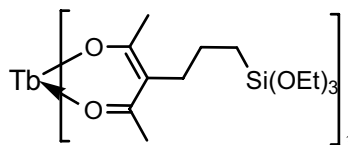
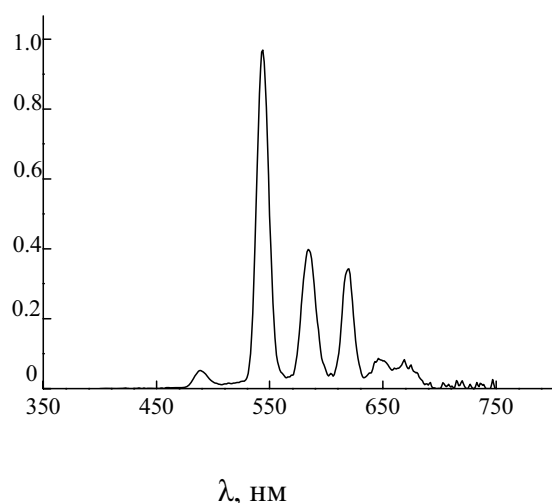
Н.В. Золотарева

*Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, Н.Новгород  
natkamel@yandex.ru*

Ключевые слова: кремнийорганические лиганды, комплексы РЗМ, люминесценция.

$\beta$ -Дикетонатные и кетиминатные комплексы люминесцирующих редкоземельных металлов используются при создании лазерных систем, органических светоизлучающих диодов, волоконно-оптических линий связи, а также в иммунофлуоресцентном анализе. Наличие в подобных соединениях триэтоксисилильных группировок дает возможность осуществления золь-гель полимеризации и получения прозрачных органо-неорганических пленок и стекол. Новые лиганды I – IV, относящиеся к классу  $\beta$ -дикетонов, иминенолов и енаминкетонов, синтезированы из ацетилацетона и кремнийорганических аминов  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ , ( $\text{R} = \text{Et}, \text{SiMe}_3$ ) или изоцианата  $\text{O}=\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ . На их основе получены координационные соединения европия, тербия и эрбия, найдены условия формирования из них прозрачных пленок и стекол, исследованы люминесцентные свойства полученных веществ. Лиганд III, содержащий объемистую силоксановую группу, стабилизирует комплексы и способствует хорошей совмещаемости их с полидиметилсилоксановыми каучуками.





## ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ

Е.В. Иванова, О.А. Родионова, Г.О. Финагенова, К.П. Балашев, А.А. Никифорова  
 Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена, факультет химии, Санкт-Петербург, Россия  
 evgenyaviv@yandex.ru

Специфика электронного строения циклометаллированных комплексов платиновых металлов с гетероциклическими лигандами, характеризующихся долгоживущими электронно-возбужденными состояниями и одноэлектронными лиганд-центрированными процессами электровосстановления, определяет повышенный интерес к использованию их в качестве компонентов молекулярно-организованных фотохимических устройств [1].

В докладе представлены результаты по синтезу, идентификации, оптическим и электрохимическим свойствам моно- и бисциклометаллированным комплексам Rh(III), Pd(II) и Pt(II) с мостиковыми ( $\mu\text{-C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^{2-}$  - бисдепротонированные формы 4,6-дифенилпиримидина, орто- и пара-бис(бензотиазол)бензола) и периферийными ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}$  - депротонированные формы 1-фенилпиразола, 2-фенилпиридина) и хелатирующими ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  – 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин, 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, 2,2'-бихинолин, 6,7-диметил-2,3-(2-пиридил)хиноксалин, 2,2',3,3'-тетрапиридил-6,6'-бихинолин, 2,3,7,8-тетра-2-пиридилпиразино[2,3-g]хиноксалина) гетероциклическими лигандами. На основании координационно-индуцированных химических сдвигов протонов лигандов в комплексах установлен характер координации и изменение электронного строения лигандов в результате донорно-акцепторного взаимодействия с металлами. Установлено, что координация дииминовых хелатирующих лигандов приводит к анодному сдвигу потенциалов лиганд-центрированного восстановления комплексов по сравнению с некоординированными лигандами на 0.75, 0.88 и 1.0 В для Rh(III), Pd(II) и Pt(II) соответственно. Продемонстрировано изменение природы низшего по энергии смешанного ВЛ/ПЗЛМ электронно-возбужденного состояния, ответственного за низкотемпературную люминесценцию комплексов в результате целенаправленного изменения природы металлов, мостиковых и периферийных гетероциклических лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования и науки РФ.

## Литература

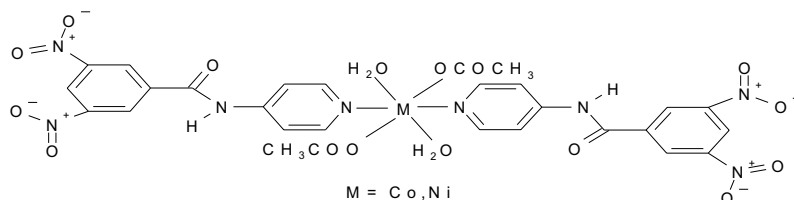
1. J.A.G. Williams, S. Delay, D.L. Rochester, L. Murphy. // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. № 23-24. P. 2596-2611.

## ДИЗАЙН И СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АВТОКОМПЛЕКСОВ

И.Г. Ильина, О.В. Михалёв, Б.Н. Тарасевич

*МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*  
*igi@org.chem.msu.ru*

Важным фактором, определяющим возможность образования супрамолекулярных структур, является наличие в молекуле лиганда трех типов реагирующих центров: водородной связи, стекинг-взаимодействия и координации с ионом металла [1]. В работе представлен синтез лигандов, относящихся к типу органических автокомплексов, в которых, помимо указанных трех центров взаимодействия, реализуется также возможность внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ). Управление последним позволяет целенаправленно осуществлять распределение электронной плотности в молекуле исследуемого соединения. Координационные производные с лигандами-автокомплексами рассмотрены как сложные многоцентровые донорно-акцепторные системы, содержащие комплексосвязанный металл. Автокомплексы на основе динитробензойной кислоты с донорными пиридин- или хинолинсодержащими гетероциклическими фрагментами в зависимости от условий эксперимента выделены в различных кристаллических формах. Последние далее изучены в качестве лигандов для синтеза координационных соединений Co(II) и Ni(II). В качестве солей в реакциях использовали нитраты или ацетаты металлов.



Строение синтезированных соединений доказано с помощью различных физико-химических методов. Рассмотрены вопросы, касающиеся закономерностей донорно-акцепторного взаимодействия, подтвержден факт реализации внутримолекулярного переноса заряда, который может происходить как по цепи сопряжения, так и контактным путем между пространственно сближенными донорным и акцепторным фрагментами молекулы.

## Литература:

1. Noveron J.C., Lah M.S., Del Sesto R.E., Arif A.M., Miller J.S., Stang P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 6613

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА ГИДРОКСОТЕТРААММИНОНИТРОЗОРУТЕНИЯ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

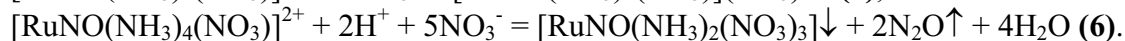
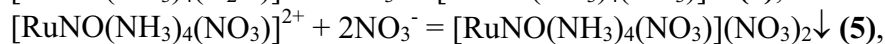
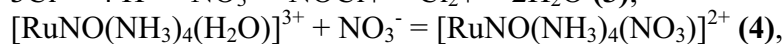
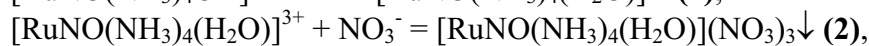
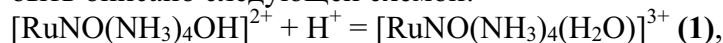
Е.В. Кабин, В.А. Емельянов, Н.И. Алферова, И.А. Байдина, П.Е. Плюснин

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*  
*John\_kabin@ngs.ru*

Интерес исследователей к процессам образования нитратных комплексов нитрозорутения продиктован наличием этих комплексов в азотнокислых растворах отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Выделить и закристаллизовать индивидуальные соединения из

таких растворов не удастся. Ответы на вопросы о способах координации нитрат-иона к рутению в растворах ОЯТ, геометрии комплексов, их кинетических и термодинамических характеристиках могут быть получены при исследовании модельных нитратоамминокомплексов нитрозорутения.

Комплексом физико-химических методов (ИК, РФА, ЯМР, ТГА, АВГ-МС) исследовано взаимодействие *транс*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OH]Cl<sub>2</sub> с 8-16 М азотной кислотой, которое может быть описано следующей схемой:



Методом РСА идентифицированы строение и кристаллические структуры *транс*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Пр. гр. I<sub>4</sub>/a; a=18,280(1) Å, b=18,280(1) Å, c=15,129(1) Å; R=0,0244) и *транс*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Пр. гр. Cm; a=11,562(1) Å, b=7,993(1) Å, c=7,786(1) Å, β=127,12(1); R=0,0139).

Лабильность координированного нитрат-иона в процессах лигандного обмена в растворе обуславливает перспективность использования полученных нитратоамминокомплексов при синтезе полифункциональных фотоманитных материалов. Предварительные эксперименты показали, что взаимодействие *транс*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и *гран*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] с парамагнитными цианометаллатами приводит к образованию гетерометаллических соединений полимерного строения.

Работа выполнена при поддержке ОХНМ РАН (проект 5.8.2) и РФФИ (грант 09-03-90429-Укр\_ф\_а).

## НОВЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ СО СТРУКТУРОЙ ДОУСОНА НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИТОВОЛЬФРАМАТОВ

И.В. Калинина, М.Н. Соколов, Е.В. Пересыпкина, А.В. Вировец, В.П. Федин

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

irivan@inbox.ru

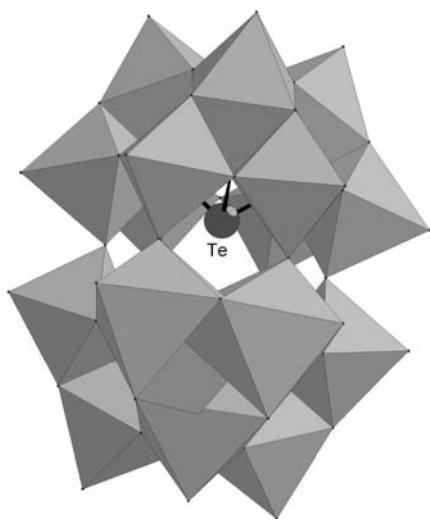


Рис.1. Структура анионного комплекса 1

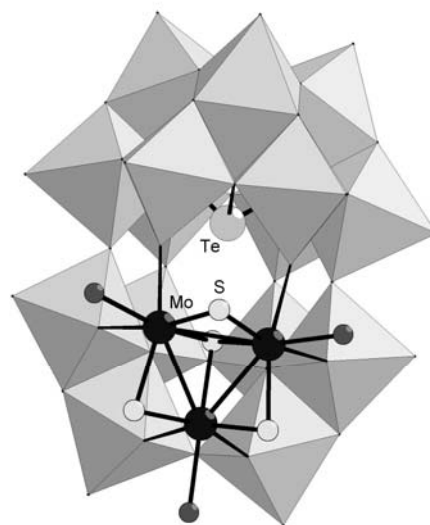
Взаимодействием диоксида теллура с избытком вольфрамвокислого натрия в водном растворе впервые получен теллуритофольфраматный комплекс **1** со структурой Доусона, содержащий в качестве гетероатома атом теллура (рис. 1).

Взаимодействием треугольного кластерного аквакомплекса [Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>4+</sup>, диоксида теллура, вольфрамвокислого натрия с хлоридом цезия в гидротермальных условиях получено соединение, содержащее анион состава [TeW<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>O<sub>53</sub>]<sup>8-</sup> (**2**).



Анионный комплекс имеют структуру аналогичную структурам Доусона с заменой атомов вольфрама и кислорода в одном из фрагментов  $\{W_3O_{13}\}$  на кластерный фрагмент  $Mo_3S_4^{4+}$  (рис. 2).

В аналогичных условиях ранее нами были получены полиоксотиовольфраматные комплексы, где в качестве гетероатома в структуру входят атомы мышьяка [1] и сурьмы.



Работа поддержана грантом РФФИ 08-03-90109 Мол-а

Рис.2. Структура анионного комплекса 2

[1] M. N. Sokolov, I. V. Kalinina, E. V. Peresyphkina, E. Cadot, S. V. Tkachev, and V. P. Fedin *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 1465-1468

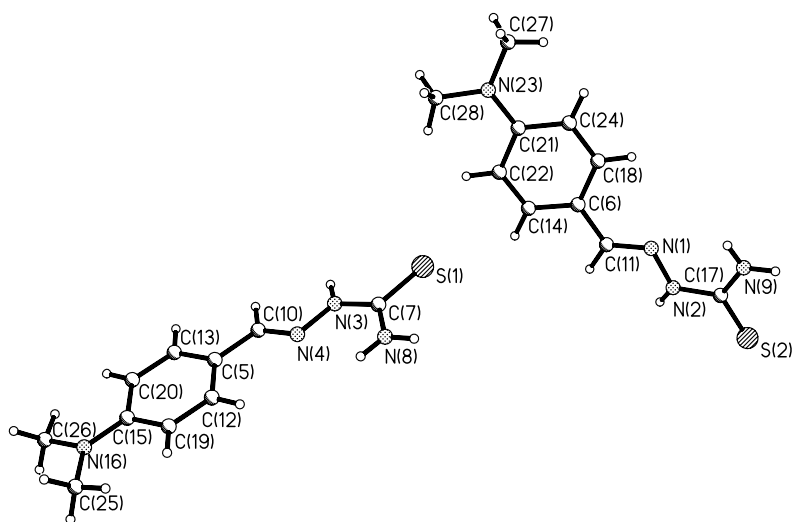
## МЕТОДИКА СИНТЕЗА НОВОГО ТИОСЕМИКАРБАЗОНА – БУДУЩЕГО ЛИГАНДА В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Г.Ш. Каримова, Н.А. Парпиев, Б. Ташходжаев, Ш.А. Кадилова  
*Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, г. Ташкент*  
*eshmurzaev@mail.ru*

Биологическая активность координационных соединений многих металлов с органическими лигандами, как правило, усилена в сравнении с обычными солями, что позволяет использовать комплексные соединения в качестве противоопухолевых, антивирусных, противовоспалительных препаратов.

Объектом настоящего исследования является новое впервые синтезированное органическое соединение - тиосемикарбазон-*n*-*N,N*-диметил-аминобензальдегида, который в дальнейшем будет использоваться в качестве лиганда при реакциях комплексообразования переходных металлов.

Методику синтеза лиганда разрабатывали в научной лаборатории кафедры неорганической и аналитической НУУз. Синтез лиганда проводили по следующей методике: в колбе снабженной механической мешалкой с подогревом смешивали 0,01 моль тиосемикарбазида и 0,01 моль *n*-*N,N*-диметиламинобензальдегида. Через несколько минут в реакционную смесь добавляли 10 мл серной кислоты. Смесь нагревали в течение 1,5 ч при температуре 75-80<sup>0</sup>С и постоянном перемешивании. После смесь охлаждали до комнатной температуры и приливали раствор разбавленного аммиака. Реакционную смесь охлаждали, выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровывали, несколько раз промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход 69%, Т.пл. 154-155<sup>0</sup>С. Монокристаллы лиганда для рентгеноструктурного анализа РСА были получены при перекристаллизации порошка лиганда из этанола. Синтезированный лиганд был подвергнут ИК-, ПМР-спектроскопическому изучению.



Пространственное строение лиганда ТДМАБ

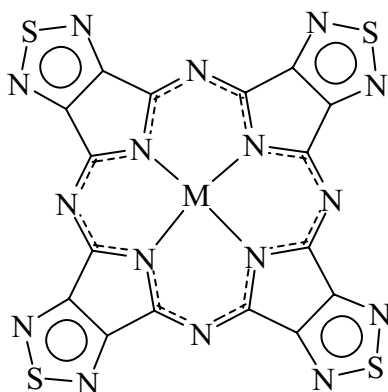
По данным ИК и ПМР спектров показано, что лиганд в твердом виде и в растворе имеет ациклическое строение. При реакции конденсации образуется новое азометиновое соединения. Данные спектроскопических исследований по определению строение лиганда были однозначно подтверждены методом РСА.

## КОМПЛЕКСЫ ТЕТРА(1,2,5-ТИАДИАЗОЛО)ПОРФИРАЗИНА С МЕТАЛЛАМИ, ИМЕЮЩИМИ БОЛЬШОЙ ИОННЫЙ РАДИУС

А.Н. Киселев, П.А. Стужин, И.А. Попкова

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
Scatol@yandex.ru*

Исследование порфиразинов с аннелированными 1,2,5-тиадиазольными фрагментами [TTDPzM] было начато и активно ведется в рамках совместного проекта научными группами в ИГХТУ и в Римском Университете «Ла Сапиенца» [1]. Благодаря наличию электронодефицитных периферических колец, поляризующих  $\pi$ -систему макроцикла и облегчающих его восстановление, они представляют значительный интерес для изучения в качестве новых перспективных материалов.



[TTDPz]

Так, недавно была обнаружена их способность формировать высокоупорядоченные пленки, обладающие необычными магнитными и электрохимическими свойствами [2,3]. До настоящего времени известны только комплексы  $Mg^{II}$ , 3d металлов ( $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ) и металлов подгруппы алюминия ( $Al^{III}$ ,  $Ga^{III}$ ,  $In^{III}$ ) [1]. Недавно был также охарактеризован Li- комплекс [4].

Комплексы с высокозарядными ионами и ионами большого радиуса, в частности с лантанидами, которые могут проявить полезные для создания новых материалов люминесцентные, полупроводниковые и магнитные свойства до сих пор не были известны

и разработка эффективных путей их синтеза имеет большое значение. Метод темплатной циклотетрамеризации 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбонитрила в присутствии соли соответствующего металла  $\text{MX}_n$  или ее комплексообразование с  $[\text{TDPzH}_2]$  не всегда приводит к ожидаемому комплексу  $[\text{TDPzMX}_{n-2}]$ . Поэтому в данной работе для синтеза использована реакция переметаллирования Li-комплекса  $[\text{TDPzLi}_2]$  [4] в среде ДМСО и ДМФА. В сообщении представлены данные по синтезу, очистке и спектральным свойствам комплексов с двухзарядными ионами  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ , а также с серией лантаноидов (Y, Yb, Er, Sm, Nd)

1. M.P. Donzello, C. Ercolani, P.A. Stuzhin // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 1530-1561.
2. M. Fujimori, Y. Suzuki, H. Yoshikava, K. Awaga // *Angew. Chem.* 2003. V. 115. P.6043.
3. Y. Suzuki, M. Fujimori, H. Yoshikava, K. Awaga // *Chem. Eur. J.* 2004. V. 10. P. 5158.
4. M.P. Donzello, C. Ercolani, S.S. Ivanova, A. Kiselev, M. Mikhailov, V. Sliznev, P.A. Stuzhin // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2008. V.12. P. 556.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО РЕДОКС-AКТИВНОГО ЛИГАНДА – ДИ-О-ХИНОНА С ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНОВЫМ МОСТИКОМ

С.В. Клементьева<sup>1</sup>, В.А. Куропатов<sup>1</sup>, В.К. Черкасов<sup>1</sup>, Н.Н. Смирнова<sup>2</sup>, Ю.Г. Будникова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> - ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия

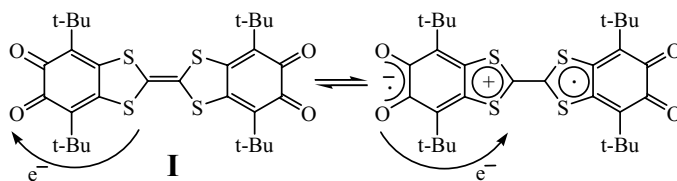
<sup>2</sup> - НИИХ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> - ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

sklementyeva@iomc.ras.ru

Наличие редокс-активных групп в новом полифункциональном лиганде (**I**), построенном из двух фрагментов 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона, соединенных посредством тетрариафульваленового (ТТФ) мостика, открывает пути для создания линейно упорядоченных координационных полимеров, полиспиновых систем с управляемым обменом и молекулярных ферромагнетиков. **I** окисляется с образованием катион-радикала по ТТФ-фрагменту, а также восстанавливается до соответствующих семихиноновых и катехолатных форм. Процессы электрохимического окисления-восстановления исследованы методом ЦВА. В растворе получен и охарактеризован методом ЭПР ряд моно-семихиноновых комплексов с различными металлофрагментами (K, Na, Tl,  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$ ). Путем прямого присоединения синтезированы моно- и биядерные катехолаты трифенилсурьмы, а по обменным реакциям получены моно- и бис-семихиноляты диметилталлия и ряд медно-фосфиновых комплексов.

Сочетание в данной молекуле донорного и акцепторного центров обуславливает внутримолекулярный перенос заряда между ТТФ и *o*-хиноновым фрагментами. Интенсивная полоса,



характеризующаяся положительным сольватохромным эффектом, наблюдается в области 500-600 нм в электронных спектрах поглощения растворов **I**, что соответствует разнице в энергиях ВЗМО и НСМО, рассчитанных методом DFT. По данным РСА была оценена степень переноса заряда между донорной и акцепторной частями **I**, которая составила около 20%. Взаимное расположение молекул ди-*o*-хинона в монокристаллах и межплоскостные расстояния свидетельствуют о возможности эффективного электронного переноса в стопках, благодаря чему **I** потенциально может являться проводником электрического тока. Косвенно об этом также свидетельствует наличие аномалии на кривой температурной зависимости изобарной теплоемкости в интервале 40 – 70 К.

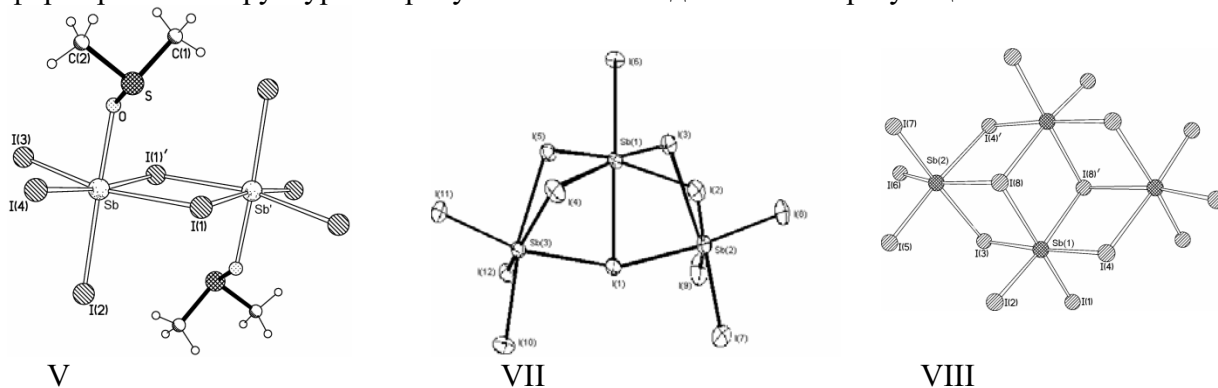
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00711).

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2^+ [\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ - $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ , $[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]_2^+ [\text{CdI}_4]^{2-}$ , $[\text{Ph}_3(i\text{-Bu})\text{P}]_2^+ 2\text{N} [\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ -N, $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ , $[\text{Ph}_3\text{AMP}]_2^+ [\text{Sb}_2\text{I}_8 \times 2 \text{DMSO}]^{2-}$ , $[\text{Ph}_3\text{PRP}]_2^+ [\text{Sb}_2\text{I}_8 \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]^{2-}$ , $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ И $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]_4^+ [\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-}$

Н.Н. Клепиков, В.С. Сенчурин, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Б.Б. Кункурдонова  
 Благоевещенский государственный педагогический университет, Благоевещенск, Россия  
 vvsharutin@rambler.ru

Взаимодействием галогенидов трифенилалкилфосфония с иодидом кадмия синтезированы комплексные соединения с кадмийсодержащими анионами  $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2^+ [\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$  (I),  $[\text{Ph}_3(i\text{-Pr})\text{P}]_2^+ [\text{CdI}_4]^{2-}$  (II),  $[\text{Ph}_3(i\text{-Bu})\text{P}]_2^+ [\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$  (III) и  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+ [\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$  (IV). В катионах атомы P обладают искаженной тетраэдрической координацией, как и атом Cd в моноядерном анионе  $[\text{CdI}_4]^{2-}$  комплекса II. Биядерные анионы  $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$  содержат два концевых (к) фрагмента  $\text{CdI}_2$ , связанных между собой двумя мостиковыми (м) атомами иода ( $\text{Cd-I}_m$  2.8626 и 2.8934 Å (I), 2.8652 и 2.8780 Å (IV)). Длины связей  $\text{Cd-I}_k$  в I (2.7245, 2.7214 Å) сравнимы с аналогичными расстояниями в IV (2.7130, 2.7252 Å). Анионы соединения III имеют полимерное строение: структурные фрагменты  $\text{Cd}_2\text{I}_6$  ( $\text{Cd-I}_m$  2.8384 Å,  $\text{Cd-I}_k$  2.6739 Å) ассоциированы посредством атомов иода ( $\text{I}(1) \cdots \text{Cd}(2A)$  2.7973 Å).

Реакции эквимольных количеств иодидов трифениламин-, трифенилпропил-, трифенилметилфосфония, триэтаноламмония с иодидом сурьмы в растворе диметилсульфоксида, диоксана, ацетона привели к образованию комплексов  $[\text{Ph}_3\text{AmP}]_2^+ [\text{Sb}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{dmsO}]^{2-}$  (V),  $[\text{Ph}_3\text{PrP}]_2^+ [\text{Sb}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]^{2-}$  (VI),  $[\text{Ph}_3\text{MeP}]_3^+ [\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$  (VII) и  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]_4^+ [\text{Sb}_4\text{I}_{16}]^{4-}$  (VIII), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Катионы всех комплексов имеют мало искаженное тетраэдрическое строение, атомы сурьмы в анионах гексакоординированы. В кристаллах комплексов обнаружены внутри- и межмолекулярные контакты, обеспечивающие формирование структур. На рисунке показан вид анионов образующихся комплексов.



## СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ БИСАМИНОКИСЛОТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II) И Pd(II) С ГИДРОКСИАМИНОКИСЛОТАМИ — ТРЕОНИНОМ И АЛЛОТРЕОНИНОМ

Л.М. Ковтунова<sup>1</sup>, Л.Ф. Крылова<sup>1</sup>, Г.В. Романенко<sup>2</sup>, Н.В. Куратьева<sup>3</sup>, Л.А. Шелудякова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> - Новосибирский государственный университет, г.Новосибирск, Россия

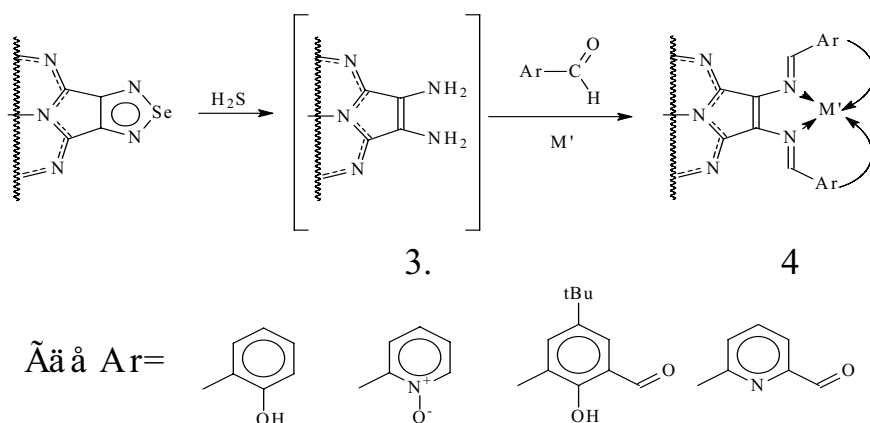
<sup>2</sup> - Международный томографический центр, г.Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> - Институт неорганической химии СО РАН, г.Новосибирск, Россия

gchem@fen.nsu.ru

Изучение комплексов Pt(II) и Pd(II) с аминокислотами перспективно как с точки зрения фундаментальных задач координационной химии плоских комплексов с полифункциональными лигандами, так и с точки зрения биологической активности этих комплексов.





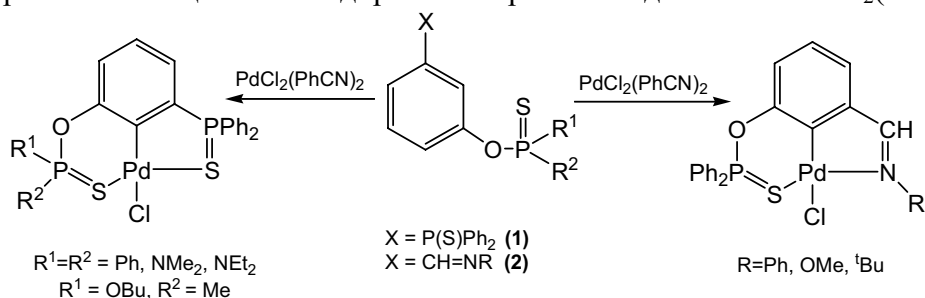
## НЕСИММЕТРИЧНЫЕ 5,6-ЧЛЕННЫЕ ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С ТИОФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

В.А. Козлов<sup>1</sup>, Д.В. Алексанян<sup>1</sup>, Ю.В. Нелюбина<sup>1</sup>, К.А. Лысенко<sup>1</sup>, П.В. Петровский<sup>1</sup>,  
А.А. Васильев<sup>2</sup>, И.Л. Одиноц<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия  
odinets@ineos.ac.ru

Несмотря на то, что тиофосфорорганические соединения способны к координации с ионами различных металлов за счет неподеленной электронной пары атома серы, в литературе имеется лишь ограниченное число примеров использования P(S)-содержащих соединений в синтезе пинцерных комплексов.<sup>1</sup> Недавно мы дополнили круг этих соединений, осуществив синтез несимметричных пинцерных комплексов палладия на основе тиамидов тиофосфорилзамещенной бензойной кислоты, проявивших каталитическую активность в реакции Сузуки и люминесцентные свойства.<sup>2</sup> В продолжение этих исследований нами разработан способ синтеза новых P(S)-лигандов пинцерного типа, в которых в качестве одного из координирующих центров выступает тиофосфилокси-группа, а вторым является азометиновая или тиофосфиновая функции. Лиганды **1** и **2** синтезированы в ходе последовательных превращений, исходя из тиофосфорилированных фенола и бензальдегида соответственно. Полученные лиганды легко претерпевают C-2 циклопалладирование при взаимодействии с PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>.



Обсуждаются особенности синтеза и строения лигандов и палладациклов на их основе (ИК- и мультядерная ЯМР спектроскопии, РСА) и выявленные закономерности «структура-каталитическая активность-люминесцентные свойства».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00508).

1. N. Mezeilles, P. Le Floch, in "The chemistry of pincer compounds", ed. D. Morales-Morales, C.M. Jensen; Elsevier, **2007**, 235-273.

2. V.A. Kozlov, D.V. Aleksanyan, Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, E.I. Gutsul, A.A. Vasil'ev, P.V. Petrovskii, I.L. Odinets. *Organometallics*. **2008**, 27, 4062.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И КОНЦЕПЦИИ САМОСБОРКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

О.И. Койфман<sup>1</sup>, Т.А. Агеева<sup>2</sup>

*1 - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия*

*2 - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*koifman@isuct.ru*

Разработка эффективных методов направленного синтеза исходных тетрапиррольных макрогетероциклов с заданным комплексом свойств и получение наноразмерных функциональных материалов на их основе является весьма актуальной задачей. Молекулярный дизайн, опирающийся на основные закономерности координационной химии тетрапиррольных макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов, позволяет синтезировать уникальные наноматериалы, обладающие комплексом ценных свойств.

Непревзойденными наноразмерными системами, обладающими уникальными функциональными свойствами, являются природные порфирины: хлорофилл, гем, цитохромы, которые функционируют в биосистемах только в составе супер- и супраорганизованных систем. Поэтому для решения проблем разработки материалов нового поколения актуально создать супрамолекулярную функциональную систему, близкую к природной, организованную определенным образом и отвечающую требованиям конкретной области использования. В связи с этим биомиметический подход является основным в конструировании наноразмерных систем на основе металлокомплексов порфиринов.

В докладе будут рассмотрены основные закономерности координационной химии металлопорфиринов и их структурных аналогов, лежащие в основе конструирования наноразмерных структур на основе этих соединений. Направленная функционализация периферии макрогетероциклических соединений и управление структурой их координационного центра позволяет управлять молекулярной самосборкой в сочетании с термодинамически контролируемой супрамолекулярной самосборкой наноразмерных структур на основе порфиринов и их аналогов.

Обсуждается использование методологии синтеза порфиразинов методом темплатной сборки в контролируемых условиях применительно к получению наноразмерных олигомерных гетероаренопорфиразиновых структур.

Показано, что выбор стратегии самосборки наноразмерных порфириновых структур определяет их свойства, функциональность и область использования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-03-00818 и Программы ОХНМ РАН «Химия и физикохимия супрамолекулярных структур и атомных кластеров».*

## СИНТЕЗ ИСКАЖЕННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ ЛИГАНДОВ, НИТРОВАНИЕМ МЕЗО-ФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Е.А. Колодина, А.С. Семейкин, С.А. Сырбу, Е.М. Кувшинова

*Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра органической химии,*

*Иваново, Россия*

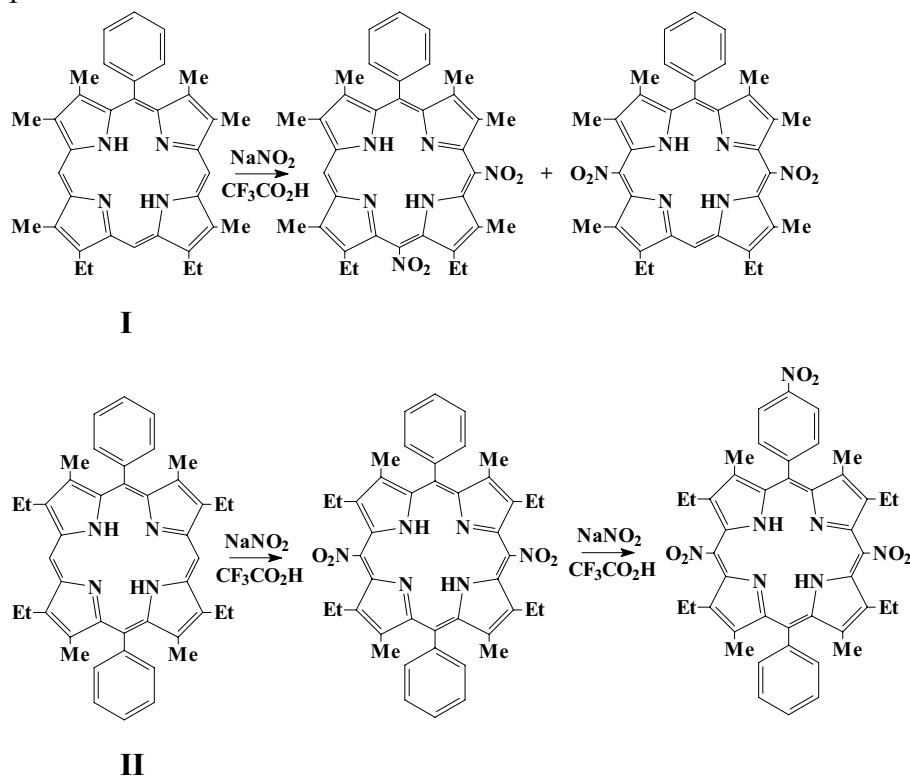
*chemkot@isuct.ru*

Порфирины образующие прочные металлокомплексы со многими металлами представляют несомненный интерес в качестве аналитических реагентов для определения микроколичеств переходных металлов. Большое значение имеет скорость образования

комплексов, которая возрастает при искажении порфиринового цикла и наличии на его периферии электроноакцепторных групп.

Нами предложен метод получения искаженных порфиринов прямым электрофильным нитрованием *мезо*-фенилпорфиринов имеющих незамещенные *мезо*-положения и фенильные фрагменты (I, II). Установлено, что первоначально нитруются незамещенные *мезо*-положения порфиринового макроцикла. Введение первой нитрогруппы вызывает искажение макроцикла и приводит и ускоряет повторное нитрование. Замещение в фенильном кольце происходит только после нитрования всех свободных *мезо*-положений. Полученные нитропорфирины охарактеризованы спектральными методами, их чистота и индивидуальность доказаны данными элементного анализа и ТСХ.

Изучена кинетика комплексообразования как исходных порфиринов, так и их нитропроизводных с ионами меди.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-00818а) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (грант НШ-2642.2008.3).

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ АРИЛОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Ф.А. Колоколов<sup>1</sup>, Д.В. Колечко<sup>1</sup>, А.В. Палашина<sup>1</sup>, И.Е. Михайлов<sup>2</sup>, Г.А. Душенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

<sup>2</sup> - Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

kolokolov@chem.kubsu.ru

В настоящее время активно ведется поиск новых материалов для OLED's (organic light emitting diodes). Одними из типов OLED's являются органические светодиоды на так называемых малых молекулах – комплексных соединениях, красителях и др. Возрастающее число исследований в этой области за рубежом показывает перспективность использования OLED's на основе комплексных соединений лантаноидов. Так как люминесценция комплексных соединений лантаноидов с органическими лигандами преимущественно протекает через триплетный уровень лиганда и большинство лантаноидов имеют узкие полосы испускания в видимом диапазоне, синтез и



исследование координационных соединений лантаноидов, способных интенсивно люминесцировать, представляет собой актуальную задачу.

Исследуемые в работе карбоксилатные лиганды являются производными оксиуксусной кислоты, в которых карбоксильная группа не имеет сопряжения с хромофорной ароматической группой, так как между карбоксильной группой и ароматической системой находится метиленовый (-CH<sub>2</sub>-) мостик. Как показали проведенные нами исследования при координации лиганда только по карбоксильной группе связь иона лантаноида с хромофорами отсутствует, и интенсивность люминесценции очень низкая. Такое явление получило название «барьерного эффекта».

Так как эти лиганды являются производными оксиуксусной кислоты ( $\alpha$ -оксикислоты), то при комплексообразовании возможна координация иона металла с эфирным кислородом. При таком строении координационного узла существует связь иона лантаноида с хромофорной ароматической группой через эфирный атом кислорода, что усиливает люминесценцию иона лантаноида. Лиганды, имеющие связанные непосредственно с ароматической системой дополнительные центры координации, например, атомы азота и кислорода амидной группы (2-[(аминокарбонил)фенокси]уксусная кислота), координируются как по карбоксильной, так и по дополнительной группе, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

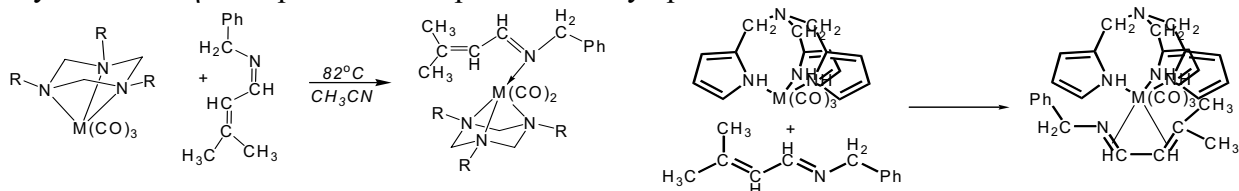
*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а) и Минобрнауки (проект РнП 2.1.1.2371).*

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КООРДИНАЦИИ N-БЕНЗИЛ-N-[1,3-ДИМЕТИЛБУТ-2-ЕНИЛИДЕН]АМИНА С КАРБОНИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ ТРИДЕНТАТНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Е.В. Колпакова, А.Е. Дерзаева, А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов

*Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия  
argironet@mail.ru*

Квантово-химическими методами мы определили транс-влияние N-бензил-N-[1,3-диметилбут-2-енилиден]амина в триазинановых производных металлов группы хрома. Полученные результаты позволили нам ожидать монодентатную координацию для  $\alpha$ -ениминов. Это было подтверждено экспериментально. Мы наблюдали, что азометин вытесняет лишь одну молекулу монооксида углерода, реализуя монодентатную координацию за счет НЭП атома азота. Следует отметить, что в гомокарбонильных комплексах металлов группы хрома азометины выступали в роли бидентатных лигандов, осуществляя  $\eta^3$ -координацию через  $\pi$ -систему кратной связи C=C и НЭП атома азота.



Также нами были изучены стабилизирующие свойства трис(пиррол- $\alpha$ -метил)аминового лиганда. Были получены комплексы металлов группы хрома с трис(пиррол- $\alpha$ -метил)аминовым лигандом, которые затем были вовлечены в реакцию с азометином. В результате реакции нами были выделены металлорганические соединения, представляющие собой продукты замещения двух молекул монооксида углерода на молекулу гетеродиена, при этом реализуется  $\eta^4$ -координация через  $\pi$ -систему кратной связи C=C и  $\pi$ -систему кратной связи C=N.

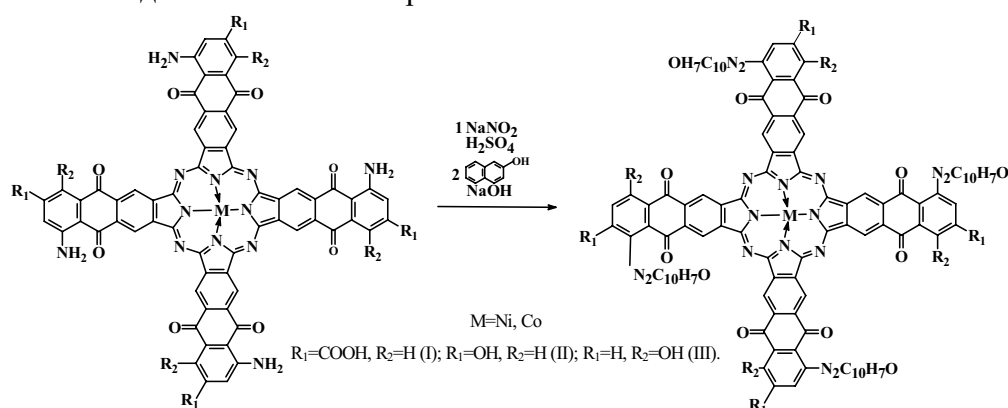
Для изучения особенностей формирования комплекса с  $\eta^4$ -координацией, мы провели теоретическое исследование энергетических эффектов путей связывания азометина с трис(пиррол- $\alpha$ -метил)аминтрикарбонилмолибденом(0). Результаты расчетов показывают, что комплекс с гаптовостью четыре, оказывается на 13 ккал более выгодным, по сравнению с комплексом в котором реализуется  $\eta^3$ -координация через кратную связь C=C и НЭП азота азометина. Наиболее предпочтительным является 2-х стадийный маршрут, протекающий через образование комплекса с  $\eta^3$ -координацией, который в дальнейшем претерпевает гаптотропную перегруппировку.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ.*

## О ПОЛУЧЕНИИ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРААНТРАХИНОНОПОРФИРАЗИНОВ

Ю.И. Комаров, М.А. Криушкина, А.В. Борисов, Г.П. Шапошников  
 Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
 Komarov25\_b@mail.ru

Известно, что фталоцианины применяются в качестве азогенов при получении азокрасителей отличающихся высокой светостойкостью и яркостью окраски [1]. В связи с этим, в настоящем сообщении приводятся данные о применении металлокомплексов аминзамещенных тетраантрахинонопорфиразинов (MTAQRa) в качестве азогенов для синтеза таких красителей.



Синтез аминзамещенных тетраантрахинонопорфиразинов вели по известной методике [2]. Диазотирование MTAQRa осуществляли в среде концентрированной серной кислоты, при температуре 60 °С нитритом натрия. Реакцию азосочетания проводили постепенным прибавлением диазосоединения к щелочному раствору  $\beta$ -нафтола при температуре 5 - 10 °С. Синтезированные соединения отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и подвергали хроматографической очистке. Идентификацию полученных соединений осуществляли по данным элементного анализа, ИК, ЯМР  $H^1$  и электронной спектроскопии. Показано, что синтезированные металлокомплексы обладают растворимостью в ДМФА, ДМСО, хлороформе, концентрированной серной кислоте и могут быть использованы в качестве красителей для полимерных материалов.

[1] Венкатараман К. // Химия синтетических красителей. Т II. Л.: Госхимиздат. 1957. 1664 с.

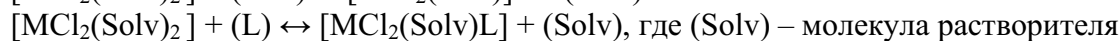
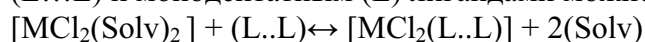
[2] Криушкина М.А., Борисов А.В, Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Аминзамещенные металлокомплексы тетраантрахинонопорфиразинов / Тезисы докладов XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. г. Одесса, 2007. С. 471-472.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-(ТИАГЕПТИЛ-3) ПИРИДИНА С ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА (II)

И.Г. Конкина, Ю.И. Муринов  
УРАН ИОХ УНЦ, г. Уфа, Россия  
irkonk@anrb.ru

Проведенное ранее исследование комплексообразования d-элементов с 2[2-(N,N-диметиламино)этил]пиридином (APy) показало, что во всех комплексах он выступает как бидентатный лиганд. Представляет интерес выяснить строение координационных узлов в соединениях d-элементов с его близким аналогом, содержащим в боковой цепочке вместо атома азота атом серы - с 2-(тиагептил-3)пиридином (PyS). Данное соединение является классическим амбидентатным лигандом с жестким (N) и мягким (S) донорными центрами.

В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия PyS с  $\text{CoCl}_2$ . Состав комплекса отвечает формуле  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{PyS})$  (I). Для выяснения донорных центров были изучены ИК спектры соединения в твердой фазе как в области лигандных колебаний, так и в области колебаний связей  $\nu(\text{M-Cl})$ ,  $\nu(\text{M-N})$  и  $\nu(\text{M-S})$ , которые подтвердили наличие связей иона металла через оба донорных атома. По данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  в  $\text{CDCl}_3$  обнаружена преимущественная координация иона металла через атом азота. В работе были определены термодинамические характеристики комплексообразования  $\text{CoCl}_2$  с данным лигандом в ацетоне. Для сравнения были использованы производные пиридина, содержащие в молекуле два жестких донорных центра—2[2-(N,N-диметиламино)этил]пиридин (APy) и 2-(N-этилморфолил)пиридин (MPy), а также монодентатный 2-пропилпиридин (PPy). Взаимодействие ионов металла с бидентатным (L...L) и монодентатным (L) лигандами можно изобразить следующим образом:



По величине констант устойчивости соединения разделились на две группы – системы с PPy и PyS ( $\lg K=3,13$  и  $3,41$ ) и MPy и APy ( $\lg K=5,24$  и  $5,04$ ). Различия обусловлены как уменьшением энтальпийного, так и увеличением энтропийного вкладов, т.е., процесс с PyS протекает аналогично процессу с монодентатным PPy—путем образования электронодонорно-акцепторной связи через атом азотв пиридинового кольца. Таким образом, связь Co-S, определяемая в (I) в твердом состоянии и в  $\text{CDCl}_3$ , разрушается в растворителе более высокой донорной силы.

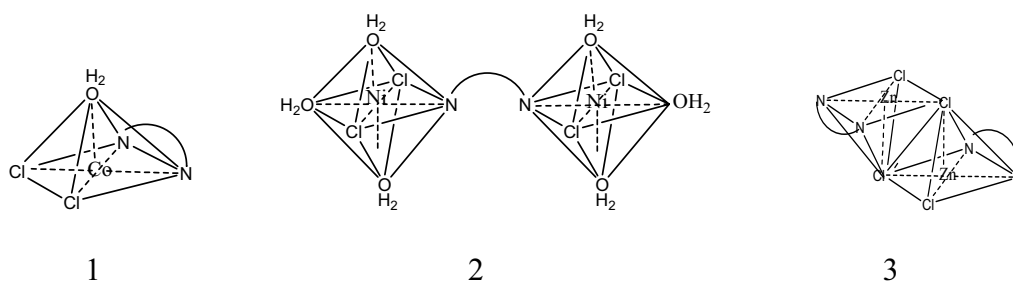
## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИДОВ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II) И ЦИНКА (II) С 2[2-(N,N-ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТИЛ]ПИРИДИНОМ

И.Г. Конкина, Ю.И. Муринов  
УРАН ИОХ УНЦ, г. Уфа  
irkonk@anrb.ru

Дивергентно расположенные в молекуле лиганда донорные атомы могут участвовать в связывании в одну молекулу нескольких металлоцентров. Изучение условий синтеза таких структур представляется необходимым для понимания процессов молекулярного распознавания в природе.

Ранее [1] были описаны комплексные соединения хлорида меди (II) с 2[2-(N,N-диметиламино)этил]пиридином (APy) и выяснено, что данный лиганд образует три устойчивых разновидности координационных соединений с хлоридом меди (II) при реализации в одном случае монодентатной донорной функции, а в двух соединениях - бидентатно-мостиковой.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования взаимодействия АРу, имеющего в составе молекулы два потенциальных донорных центра, - атом азота в пиридиновом кольце, и атом азота, связанный с тремя алифатическими радикалами, - с хлоридами кобальта (II), никеля (II) и цинка (II). На основе данных элементного анализа, измерения молекулярных масс, молярной электропроводности, эффективных магнитных моментов, а также изучения спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК в области валентных колебаний М-Cl исследуемых и модельных соединений, высказано предположение о молекулярной структуре соединений в растворителях различной полярности и реализации лигандом в данном случае бидентатной и бидентатно-мостиковой донорных функций:



1 – пятикоординатный комплекс кобальта (II) в ацетоне; 2 – комплекс никеля (II) в этаноле; 3- комплекс цинка (II) в хлороформе.

1. Конкина И.Г., Шишлов Н.М., Еличев А.А., Муринов Ю.И. *Башк. хим. ж.* №2 .С.118-121 (2008).

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАМИНОВ С ХЛОРИДАМИ НИКЕЛЯ (II), КОБАЛЬТА (II) И МЕДИ (II)

И.Г. Конкина, Ю.И. Муринов

УРАН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г.Уфа  
irkonk@anrb.ru

Кремнийорганические соединения представляют интерес для многих областей науки и техники, поэтому исследование их комплексообразования с d-элементами представляется актуальным. В настоящей работе приведены результаты исследования взаимодействия 3-диметиламино-4-гидрокси-1,1-диэтилсилациклопентана (Si-5) и 1-диметиламино-2-гидрокси-4-триметилсилилциклогексана (Si-6) с  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2$  в различных растворителях. Синтез проводился в среде сухого ацетона или этанола по методу замещения лигандов, состав отвечает формуле  $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{L}$ . Растворимость соединений в ряде случаев достигает высоких значений, особенно для бензола и хлороформа.

Бидентатность лигандов была подтверждена методами ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. В изменении параметров спектров ЯМР наблюдаются некоторые особенности. Сдвиг сигнала протона ОН-группы в сильное поле, а протонов фрагмента  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  – в слабое, противоречит ожидаемому при комплексообразовании. Это можно объяснить разрушением водородных связей  $\text{N} \dots \text{HO}$  в молекуле лиганда. Существенно изменяется и экранирование алкильных групп, связанных с атомом кремния в молекуле Si-5. Сдвиг сигналов этих протонов в слабое поле, очевидно, указывает на наличие в данном случае трансаннулярной связи  $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ , которая ослабляется при образовании электроно-донорно-акцепторных связей  $\text{M} \leftarrow \text{N}$  и  $\text{M} \leftarrow \text{O}$ .

Суммой физико-химических методов показано, что комплексы  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$  с Si-5 в этаноле являются октаэдрическими двухзарядными катионами, а в ацетоне наблюдается равновесие тетраэдрических двухзарядных катионов с молекулярными октаэдрическими соединениями. Соединения данных металлов с Si-6 имеют аналогичные конфигурации и также подвержены диссоциации в этих растворителях, однако в этом случае она является сольволитической. Такие результаты могут быть обусловлены более значительными

стерическими препятствиями при образовании комплексов с лигандом Si-6. Комплексы меди (II) и с тем, и с другим лигандом являются нейтральными октаэдрическими молекулярными соединениями в обоих растворителях.

По полученным результатам сделаны выводы об образовании в данных условиях мономерных комплексов, в которых лиганды Si-5 и Si-6 проявляют себя как бидентатные.

## УСПЕХИ ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ: ОТ ДИЗАЙНА ДО ПРИМЕНЕНИЯ

Ю.В. Коровин

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины  
lanthachem@fe.net.ua*

В докладе рассмотрены основные этапы развития химии комплексных соединений лантанидов. Особый акцент сделан на двух основных особенностях современной химии комплексных соединений лантанидов: 1) люминесценция и парамагнетизм являются ключевыми характеристиками этих соединений; 2) выраженная практическая направленность соответствующих исследований.

Классифицированы основные факторы, влияющие на эффективность как 4f-люминесцентных, так и магнитно-релаксационных характеристик ионов лантанидов, прежде всего, в гомо- и гетеробиядерных комплексах данных элементов. Систематизированы наиболее интересные с точки зрения автора типы лантанидсодержащих супрамолекулярных ансамблей, включающих порфириновые, каликс[4]ареновые и аминополикарбоксилатные фрагменты ациклического и макроциклического рядов.

Проанализированы направления возможного использования вышеназванных соединений, прежде всего, в биомедицинских исследованиях и при создании материалов новой техники.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИМИ ГОСТЯМИ

Д.Э. Коршин<sup>1</sup>, А.Ю. Зиганшина<sup>1</sup>, А.И. Коновалов<sup>2</sup>, Ш.К. Латыпов<sup>3</sup>, С.В. Харламов<sup>4</sup>,  
В.В. Янилкин<sup>5</sup>

*1 - ИОФХ, Лаборатория химии каликсаренов, Казань, Россия*

*2 - ИОФХ, Физико-химии супрамолекулярных систем, Казань, Россия*

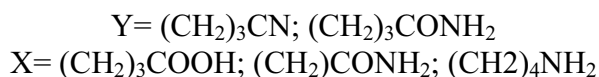
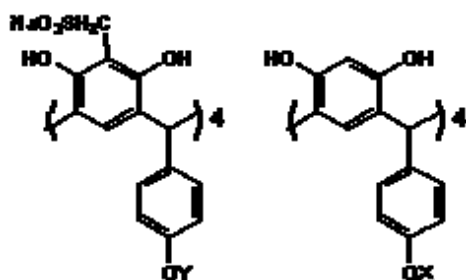
*3 - ИОФХ, Лаборатория ЯМР спектроскопии, Казань, Россия*

*4 - ИОФХ, Лаборатория радиоспектроскопии, Казань, Россия*

*5 - ИОФХ, Лаборатория электрохимического синтеза, Казань, Россия*

*dmitribned@mail.ru*

В данной работе описаны синтезы новых производных каликс[4]резорцина ( тетра [4-(3-карбамоил-пропокси)-фенил] каликс[4]резорцин; тетра [4-(4-амино-бутокси)-фенил] каликс[4]резорцин; тетра [4-(3-циано-пропокси)-фенил] каликс[4]резорцин тетраметиленосульфат; тетра [4-(3-карбокси-пропокси)-фенил] каликс[4]резорцин ) и исследовано их взаимодействие с  $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]$ ; ферроцен метанолом; солями железа (III), игравшими роль гостей.



## НОВЫЙ БИЯДЕРНЫЙ СИНТОН МЕДИ(II) В ДИЗАЙНЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ СТРУКТУР

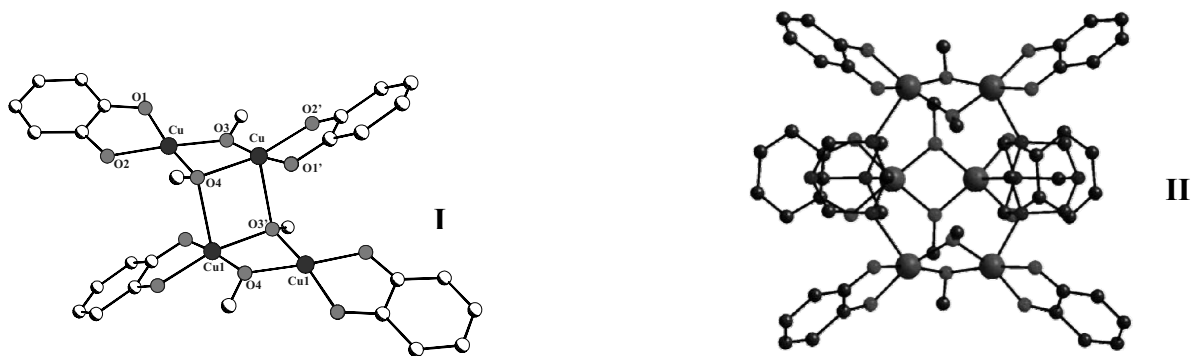
А.В. Крашилина<sup>1</sup>, В.К. Черкасов<sup>1</sup>, В.И. Овчаренко<sup>2</sup>, Г.В. Романенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> - Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

kanna@iomc.ras.ru

Парамагнитные *o*-семихиноновые комплексы переходных металлов могут быть использованы в качестве стартового материала в молекулярном дизайне. Ранее было показано, что бис(*o*-семихиноновые) комплексы меди(II) являются перспективными “строительными блоками” в создании высокоспиновых структур [1]. В настоящем сообщении представлены синтез и свойства ещё одного координационного синтона. Новый биядерный *o*-семихиноновый комплекс меди(II) - бис(μ<sup>2</sup>-метокси-3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-семихинолятмедь) **I** был получен по реакции бис(3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-семихинолята)меди(II) с метанолом. Молекулярная структура комплекса установлена методом РСА, который показал, что в кристаллической фазе **I** является димером.



При соответствующем подборе нейтрального лиганда использование такого соединения в качестве стартового агента делает возможным получение новых полиядерных комплексов меди(II). Как пример, взаимодействие **I** с уротропином приводит к образованию шестиядерного соединения **II**, содержащего три биядерные [(3,6-SQ)Cu]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-MeO)<sub>2</sub> субъединицы, связанные между собой двумя молекулами уротропина.

[1] Ovcharenko, V.I.; Gorelik, E.V.; Fokin, S.V.; Romanenko, G.V.; Ikorskii, V.N.; Krashilina, A.V.; Cherkasov, V.K.; Abakumov, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10512-10521.

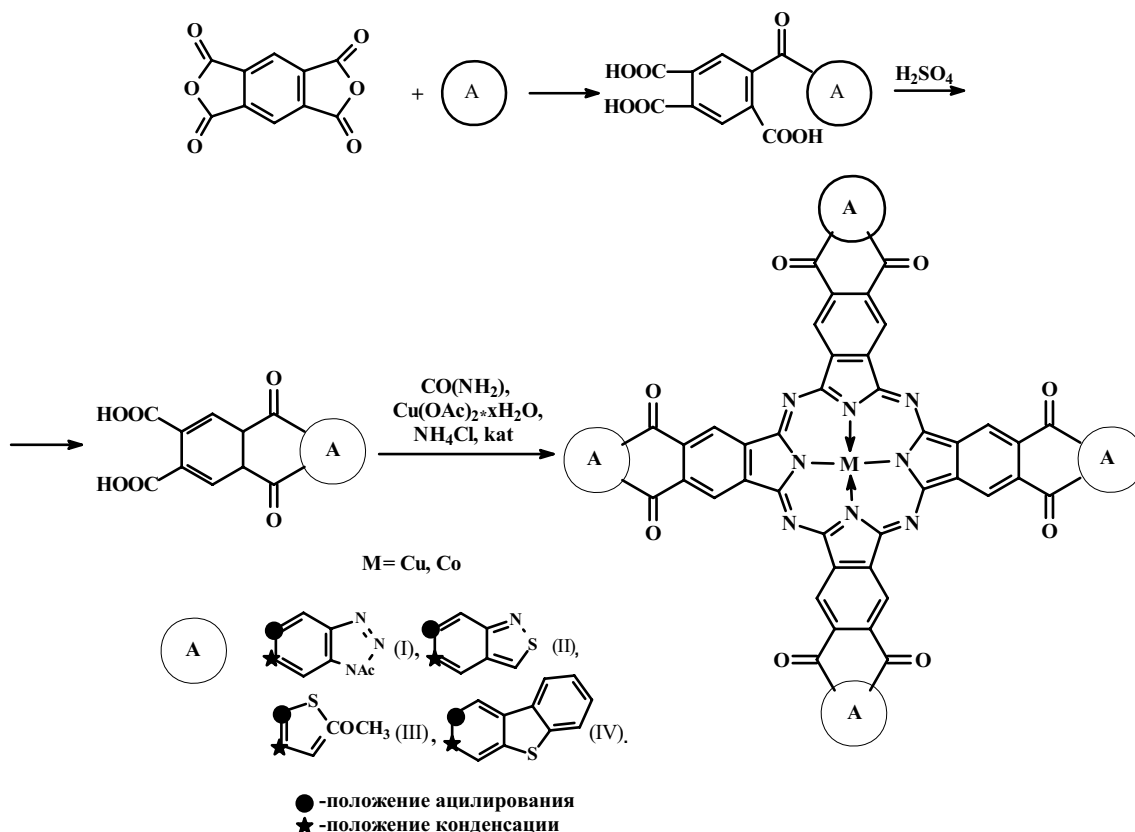
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (07-03-00711-а), государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-4182.2008.3) и CRDF (RUE1-2839-NO-06)

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ АННЕЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ХИНОНАМИ

М.В. Криушкина, А.В. Борисов, Г.П. Шапошников

ГОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет", Иваново, Россия  
itoc@isuct.ru

В настоящей работе приводятся данные по синтезу и физико-химическим свойствам медных и кобальтовых комплексов фталоцианинов, аннелированных гетероциклическими хинонами.



Синтез исходных *o*-дикарбоновых кислот гетероциклических хинононов осуществлялся ацилированием различных гетероциклов пиромеллитовым диангидридом в присутствии  $AlCl_3$  и дальнейшей внутримолекулярной циклизацией полученных продуктов в присутствии моногидрата.

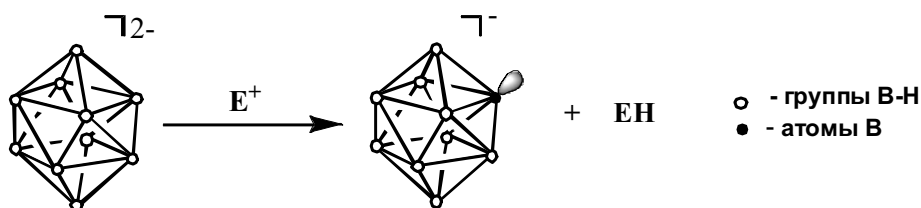
Взаимодействием *o*-дикарбоновых кислот гетероциклических хинононов с ацетатами меди или кобальта в присутствии мочевины, хлорида и молибдата аммония (в качестве катализатора) синтезированы металлокомплексы фталоцианинов, аннелированных гетероциклическими хинонами. Изучены физико-химические свойства полученных соединений. Показано, что они обладают растворимостью в ДМФА, ДМСО и концентрированной серной кислоте. Установлено, что кобальтовые комплексы являются эффективными катализаторами сероочистки, а медные могут быть использованы в качестве жидкокристаллических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, грант РНП 2.1.1.1180.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ, ПРОТЕКАЮЩЕЕ ПРИ УЧАСТИИ КАРБОКАТИОНОВ

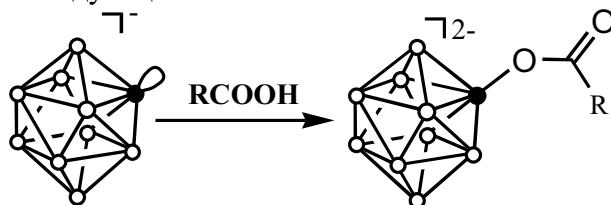
С.В. Крынкина<sup>1</sup>, В.М. Ретивов<sup>2</sup>, Е.Ю. Матвеев<sup>1</sup>, К.Ю. Жижин<sup>2</sup>, Н.Т. Кузнецов<sup>2</sup>  
1 - Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова  
2 - Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН  
zhizhin@igic.ras.ru

Хорошо известно, что кластерные анионы бора способны вступать в широкий круг реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения [1]. Установлено, что в данных процессах электрофильная частица способна отщеплять гидрид-ион с образованием аниона  $[B_{10}H_9]^-$ :



Анион  $[B_{10}H_9]^-$ , подобно катионам металлов, способен образовывать комплексные соединения с различными лигандами, такими как простые циклические эфиры и тиоэфиры, нитрилы и др.

В данной работе представлен разработанный нами новый метод синтеза монозамещенных производных клозо-боратного аниона. Он заключается во взаимодействии солей аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с карбоновыми кислотами ( $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ ), в присутствии карбокатионов, которые генерируются *in situ* из трифенилметилхлорида. Процесс протекает при комнатной температуре по следующей схеме:



Разработанный нами метод позволяет в мягких условиях получать монозамещенные производные клозо-декаборатного аниона и существенно расширяет синтетические возможности современной химии кластерных анионов бора.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (гранты 08-03-01008, 07-03-00552)

1. Жижин К.Ю., Малинина Е.А., Лисовский М.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. Нуклеофильное кислотно-катализируемое замещение в клозо-декаборатном анионе  $B_{10}H_{10}^{2-}$  Журнал неорг. хим, 2002, Т.47. №8. С.1279-94



## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МЕЗО- ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА С ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ**

Р.Е. Кузнецов, А.Н. Мудров, Ю.В. Митасова, Т.А. Агеева, О.И. Койфман  
*Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра химии и технологии  
высокомолекулярных соединений, г.Иваново, Россия  
kusnezov@isuct.ru*

Модификация синтетических полимеров металлопорфиринами позволяет создавать новые функциональные каталитически активные, фотохромные, сенсорные, мембранные и сорбционные материалы. Разработка методов целенаправленного конструирования таких материалов требует установления оптимальных методов закрепления металлокомплексов на полимерной матрице. Одним из эффективных способов закрепления металлопорфиринов на полимеры-носители является координационная иммобилизация. С целью развития этого метода и выяснения закономерностей влияния природы металла в координационном центре порфирина, структуры и состава полимера-носителя, исследованы процессы координационного взаимодействия цинковых и кобальтовых комплексов мезо-тетрафенилпорфирина с мономерными лигандами: аллиловым спиртом, акриламидом, винилпирролидоном и полимерными лигандами на основе этих мономеров в растворах и твердой фазе. Полимерные лиганды: гомополимеры винилпирролидона, акриламида и сополимеры: винилпирролидон-метилметакрилат, аллиловый спирт-стирол, акриламид-стирол были синтезированы методом суспензионной полимеризации традиционным способом и в условиях микроволнового синтеза. Состав и структуру полученных сополимеров исследовали методами ИК-спектроскопии, ЯМР, элементного анализа, термогравиметрии и электронной спектроскопии. Молекулярно-массовые характеристики были получены методом гель-проникающей хроматографии. Методами электронной спектроскопии и люминесценции исследовали реакции экстраординации мономерных и полимерных лигандов комплексами мезо-тетрафенилпорфирина. Оценены константы устойчивости полученных супрамолекулярных образований. Показано, что прочность экстракомплексов металлопорфиринов с сополимерами зависит не только от типа активного сомономера в макромолекуле полимерного лиганда, но и от структуры макромолекул и количества функциональных групп в сополимере. Методом спектроскопии диффузного отражения исследованы процессы взаимодействия металлопорфиринов с полученными полимерами в твердой фазе. На основании исследований предложены методы получения новых функциональных материалов в виде порошков, светопрозрачных пленок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-03-00818.*

## **ТЕРМОХИМИЯ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЛИГАНДА**

Н.Н. Куранова, В.А. Шатова, С.В. Душина, В.А. Шарнин  
*ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет  
natali-kuranova@yandex.ru*

Целью работы является определение влияния растворителя вода-диметилсульфоксид (ДМСО) на термодинамические характеристики комплексообразования никотиновой кислоты с ионами  $Fe^{3+}$ .

Энтальпии реакций ступенчатого протонирования никотинат-иона, комплексообразования никотиновой кислоты с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в водных и водно-диметилсульфоксидных растворах определены калориметрически на ампульном калориметре при температуре 298.15 и ионной силе среды 0.25 ( $\text{NaClO}_4$ ).

Вклад энтальпии в свободную энергию комплексообразования является определяющим при концентрации диметилсульфоксида от 0.1 до 0.3 мольных долей. Области состава растворителя с меньшим или большим содержанием органического компонента характеризуются однонаправленным действием энтальпийного и энтропийного факторов, способствующих взаимодействию центрального иона с никотиновой кислотой.

При добавлении ДМСО к воде наблюдается резкое увеличение (на 13 кДж·моль) экзотермичности процесса комплексообразования, в значительной степени связанное с пересольватацией центрального и комплексного ионов. Дальнейший рост содержания неводного компонента сопровождается плавным уменьшением количества тепла, выделяемого в ходе реакции за счет увеличения влияния энтальпии сольватации лиганда.

Вклад сольватации частицы  $\text{HL}$  в энтальпию переноса реакции протонирования никотинат-иона максимален в растворах с низким содержанием диметилсульфоксида. Характер изменения энтальпии переноса реакции из воды в растворы с высокой концентрацией ДМСО определяется увеличением экзотермичности переноса протона.

Незначительное изменение энтальпии переноса реакции протонирования никотиновой кислоты, характерное для изозарядных процессов, практически обеспечивается компенсацией вкладов сольватации протона, лиганда и его протонированной частицы.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОФЕИН ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМОФОСФАТА ( $\text{C}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{11}$ ) $_2$ $\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$

О.А. Кутанова<sup>1</sup>, Г.З. Казиев<sup>1</sup>, S. Holguin Quinones<sup>2</sup>, М.П. Коротеев<sup>1</sup>, А.М. Коротеев<sup>1</sup>,  
Е.А. Борисенко<sup>1</sup>

*1 - Московский педагогический государственный университет*

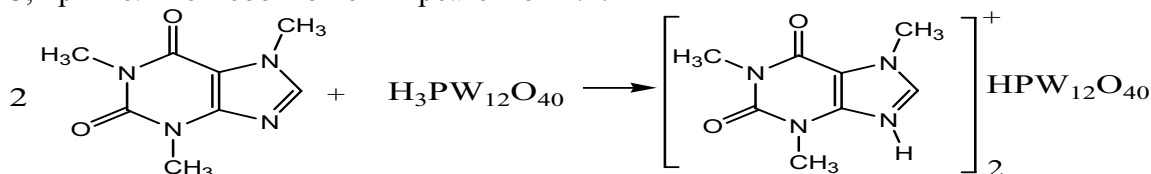
*2 - Universidad autonoma metropolitana (Azcapotzalco) Mwxico*

*gkaziev@mail.ru*

В настоящее время перспективным направлением является моделирование, синтез и определение структурных характеристик новых гибридных материалов, получаемых в результате сборки органических и неорганических составных блоков. Изучение условий синтеза, строения и свойств этих новых комплексов представляет научную ценность и составляет теоретическую основу при создании материалов с заранее заданными свойствами.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств гибридного органического-неорганического ГПС кислого додекавольфрамфосфата 1,3,7-триметилпурин-2,6-диона состава ( $\text{C}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{11}$ ) $_2$   $\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Комплексную соль на основе кислого додекавольфрамфосфата получали взаимодействием гетерополикислоты с кофеином. Синтез проводили в боксе, заполненном азотом. Кофеин хорошо растворяется в горячей воде, поэтому синтез проводили в водном растворе при постоянном перемешивании и нагревании системы до 70°C, при мольном соотношении реагентов 2:1.



Рентгенофазовый анализ показал: кристаллы моноклинные:  $a = 10.9129(75)$ ,  $b = 9.1346(70)$ ,  $c = 26.185(23)$  Å,  $\beta = 81.05(27)$  Z= 2,  $\rho(\text{выч.}) = 4.35$  г/см<sup>3</sup>,  $V = 2578(4)$  Å<sup>3</sup>. Среднее отклонение 0.00758.  $M = 3270,29$ .

Структура I предположительно содержит изолированный комплексный гетерополианион (ГПА)  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  и органический катион  $(\text{C}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{11})^+$ . Наличие кристаллизационной воды обнаружено не было. Контакты ГПА с органическим катионом 1,3,7-триметилпурин-2,6-диона осуществляется посредством электростатического взаимодействия и, очевидно, водородных связей.

Были проведены термогравиметрический и ИК-спектроскопический анализ синтезированных соединений.

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИОЛОВ BOLTORN

М.П. Кутырева<sup>1</sup>, Н.А. Улахович<sup>1</sup>, Г.Ш. Усманова<sup>1</sup>, Г.А. Кутырев<sup>2</sup>, А.Р. Гатаулина<sup>2</sup>,  
Ф.Х. Каратаева<sup>3</sup>, М.В. Резепова<sup>3</sup>

*1 - Казанский государственный университет, кафедра неорганической химии, г. Казань, Россия*

*2 - Казанский государственный технологический университет, кафедра переработки полимеров и композиционных материалов, г. Казань, Россия*

*3 - Казанский государственный университет, кафедра органической химии, г. Казань, Россия  
mkutyreva@mail.ru*

Нетоксичные гиперразветвленные полиолы серии «Boltorn H» являются перспективными объектами для получения металлокомплексных соединений биомедицинского назначения, в которых в качестве лиганда выступает полидентатная наноплатформа полиола. Однако, комплексы полиолов «Boltorn H» с ионами d- металлов весьма неустойчивы. Одним из путей решения данной проблемы является модификация Boltorn путем замены OH-групп на более активные по отношению к ионам металла группировки. Синтезированы полидентатные координационно активные нанолиганды на основе Boltorn H20, функционализированного карбоксильными группами в терминальном положении. Проведена этерификация гидроксильных групп Boltorn H20 янтарным, малеиновым и фталевым ангидридами. Сопоставление процентного содержания карбоксильных групп и кислотных чисел в полученных карбоксиллированных производных показало, степень карбоксиллирования уменьшается в ряду янтарный малеиновый - фталевый ангидрид. Данные сравнительного анализа спектров ЯМР <sup>1</sup>H соединений в растворах (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO и DMSO в комплексе с данными двумерных спектров COSY, HMQS, NOESY и полуэмпирических квантово-химических расчетов позволили установить степень разветвления (**DB**), характеризующую геометрическую симметрию разветвленной системы (в сравнении с идеальным дендримером, **DB**=1). В макромолекуле Boltorn H20 **DB**=0,64. В результате модификации янтарным ангидридом **DB** увеличивается до 0,77 (ЯМР <sup>1</sup>H). В макромолекулах выявлено три основных вида водородных взаимодействий (C=O...HO, OH...HO и C=O...HO...HO), носящих как внутри-, так и межмолекулярный характер. В поли-2-карбоксипропионоBoltornH20 преобладает водородное взаимодействие типа C=O...HO, с участием карбоксильных и линейных OH – групп, что приводит к реализации более упорядоченной структуры.

Полученные продукты можно охарактеризовать, как полифункциональные нанолиганды, обладающие более высокой координационной активностью, чем исходный гиперразветвленный полиол Boltorn H20.

## СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ И АСИММЕТРИЧЕСКОЕ СУЛЬФОКСИДИРОВАНИЕ

А.В. Кучин<sup>1</sup>, О.А. Залевская<sup>2</sup>, С.А. Рубцова<sup>1</sup>

1 - Институт химии КомиНЦ УрО РАН

2 - Сыктывкарский государственный университет  
kutchin-av@chemi.komisc.ru

Одной из важнейших задач синтетической органической химии является развитие новых асимметричных каталитических методологий с использованием комплексов переходных металлов. Хиральные комплексы палладия нашли широкое применение в металлокомплексном катализе. Энантиоселективный металлокомплексный катализ достиг за короткий период впечатляющих результатов в области синтеза органических соединений высокой энантиомерной чистоты. Этот метод охватывает практически все основные типы химических превращений.

Наша работа направлена на получение комплексов палладия и других переходных металлов с хиральными лигандами, представляющих интерес с точки зрения использования их в асимметрических превращениях различного типа (асимметрический катализ, синтез, расщепление рацемических субстратов). В качестве хиральных лигандов предполагается использование полифункциональных кислород- и азотсодержащих производных монотерпенов пинановой и борнановой структуры, которые являются наиболее доступным и дешевым сырьем в химии растительных веществ. Без сомнения, рекордсменами в этом отношении являются бициклические монотерпеноиды  $\alpha$ -пинен и камфора, продуцируемые хвойными деревьями и содержащиеся в живицах, скипидарах и смолах.

Особенности строения  $\alpha$ -пинена и камфоры позволяют проводить самые различные синтетические трансформации. Одним возможным направлением является введение гетеродонорных групп, отвечающих за лигандные свойства таких производных. Хиральные комплексы палладия находят применение в качестве реагентов для оптического расщепления рацемических субстратов, обладающих лигандными свойствами. Хиральные сульфоксиды широко востребованы как синтоны в асимметрическом синтезе и как биологически активные вещества в медицине, а также в качестве жидких ферроэлектрических кристаллов. В связи с большим разнообразием ценных для практического применения свойств оптически активных сульфоксидов возникла необходимость в разработке эффективных методов их получения асимметрическим сульфоксидированием соответствующих сульфидов. Наибольший интерес представляют окислительные системы на основе комплексов переходных металлов с хиральными основаниями Шиффа.

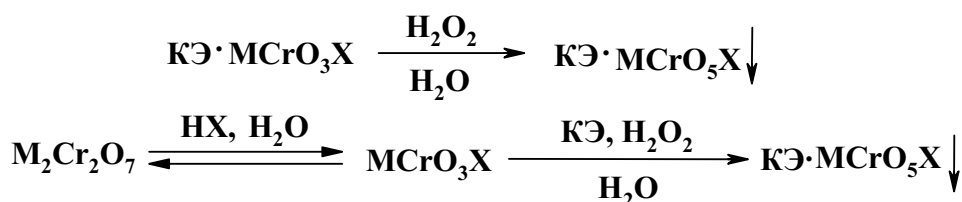
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КРАУН-ЭФИРОВ С ГАЛОГЕНОДИПЕРОКСОХРОМАТАМИ НАТРИЯ И КАЛИЯ

К.П. Кушнир<sup>1</sup>, С.А. Котляр<sup>2</sup>, Г.Н. Чуприн<sup>2</sup>, Г.Л. Камалов<sup>2</sup>

1 - Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса

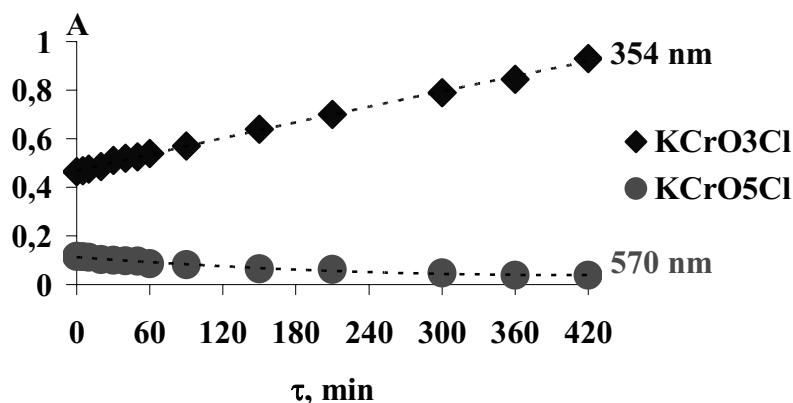
2 - Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса  
kotpk@rambler.ru

Разработан подход к синтезу термически стабильных до 70–100°C комплексов различных краун-эфиров (КЭ) с галогендипероксохроматами (ГДПХ) натрия и калия  $n\text{КЭ}\cdot\text{MCrO}_5\text{X}$  ( $n = 1,2$ ;  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ), которые получены окислением соответствующих комплексов галогенохроматов (ГХ) с КЭ (15К5, 18К6, *цис-син-цис*-ДЦГ18К6, [3.3]ДБ18К и [1.5]ДБ18К6) либо образующихся *in situ* комплексов КЭ·ГХ (схема) 30%-ным водным пероксидом водорода при 0°C.



В отличие от комплексов КЭ·ГХ, скорости окисления спиртов комплексами КЭ·ДПГХ, как правило, заметно ниже и менее «чувствительны» к строению спиртов.

Изучена кинетика разложения комплексов  $n\text{КЭ} \cdot \text{KCrO}_5\text{Cl}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$ ) до  $n\text{КЭ} \cdot \text{KCrO}_3\text{Cl}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$ ).



Обнаружено, что порядки и константы скоростей убыви исходного комплекса и накопления продукта практически не зависят от состава и строения КЭ, характер которого, вместе с тем, заметно сказывается на различии вкладов энтальпийной и энтропийной составляющих в свободную энергию активации.

В докладе обсуждаются факторы, влияющие на термическую стабильность комплексов КЭ·ДПГХ и возможные механизмы изученных реакций.

Данная работа поддержана Фондом Фундаментальных Исследований (Проект F7/463-2001) и Национальной Академией Наук Украины.

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ 1,5-БИС(8-ХИНОЛИНИЛОКСИ)3-ОКСОПЕНТАНА (L) С СОЕДИНЕНИЯМИ Cr(VI)

К.П. Кушнир<sup>1</sup>, С.А. Котляр<sup>2</sup>, С.В. Шишкина<sup>3</sup>, О.В. Шишкин<sup>3</sup>, Г.Л. Камалов<sup>2</sup>

*1 - Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса*

*2 - Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса*

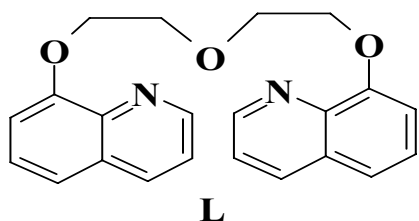
*3 - ГНУ «Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» НАН Украины», Харьков,*

*Украина*

*gerbert\_kamalov@ukr.net*

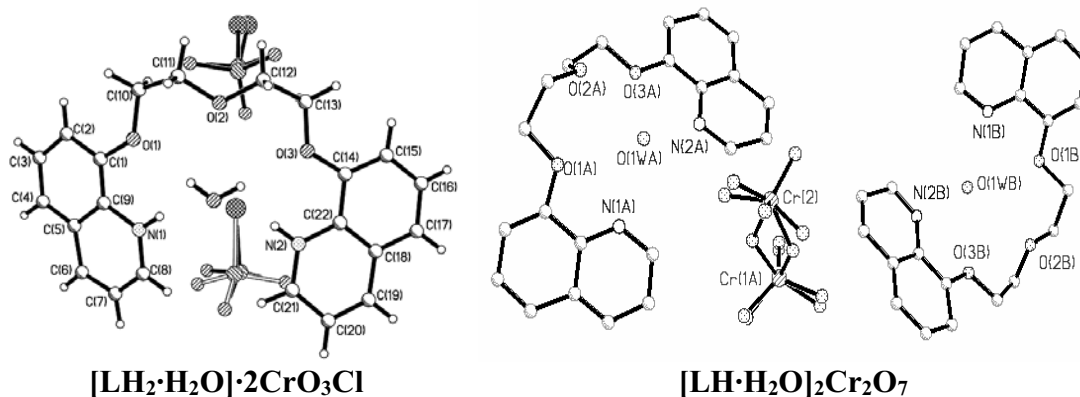
Комплексы соединений шестивалентного хрома с полидентатными лигандами (в т.ч. с макрогетероциклами) широко используются в тонком органическом синтезе для окисления соединений различных классов.

В докладе рассмотрены подходы к синтезу комплексов поданда L с хромовым ангидридом и хлорохроматом калия (ХХК), а также моно- и дипротонированных форм L с дихромат- и хлорохромат-анионами, соответственно.



При взаимодействии L с  $\text{CrO}_3$  и  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  в сухом этилацетате (ЭА) образуются стабильные кристаллические комплексы состава  $\text{L} \cdot 2\text{CrO}_3$  и  $\text{L} \cdot \text{KCrO}_3\text{Cl}$ . Вместе с тем, во влажном ЭА, поданд L реагирует с ХХК, образуя гидратный комплекс состава  $[\text{LH} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Комплекс состава  $[\text{LH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CrO}_3\text{Cl}$  выделен из водного солянокислого раствора смеси **L** и  $\text{CrO}_3$ . Структуры двух последних комплексов исследованы методами РСА и неэмпирических квантово-химических расчетов. В хлорохроматном комплексе анион



находится во внешней сфере, в то время как в комплексе дихромата – в "полости", образованной N-протонированными  $\text{HL}^+$ , имеющими цисоидную конформацию в обоих комплексах.

Обсуждаются особенности связывания молекулы воды с катионами  $\text{HL}^+$  и  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$ , и факторы, определяющие состав и структуру изученных комплексов, в зависимости от условий их синтеза.

*Данная работа поддержана Фондом Фундаментальных Исследований (Проект F7/463-2001) и Национальной Академией Наук Украины.*

## КОМПЛЕКСЫ КРАУН-ЭФИРОВ С ХЛОРОХРОМАТАМИ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

К.П. Кушнир<sup>1</sup>, С.А. Котляр<sup>2</sup>, С.В. Шишкина<sup>3</sup>, О.В. Шишкин<sup>3</sup>, Г.Л. Камалов<sup>2</sup>

*1 - Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса*

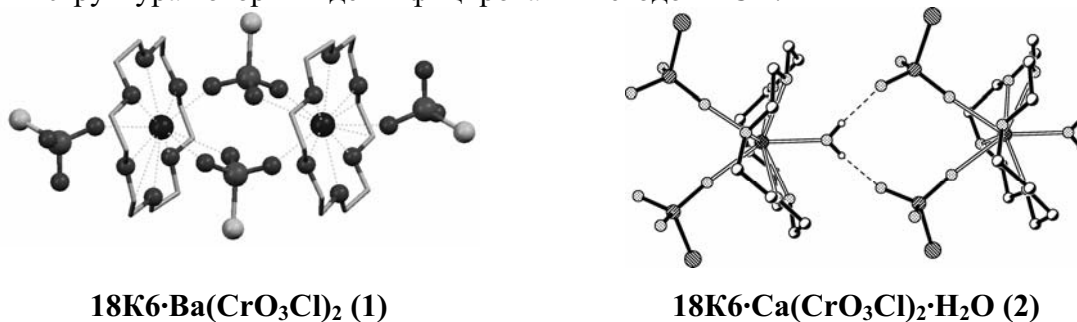
*2 - Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса*

*3 - ГНУ «Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» НАН Украины», Харьков, Украина*

*gerbert\_kamalov@ukr.net*

Ранее мы показали, что комплексы хлоро-, фторо-, моно-, ди- и трихроматов калия и натрия с краун-эфирами (КЭ) являются эффективными и селективными реагентами окисления спиртов до соответствующих альдегидов или кетонов, превосходя, зачастую, реагенты Кори и Кори-Шмидта – хлорохромат и дихромат пиридиния, соответственно. Обнаружено также, что в зависимости от состава аниона, природы катиона и характера КЭ, скорость реакции может изменяться в пределах порядка. В этой связи, представлялось интересным изучить комплексы КЭ с галогенохроматами щелочноземельных металлов, которые ранее описаны не были.

Нам удалось разработать подходы к синтезу целевых комплексов щелочноземельных металлов и получить комплексы 18-краун-61 (18К6) с хлорохроматами Ва (**1**) и Са(**2**), состав и структура которых идентифицированы методом РСА.



**18K6·Ba(CrO<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub> (1)**

**18K6·Ca(CrO<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (2)**

Кристалл комплекса **1** содержит centrosymmetric димеры за счет дополнительных связей Ba–O–Cr между анионами, расположенными по обе стороны макрокольца. Однако, в комплексе **2** катион монодентатно координирован двумя анионами, расположенными по одну сторону средней плоскости КЭ. При таком типе координации реализуются полимерные цепочки за счет Н-связей между анионом и молекулой H<sub>2</sub>O соседних в кристалле комплексов.

В докладе обсуждаются особенности структуры комплексов **1** и **2**, а также их реакционная способность в окислении бензилового спирта (БС) до бензальдегида.

Выявлено, что кальциевый комплекс **2** окисляет БС практически с такой же скоростью, как один из наиболее активных комплексов КЭ с галогенохроматами – [15K5·K·15K5]CrO<sub>3</sub>F, что расширяет круг эффективных реагентов-окислителей.

*Данная работа поддержана Фондом Фундаментальных Исследований (Проект F7/463-2001) и Национальной Академией Наук Украины.*

## **ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОТОХРОМНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОМАГНИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСОКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ MN<sub>12</sub>**

Л.А. Куш, Э.Б. Ягубский

*Институт проблем Химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия*

*Mila\_g55@mail.ru*

В последнее десятилетие большое внимание уделяется дизайну молекулярных наноманитов (SMM) - высокоспиновых комплексов переходных металлов и РЗЭ (Mn, Fe, Ni, Co, V, Mo, Cu, Tb, Dy), которые проявляют необычные мезоскопические свойства в масштабах одной молекулы: суперпарамагнетизм, магнитную анизотропию, блокирование и квантовое туннелирование намагниченности [1, 2]. Интерес к ним велик как в плане фундаментальной науки, так и в плане их возможных приложений (нанoeлектроника, квантовые компьютеры). Учитывая необычность свойств молекулярных наноманитов, нами был предложен и разработан новый подход к дизайну бифункциональных соединений на основе оксокарбоксилатных кластеров марганца [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]. Химической особенностью этих кластеров с электрон-акцепторными заместителями в карбоксилатном лиганде является их способность окислять иодид-ион с образованием моно-, ди- и даже трианионов (в зависимости от R), которые были выделены в виде их солей с органическими катионами. Важно, что эти анионные комплексы сохраняют свойства молекулярных наноманитов. Представлялось интересным синтезировать анионные кластеры Mn<sub>12</sub> с фотохромными мононитрозильными катионами. Выбор комплексов Ru в качестве фотоактивного молекулярного строительного блока связан с их способностью образовывать при облучении светом экстремально долгоживущие метастабильные состояния. Окислением иодидов мононитрозильных комплексов Ru нейтральными кластерами Mn<sub>12</sub> синтезирован ряд соединений

[RuNOX<sub>4</sub>Y][Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(RCOO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], где X=en, NH<sub>3</sub>; Y=Cl, OH; R=CHCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, CF<sub>2</sub>Cl. Изучение магнитных свойств полученных соединений в постоянном и переменном магнитном поле показало, что они сохраняют свойства молекулярных наноманитов. Методом ИК-спектроскопии исследованы фотохромные свойства синтезированных кластеров. Облучение кластеров при 80 К светом в сине-зеленой области спектра приводит к появлению в ИК-спектрах новой полосы валентных колебаний NO-группы, смещенной более чем на 100 см<sup>-1</sup> в низкочастотную область по сравнению с положением этой полосы до облучения (1870-1910 см<sup>-1</sup>), что свидетельствует об образовании метастабильного состояния (MS1). Из соотношения площадей полосы колебаний NO-группы в основном состоянии до и после облучения светом были оценены заселенности метастабильного состояния. Обнаружено, что наибольшая заселенность MS1

наблюдается в дианионных кластерах ( $R=C_6F_5$  и  $CF_2Cl$ ), содержащих катион  $[RuNO(en)_2Cl]^{2-}$ , 26% и 17%, соответственно.

[1]. D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 268.

[2]. G. Guillem, E. K. Brechin, *Struct. Bond*, 2006, 1-67.

## КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) С L,L-3,7-ДИ[2-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1-(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ЭТИЛ]-1,5-ДИ(ЭТОКСИКАРБОНИЛ)-3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9-ОНОМ

Д.Р. Латыпова, Н.З. Байбулатова, Р.А. Хисамутдинов, Ю.И. Муринов  
УРАН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
dokichev@anrb.ru

Нами [1] разработан удобный одnoreакторный метод синтеза 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов на основе природных оптически активных аминокислот. Такие оптически активные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны являются удобными объектами для дизайна металлокомплексных биологически активных соединений и катализаторов.

В связи с этим исследовано взаимодействие L,L-3,7-ди[2-(4-гидроксифенил)-1-(метоксикарбонил)этил]-1,5-ди(этоксикарбонил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она ( $L^1$ ) с солями меди(II) и палладия(II). Координационные соединения хлорида меди(II), трифлата меди(II) и хлорида палладия(II) с L,L-3,7-ди[2-(4-гидроксифенил)-1-(метоксикарбонил)этил]-1,5-ди(этоксикарбонил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оном  $L^1$  получили прямым методом смешиванием эквимольных количеств реагента  $L^1$  и солей металлов в среде метанола при комнатной температуре. Полученные комплексы, представляющие собой порошкообразное вещество светло-зеленого цвета (комплекс  $L^1$  с  $CuCl_2$ ), темно-зеленые кристаллы ( $L^1$  с  $Cu(OTf)_2$ ) и блестящие коричневые кристаллы ( $L^1$  с  $PdCl_2$ ), были охарактеризованы данными ИК-спектроскопии и элементного анализа, определены температуры плавления и углы вращения соединений. В полученных хиральных комплексах, согласно данным элементного анализа, соотношение  $L^1 : M = 1 : 1$ . Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что комплексообразование с ионами металлов происходит за счет образования координационной связи ионов металла с атомами азота 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана  $L^1$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»)*

### Литература

1. Латыпова Д. Р., Власова Л. И., Байбулатова Н. З., Лобов А. Н., Спирихин Л. В., Докичев В. А. *Химия гетероцикл. соединений.*, 2008, №8, с. 1236-1245.



## ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 1,1'- ДИАЗИНИЛФЕРРОЦЕНАМИ

А.Е. Лахина<sup>1</sup>, А.А. Сидоров<sup>1</sup>, М.А. Кискин<sup>1</sup>, И.Л. Еременко<sup>1</sup>, И.А. Утепова<sup>2</sup>,  
О.Н. Чупахин<sup>3</sup>

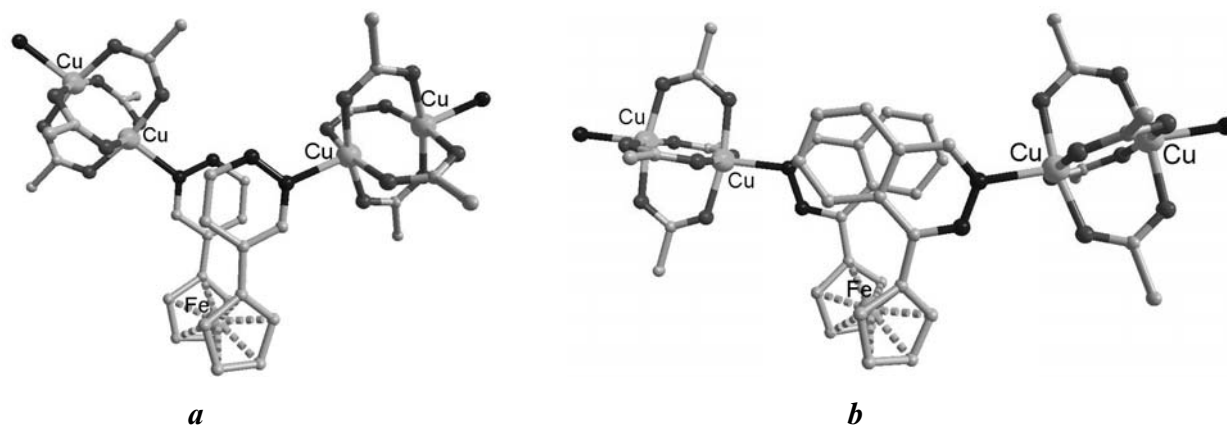
*1 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

*2 - Уральский государственный технический университет, Кафедра органической химии, Екатеринбург, Россия*

*3 - Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
skvorann@mail.ru*

Интерес к высокоспиновым комплексам переходных металлов обусловлен их необычными физико-химическими свойствами, в том числе электрохимическими и магнитными. Для конструирования материалов с заданными характеристиками в качестве донорных лигандов можно использовать азотсодержащие производные ферроцена, обладающие редокс-активными и каталитическими свойствами.

В настоящей работе была изучена химическая активность 1,1'-дипиридазинилферроцена ( $\text{FeL}^1_2$ ) и 1,1'-дифталазинилферроцена ( $\text{FeL}^2_2$ ) в реакциях с пивалатами  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  и  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $\text{Piv}^-$ ). Получены и структурно охарактеризованы новые полиядерные комплексы:  $(\mu_3\text{-FeL}^1_2)_2\text{Co}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\text{Piv})_7(\text{NO}_3)$  (**1**),  $[(\mu_3\text{-FeL}^1_2)\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{MeCN}$  (**2**),  $[(\mu\text{-FeL}^1_2)_2\text{Cu}_2(\text{Piv})_4]_n$  (**3**),  $[(\mu\text{-FeL}^2_2)_2\text{Cu}_2(\text{Piv})_4]_n$  (**4**), в которых представлены мостиковый и пинцетный типы координации. Соединения меди **3** и **4** являются цепочечными координационными полимерами за счет связывания биядерных фрагментов  $\{\text{Cu}_2(\text{Piv})_4\}$  ферроценильными производными пиридазина и фталазина (рис. 1), причем кривизна полимерной цепочки зависит от строения гетероциклических заместителей ферроцена.



**Рис. 1.** Структура полимеров **3** (a) и **4** (b) (метильные группы *tert*-бутильных заместителей не показаны).

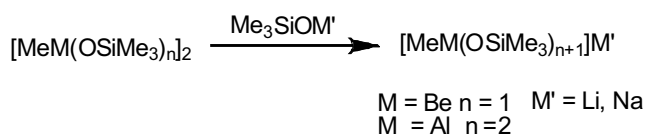
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 08-03-00091, 08-03-00343, 07-03-96104a), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты НШ-1324.2008.3, НШ-1518.2008.3, НШ-3758.2008.3), Отделения химии и наук о материалах РАН, Президиума РАН.*

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ КАК ФАКТОР УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОСИЛОКСАНОВ

М.М. Левицкий, А.Н. Биляченко, Б.Г. Завин

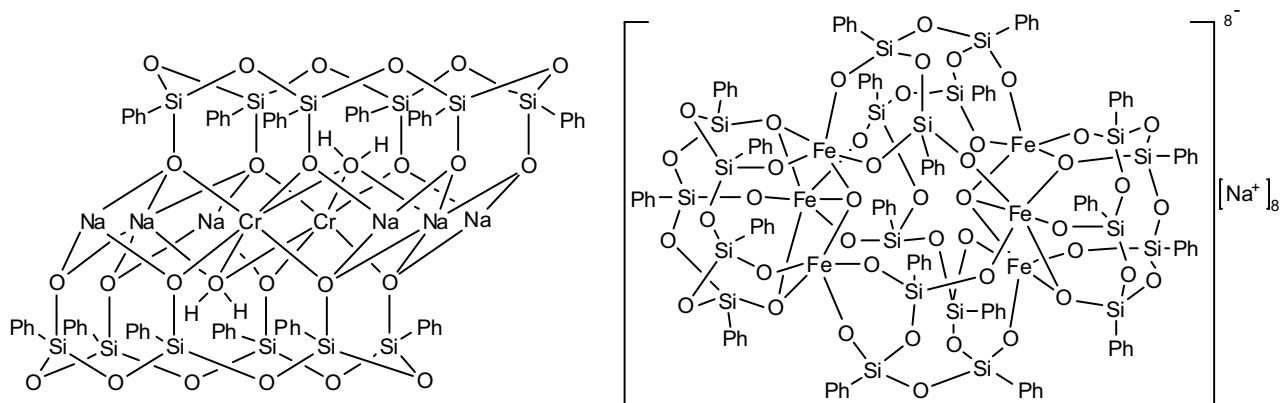
*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация  
levitsk@ineos.ac.ru*

Проведен анализ закономерностей структурообразования металлосодержащих гетеросилоксанов (МГС), сформулированы основные принципы формирования каркасов МГС, в основу положена концепция, включающая взаимное сочетание двух факторов: координационные свойства металла и основность лигандов, заполняющих координационную сферу металла. Количественная оценка двух указанных факторов, полученная квантово-химическими расчетами, сопоставлена с экспериментальными результатами.



Рассмотрен процесс конкуренции лигандов с различной основностью при заполнении координационной сферы металла на примере вытеснения металлосилоксанового фрагмента силанолят-анионом, а также аналогичный процесс с участием Р-содержащих лигандов.

С помощью найденных правил построения каркасных МГС разработаны пути для направленного получения таких структур и обоснованно спланированы синтезы новых соединений, что показано на примере каркасных Cr, Na- и Fe,Na-содержащих МГС:



Спектральными  $\gamma$ -резонансными исследованиями МГС показано, что переход соединений из кристаллической в аморфную фазу протекает с сохранением структуры каркаса.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 08-03-00026.*

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОТРИАЗОЛА

Е.В. Лидер<sup>1</sup>, Е.В. Пересыпкина<sup>1</sup>, В.Н. Икорский<sup>1</sup>, А.С. Потапов<sup>2</sup>, А.И. Хлебников<sup>2</sup>,  
Ю.С. Зубенко<sup>3</sup>, В.И. Поткин<sup>3</sup>, Л.Г. Лавренова<sup>1</sup>

1 - Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского  
Отделения РАН, г. Новосибирск, Россия

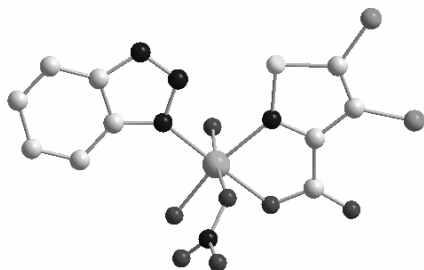
2 - Алтайский государственный технический университет им. И.Н. Ползунова, г. Барнаул, Россия

3 - Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

lislider@ngs.ru

Производные бензотриазола (btaH) и их комплексы (КС) с металлами находят широкое практическое применение в качестве биологически активных веществ, ингибиторов коррозии, УФ-стабилизаторов. Кроме того, они используются в аналитической химии для определения переходных металлов.

Разработаны методики синтеза комплексов меди(II) с производными бензотриазола – бис(бензотриазол-1-ил)метаном ( $L^1$ ) и бензотриазол-1-иламидом дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты ( $L^2$ ). При взаимодействии  $L^1$  с различными солями меди(II) образуются КС состава:  $[Cu(L^1)(NO_3)_2]_n$  (**I**),  $[Cu(L^1)(H_2O)(NO_3)_2]_n$  (**Ia**),  $[Cu_2(L^1)_2Br_4]_n$  (**II**),  $[Cu_3(L^1)_4(H_2O)_8](ClO_4)_6$  (**III**) и  $[Cu_3(L^1)_4(H_2O)_8](BF_4)_6$  (**IV**). В процессе синтеза комплексов  $L^2$  гидролизуетсся с образованием бензотриазола и дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты ( $L^3$ ), в результате чего получают КС состава  $[Cu(btaH)(H_2O)_2(L^3)(NO_3)]$  (**V**) (рис.) и  $[Cu(H_2O)(L^3)Cl]$  (**VI**). Все соединения изучены с помощью РСА. Показано, что  $L^1$  координируется к атомам меди по бидентатно-мостиковому типу атомами N(3), N(3') триазольных циклов. Слоистая структура достигается благодаря мостиковой функции  $L^1$  (**I-IV**), а также  $Br^-$  (**I**) и  $NO_3^-$  (**II**). Координационные полиэдры атомов меди в **I-IV** – искаженная тригональная бипирамида. Изучение зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  (2–300 К)



соединений **I-IV** показало, что в КС **I**, **II** наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами меди(II), значения  $J$  равны  $-10,6 \text{ см}^{-1}$  и  $-0,33 \text{ см}^{-1}$  соответственно. В КС **III**, **IV** магнитный момент не меняется с понижением температуры, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между ионами меди(II). В соединениях **V** и **VI**  $L^3$  координируется бидентатно-циклически атомом азота изотиазольного цикла и одним из атомов кислорода карбоксильной группы, btaH – монодентатно атомом N(3) триазольного цикла.

## НОВЫЕ ПУТИ СИНТЕЗА ГАЛОГЕНСИЛАТРАНОВ И ДРУГИХ ВНУТРИКОМАЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО КРЕМНИЯ

М.Ю. Литвинов, Т.А. Кочина, Д.В. Вражнов, М.Г. Воронков

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

kom@isc.nw.ru

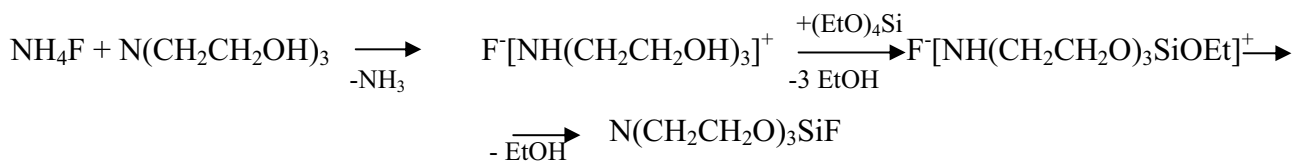
1-Фторсилатран  $FSi(OCH_2CH_2)_3N$  давно привлекает внимание исследователей специфичностью своей молекулярной и стереоэлектронной структуры (очень короткая координационная связь  $N \rightarrow Si$ , гипервалентное  $3s4e$ -связывание в аксиальном фрагменте  $N-Si-F$  и низкая реакционная способность атомов фтора).

Из существующих многих путей образования 1-фторсилатрана препаративный характер имеют лишь несколько:

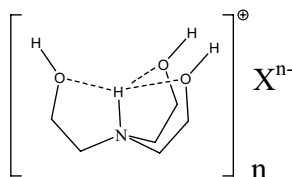
- реакция 1-этоксисилатрана с водной  $HF$ ,  $KHF_2$ ,  $RCOF$  ( $R=Me, Ph$ );
- взаимодействие  $SiF_4$  с *трис*-(2-гидроксиэтил)амином (ТЭА) или *трис*-(2-триметилсилоксиэтил)амином;

- реакция протодесилилирования  $C_6H_5SiF_3$  *трис*-(2-гидроксиэтил)амином.

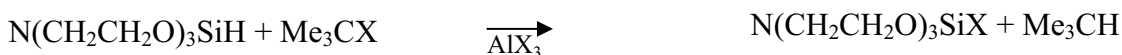
Нами разработан наиболее простой и удобный оригинальный метод синтеза 1-фторсилатрана, исходя из гидрофторида триэтанолламмония – протатрана (выход 90%).



Развивая эти исследования мы изучили ранее неизвестную реакцию ТЭА с солями аммония  $NH_4X$  и  $(NH_4)_2X$  ( $X=Hal, ClO_4, NO_3, SO_4$ ). Этим путем с количественными выходами были получены соответствующие протатраны и исследованы их ИК- и ЯМР  $^1H$ -,  $^{13}C$ - спектры.



Наряду с этим разработан оригинальный метод синтеза 1-галогенсилатранов, основанный на взаимодействии 1-гидросилатрана с  $Me_3CX$  ( $X=Cl, Br, I$ ) в присутствии  $AlX_3$ .



## МОДИФИКАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В МЕТАЛЛОПОРФИРИНАХ И РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Т.Н. Ломова

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Лаборатория Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах, Иваново, Российская Федерация  
tml@isc-ras.ru*

В докладе представлены результаты исследования термодинамики и кинетики реакций образования супрамолекул ацидопорфириновых комплексов высокозарядных катионов металлов с органическими основаниями в зависимости от строения смешанных координационных центров. Показано, что в комплексах с относительно слабым связыванием ацидолиганда координационный узел выступает обратимым акцептором оснований, что позволяет получить на их основе аналитические реагенты и хемосенсоры. Комплексы  $Zr(IV)$  и  $Hf(IV)$  с порфирином и различными анионами, как и комплексы  $Mo(V)$  и  $W(V)$  с анионными О-лигандами, присоединяют N-основания в равновесном ступенчатом процессе, характеризующемся практически важными умеренно высокими константами равновесия. Комплекс  $(OAc)CrTPP$  проявляет более слабое сродство к малым молекулам оснований. Продемонстрированы наличие четкого спектрального отклика на обратимую реакцию координации, отличие констант устойчивости молекулярных комплексов на несколько порядков для различных оснований, что делает смешанные комплексы высокозарядных катионов металлов более эффективными рецепторами и переносчиками оснований по сравнению с простыми порфириновыми комплексами  $M^{2+}$ . Направленным дизайном координационных центров в таких комплексах оптимизированы практически важные свойства – доступный для детектирования и быстрый оптический

отклик, время обращения, порог чувствительности и селективность. Показана принципиальная возможность создания мультисенсоров на базе одного комплекса и проведения полуколичественного анализа оснований только по спектральному отклику. Работа выполнена при частичной поддержке грантов Президиума РАН по Программе фундаментальных исследований № 18, РФФИ, грант № 09-03-97556 и Ведомственной целевой программы Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.2.1.1/2820.

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИМИТАТОРА ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ АНТЕННЫ ПИРИДИНИЛЗАМЕЩЕННЫЙ ПИРРОЛИДИНОФУЛЛЕРЕН C<sub>60</sub> – (5,10,15,20- ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНАТО)ХЛОРОИНДИЙ(III)

Т.Н. Ломова<sup>1</sup>, М.Е. Малов<sup>2</sup>, М.В. Ключев<sup>2</sup>, П.А. Трошин<sup>3</sup>

1 - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

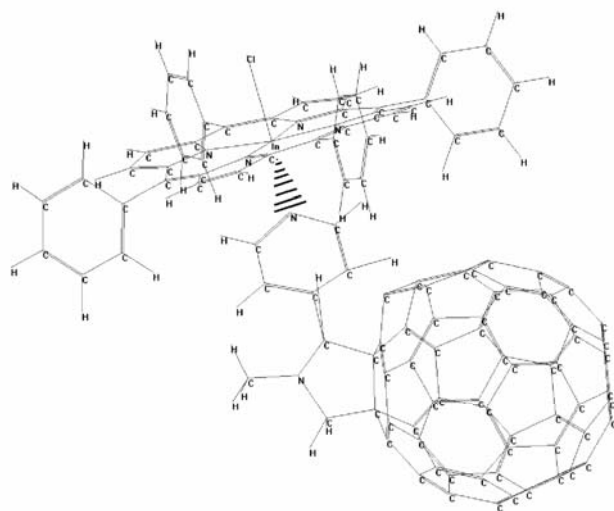
2 - Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

3 - Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

tml@isc-ras.ru

Спектрофотометрически методом молярных отношений и с использованием физико-химического анализа промежуточных форм исследованы термодинамика и спектральное проявление ступенчатых реакций (Cl)InTPP с органическим основанием - пиридинилзамещенным N-метил-пирролидинофуллереном C<sub>60</sub> (L) в хлороформе. Установлены три равновесия в диапазонах концентраций L (4.9-12.3) 10<sup>-5</sup>, (1.23-4.44) 10<sup>-4</sup> и (5.43-8.88) 10<sup>-4</sup> моль/л. Предположительно равновесия отнесены к реакциям координации по N атому молекулы замещенного C<sub>60</sub> в шестое координационное место (формула), замещения Cl<sup>-</sup> в образовавшейся супрамолекуле вторым L с образованием комплекса «гость-хозяин», и замещения лиганда-гостя третьей молекулой основания L с образованием [(L)<sub>2</sub>InTPP]<sup>+</sup> · Cl<sup>-</sup>.

Ступенчатые константы имеют порядок 0.3, 10<sup>4</sup> и 10<sup>3</sup>. Определены и анализируются в



докладе термодинамические параметры ступенчатых реакций. Обоснована большая перспектива использования донорно-акцепторных комплексов металлопорфирин-основание как простой модели функционирования природных фотосинтетических антенн.

*Работа выполнена при частичной поддержке грантов Президиума РАН*

*по Программе фундаментальных исследований № 18 и Ведомственной целевой программы Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.2.1.1/2820.*

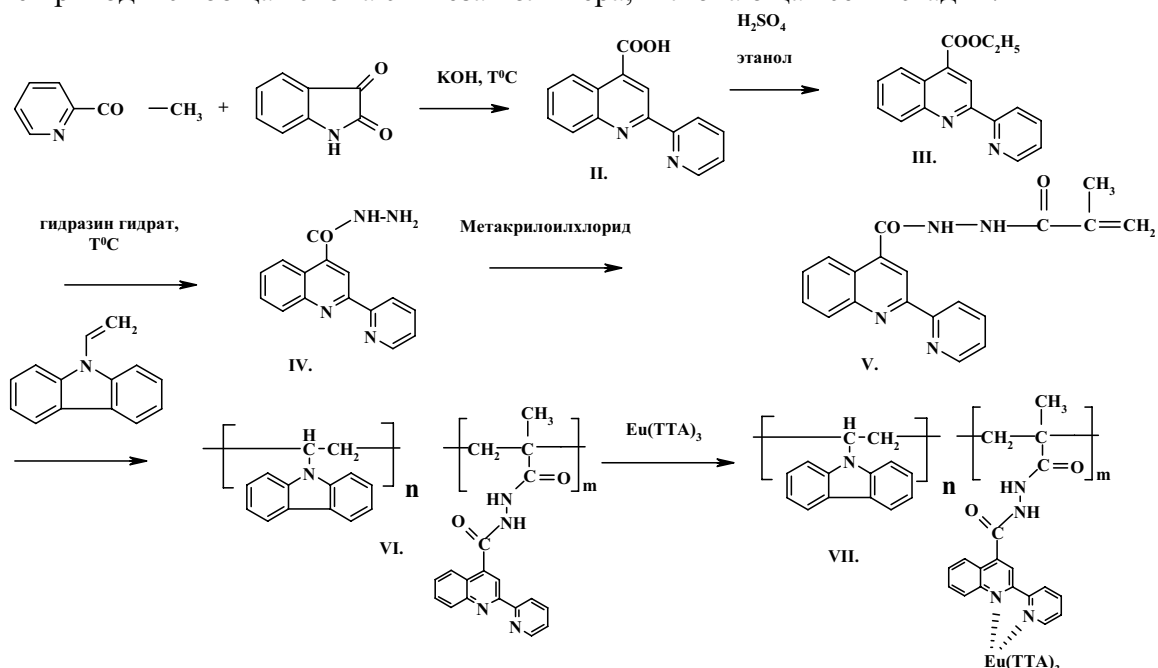
## МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС EU(III) И ПОЛИМЕРА С ПИРИДИЛ-ХИНОЛИЛОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Н.Л. Лорецян, М.Я. Гойхман, И.В. Подешво, Т.Д. Ананьева, Е.В. Ануфриева,  
Р.Ю. Смыслов, А.В. Якиманский  
ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия  
Lorecyan@yandex.ru

Металл-полимерные комплексы (МПК) на основе европия обладают ярко выраженными фотолюминесцентными свойствами - узкой полосой и высокой стабильностью люминесцентного свечения в красной области.

Нами синтезирован новый полимерный макролиганд - со-поли(N-винилкарбазол)-(метакрилоил)-2-(2-фенил-4-карбоксихинолил) гидразин).

Ниже приводится общая схема синтеза полимера, включающая семь стадий:



Формирование комплекса проводилось путем выдерживания пленки сополимера в растворе Eu(TTA)<sub>3</sub> в метаноле (10<sup>-3</sup> моль/л) (ТТА - теноилтрифторацетон). Синтезированный нами МПК с европием обладает интенсивной люминесценцией (до 6000 у.е.) в красной области (615-618 нм) при λ<sub>возб</sub>=365 нм. Необходимо подчеркнуть, что наличие в сополимере карбазольных фрагментов придает ему дырочно-проводящие свойства, что, в сочетании со светоизлучающими свойствами МПК, делает этот сополимер перспективным материалом для использования в электролюминесцентных устройствах.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ

Т.Л. Луканина, А.А. Комиссаренков  
С.Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров  
ta-lukanina@yandex.ru

Работа представляет обзорное исследование различных этапов комплексной химической переработки (КХП) древесины, дающее представление об использовании координационных соединений и перспективах развития этого направления в данной отрасли.

Огромная роль в этом принадлежит целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП), которая выпускает разнообразный ассортимент товаров и сырья для сопутствующих производств. В обзоре представлена схема, отражающая основные пути использования древесины, где в той или иной мере присутствуют, образуются или применяются координационные соединения (КО). Координационные соединения в ЦБП служат для извлечения катионов металлов и изменения их распределения в волокнах и технологической воде, а также для ингибирования отрицательного воздействия некоторых металлов на технологические процессы.

Древесная зола – это соединения различных ионов металлов. Несмотря на следовые количества катионов металлов в древесине, часть из них отрицательно влияют на процессы отбеливания и качество получаемых волокнистых полуфабрикатов. Некоторые – образуют нерастворимые соли, осаждающиеся на стенках оборудования, что значительно укорачивает срок его службы и т.п. Снижению отрицательного воздействия указанных ионов, способствуют комплексоны и комплексоны. Обработка комплексонами используется для механических масс и целлюлозы перед их отбеливанием пероксидом водорода, озоном, пероксокислотами и дитионитом натрия с целью уменьшения концентрации катионов металлов с переменной валентностью, способствующих разложению этих отбеливающих реагентов. Поскольку главными направлениями ЦБП является производство бумаги и картона, придание им товарного вида, нужных потребительских свойств, во многом определяется видами наполнителей и красителей. Значительная роль в этом принадлежит соединениям с координационной связью. В переработке отходов древесины и сопутствующих материалов образующихся при ее заготовке значительная роль принадлежит – древесной зелени, богатой соединениями порфиринового ряда. Особое место занимает регенерация отработанных варочных щелоков. Так, например, лигносульфонаты, позволяет синтезировать полиэлектролитные металлические комплексы, используемые в процессах образования привитых сополимеров.

## ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) – МОДЕЛЬ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ В КУПЕРИТЕ

И.А. Луценко, А.В. Иванов

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН  
irinalu05@rambler.ru*

Возможность использования статической и MAS ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  спектроскопии для изучения минералов платины была ранее показана на примере куперита (природный PtS) [1]. В настоящей работе получены диалкилдитиофосфатные комплексы платины(II) состава  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$  ( $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ ), а также новая модификация  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$  как модели структурного состояния платины в куперите. Строение и свойства полученных соединений были охарактеризованы по данным РСА, мультядерной ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ) MAS ЯМР спектроскопии, ЭПР (для образцов, допированных  $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ), и совмещенного термического анализа (СТА) [2].

Индивидуальный характер всех полученных комплексов установлен по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  отражают структурную эквивалентность дитиофосфатных групп, входящих в состав каждого из соединений, и проявление спин-спиновых взаимодействий (ССВ)  $^{31}\text{P}$ – $^{195}\text{Pt}$ . Для всех комплексов спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  близки случаю ромбической симметрии. Для количественной характеристики анизотропии хим.сдвигов  $^{31}\text{P}$  из полных MAS ЯМР спектров был выполнен расчет анизотропии хим.сдвига  $^{31}\text{P}$  -  $\delta_{\text{aniso}} = (\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}})$  и параметра асимметрии -  $\eta = (\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{xx}})/(\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}})$ . Резонансные сигналы  $^{195}\text{Pt}$  представлены в ЯМР спектрах триплетом (1:2:1) за счет ССВ платины с ядрами двух эквивалентных атомов фосфора. Полные MAS ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  спектры соответствуют аксиально-

симметричному тензору хим.сдвига  $^{195}\text{Pt}$ , что указывает на локализацию металла в плоско-квадратных хромофорах  $[\text{PtS}_4]$  (как и в природном куперите).

В молекулярных структурах центросимметричных комплексов  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$  и  $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$  дитиофосфатные лиганды  $S,S'$ -бидентатно координированы металлом с образованием двух малоразмерных четырехчленных металлоциклов  $[\text{PtS}_2\text{P}]$  (платина выступает в роли спироатома). Атомы платины находятся в окружении четырех атомов серы, а геометрия хромофора  $[\text{PtS}_4]$  близка к плоскостной (низкоспиновое  $dsp^2$ -гибридное состояние платины).

Термические свойства комплексов изучены методом СТА, включающего термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию. Выявлен двухстадийный характер протекания термолиза с образованием дитио-*мета*-фосфата платины(II),  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{PO})_2]$  на первой стадии и сульфида платины, PtS – на второй.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00068-а).*

1. Иванов А.В., Палажченко В.И., Стриха В.Е. и др. Докл. Акад. наук, 2006, Т. 410, № 4, С. 512.
2. Иванов А.В., Луценко И.А., Иванов М.А. и др. Коорд. химия, 2008, Т. 34, № 8, С. 591.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИХ ДЕЙСТВИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ И ОБРАЗОВАНИЯ С-С СВЯЗИ**

Т.В. Магдесиева<sup>1</sup>, О.М. Никитин<sup>1</sup>, А.В. Долганов<sup>1</sup>, А.В. Якиманский<sup>2</sup>, М.Я. Гойхман<sup>2</sup>,  
И.В. Подешво<sup>2</sup>

*1 - Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*2 - Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург, Россия  
tvm@org.chem.msu.ru*

Полидентатные полимерные лиганды, способные, за счет своей конформационной подвижности, создавать оптимальную для каталитического процесса конфигурацию координационного узла, могут служить основой для создания высокоэффективных каталитических систем. Рассмотрены возможности электрохимического синтеза новых полиядерных комплексов переходных металлов (Cu, Co, Ni, Pd, и др.) с «конформационно-настраиваемыми» полимерными макролигандами с использованием техники растворимых анодов.

Исследование строения образующихся координационных узлов позволило выявить ключевые структурные параметры полимерного лиганда, способствующие образованию координационно-ненасыщенных металлоцентров, которые наиболее активны в катализе.

Синтезированные полимерные системы изучены как катализаторы реакций электрокаталитического окисления функциональных групп и С-Н связей молекулярным  $\text{O}_2$ , а также реакций окислительного сочетания с образованием С-С связи. Выбор обусловлен большой синтетической значимостью указанных реакций, доступностью кислорода в качестве дешевого химического сырья, а также широким распространением подобных процессов в природе (различные типы *оксидаз*, *оксигеназ* и др.).

Изучение механизма электрокаталитического процесса аэробного окисления спиртов и аминов с помощью электрохимических, спектральных методов и DFT расчетов выявило определенное сходство с ферментативными процессами окисления этих классов соединений, что позволяет говорить о возможности электрохимического *функционального* моделирования природных процессов, когда чувствительная к внешним воздействиям белковая часть фермента заменена на устойчивую полимерную матрицу, способную



сохранять оптимальную для геометрию координационного центра. Указанный подход может служить основой для создания новых типов металлсодержащих катализаторов.

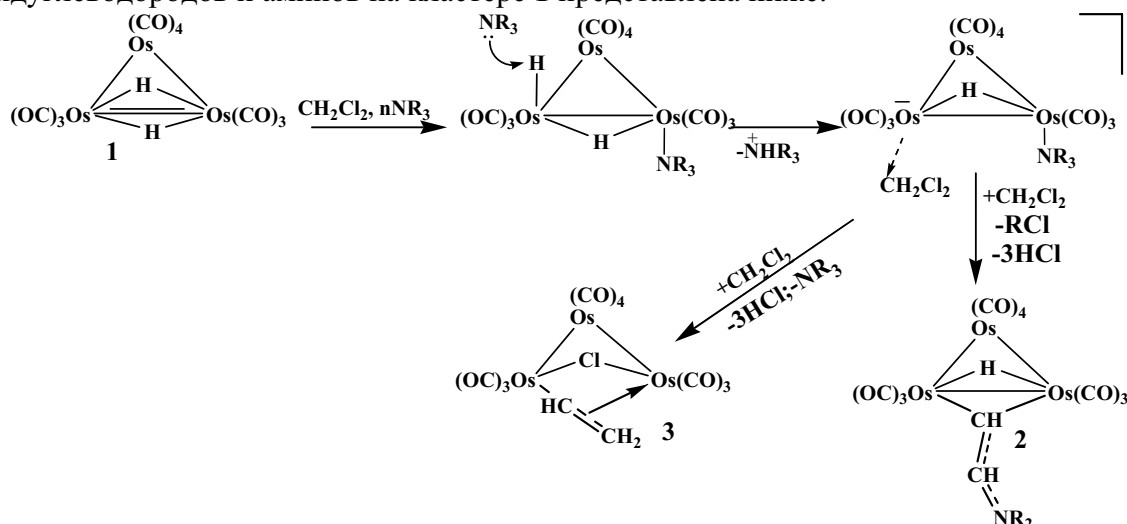
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 08-03-00142)

## НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОКАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ В РЕАКЦИЯХ С УГЛЕВОДОРОДАМИ И АМИНАМИ

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

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева, СО РАН, Новосибирск, Россия  
maksakov@che.nsk.su

Гидридокарбонильные кластеры переходных металлов, многие из которых обладают брэндстедовской кислотностью, в основном используются в качестве катализаторов гидрирования органических соединений. Их реакционная способность, обусловленная гетеролитическим разрывом связи М–Н и образованием кластерного металл-аниона, практически не исследована. В настоящем сообщении представлены реакции металл-анионов, получаемых из гидридокарбонильных кластерных комплексов с галоидуглеводородами и аминами. Наиболее типичная схема превращений галоидуглеводородов и аминов на кластере **1** представлена ниже:



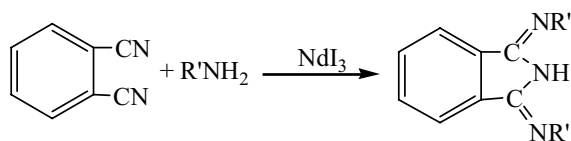
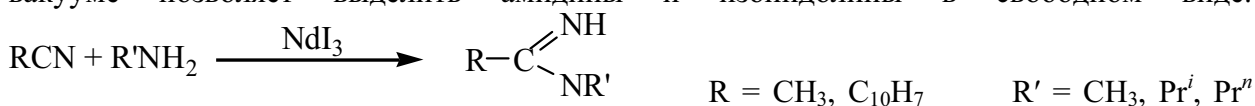
Замена  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  на  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  приводит к появлению в **2** фрагмента  $\text{CD}=\text{CD}$ , что подтверждает участие хлористого метилена в данной реакции. В реакции могут участвовать  $\text{NH}_3$ , первичные, вторичные, третичные ациклические амины, а также насыщенные азотсодержащие гетероциклы – пирролидин, морфолин, уротропин, 1,4-диаминобициклооктан (ДАБКО). В случае морфолина образуется комплекс с терминальным карбеновым лигандом  $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})(\text{CO})_9$ . Образование димерного комплекса в присутствии ДАБКО –  $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_3\text{-C-CH}=\text{CH-C-}\mu_3)\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$  вероятно также происходит через карбеновые частицы. Обладающие меньшей основностью триарилфосфины в реакцию с **1** не вступают. В реакциях кластера **1** с неопределёнными хлоруглеводородами ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ) образуются кластеры с гетерокумуленовой группой –  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-CCNR}_2)(\text{CO})_{10}$ . Реакции **1** с бром- и иодуглеводородами и аминами протекает по другим маршрутам. Обсуждается роль металл-аниона в образовании углерод-углерод и углерод-азот связей.

## АМИДИНОВЫЕ И ИЗОИНДОЛИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Малеев, Т.В. Балашова, М.Н. Бочкарев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н.Новгород, Россия  
maleev@iomc.ras.ru

В продолжение исследования каталитических свойств соединений редкоземельных металлов нами установлено, что иодиды  $\text{LnI}_x$  ( $x = 2, 3$ ) являются эффективными катализаторами аминирования нитрилов. Реакции с участием моонитрилов приводят к образованию комплексов, содержащих амидиновые лиганды. Динитрилы в тех же условиях дают изоиндолиновые комплексы. Нагревание полученных комплексов в вакууме позволяет выделить амидины и изоиндолины в свободном виде.



$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{Pr}^i, \text{Pr}^n, 2\text{-аминопиридин}$

Реакциями полученных амидинов с амидами  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  синтезированы амидинаты  $\text{Ln}_2[\text{RC}(\text{NR}')=\text{NR}']_4[\mu\text{-RC}(\text{NR}')=\text{NR}']_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{Pr}^n$ ). По данным РСА комплексы имеют димерное строение. Молекулы содержат четыре терминальных и два мостиковых амидиновых лиганда.

Амидинаты легко реагируют с серой, давая аддукты состава  $\text{Y}[\text{MeC}(=\text{N}^n\text{Pr})\text{N}^n\text{Pr}]_3\text{S}_3$ . Тиопроизводные обнаружили фотолюминисцентные свойства. Спектр эмиссии для тиоацетамидинатного комплекса иттрия  $\text{Y}[\text{MeC}(=\text{N}^n\text{Pr})\text{N}^n\text{Pr}]_3\text{S}_3$  имеет максимум при 510 нм, а для комплекса тербия  $\text{Tb}[\text{MeC}(=\text{N}^n\text{Pr})\text{N}^n\text{Pr}]_3\text{S}_3$  - при 410 нм.

На примере  $\text{Y}_2[\text{MeC}(\text{NMe})=\text{NMe}]_4[\mu\text{-MeC}(\text{NMe})=\text{NMe}]_2$  найдено, что полученные ацетамидинатные комплексы не катализируют полимеризацию стирола и ММА, но обладают высокой каталитической активностью в полимеризации гас-лактида. При комнатной температуре и соотношении лактид/катализатор 1:300 полная конверсия мономера отмечается через 10-15 мин. Полученный полилактид имеет ММ 97920 и ММР 1.84.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00248).

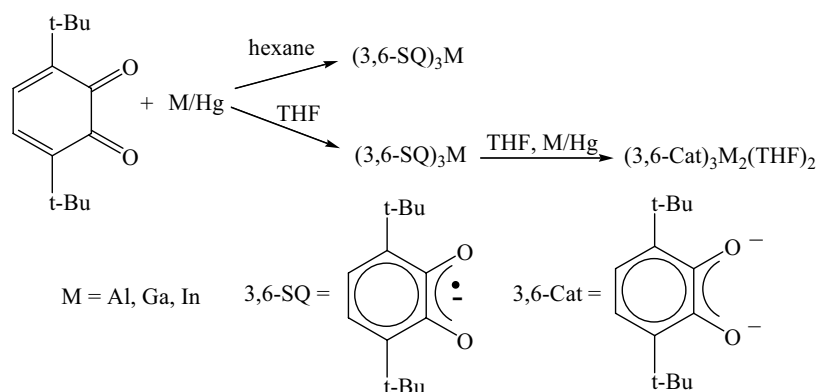
## КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ (AL, GA, IN) НА ОСНОВЕ 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-О-БЕНЗОХИНОНА

А.В. Малеева, А.В. Пискунов, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
ЛХЭОС, Нижний Новгород, Россия  
arina@iomc.ras.ru

Настоящая работа посвящена синтезу комплексов металлов III группы на основе 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона, а также изучению их строения и свойств.

Варьирование условий при осуществлении прямого взаимодействия алюминия, индия или галлия с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном (3,6-Q) позволяет получать комплексы соответствующих металлов, содержащих лиганд в различной окислительно-восстановительной форме:



Взаимодействие металлов с 3,6-Q в THF в присутствии стехиометрических количеств йода приводит к получению соответствующих димерных катехолато-йодных комплексов  $[(3,6\text{-Cat})\text{M}\cdot\text{I}\cdot\text{THF}]_2$ . Использование последних в обменной реакции с о-семихинолятом таллия позволяет синтезировать комплексы металлов, содержащих в своем составе катехолатный и о-семихинолятный лиганды  $(3,6\text{-Cat})\text{M}(3,6\text{-SQ})$ . При добавлении  $\alpha,\alpha'$ -dipy к  $(3,6\text{-Cat})\text{In}(3,6\text{-SQ})$  образуется  $(3,6\text{-Cat})\text{M}(3,6\text{-SQ})(\alpha,\alpha'\text{-dipy})$ , молекулярная структура которого была установлена при помощи РСА. При смене растворителя с THF на гексан в случае  $(3,6\text{-Cat})\text{Al}(3,6\text{-SQ})$  проходит симметризация с получением смеси  $(3,6\text{-Cat})_3\text{Al}_2$  и  $(3,6\text{-SQ})_3\text{Al}$ . Проведение обратной реакции между  $(3,6\text{-Cat})_3\text{Al}_2$  и  $(3,6\text{-SQ})_3\text{Al}$  в THF приводит к образованию в растворе  $(3,6\text{-Cat})\text{Al}(3,6\text{-SQ})$ .

Установлена невозможность существования о-семихинолята In(I) на основе 3,6-Q. Обменная реакция между InI и о-семихинолятом калия (или Na, Tl) в DME в присутствии TMEDA приводит к образованию диамагнитного комплекса  $[(3,6\text{-Cat})_2\text{In}(\text{TMEDA})]\text{K}(\text{DME})_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00711-а, № 07-03-00819-а), грантов президента РФ (НШ-4182.2008.3).*

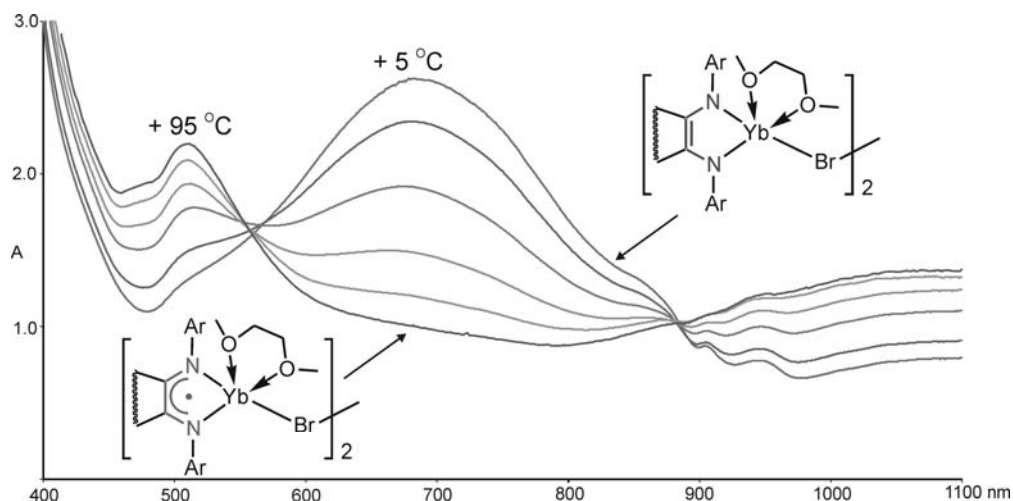
## РЕДОКС-ИЗОМЕРИЯ В КОМПЛЕКСЕ ИТТЕРБИЯ В РАСТВОРЕ

О.В. Маслова, И.Л. Федюшкин

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
maslovaov@iomc.ras.ru*

Явление редокс изомерии было открыто в начале 1980-х годов<sup>1,2</sup> и заключается в существовании двух изомеров, имеющих различное электронное распределение. Это явление может наблюдаться в молекулах, имеющих как минимум два редокс-активных центра, например, в комплексах переходных металлов с редокс-активными лигандами (*орто*-бензохиноны или  $\alpha$ -диимины). К настоящему времени явление редокс-изомерии известно для соединений Co, Ru, Cr, Ni, Mn, Fe, Rh, Cu и Ir.

Здесь мы сообщаем о первом примере термически индуцированной редокс-изомерии в комплексе редкоземельного элемента в растворе. При низкой температуре электронный спектр поглощения комплекса иттербия  $[(\text{dpp-BIAN})\text{YbBr}(\text{DME})]_2$  (**1**) (dpp-BIAN = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) в 1,2-диметоксиэтаноле имеет максимум поглощения при 685 нм, что указывает на присутствие в растворе соединения с dpp-BIAN дианионом. Повышение температуры ведёт к уменьшению интенсивности этой полосы и одновременному росту полосы поглощения при 510 нм, которая указывает на появление редокс-изомерной формы комплекса **1** с анион-радикальным dpp-BIAN лигандом.<sup>3</sup>



1. R.M. Buchanan, C.G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951.
2. G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, A.V. Lobanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1982**, *266*, 361.
3. I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin, *Inorg. Chem.* **2009**, DOI: 10.1021/ic900022s.

### БИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС ТИТАНА(IV): СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

В.Д. Махаев<sup>1</sup>, В.А. Тускаев<sup>2</sup>, Е.В. Мухина<sup>1</sup>, Л.И. Петрова<sup>1</sup>, С.Ч. Гагиева<sup>2</sup>, З.Т. Гугкаева<sup>2</sup>,  
Н.М. Бравая<sup>1</sup>

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

*2 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия  
vim@icp.ac.ru*

Интерес к координационным соединениям, способным катализировать полимеризацию олефинов, исходя из числа публикаций на эту тему, вырос за последние 20-25 лет на несколько порядков. На сегодняшний день наиболее изученными, и, вероятно, наиболее перспективными с практической точки зрения являются постметаллоценовые катализаторы с лигандами на основе феноксииминов. Эти катализаторы характеризуются высокой активностью и возможностью получения с их помощью различных типов полиолефинов: сверхвысокомолекулярного линейного полиэтилена (ПЭ), низкомолекулярного ПЭ с концевыми винильными группами, высокорегулярного изотактического и синдиотактического ПП, высокомолекулярного атактического полипропилена, поли- $\alpha$ -олефинов, сверхвысокомолекулярных статистических и блок-сополимеров этилена с пропиленом, сополимеров этилена с норборненом и ряда других полиолефинов. Одним из наиболее интересных свойств некоторых катализаторов этого класса является способность обеспечивать “живую” полимеризацию этилена и пропилена даже при высоких температурах реакции, что позволяет получать ПЭ и ПП с очень узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n \sim 1$ ). В то же время в литературе имеется лишь единичное число работ по использованию в качестве гомогенных катализаторов полимеризации олефинов би- и биядерных координационных соединений.

Синтезирован и охарактеризован ряд новых лигандов феноксииминового типа и биядерные дихлоридные комплексы титана(IV) на их основе. Изучены их каталитические свойства в реакциях полимеризации этилена. Комплекс титана(IV) с 3,3'-бис-имино-(3,5-дитретбутилсалицилиден)октафтордифенилом в присутствии полиметилалюмоксана (МАО) является активным катализатором полимеризации этилена и приводит к образованию высокомолекулярного ( $M_n \sim 2500000$ ) линейного полиэтилена с высоким

коэффициентом полидисперсности ( $M_w/M_n \sim 7.0$ ), и высокой температурой плавления ( $T_{пл} = 142^\circ\text{C}$ ).

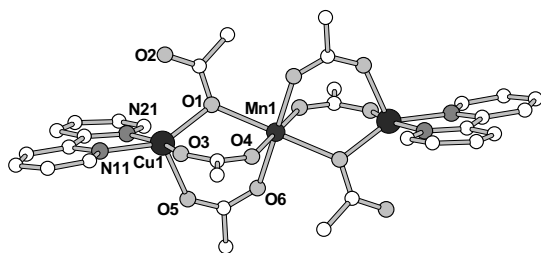
*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 09-03-01060-а, 08-03-12134-офи 08-03-00956-а).*

## ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ M/MN (M = CU, CO, ZN) АЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: ПРЯМОЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

В.Г. Маханькова, А.В. Хаврюченко, В.Н. Кокозей

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет, Киев, Украина  
leram@univ.kiev.ua*

Модификация углеродных материалов продуктами термического разложения гетерометаллических марганецсодержащих комплексов с целью получения новых катализаторов электрохимического восстановления кислорода, протекающего в воздушных электродах химических источников тока, представляет значительный практический интерес. Низкие температуры термолиза M/Mn ( $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) карбоксилатных комплексов, приводящего к образованию M/Mn оксидных материалов, определяют выбор объекта исследования. Для получения комплексов был использован прямой синтез – простой препаративный метод, позволяющий получать гетерометаллические комплексы переходных металлов в одну стадию. В рамках метода изучены следующие системы:  $M^0 - \text{Mn}(\text{OAc})_2 - \text{NH}_4\text{OAc} - \text{dipy} - \text{CH}_3\text{OH}$ , где  $M^0 = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$ ; dipy = 2,2'-дипиридил.



### Фрагмент строения комплекса $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{OAc})_6(\text{dipy})_2]$ .

Цепочки молекул, образованные за счет  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействий, объединяются в каркасы различных топологий.

По данным ДТА-ДТГ полученные комплексы разлагаются в атмосфере  $\text{N}_2$  при  $120\text{--}300^\circ\text{C}$  с образованием оксидов  $M^{II}\text{O}:\text{MnO} = 2:1$ . По данным РФА, разложение комплексов при  $300^\circ\text{C}$  на воздухе приводит к образованию оксидов марганца(III, IV), а также фазы  $M^{II}\text{MnO}_2$  со структурой крелнерита. Таким образом, полученные прямым синтезом гетеробиметаллические ацетатные комплексы пригодны для низкотемпературного получения бинарных оксидных фаз, что открывает новые перспективы для контролируемой модификации углеродных материалов.

Из растворов, полученных в результате взаимодействия, проведена кристаллизация комплексов  $[\text{M}_2\text{Mn}(\text{OAc})_6(\text{dipy})_2]$  ( $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$ ), молекулярная структура которых установлена методом РСтА. В трехъядерных гетерометаллических комплексах атомы Mn и M связаны одной монодентатной и двумя бидентатными мостиковыми ацетатными группами.

# КОМПЛЕКСЫ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ N-АЛКИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛИНОВ С CU(II) И NI(II)

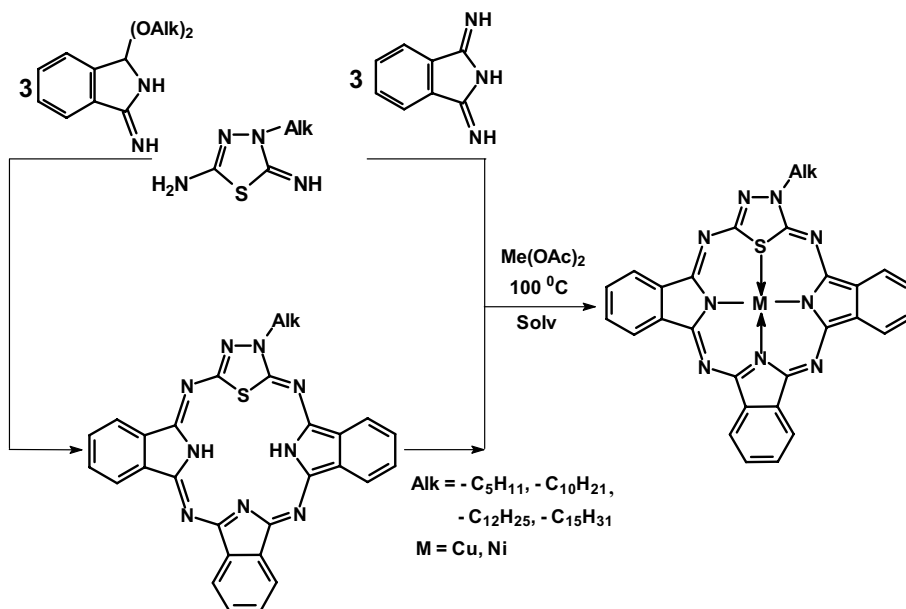
Т.В. Меленчук, Е.А. Данилова, М.К. Исляйкин

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

Синтез и исследование физико-химических свойств металлокомплексов с органическими лигандами, такими как макрогетероциклические соединения (Mc), является одним из быстро развивающихся направлений современной координационной химии [1]. Так например, получены комплексы с тремя атомами 2-х валентных металлов на основе Mc с 1,3,4-тиадазольным фрагментом структуры (3+3), у которых существенно увеличен размер внутренней координационной полости.

На момент постановки данной работы сведений о металлокомплексах на основе Mc с N-алкилзамещенным 1,3,4-тиадиазолом в литературе не содержалось. Поэтому цель данной работы: синтез и исследование свойств комплексов Mc на основе 3-алкил-5-амино-2-имино-1,3,4-тиадиазолинов с 2-х валентными переходными металлами.

Синтез проводили методом темплатной и статистической конденсации в соответствии со схемой:



Все полученные соединения подвергались комплексной очистке и были охарактеризованы данными элементного анализа, электронной, ИК-спектроскопии. Приводятся и обсуждаются физико-химические свойства полученных соединений.

1. M.K. Islyaikin, E.A. Danilova, Yu.V. Romanenko, O.G. Khelevina and T.N. Lomova. *In book: Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds* / Edited by Tatyana N. Lomova and Gennady E. Zaikov. BRILL, Leiden-Boston, 2008, P. 219-270.

## НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ПРОТЕКТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Е.Р. Милаева<sup>1</sup>, Д.Б. Шпаковский<sup>1</sup>, С.И. Филимонова<sup>1</sup>, Е.Ф. Шевцова<sup>2</sup>, С.О. Бачурин<sup>2</sup>,  
Н.С. Зефирова<sup>1</sup>

1 - МГУ имен. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

2 - Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия  
milaeva@org.chem.msu.ru

Предложен новый подход к управлению свойствами физиологически активных соединений путем введения атома металла в фармакофорные органические группы.

Представлен краткий обзор методов получения политопных комплексов биометаллов  $R_n[L]M$  ( $M = \text{Ni, Fe, Mn, Co, Cu, Zn}$ ) с различными хелатирующими лигандами  $L$ , содержащими диалкилфенольные группы  $R$  – биомиметики токоферолов, тирозина.

С применением методов ЭПР, ИК, УФ, ЯМР спектроскопии, электрохимии, РСА изучены строение и физико-химические свойства полученных систем. Продемонстрирована определяющая роль металла в стабильности промежуточных редокс-форм и реализации внутри- и межмолекулярного переноса электрона. На примерах модельных радикальных и окислительно-восстановительных реакций показана активность комплексов металлов  $R_n[L]M$  в процессах переноса электрона, протона и атома водорода, а также ингибирования образования активных метаболитов кислорода.

Физиологическая активность различных серий полученных соединений исследована *in vitro* в интактных митохондриях, изолированных из печени крыс линии *Wistar*, на примере индуцированного перекисного окисления липидов мембран, на гомогенатах мозга и клеточных линиях. Оценено влияние соединений на трансмембранный потенциал митохондрий. Для ряда соединений выявлена потенциальная антипролиферативная активность.

Мембранно-активные политопные комплексы  $R_n[L]M$ , объединяющие в одной молекуле фенольные фармакофорные группы и атом металла, представляют интерес как перспективные протекторы окислительного стресса организма.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00090, 08-03-00844, 07-03-00751), Программы “Биомолекулярная и медицинская химия” РАН, НАТО (PDD(CP)-(CBP.NR.NRCLG 983167).

### Литература:

*Talanta* 2009, vol.78, pp.126–131. *J. Inorg. Biochem.* 2008, vol. 102, pp. 1348–1358. Доклады АН, 2008, Т. 419, С. 62–64. *Mol. Physics.* 2007, vol.105, pp.2185-2194. *Eur. J. Med. Chem.* 2008, vol.43, pp.327-335. *J. Organomet. Chem.* 2007, vol. 692, pp. 5339-5344. *J. Inorg. Biochem.*, 2006, vol.100, pp.905-915.

## 1,2-ДИФОСФАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИД-АНИОН – НОВЫЙ ЛИГАНД В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.А. Милуков<sup>1</sup>, И.А. Безкишко<sup>1</sup>, А.А. Загидуллин<sup>1</sup>, О.Г. Синяшин<sup>1</sup>, Е. Хей-Хоккинс<sup>2</sup>

1 - Институт органической и физической химии им.А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Российская Федерация

2 - Институт неорганической химии, Университет Лейпциг, Лейпциг, Германия  
milukov@iopc.knc.ru

Фосфациклопентадиенид-анионы привлекают пристальный интерес как полифункциональные лиганды для конструирования полиметаллических комплексов и кластеров. Особый интерес вызывает 1,2-дифосфациклопентадиенид-анион, являющийся изоглобальным аналогом как циклопентадиенид- так и пиразолил-анионов, что

предопределяет возможность реализации различных типов координации 1,2-дифосфациклопентаденильного фрагмента с атомом металла.

Нами разработан принципиально новый способ получения 1,3-дифосфациклопентаденидов натрия, основанный на реакции полифосфидов натрия с циклопропенильными производными никеля или солями фосфония, содержащих 1,2-дифосфациклопентаденильный фрагмент.

Нами установлено, что взаимодействие 1,2-дифосфациклопентаденид-аниона с комплексами меди (I) протекает исключительно с образованием биядерных комплексов с мостиковым типом координации 1,2-дифосфациклопентаденильного лиганда. Образование биядерных комплексов имеет место и в случае карбониллов марганца и рения. При этом продукты с  $\eta^5$ -типом координации 1,2-дифосфациклопентаденид-аниона, являющиеся продуктами термодинамического контроля, могут быть получены в более жестких условиях при использовании некоординирующих растворителей.

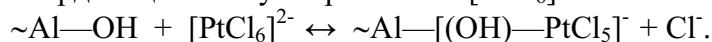
Проведенное исследование магнитных свойств биядерных комплексов марганца показало наличие антиферромагнитного взаимодействия между атомами металла, величина которого зависит от природы лиганда у атома марганца.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Немецкого научно-исследовательского общества (DFG) и Российского фонда фундаментальных исследований.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (IV) С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ ПРИ СТРУКТУРНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

Р.М. Мироненко, О.Б. Бельская, В.А. Лихолобов  
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия  
romir@ihcp1.oscsbras.ru

Процесс взаимодействия металлокомплекса с носителем является основополагающим при создании нанесенных металлических катализаторов и, в частности, катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При синтезе алюмоплатиновых систем важную роль в закреплении H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] играет поверхностный гидроксильный покров оксида алюминия. OH-группы поверхности отличаются по своим свойствам, и только самые основные из них способны к прочному координационному закреплению [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>:



Таким образом, прочность закреплению и, следовательно, свойства нанесенной платины, можно менять, варьируя состав поверхностных OH-групп.

В данной работе состав гидроксильных групп  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> меняли посредством сорбции оксалатных комплексов алюминия с последующей окислительной термообработкой. Такое модифицирование носителя приводит к изменению структуры поверхности без изменения химического состава.

Адсорбция оксалатных комплексов алюминия на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучена при заданных значениях мольного отношения [Ox]/[Al], pH и температуры. Соотношение комплексных ионов [Al(Ox)]<sup>+</sup> и [Al(Ox)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> в растворах до и после адсорбции определяли методом ЯМР на ядрах <sup>27</sup>Al. Показано, что 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть закреплено на поверхности исходного носителя в результате химического взаимодействия оксалатных комплексов с  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Предложен механизм закреплению оксалата алюминия на носителе. Состояние поверхности исходного и модифицированного оксида алюминия изучено методом ИК-спектроскопии.

Исследована адсорбция хлоридных комплексов платины на модифицированном и исходном  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также прочность взаимодействия металлокомплекс-носитель методами градиентного элюирования и термопрограммируемого восстановления.



Установлено, что более прочное закрепление платины наблюдается на модифицированном образце (3%  $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

## **ПОЛИЯДЕРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ**

Ю.В. Миронов<sup>1</sup>, С.С. Яровой<sup>1</sup>, В.Е. Федоров<sup>1</sup>, О.Г. Янко<sup>2</sup>, С.В. Волков<sup>2</sup>, Л.Б. Харьковская<sup>2</sup>  
*1 - Лаборатория синтеза кластерных соединений и материалов, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*  
*2 - Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*  
*yvmironov@gmail.com*

Успехи химии второй половины XX века в значительной степени связаны с созданием фундаментальных основ химии кластерных соединений. Среди разнообразных типов кластерных соединений особое место занимают халькогенидные комплексы, в которых металлокластеры координированы халькогенидными или полихалькогенидными лигандами. В настоящем докладе представлены результаты, полученные авторами работы в области кластерных комплексов рения: рассмотрены методы синтеза, строение и свойства сульфидных, селенидных и теллуридных кластерных соединений рения с нуклеарностью металлокластеров от трех и выше, полученные и охарактеризованные в разные годы авторами доклада.

Треугольные трехъядерные комплексы представлены серией соединений с кластерным ядром  $\{\text{Re}_3\text{S}_7\}^{7+}$  и различными внешними лигандами.

Представительной группой тетраэдрических кластерных соединений рения являются полимерные, молекулярные и ионные комплексы с кластерным ядром  $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}^{8+}$ , где Q=S, Se, Te.

Шестиядерные октаэдрические комплексы рения с кластерным ядром  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  представлены обширной группой халькогалогенидных комплексов, циано и гидроксокомплексов, а также комплексами с органическими лигандами.

В докладе обсуждаются методы синтеза кластерных комплексов различной нуклеарности, их строение и реакции с разнообразными неорганическими и органическими веществами.

Работа выполнена при поддержке совместного научного проекта РФФИ и НАН Украины (гранты 08–03–90413 (Россия) и 30/08–РФФД (Украина)).

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМОСБОРКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПИРИДИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ**

Ю.В. Митасова, Т.А. Агеева, О.И. Койфман  
*Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, г.Иваново, Россия*  
*mita81@mail.ru*

Закрепление металлопорфиринов на природных и синтетических полимерах открывает широкие возможности для получения функциональных материалов для катализа, мембранных технологий, сенсорных материалов, медицины. Координационная иммобилизация металлокомплексов на различные полимеры и сополимеры, содержащие активные функциональные группы представляет удобный термодинамически контролируемый метод самосборки порфиринполимеров. Для получения полимерных материалов с прогнозируемыми свойствами необходимо учитывать закономерности, связывающие химическое строение полимерного носителя и макрогетероциклического соединения с эффективностью получения порфиринполимерных систем, которые в настоящее время во многом не ясны. Далеко не всегда можно утверждать, что выбранный

полимер-носитель с его набором и расположением функциональных групп, молекулярно-массовыми характеристиками, структурой и строением основных цепей является оптимальным и позволяет получить иммобилизованные металлопорфирины, обладающие необходимыми свойствами.

В связи с этим для определения эффективности координационного связывания металлопорфиринов с полимером-носителем исследованы спектральные и термодинамические закономерности экстраординации цинк(II)тетрафенилпорфина (Zn(II)TPP) и кобальт(II)тетраметоксифенилпорфирина (Co(II)TMPP) мономера 4-винилпиридина и полимерных лигандов на его основе: поли-4винилпиридина и сополимеров 4-винилпиридина со стиролом различного состава в растворах и твердой фазе. Методом спектрофотометрического титрования проведена относительная оценка устойчивости экстракомплексов Zn(II)TPP и Co(II)TMPP с 4-винилпиридином и полимерными лигандами на его основе. Показано, что устойчивость полимерных экстракомплексов зависит от положения атома азота относительно макромолекулярной цепи, состава сополимеров, их молекулярно-массовых характеристик и условий проведения координационной иммобилизации. Предложены методы иммобилизации металлопорфиринов на полимеры-носители в мягких условиях в растворах и твердой фазе.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 07-03-00818, 07-03-12125*

## УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{FAC}[\text{CO}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ю.А. Михайленко<sup>1</sup>, А.В. Вировец<sup>2</sup>, Е.В. Пересыпкина<sup>2</sup>, С.В. Ткачев<sup>2</sup>, Т.Г. Черкасова<sup>1</sup>

*1 - Кузбасский государственный технический университет, кафедра химии и технологии неорганических веществ, Кемерово, Россия*

*2 - Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
michalenkoja@mail.ru*

Данная работа продолжает исследования красно-фиолетовой модификации внутрикомплексного соединения  $[\text{Co}(\text{mea})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I). Авторы интерпретируют полученную картину как «наложение двух равновероятных полиэдрических изомеров  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с октаэдрическим и тригонально-призматическим окружением Co(III) соответственно». В данной работе мы предприняли низкотемпературное дифракционное исследование структуры I с целью уточнения кристаллической структуры, сопровождаемое характеристикой образца методом ЯМР  $^{59}\text{Co}$ .

Синтез (I). К раствору, содержащему 1.00 г (0.01 моль)  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0.471 г (0.01 моль) КОН, добавляли 4.11 г (0.06 моль) МЭА. Полученный осадок отфильтровывали, промывали спиртом, высушивали на воздухе. Найдено, %: Co 20.1 %. Для  $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{CoN}_3\text{O}_6$  вычислено, %: Co 19.6 %. Кобальт определяли гравиметрическим методом в виде  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Кристаллы соединения I относятся к тригональной сингонии пр. гр. R3, кристаллографические данные:  $a = 14.5236(3)$ ,  $c = 4.9346(2)$  Å,  $V = 901.43(5)$  Å<sup>3</sup>,  $T=90\text{K}$ ,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.620$  г/см<sup>3</sup>. Проведенное нами уточнение координат всех неводородных атомов в анизотропном приближении с последующим уточнением кратностей занятости позиций разупорядоченных атомов с фиксацией изотропных параметров атомных смещений привело к величинам 0.65 и 0.35. Окончательное уточнение в анизотропном для основной компоненты приближении с фиксацией факторов занятости позволяет снизить величину  $R_1$  до 0.0330. Таким образом, полученные нами структурные данные не подтверждают существование тригонально-призматического изомера I. По нашему мнению, в кристалле с разным весом (65% и 35%) «налагаются друг на друга» два октаэдрических fac-комплекса. Они ориентированы противоположным образом относительно оси третьего порядка полярной пр.гр. R3.



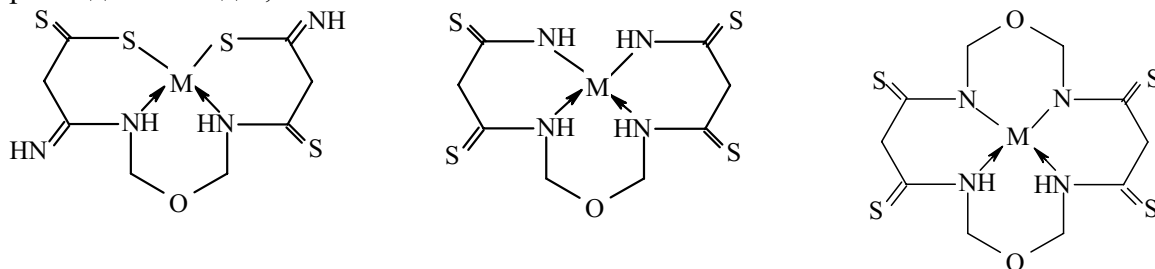
## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕМПЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМАХ M(II) – (N,S)- АМБИДЕНТАТНЫЙ ЛИГСОН – (O)-ЛИГСОН

О.В. Михайлов<sup>1</sup>, Д.В. Чачков<sup>2</sup>

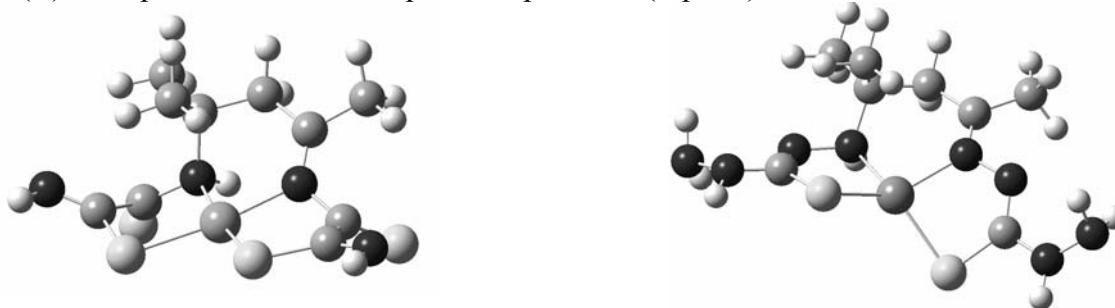
1 - Кафедра аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

2 - Суперкомпьютерный Центр КНЦ РАН, Казань, Россия  
ovm@kstu.ru

Обобщены полученные по методу **DFT B3LYP 6-31G(d)** и программе Gaussian 98 результаты квантово-химических расчетов структур макроциклических комплексов, которые могут образовываться в ходе темплатного синтеза в системах ион металла M(II) – органическое соединение с донорными атомами N и S (амбидентатный лигсон **L1**) – моно- или дикарбонильное соединение (лигсон **L2**) [M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, **L1** – гидразино-метантиоамид H<sub>2</sub>N–HN–C(S)–NH<sub>2</sub>, гидразинометантиогидразид H<sub>2</sub>N–HN–C(S)–NH–NH<sub>2</sub>, этандитиоамид-1,2 H<sub>2</sub>N–C(S)–C(S)–NH<sub>2</sub> или пропандитиоамид-1,3 H<sub>2</sub>N–C(S)–CH<sub>2</sub>–C(S)–NH<sub>2</sub>, **L2** – метаналь CH<sub>2</sub>O, пропанон H<sub>3</sub>C–C(O)–CH<sub>3</sub>, этандиаль HC(O)–C(O)H или бутандион-2,3 H<sub>3</sub>C–C(O)–C(O)–CH<sub>3</sub>] для теоретически возможных вариантов с (N,N,S,S)- и (N,N,N,N)-координациями хеланта, например для системы M(II) – пропандитиоамид-1,3 – метаналь



Рассчитаны координаты входящих в состав металлокомплексов атомов, межатомные расстояния, валентные и торсионные углы. Отмечено, в частности, что группировки атомов N–C–O–C–N или N–C–C–C–N 5- и 6-шестичленных металлоциклов расположены не в одной плоскости с металлохелатными узлами MN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>- и MN<sub>4</sub>, а наклонены к ним под довольно значительными углами. Представлен ряд структур таких комплексов, например с (N,N,S,S)-координацией в системах Cu(II)– этандитиоамид-1,2– пропанон (слева) и Zn(II)– гидразинометантиогидразид– пропанон (справа).



Все квантово-химические расчеты были выполнены в Суперкомпьютерном Центре КазНЦ РАН при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-03-32003 и 09-03-97001).

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОКТААКВА-ДИ-ПАРА-ОКСИБЕНЗОАТА Fe(II)

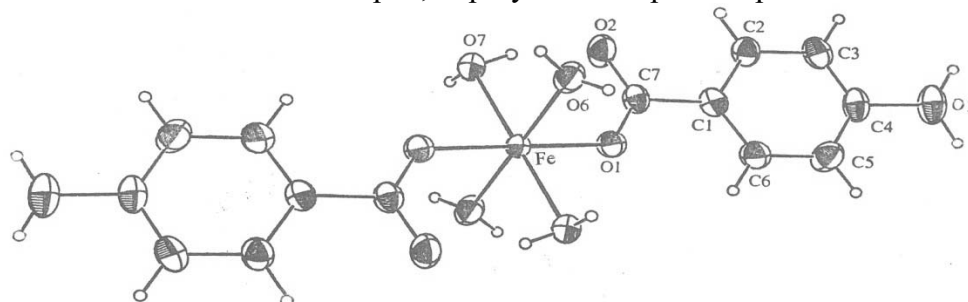
Е.М. Мовсумов, А.Т. Мамедова, М.Ф. Рзаева  
Азербайджанская Сельскохозяйственная Академия, г.Гянджа  
Elman1@box.az

Новый комплекс в составе  $-(\text{p-NO-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Fe}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  синтезированы взаимодействием водного раствора сульфата железа (II) и пара-оксибензоата натрия в соотношении 1:2. Смесь растворов нагретая до кипения, была оставлена в комнатной температуре. Через несколько суток из нее выпали коричневые кристаллы.

Рентгенографический эксперимент проведен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4. Кристаллы ромбические:  $a=7,758(3)$ ,  $b=11,221(5)$ ,  $c=24,152(2)\text{Å}$ ,  $V=2099\text{Å}^3$ ,  $M=474,72$ ;  $d_{\text{выч}}=1,498\text{ г/см}^3$ ,  $Z=4$ , Пр.гр P cab,  $R=0,027$ .

Интенсивности 2825 независимых отражений измерены на кристалле размером  $0,14\times 0,18\times 0,21\text{ мм}^3$ ,  $\text{MoK}_\alpha$  – излучение,  $\lambda=0,71073\text{ Å}$ ,  $\theta=9,92\text{--}18,12^\circ$ ,  $\mu=10,73\text{ мм}^{-1}$ .

Как видно из рисунка ион Fe(II) координируется четырьмя молекулами воды, а до октаэдрической координации дополняется двумя атомами кислорода двух монодентатных карбоксилатных групп. Не координированные четыре молекулы воды с помощью водородных связей сшивают мономеров, образуя полимерные строение.



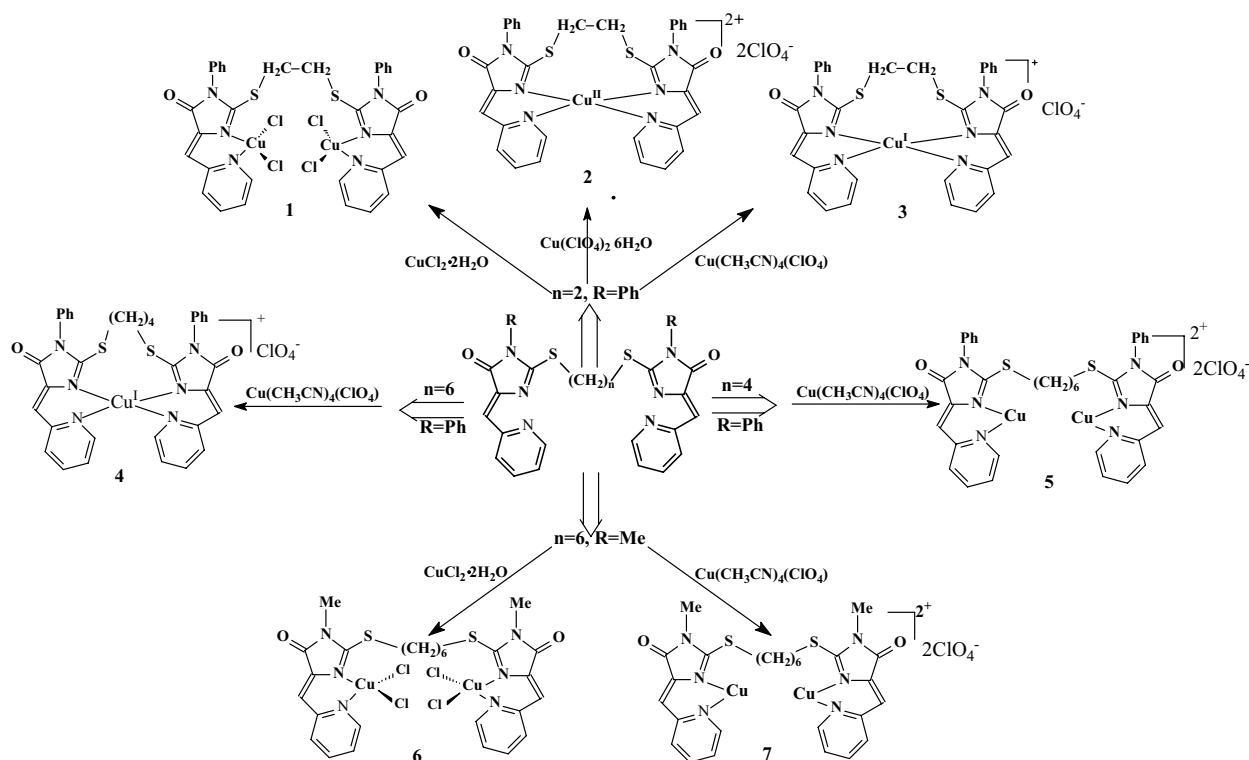
Основные межатомные расстояния  $d$ , Å и углы  $\omega$  град

| Расстояние | $d$ (Å)  | Угол         | $\omega$  |
|------------|----------|--------------|-----------|
| Fe–O(1)    | 2,162(5) | O(4)FeO(5)   | 92,41 (2) |
| Fe–O(2)    | 2,167(4) | O(4)FeO(6)   | 90,02(2)  |
| Fe–O(3)    | 2,284(3) | O(5)FeO(6)   | 89,87 (3) |
| Fe–O(4)    | 2,287(5) | O(1)C(1)O(2) | 121,72(3) |
| Fe–O(5)    | 2,281(5) | O(2)C(1)C(2) | 119,16(3) |
| Fe–O(6)    | 2,286(3) | C(1)C(2)C(7) | 121,67(4) |

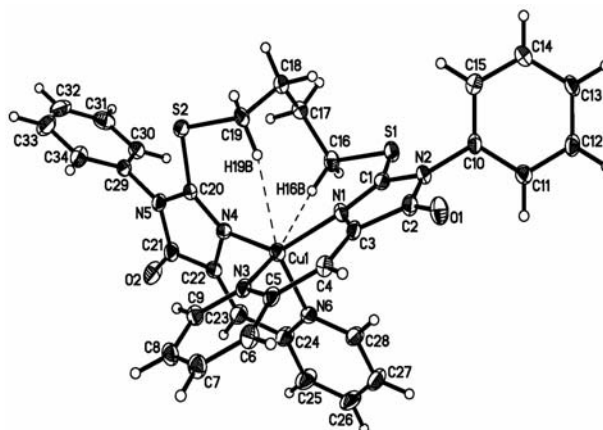
## ТЕТРАДЕНТАТНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ - БИС-5-(2-ПИРИДИЛМЕТИЛЕН)-3,5-ДИГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4-ОНЫ И ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С CU(I) И CU(II)

А.А. Моисеева, А.Г. Мажуга, О.В. Шилова, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык  
Химический ф-т МГУ им. М.В. Ломоносова  
moiseeva@org.chem.msu.ru

Впервые синтезирована серия тетрадентатных органических лигандов  $\text{N}_4$ -типа, содержащих по два 5-(2-пиридилметилена)-3,5-дигидро-2-тио-4Н-имидазол-4-оновых фрагмента, соединенных двух-, четырех- или шестиуглеродным полиметиленовым мостиком между атомами серы. Синтезирован ряд моно- и биядерных комплексных соединений полученных лигандов с хлоридом меди(II) и перхлоратами меди(I) и (II):



Структура координационного соединения **4** доказана методом РСА. Атом меди находится в искаженном тетраэдрическом окружении и координирован четырьмя атомами азота двух имидазольных и двух пиридиновых циклов. Перхлорат-анион находится на внешней сфере комплекса и не участвует в координации иона меди.



Проведено электрохимическое исследование полученных лигандов и комплексов методами ЦВА и ВДЭ. Установлено, что первоначальное восстановление полученных комплексных соединений происходит «по металлу». Длина полиметиленового мостика в лиганде не оказывает существенного влияния на редокс-свойства лигандов и комплексов.

### ТЕТРАДЕНТАТНЫЕ ДИАМИДО-БИС-СУЛЬФИДНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ОРТО-АМИНОТИОФЕНОЛА И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ХЛОРИДАМИ Ni(II), Co(II), Cu(II) В РАСТВОРЕ ДМФА И НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА

А.А. Моисеева<sup>1</sup>, В.В. Фролов<sup>1</sup>, А.Г. Мажуга<sup>1</sup>, Ф.С. Моисеев<sup>1</sup>, Е.К. Белоглазкина<sup>1</sup>,  
Н.В. Зык<sup>1</sup>, М.П. Егоров<sup>2</sup>

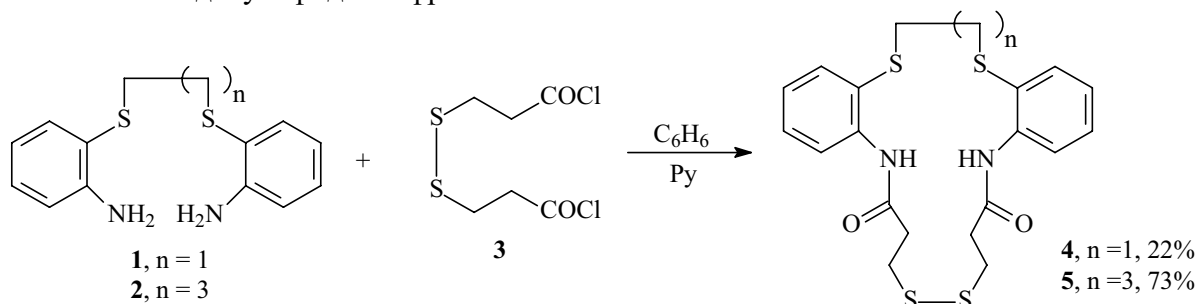
<sup>1</sup> - Химический ф-т МГУ им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> - ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского

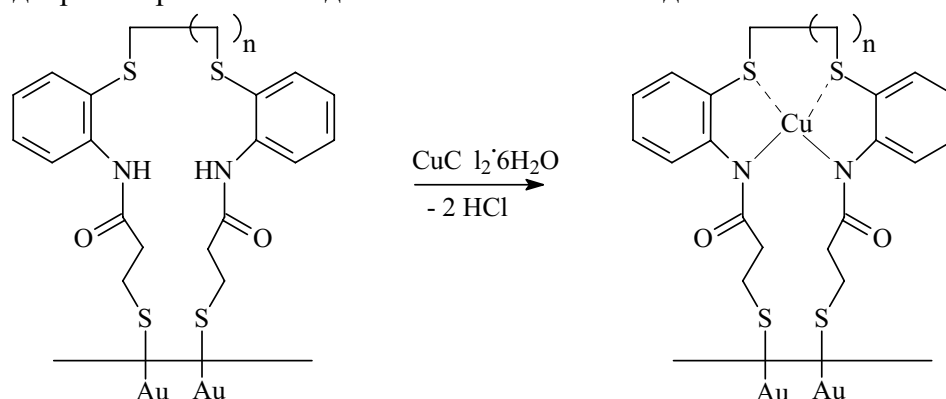
moiseeva@org.chem.msu.ru

Синтезирована серия новых диамидо-бис-сульфидных органических лигандов ациклического и циклического строения реакцией N-ацилирования 1,4-бис(2-аминофенил)-1,4-дитабутана и 1,6-бис(2-аминофенил)-1,6-дитагексана

хлорангидридами или сложными эфирами уксусной, малоновой и 3,3'-дителиопропионовой кислоты. Так, например, из дихлорангидрида 3,3'-дителиопропионовой кислоты **3** и диаминов **1**, **2** были получены макроциклические диамидо-бис-сульфиды **4** и **4**, имеющие в своем составе дисульфидный фрагмент:



Изучено комплексообразование полученных лигандов с солями Cu(II), Ni(II), Co(II) в растворе и на поверхности золотого электрода. С использованием электрохимических методов установлено, что образование комплексов при взаимодействии с хлоридом меди(II) на поверхности электрода протекает необратимо, и в процессе реакции происходит депротонирование амидных атомов азота лиганда:



Установлено, что первоначальное восстановление получающихся комплексных соединений происходит «по металлу». Показано, что для исследованных диамидо-бис-сульфидных лигандов ЦВА является удобным и быстрым методом оценки возможности, скорости и обратимости реакций комплексообразования с солями Ni(II), Co(II) и Cu(II) в растворе, и дает данные о состав образующегося комплексного соединения.

### НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА БИС- $\mu$ -[(МЕТИЛЕНДИЦИКЛОПЕНТАНОН-2,2'-ДИОКСИМАТО)ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ]

О.В. Молокова<sup>1</sup>, В.В. Шарутин<sup>2</sup>, О.К. Шарутина<sup>2</sup>, Т.И. Акимова<sup>3</sup>

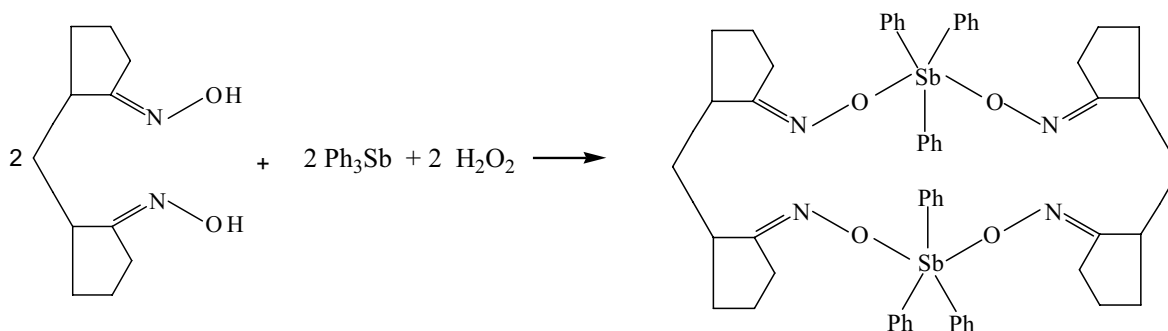
*1 - Дальневосточное ВВКУ, Благовещенск, Россия*

*2 - Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия*

*3 - Дальневосточный государственный университет, Владивосток, Россия*

*vvsharutin@rambler.ru*

Взаимодействием трифенилсурьмы и диоксима метилендициклопентанона-2,2' в присутствии пероксида водорода в эфире получена бис- $\mu$ -[(метилендициклопентанон-2,2'-диоксимато)трифенилсурьма], имеющая centrosymmetric строение с двумя фрагментами Ph<sub>3</sub>Sb, соединенными между собой диоксимными мостиками.



Методом ВЭЖХ-МС (электроспрей, прямой ввод, режим регистрации положительных ионов) зарегистрирован псевдомолекулярный ион  $[M+H]^+$   $m/z$  1123, что соответствует молекулярной массе комплекса I (M 1122).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  число сигналов атомов углерода уменьшено в несколько раз по сравнению с их числом в реальной молекуле. Это свидетельствует о высокой степени симметрии комплекса I. Двадцать два атома углерода алифатической части молекулы дают только пять сигналов атомов углерода, из которых один третичный ( $\delta$  42.0 м.д.) и четыре вторичных ( $\delta$  22.5, 28.3, 31.5, 32.8 м.д.); 36 атомов углерода ароматических ядер проявляются 12 сигналами, из которых два соответствуют атомам углерода  $=\underline{\text{C}}-\text{Sb}$  и 10 сигналов - атомам углерода  $=\underline{\text{C}}-\text{H}$ ; атомы углерода четырех  $\underline{\text{C}}=\text{N}$  -групп дают один сигнал при  $\delta$  169 м.д.

Комплекс I является супрамолекулярной системой, в которой имеется молекулярная полость с наименьшим расстоянием (2.8 Å) между ближайшими противоположными атомами макроцикла.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ НУЛЬВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.П. Мосалкова<sup>1</sup>, М.М. Дегтярик<sup>1</sup>, А.С. Ляхов<sup>1</sup>, В.Н. Кокозей<sup>2</sup>, П.Н. Гапоник<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь

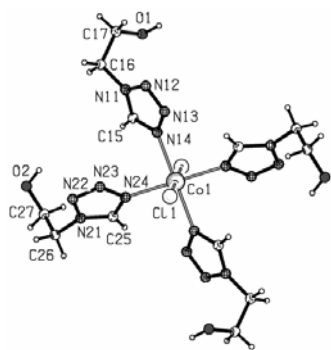
<sup>2</sup> - Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

a.mosalkova@gmail.com

Метод получения комплексных соединений путём окислительного растворения переходных металлов в донорно-акцепторных средах в последнее время привлекает внимание исследователей своими широкими синтетическими возможностями. Вместе с тем, в литературе отсутствуют данные о применении этого подхода для получения координационных соединений производных тетразола.

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие меди, кобальта и никеля с 1-этил- ( $L^I$ ) и 1-(2-гидроксиэтил)тетразолом ( $L^{II}$ ) в системе *метиловый спирт* – *HCl* и найдены условия образования кристаллических комплексов состава  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{ML}_4\text{Cl}_2$  ( $L = L^I$  или  $L^{II}$ ;  $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ). Показано, что скорость растворения металлических порошков уменьшается в ряду  $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$  и зависит от количества окислителя (*HCl*). При этом присутствие небольших количеств порошка меди увеличивает скорость взаимодействия никеля и кобальта с тетразолсодержащими лигандами. Следует также отметить, что комплексные соединения меди(II) по составу и структуре идентичны полученным ранее из хлорида меди(II) и являются низкотемпературными ферромагнетиками.





Молекулярный комплекс  
 $\text{Co}(\text{L}^{\text{II}})_4\text{Cl}_2$

Комплексы кобальта(II) и никеля(II) по данным рентгеноструктурного анализа имеют островковое строение, а лиганды  $\text{L}^{\text{I}}$  и  $\text{L}^{\text{II}}$  выступают в качестве монодентатных, координируясь атомом азота  $\text{N}^4$  тетразольного цикла. Координационная сфера металла дополняется до максимального значения анионами хлора.

Показана также возможность получения гетерометаллических Cu/Pb комплексов из медного порошка и соли второго металла в неводных растворах производных тетразола. *Выполнено при поддержке Фонда Фундаментальных Исследований Республики Беларусь (проект № X07K-034).*

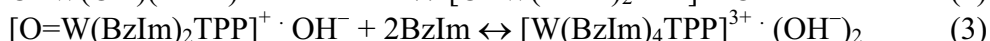
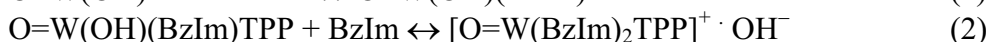
### ГИДРОКСООКСО(5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНАТО)ВОЛЬФРАМ(V) – РЕЦЕПТОР БИОАКТИВНЫХ N-ОСНОВАНИЙ

Е.В. Моторина, Т.Н. Ломова

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Российская Федерация  
 teu@isc-ras.ru*

В настоящее время актуальна разработка многофункциональных рецепторов органических и неорганических молекул и ионов с двумя и более реакционными центрами. Такие молекулы и супрамолекулы могут быть получены, в частности, на основе тетрапиррольных циклов, заместители в которых содержат собственные акцепторные атомы или группы атомов. Заслуживающей внимание альтернативой являются более доступные координационно ненасыщенные комплексы порфиринов с высокозарядными катионами металлов.

В данной работе спектрофотометрически методом молярных отношений изучена реакция гидроксооксо(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)вольфрама(V)  $\text{O}=\text{W}(\text{OH})\text{TPP}$  с бензимидазолом в среде толуола при 298 – 363 К. Использовались концентрации соответственно  $4.0 \times 10^{-6}$  и  $(7.5 \times 10^{-6} - 6.9 \times 10^{-5})$  моль/л. Реакция включает четыре элементарные стадии, причем для первой и второй стадий стехиометрия  $\text{O}=\text{W}(\text{OH})\text{TPP}:\text{BzIm}$  равна 1:1, для двух последующих стадий - 1:2: координацию молекулы  $\text{BzIm}$  в восьмое координационное место (ур. 1) с константой  $K_1 = (2.55 \pm 0.5) \times 10^4$  л/моль; замещение  $\text{OH}^-$  второй молекулой  $\text{BzIm}$  по уравнению (2),  $K_2 = (1.87 \pm 0.4) \times 10^3$  л/моль; замещение оксо лиганда на молекулу и анион  $\text{BzIm}$ ,  $K_3 = (1.06 \pm 0.2) \times 10^6$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> (ур. 3) и специфическую сольватацию макроцикла двумя молекулами  $\text{BzIm}$ . Константа равновесия  $K_4$  равна  $(4.09 \pm 0.4) \times 10^5$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>.



В докладе приводятся термодинамические параметры реакций на первой – четвертой стадиях, которые хорошо согласуются с представленной выше схемой реакций; дан сравнительный анализ параметров реакций  $\text{O}=\text{W}(\text{OH})\text{TPP}$  с серией молекулярных лигандов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Py}$ ,  $\text{Im}$ ,  $\text{Pyz}$ ,  $\text{BzIm}$ ); определены порог чувствительности, селективность, качество спектрального отклика на реакцию и показана перспективность использования комплекса в качестве рецептора биоактивных оснований.

*Выполнено при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН и РФФИ, грант № 09-03-97556-Р-центр-а, Программы Министерства образования и науки № 2.2.1.1/2820.*

## **ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛОГО ПАЛЛАДИЯ**

Р.Ф. Мулагалеев, Л.А. Соловьёв, С.Д. Кирик

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия  
rusfaat@mail.ru*

Ацетат палладия является одним из препаратов палладия, широко применяемых как в лабораторной практике, так и промышленности. Однако получение ацетата палладия до настоящего времени остаётся недостаточно изученным процессом. Поэтому имеется необходимость в более уверенных и эффективных методах синтеза, что может быть достигнуто в результате детального изучения химических взаимодействий, приводящих к образованию целевого соединения.

В связи с этим, было исследовано взаимодействие азотнокислого палладия с рядом реагентов, замещающих нитратную группу ацетатной или восстанавливающих её до оксидов азота(II-IV), с целью образования трёхъядерного ацетата палладия –  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ . Исследование проводилось выделением кристаллических соединений палладия в различных экспериментальных условиях, анализом их состава, строения и свойств.

В методе, основанном на равновесном замещении нитратной группы ацетатной, кроме известного соединения  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$  была выделена и охарактеризована новая кристаллическая модификация ацетата палладия – катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ . В методе, основанном на восстановлении нитратной группы, кроме  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$ , были получены новые нитрито-нитрозильно-ацетатные соединения:  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]_4$  и  $[\text{Pd}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_{6-x}(\text{NO})_x]\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $x=0-3$ ,  $n=5, 3, 1$ . Было обнаружено, что соединения  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{NO}_2]$  и  $[\text{Pd}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_2)_{6-x}(\text{NO})_x]\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$  могут являться промежуточными на пути образования  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ , а катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$  и  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]$  – побочными. Обнаружено, что образование промежуточных и побочных соединений определяется условиями нитрозирования. Показано, что применение этилацетата и NO для восстановления нитратных соединений может приводить к полному переводу азотнокислой системы палладия в ацетатную.

## **ОБРАЗОВАНИЕ НИТРОЗИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛОГО ПАЛЛАДИЯ**

Р.Ф. Мулагалеев, Л.А. Соловьёв, С.Д. Кирик

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия  
rusfaat@mail.ru*

Азотнокислый раствор палладия является удобным прекурсором для получения других соединений палладия, например ацетата палладия. Способность к разложению азотнокислой системы может являться положительной стороной реализации процесса, так как позволяет полностью перевести систему из азотнокислой к целевой с большим выходом. В таких процессах встаёт проблема подавления процессов нитрозирования, которые могут образовывать побочные соединения палладия. В связи с этим изучение процессов нитрозирования может являться весьма полезной с практической точки зрения. При этом образование нитрозильных соединений палладия представляет и научный интерес, так как их строение и свойства могут быть полезными для интерпретации различных каталитических процессов с участием соединений палладия и кислородных соединений азота(II-IV).

Были исследованы процессы нитрозирования, сопровождающие переход азотнокислой системы палладия в уксуснокислую, пропионатную или формиатную. Побочную стадию перехода азотнокислой системы палладия в уксуснокислую может представлять образование нитрозильно-ацетатного соединения палладия –  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO})_2]_4$ . Переход азотнокислой системы палладия в формиатную характеризуется образованием нитрозильных соединений с наибольшим выходом из приведённых изученных систем (формиатной, ацетатной и пропионатной). Выделить формиатно-нитрозильные комплексы палладия в монофазовом состоянии не удалось. Результативным оказался метод введения комплексообразующего лиганда в систему перехода из азотнокислой в формиатную. Были проведены исследования с добавлением хлоридного и бромидного лигандов. При этом были выделены и охарактеризованы следующие соединения, характеризующие различные этапы нитрозирования: катена- $[\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ , катена- $[\text{PdNOX}]_n$  (X – Cl или Br),  $[\text{Pd}_4(\text{NO})_2\text{Cl}_4]$ . При образовании пропионатной системы палладия из азотнокислой образование нитрозильных соединений палладия, выделением их в твёрдую фазу, зафиксировано не было.

На конечном этапе перехода азотнокислого палладия были выделены и охарактеризованы в уксуснокислой системе –  $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  и катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ , в пропионатной системе –  $[\text{Pd}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6]$ , в формиатной – катена- $[\text{Pd}(\text{HCOO})_2]_n$ .

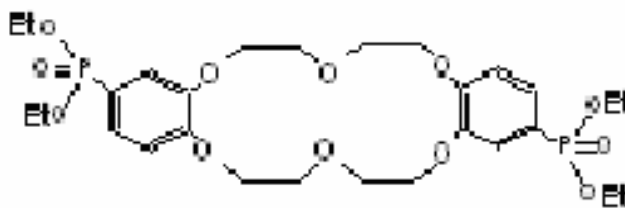
### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ(II, III) С 4,4'-БИС(ДИАЛКОКСИФОСФОРИЛ)БИФЕНИЛ-18-КРАУН-6

А.А. Наумова, Е.В. Гусева, Д.Т. Каримова, Е.Л. Гаврилова, А.В. Соколова

*Казанский государственный технологический университет*

*asik78@mail.ru*

Связь ионов металлов с фосфорильными группами представляет особый интерес. Известен ряд координационных соединений переходных металлов с биологически активными молекулами, содержащими в качестве функциональных подобные группы и обладающих биологической и каталитической активностями. Потенциальный интерес могут иметь комплексы краун-эфиров, модифицированных фосфорильными фрагментами в связи с их способностью моделировать природные ферменты, а также служить в качестве катализаторов. Соединения родия обладают исключительной способностью участвовать в каталитических процессах разного рода, находясь в различных степенях окисления от 0 до +3; известна и биологическая активность соединений родия(II, III). В связи с этим нами изучено взаимодействие нового лиганда 4,4'-бис(диалкоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 с карбоксилатом диородия(II) и трихлоридом родия в среде смешанного растворителя (этанол и хлороформ).



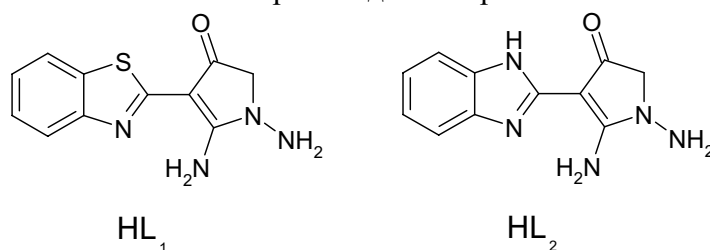
Выделенные комплексные соединения охарактеризованы методами ИК-, КР-, ЭПР-, ЯМР<sup>1</sup>H-, ЯМР<sup>31</sup>P-, РЭ-, электронной спектроскопии, кондуктометрии; состав подтвержден данными элементного анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00863).*

# ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ D-МЕТАЛЛОВ С 1,2-АМИНО-3-ГЕТАРИЛ-4(5Н)-КЕТОПИРРОЛАМИ

С.А. Никитин, Р.Д. Лампека  
Киевский национальный университет им.Т.Шевченка  
nikchem@ukr.net

Исследование взаимодействия биологически активных соединений с ионами переходных металлов является актуальным направлением в координационной и бионеорганической химии. В качестве объектов для исследований нами были выбраны 1,2-амино-3-гетарил-4(5Н)-кетопирролы. Из литературных данных известно, что некоторые соединения данного класса проявляют противоопухолевую активность. Эти лиганды интересны тем, что имеют в своем составе несколько возможных центров координации (через атом азота гетероцикла и аминогруппу, а также через атомы азота двух аминогрупп). При исследовании цинковых комплексов методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии было установлено, что координация иона металла происходит через атом азота гетероцикла и



депротонированную аминогруппу, с образованием шестичленного хелатного цикла, что было также подтверждено рентгеноструктурным анализом. Можно предположить, что данный способ координации реализуется за счет большей локализации отрицательного заряда в молекуле лиганда, чем в случае координации через атомы азота двух аминогрупп. Строения координационных соединений с другим d-металлами было подтверждено спектральными методами: ИЧ-, ЕПР- и электронной спектроскопией.

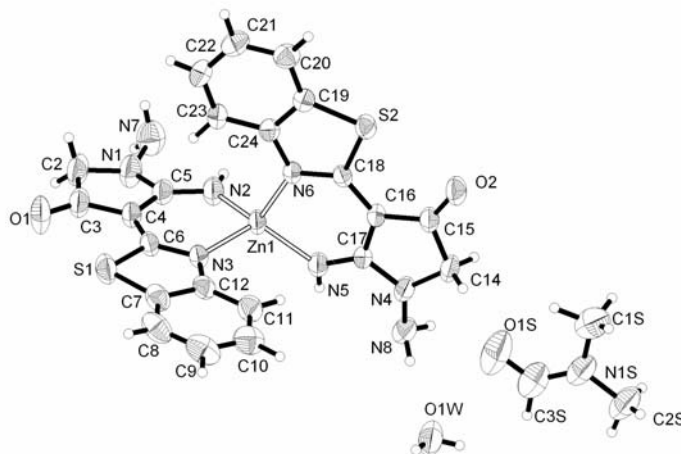


Рис. Строение комплекса  $[\text{Zn}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMCO}$

## ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИОННО-КООРДИНАЦИОННОГО МЕХАНИЗМА ПРОТОДЕСОРБЦИИ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА БИОПОЛИМЕРАХ

Т.Е. Никифорова, М.В. Родионова, Е.А. Модина, А.Н. Гагина, В.А. Козлов  
*Ивановский государственный химико-технологический университет*  
kozlov@isuct.ru

Разработка эффективных экологически чистых сорбционных технологий является в настоящее время актуальной задачей. Успешное решение проблемы охраны биосферы, снижение отрицательного влияния индустриализации на состояние природной среды и многие другие глобальные проблемы непосредственно связаны с сорбцией и на этой основе – с разработкой новых эффективных методов извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов из водных растворов. В последние годы большое внимание уделяется использованию природных материалов, представляющих собой отходы агропромышленного комплекса, в качестве сорбентов для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред различной природы.

Исследовано влияние pH среды на процесс распределения катионов Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Zn(II) в гетерофазной системе водный раствор сульфата металла – целлюлозосодержащий сорбент. Зависимость сорбционной емкости сорбента от кислотности водной фазы имеет S-образный характер. Этот характер зависимости не согласуется с сорбцией полисахаридами катионов металлов по механизму ионного обмена с участием гидроксильных групп сорбента (как спиртовых, так и в составе карбоксильных). Предложен сольватационно-координационный механизм распределения катионов, учитывающий электролитическую диссоциацию соли в водной фазе и ее сорбцию на дентатных центрах сорбента с включением в сольватную оболочку катиона монодентатного центра сорбции, аниона и молекул воды и образованием комплексного ионного ассоциата  $S-(OH \cdot M^{2+} \cdot SO_4^{2-} \cdot nH_2O)$ . Сорбент с гидрофильными центрами сорбции  $S-(OH \cdot nH_2O)$ , проявляет амфотерные свойства. В кислой области ( $pH < 7$ ) происходит сорбция кислоты  $S-(OH \cdot H^+ \cdot HSO_4^- \cdot nH_2O)$ , в щелочной области ( $pH > 7$ ) наблюдается сорбция щелочи  $S-(OH \cdot OH^- \cdot Na^+ \cdot nH_2O)$ , а максимум сорбции солей двухвалентных металлов в виде  $S-(OH \cdot M^{2+} \cdot SO_4^{2-} \cdot nH_2O)$  приходится на нейтральную область ( $pH 5-7$ ). В основе протодесорбции катионов металлов лежит протоно-катионная пересольватация монодентатных центров сорбции на поверхности полисахаридного сорбента, которая происходит с участием протона ( $H^+$ ) и его носителя - аниона ( $HSO_4^-$ ). Наблюдаемая линейная зависимость ( $lgK_D = a_0 + npH$ ) хорошо описывает этот процесс и согласуется с опытными данными в области pH 1-7.

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НОВОГО КЛАССА НЕТОКСИЧНЫХ АНТИКОАГУЛЯНТОВ - КОМПЛЕКСОВ ГЕПАРИНА С АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Л.С. Николаева<sup>1</sup>, А.Н. Семенов<sup>2</sup>

*1 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*2 - Тверской государственный университет, химический факультет, Тверь, Россия*  
s012681@mail.ru

Поиск новых нетоксичных антикоагулянтов актуален для нормализации гемостаза при тромбозах. Оценка антикоагулянтной активности лиганда - оценка снижения равновесной концентрации иона  $Ca^{2+}$  (участника всех реакций коагуляции крови) из-за образования с ним комплекса. Гепарины, как эффективные и нетоксичные антикоагулянты, получили широкое распространение в медицинской практике. Ряд биологически активных веществ

способен усиливать антикоагулянтный эффект гепарина [1, 2]. Методом математического моделирования химических равновесий по данным рН-метрии растворов  $\text{Na}_4\text{hep} - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  ( $I=0.15\text{NaCl}$ ) исследовано комплексообразование гепарина с глицином. Установлено, что гепарин может образовывать с глицином устойчивую комплексную форму состава  $\text{H}_3\text{hepGly}_3^{4-}$  ( $\lg\beta=36.45\pm 0.14$ ). Комплекс  $\text{H}_3\text{hepGly}_3^{4-}$  доминирует в физиологическом интервале рН ( $6.80\leq\text{pH}\leq 7.40$ ), стехиометрия hep и Gly (1:3) подтверждена спектральными исследованиями (УФ-область) и согласуется с работой [4]. Результаты моделирования равновесий по данным рН-метрии в системах  $\text{MCl}_2 - \text{Na}_4\text{hep} - \text{HGly} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  (M:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), ( $I=0.15\text{NaCl}$ ) показали, что ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  образуют устойчивые смешаннолигандные комплексы с гепарином и глицином  $\text{MH}_3\text{hepGly}_3^{2-}$ . В интервале рН плазмы крови снижение содержания  $\text{Ca}^{2+}$  зависит от соотношений исходных концентраций компонентов  $\text{Na}_4\text{hep}$ ,  $\text{HGly}$  и  $\text{CaCl}_2$ : при соотношениях 1:3:1 оно уменьшается в 5.7 раза за счет образования комплекса  $\text{CaH}_3\text{hepGly}_3$ , при эквимольных концентрациях – в 3.5 раза. Прогнозируемая оценка антикоагулянтной активности комплекса  $\text{H}_3\text{hepGly}_3^{4-}$  в 2,3 раза превышает активность гепарина при введении в плазму молярных концентраций hep и Gly, соотношение которых определяется стехиометрией комплекса. По результатам работы можно прогнозировать новый класс нетоксичных антикоагулянтов - комплексов гепарина с любой эндогенной аминокислотой, поскольку их образование происходит по единому механизму.

1. Кудряшов Б.А. и др. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1992. Т. 114. № 12. С. 609–611.
2. Ляпина Л.А., Пасторова В.Е., Николаева Л.С. // Изв. РАН, Сер. биол. 2005. №2. С.221-225.
3. Samonina G., Ashmarin I., Lyapina L. // Pathophysiology. 2002. V. 8. P. 229-234.
4. Fromm J.R. et al. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1997. V. 343. №1. P.92-100.

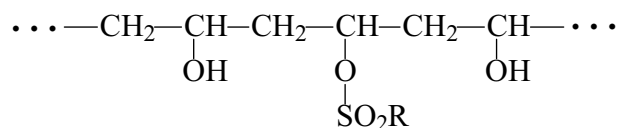
## **СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНОМ ГЕЛЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

Н.Г. Новикова<sup>1</sup>, А.А. Артюхов<sup>2</sup>, Ю.В. Ермоленко<sup>1</sup>

*1 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, каф. аналитической химии, г. Москва, Россия*

*2 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, УМЦ "Биоматериалы", г. Москва, Россия  
nadychca@yandex.ru*

Одним из перспективных направлений в развитии химической сенсорики являются исследования, направленные на получение новых полимерных функциональных материалов: рН-, металлочувствительных. Среди сорбентов, пригодных для практического анализа, можно выделить полимерные изотропные гидрогели, обладающие такими преимуществами как оптическая прозрачность и наличие в боковых цепях макромолекул, образующих сшитую пространственную сетку геля. Металлочувствительный функциональный материал на основе сшитых полимерных гидрогелей модифицированного поливинилового спирта получен путем включения органического аналитического реагента в качестве хромогена в исходную композицию для полимеризации. В общем виде химическая структура образующегося полимерного композита может быть изображена следующим образом:



Предполагается, что хромоген (R), содержащий в своем составе сульфогруппы (арсеназо III) удерживается внутри образовавшейся трехмерной пространственной структуры гидрогеля не только за счет диффузионных затруднений и физической сорбции, но и за счет частичного химического связывания хромогена с боковыми гидроксильными группами полимера вследствие образования сульфэфирных связей.

Полученные таким образом металлочувствительные слои имеют оптический отклик на металл (Ca (II)) за счет протекания процесса комплексообразования непосредственно в фазе геля, что было подтверждено спектрофотометрическими исследованиями.

Перспективным представляется также использование в качестве основы полимерной матрицы гидрогеля полимеров, обеспечивающих дополнительное концентрирование анализа в фазе геля (поли-N-винилпирролидон, полиакриламид), введение в полимерную композицию ионофора для увеличения удерживания металлокомплекса, а также ковалентная модификация самого образующего пространственную сетку гидрогеля полимера.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

В.И. Овчаренко

*Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия  
Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru*

Взаимодействие парамагнитных ионов металлов со стабильными органическими радикалами - удобный и эффективный способ получения гетероспиновых молекул. Их называют гетероспиновыми, потому что в них одновременно содержатся парамагнитные центры с d-(или f-) и p-неспаренными электронами. Эти центры могут отличаться величиной электронного спина, g-фактором, характером делокализации электронной спиновой плотности, теплоемкостью. Наличие нескольких парамагнитных центров различной природы в гетероспиновых молекулах обуславливает повышенный интерес к их магнитным свойствам, поскольку такие соединения являются удобными объектами для изучения тонких особенностей обменных взаимодействий и выявления ценных магнитно-структурных корреляций. По этой причине химия координационных соединений переходных металлов с нитроксилами принадлежит к активно развивающимся направлениям современной химии.

Анализ накопленного материала показал, что к настоящему времени сформировались синтетические стратегии и определились основные способы конструирования молекулярных магнитов на основе координационных соединений с нитроксилами. Молекулярные магниты такого типа стало возможным получать в значительных количествах и в виде устойчивых при обычных условиях крупных и прозрачных монокристаллов, т.е. фактически в виде готового изделия. Данные объекты обладают уникальным сочетанием физических характеристик: они легкие, светопроницаемые и, как правило, слабо проводят электрический ток. Уникальное сочетание физических характеристик стимулирует активное обсуждение перспектив практического использования молекулярных магнитов на основе комплексов металлов с нитроксильными радикалами в разнообразных магнитных и фотомагнитных устройствах, системах записи информации, магнитной визуализации и в спинтронных устройствах для молекулярного компьютеринга.

Автор благодарит за финансовую поддержку исследований Российский фонд фундаментальных исследований (09-03-00091), Президиум РАН, ОХНМ РАН, СО РАН и Совет по грантам Президента РФ (НШ-1213.2008.3).

## НАПРАВЛЕННОЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА ПРИ ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНОМ ВНЕДРЕНИИ В ХЛОРОПРОИЗВОДНЫЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Н.А. Овчинникова, О.А. Носкова, О.Г. Эллерт

*Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, г.Москва  
talan@igic.ras.ru*

В настоящем сообщении рассмотрены особенности впервые реализованного карбоксилирования комплексов молибдена и вольфрама при гетеромолекулярном внедрении с участием диоксида углерода в сочетании с гетерокумуленом или нитрилом по связи молибден(вольфрам)-галоген на примере присоединения  $\text{EtNCX}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) и  $\text{RCN}$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$ ) к пентахлориду молибдена и гексахлориду вольфрама.

Установлено, что направленность реакций внедрения по связи  $\text{M-N}$  или  $\text{M-Cl}$  при этих реакциях определяется природой органического радикала нитрила, а точнее – устойчивостью промежуточного имидопроизводного. Так, в случае присоединения бензонитрила, образующего с хлоридами молибдена и вольфрама устойчивые имидокомплексы, последующее внедрение диоксида углерода происходит по одной из компонент кратной связи  $\text{M-N}$  имидного лиганда, давая продукты карбоксилирования общей формулы  $\text{Cl}_2\text{OWOC}(\text{ON}(\text{Ph})\text{Cl}_2)$ .

При замене бензонитрила на ацетонитрил в реакциях с пентахлоридом молибдена и гексахлоридом вольфрама, как и при его взаимодействии с производными переходных металлов V группы, образуется лишь аддукт –  $\text{WCl}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ , поэтому для ацетонитрильных производных безальтернативным является присоединение лиганда по связи  $\text{W-Cl}$ , что приводит к образованию продуктов гетеромолекулярного внедрения общей формулы  $\text{Cl}_3\text{OM}\{\text{OC}(\text{O})[\text{N}=\text{C}(\text{Me})]_2\text{Cl}\}$ .

Реакции хлоридов  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  с избытком этилизо(тио)цианата, и диоксидом углерода в среде дихлорэтана, судя по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, приводит к внедрению молекул гетерокумулена и диоксида углерода, давая  $\text{Cl}_3\text{OM}\{\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{Et})=\text{C}(\text{X})\text{Cl}\}$ , где  $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ .

Проведенные исследования позволили впервые осуществить внутримолекулярную конденсацию диоксида углерода с нитрилами гетерокумуленами на основе гетеромолекулярного внедрения их сочетаний в хлоропроизводные молибдена и вольфрама.

## ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С ПРИВЫТЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ. СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

И.Л. Одинец<sup>1</sup>, Е.В. Шарова<sup>1</sup>, О.И. Артюшин<sup>1</sup>, О.Б. Моходоева<sup>2</sup>, Г.В. Мясоедова<sup>2</sup>

*1 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

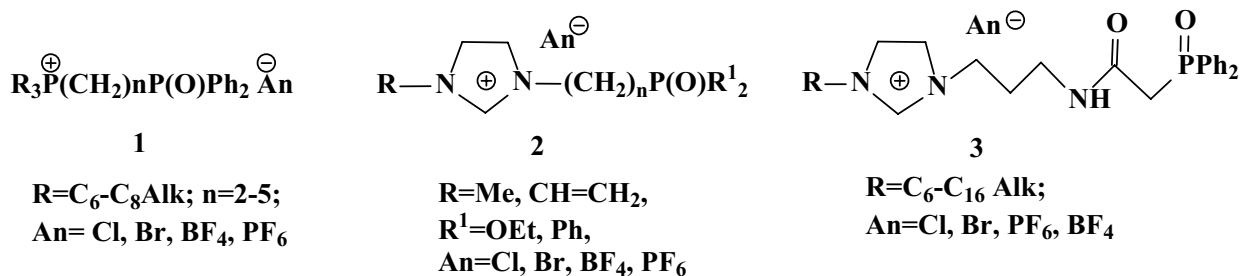
*2 - Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*

*odinets@ineos.ac.ru*

Введение дополнительных функциональных групп в структуру катиона или аниона ионной жидкости (так называемые task-specific ионные жидкости), способно придать ей специфические свойства, в частности способность к комплексообразованию с ионами различных металлов.<sup>1</sup> Нами разработаны методы синтеза неизвестных ранее фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей **1-3**, содержащих в структуре катиона



комплексообразующие монодентатные фосфорилалкильные и бидентатные карбамоилметилфосфорильные (КМФО) группы.



Исследованы особенности комплексообразования с лантанидами и ураном КМФО лигандов различного строения, включая КМФО-модифицированные ионные жидкости. Продемонстрировано влияние заместителя у атома азота на состав и строение образующихся комплексов, а также на их люминесцентные свойства. Обсуждается возможность применения ионных жидкостей в сорбционных и экстракционных технологиях (с использованием допированных экстракционных систем на основе органических растворителей) извлечения металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00766).

#### **Литература**

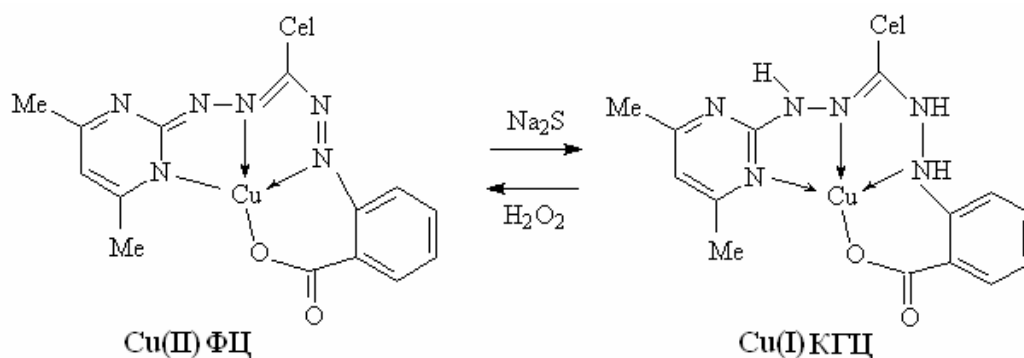
1. Sang-gi Lee, Chem. Commun., 2006, 1049–1063.

### **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНИЛЦЕЛЛЮЛОЗ**

В.М. Островская<sup>1</sup>, Г.А. Зверева<sup>1</sup>, В.В. Минин<sup>1</sup>, А.В. Цыганков<sup>1</sup>, О.А. Прокопенко<sup>2</sup>,  
Д.А. Маньшев<sup>2</sup>

*1 - Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
2 - ФАУ "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны  
РФ", Москва, Россия  
ostr@igic.ras.ru*

В работе приведены результаты по поиску новых хромогенных окислительно-восстановительных реакций. Гетарилформазаны и их целлюлозопроизводные при действии сульфид-ионов необратимо распадаются при расщеплении связи N–N на амидразоны и амины. Нами установлено, что взаимодействие магнитных комплексов гетарилформазанилцеллюлоз (Н<sub>2</sub>ФЦ) и меди(II), имеющие координационную сферу в виде аксиально вытянутого октаэдра, с сульфид-ионами протекает другим путем: в случае орто-карбокисфенилрадикала – с образованием диамагнитных комплексов гетарилкарбогидразидинилцеллюлоз (КГЦ) и меди(I) светло-желтого цвета, которые при действии пероксида окисляются обратно в исходные формазанаты меди(II) темно-синего цвета. Обратимая реакция повторялась многократно. При этом медь удерживается в координационной сфере продуктов восстановления и не образует сульфидов меди (которые были бы окрашены в черный цвет). Такого типа обратимая реакция может протекать лишь за счет восстановления азогруппы тетразацепи формазана до карбогидразида без ее разрыва.



В тех же условиях в случае орто-гидроксиарилрадикала магнитные комплексы меди(II), содержащие в ариле 2-гидрокси группу и имеющие плоско-квадратную координационную сферу, устойчивы к действию сульфида натрия и хлорида олова. Реагенты Cu(II)ФЦ и Cu(II)КГЦ обладают высокой устойчивостью и изучены как хромогенные окислительно-восстановительные индикаторы.

### ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМАЛЬГАМИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

А.И. Офлиди, В.Ю. Фролов, В.Т. Панюшкин  
 Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
 oflidi@mail.ru

При проведении электрохимического анодного синтеза координационных соединений d- и f-металлов зачастую возникает пассивация анодов малорастворимыми, непроводящими ток продуктами реакций, что приводит к снижению плотности тока в ходе синтеза и замедлению хода электрохимического процесса. Для решения проблем, связанных с пассивацией анодов, нами предложено модифицировать электрохимический синтез путем применения амальгамированных анодов, так как на поверхности данных электродов адгезия получаемых соединений ниже, чем на поверхности твердых металлических анодов.

Было исследовано влияние амальгамирования анодов на величину их пассивации при синтезе комплексных соединений некоторых d-металлов (Cu, Ni, Zn, Cd) с различными O, N-содержащими лигандами: производными дигидробензоксаинов, N-фосфонометилглицином, галактаровой кислотой. Процессы проводили в двухэлектродной ячейке в диапазоне плотностей тока 0,2-1 мА/см<sup>2</sup> и при напряжении 10-12 В. Изменение степени пассивации электродов отражено в виде хроноамперограмм, показывающих степень уменьшения плотности тока во время синтеза. Установлено, что в большинстве случаев при использовании амальгамированных анодов для различных систем M-L происходит снижение пассивации анодов и увеличение скорости процесса электросинтеза по сравнению с использованием обычных металлических анодов. Также следует отметить, что с увеличением растворимости синтезируемого комплекса степень понижения пассивации при использовании амальгамирования уменьшается. Однако проведенные исследования показали, что в некоторых случаях использования амальгамных анодов при синтезе растворимых комплексов можно добиться повышения эффективности процесса: если образуются малорастворимые побочные продукты и (или) если происходит пересыщение раствора на границе раздела фаз металл-раствор.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а).*

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ В ЯЧЕЙКЕ С БИПОЛЯРНЫМ ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОДОМ

А.И. Офлиди, В.Ю. Фролов, В.Т. Панюшкин  
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
oflidi@mail.ru

Разработан способ электрохимического синтеза координационных соединений в ячейке с биполярным жидким амальгамным электродом, позволяющий получать комплексные соединения лантаноидов без использования металлических РЗЭ и предусматривающий применение в качестве одного из электродов жидкой биполярной мембраны. В общем виде принцип действия данного метода может быть представлен следующим образом:

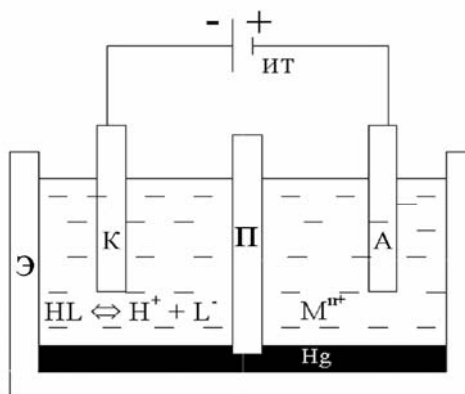


Рис 1. Схема ячейки с жидким биполярным электродом для анодного синтеза комплексных соединений. (К – катод, А – анод, Э – электролизер (ячейка), П – перегородка, ИТ – источник тока)

В ходе разработки конструкции электрохимической ячейки для практического использования данного метода было выяснено, что для достижения приемлемой скорости электросинтеза жидкий биполярный амальгамный электрод должен быть тонким (1,5 - 2 мм), иметь большую площадь поперечного сечения и содержать небольшое количество ртути. Таким требованиям соответствует ячейка с биполярным электродом, нанесенным на инертную в условиях электролиза матрицу. В качестве инертной матрицы целесообразно применять никелевую сетку, так как ртуть имеет способность закрепляться на никеле за счет межэлектронного взаимодействия ненасыщенных поверхностных атомов металлов, но дальнейшего взаимодействия между этими металлами не происходит.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а).*

## СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПЕНТАЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛОКРАУНОВ МЕДИ (II)

А.В. Павлишук<sup>1</sup>, С.В. Колотилов<sup>2</sup>, А.В. Швец<sup>2</sup>, М. Зеллер<sup>3</sup>, А. Эддисон<sup>4</sup>, И.О. Фрицкий<sup>1</sup>

*1 - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, Киев, Украина*

*2 - Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина*

*3 - STaRBURSTT CyberInstrumentation Consortium, Youngstown State University, Department of Chemistry, Youngstown Ohio, U.S.A*

*4 - Department of Chemistry, Drexel University, Philadelphia, U.S.A  
anpavlis@ukr.net*

Интерес к пористым соединениям и материалам обусловлен широкими возможностями их применения для селективной адсорбции, хранения газов, катализа и т.д. Использование

комплексов переходных металлов в качестве структурных элементов таких пористых каркасов позволяет получать соединения, обладающие, помимо высокой сорбционной емкости, нетривиальными магнитными либо каталитическими свойствами, обусловленными наличием иона металла. Один из путей синтеза пористых координационных соединений основан на использовании полиядерных комплексов в качестве "строительных блоков", что позволяет в определенной мере прогнозировать свойства получаемых веществ.

На основе пентаядерного металлокрауна  $Cu_5L_4^{2+}$  ( $L = N$ -гидрокси-3-(гидроксиамино)-3-иминопропанамид) получены соединения состава  $Cu_5L_4(L')$ , где  $L'$  – дианион мета- или пара-фталевой кислоты. По данным рентгеноструктурного анализа, катионы  $Cu_5L_4^{2+}$  димеризованы за счет взаимодействий  $Cu-O$ , дианионы  $L'$  координированы к ионам меди(II) двухпалубных модулей  $(Cu_5L_4^{2+})_2$ . В случае м-фталата полученные декаядерные блоки  $(Cu_5L_4L')_2$  образуют бесконечные стопки за счет стеклинг-взаимодействия ароматических колец. Из-за особенностей кристаллической упаковки в полученных соединениях формируются пустоты, объем которых составляет 22,9 и 14 % для комплексов с мета- и пара-фталатом, соответственно (в полностью сольватированном состоянии). Полученные соединения сорбируют метанол из газовой фазы. Анализ формы изотерм адсорбции позволяет заключить, что кристаллическая структура перестраивается при вхождении молекул адсорбата в полости решетки.

*Таким образом, показана возможность использования металлокраунов в качестве прекурсоров для получения пористых структур с полостями больших размеров.*

*Полученные соединения могут быть основой для создания селективных сорбентов для разделения органических субстратов.*

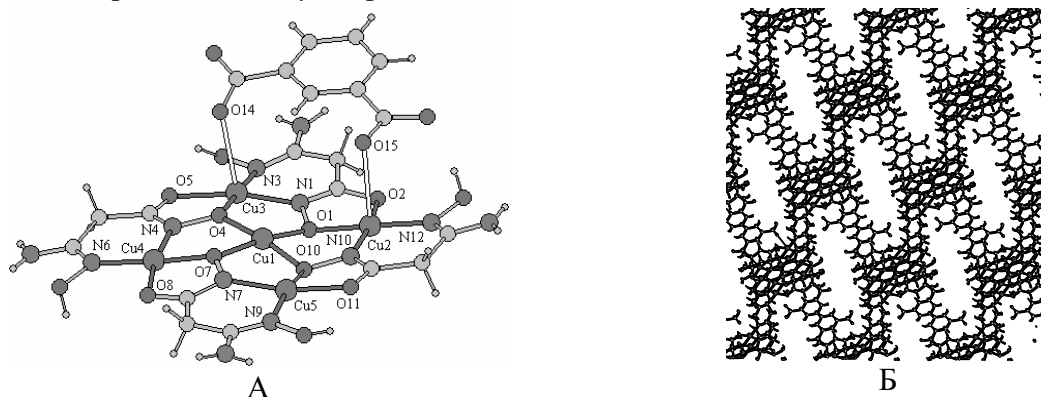


Рисунок 1. Молекулярная (а) и кристаллическая (б) структура  $[Cu_5(L)_4(m\text{-фталат})]$

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ(II)-РЕНИЯ(I) НА ОСНОВЕ 3,6-БИС(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА

В.В. Пакальнис, А.Ю. Соколов, А.А. Слисенко, Н.В. Иванова, С.П. Туник, О.В. Сизова  
 Санкт-Петербургский государственный университет  
 pvchik@mail.ru

В течение нескольких последних десятилетий было получено и описано большое число гомометаллических симметричных комплексов переходных металлов на основе лиганда 3,6-бис(2-пиридил)-1,2,4,5-тетразина (bptz), геометрическое и электронное строение которого обеспечивает сильное взаимодействие связываемых металлоцентров. В то же время гетерометаллические комплексы на основе лиганда bptz изучены в гораздо меньшей степени. Известны всего два гетерометаллических комплекса с  $d$ -элементами в качестве центральных атомов:  $Re(CO)_3Cl(\mu\text{-bptz})Rh(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Cl$  и  $Re(CO)_3Cl(\mu\text{-bptz})Ir(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Cl$ .

Синтезированные в настоящей работе биядерные мостиковые комплексы  $[(bpy)_2Ru(\mu-bptz)Re(CO)_3(Hal)](X)_2$  ( $bpy = 2,2'$ -бипиридил; (I):  $Hal = Cl$ ,  $X = BF_4$ ; (II):  $Hal = Br$ ,  $X = NO_3$ ) охарактеризованы методами масс-спектрометрии и инфракрасной спектроскопии. Для полученных комплексов измерены электронные спектры поглощения в интервале 1,5-4,0 эВ и  $^1H$  ЯМР-спектры.

Для обоих полученных комплексов характерна несимметричная широкая полоса в электронном спектре поглощения, обусловленная несколькими близлежащими MLCT-переходами с максимумом  $\sim 1,88$  эВ ( $\sim 660$  нм). Наблюдаемые перекрывающиеся полосы соответствуют переносу электронной плотности с  $d_{\pi}$ -орбиталей металлоцентров на  $\pi^*$ -орбитали тетразинового кольца лиганда  $bptz$ . Замена хлоридного лиганда на бромид не приводит к существенному изменению спектральных свойств рассматриваемой биядерной системы и наибольшим образом проявляется в смещении положения максимума описанной выше полосы на 0,06 эВ (20 нм) в коротковолновую область и незначительном понижении интенсивности поглощения.

## КООРДИНАЦИОННО-НЕНАСЫЩЕННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА(II) И ЦИНКА(II) С 2-(ДИФЕНИЛАЦЕТИЛ)ИНДАНДИОНОМ-1,3

К.К. Палкина<sup>1</sup>, А.Н. Кочетов<sup>2</sup>

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

*2 - Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
kochchem@mail.ru*

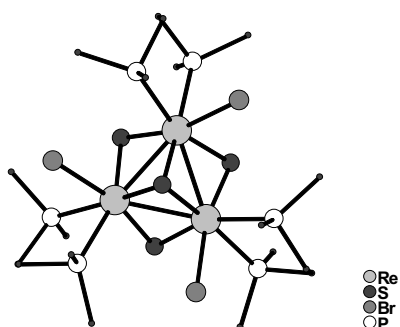
Рассмотрено комплексообразование переходных металлов ( $Mn^{II}$  и  $Zn^{II}$ ) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 (НЛ) являющимся циклическим  $\beta, \beta'$ -трикарбонильным соединением. Известно, что переходные элементы склонны дополнять свою внутреннюю координационную сферу с O- и N-донорными лигандами в комплексах с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями, что приводит к образованию аддуктов с молекулами растворителя или соседними уже связанными лигандами, в результате чего реализуются олигомерные структуры. Используемые нами на конкурентной основе достаточно объемный лиганд НЛ, потенциально обладающий дополнительными донорными возможностями по сравнению с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями, а так же растворитель с высокими донорными свойствами, позволяют оценить их координационные возможности и выявить дополнительные взаимодействия в кристаллической упаковке в случае образования смешаннолигандных комплексов.

В препаративно полученных и структурно изученных нами комплексах состава  $[M(DMSO)_2L_2] \cdot CHCl_3$  ( $M = Zn^{II}, Mn^{II}$ ) две молекулы ДМСО монодентатно координируют центральный атом металла через донорный атом кислорода, занимая одну аксиальную и одну экваториальную позиции в октаэдрическом полиэдре. Остальные четыре позиции занимают два бидентатно-циклически координированных депротонированных лиганда **L**. Во внешней координационной сфере располагается сольватная молекула  $CHCl_3$ . Присутствие хлороформа в качестве соразтворителя при синтезе, значительно уступающего по донорной способности ДМСО, приводит к реализации существенно менее симметричной структуры чем можно было бы предположить, по-видимому, за счет образования дополнительных парных контактов C-H...O между молекулами хлороформа и атомами кислорода лигандов **L** соседних координационных центров, что приводит к образованию цепочечных структур.

## ТРЕУГОЛЬНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ РЕНИЯ

П.А. Петров, С.Н. Конченко  
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия  
panah@che.nsk.su

Химия треугольных халькогенсодержащих кластеров Re до сих пор остается сравнительно малоизученной по сравнению с химией кластеров Mo и W. Из структурно охарактеризованных халькогенидных кластеров Re подавляющее большинство составляют четырех- и шестиядерные. Известные примеры трехъядерных халькогенидных кластеров рения ограничиваются в основном халькогалогенидами  $[\text{Re}_3\text{Q}_7\text{X}_6]^+$  и продуктами их взаимодействия с  $\text{ReEt}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  и  $\text{PPh}_3$ .



Нами было обнаружено, что взаимодействие  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Br}_7$  с бидентатным 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (dppe) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  приводит к образованию 9-электронного нидокубанового кластера  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{Br}\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  (I) (рис., фенильные кольца не показаны). В отличие от своих 6-электронных аналогов, содержащих Mo и W, данный комплекс является парамагнитным, что подтверждается значением  $\mu_{\text{эфф}}$  при комнатной температуре (3.87 М.Б.).

При перекристаллизации I из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  происходит замещение части бромидных лигандов на хлоридные с образованием фазы  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_{1.6}\text{Br}_{1.4}]\text{Br}\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (II). В масс-спектре II наблюдаются наборы линий, отвечающие четырем формам  $[\text{Re}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_x\text{Br}_{3-x}]^+$ . Кроме того, масс-спектр содержит минорные наборы пиков форм  $[\text{Re}_3\text{S}_4\text{O}_2(\text{dppe})_3\text{Cl}_x\text{Br}_{3-x}]^+$ , являющихся продуктами присоединения  $\text{O}_2$  к одному из мостиковых  $\mu\text{-S}$ , характерного для халькогенидных кластеров Re [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и DAAD.

1. T.Saito, T.Sunaga, N.Sakai et al. *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4427.

## ИНТЕРКАЛАТЫ ФТОРИДА ГРАФИТА РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ФТОРИРОВАНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ-ГОСТЯМИ

Д.В. Пинаков  
Институт неорганической химии СО РАН  
graphite@ngs.ru

Интеркалированные соединения фторированного графита (ИСФГ) общей формулы  $(\text{C}_2\text{F}_x\text{Br}_z\text{y}_i\text{G})_n$ , где  $(\text{C}_2\text{F}_x\text{Br}_z)_n$  – полимерная матрица компонента-хозяина, G – компонент-гость,  $y_1$  и  $y_2$  – стехиометрические коэффициенты для соединений первой (ИСФГ-1) и второй (ИСФГ-2) ступеней – интересный в научном и прикладном плане класс слоистых соединений включения типа гость–хозяин [1]. Для понимания природы взаимодействия матрицы-хозяина и внедрённого компонента-гостя ( $\text{G} = \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) изучено влияние состава матрицы на свойства ИСФГ-1 и ИСФГ-2.

Синтез ИСФГ с перечисленными веществами проводился путём замены одного гостя другим [2]. Выбор внедрённых компонентов был обусловлен их инертностью относительно матрицы и обратимостью процесса интеркаляции–деинтеркаляции в рамках бинарной системы гость–хозяин. Исследование методом ДТА показало увеличение термической устойчивости ИСФГ-1 при уменьшении степени фторирования матрицы. Из значений периодов идентичности перпендикулярно слоям матрицы для ИСФГ-2 и ИСФГ-

1 следует, что толщина слоевого пакета гостя составляет 3.9 и 3.8 Å для  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , т.е. меньше диаметра этих молекул в свободном состоянии ( $\approx 4.7$  Å). ИК-спектры не являются простым наложением полос поглощения матрицы и молекул гостей: полосы валентных колебаний C–Cl-связей сдвигаются в низкочастотную область ( $\Delta\nu = 1\text{--}9$   $\text{cm}^{-1}$ ). Уменьшение степени фторирования матрицы для одного и того же гостя приводит к уменьшению количества внедрённого компонента и к уменьшению периодов идентичности, что, по-видимому, приводит к росту взаимодействия типа хозяин–хозяин и, как следствие, к повышению устойчивости ИСФГ-1. Увеличение устойчивости ИСФГ-1 на основе одной и той же матрицы происходит и с увеличением размера внедрённой молекулы, что может быть связано с ростом взаимодействия типа гость–хозяин. Исходя из изученных свойств, предлагается модель плотнейшей упаковки молекул-гостей в перпендикулярном слоем направлении, объясняющая на качественном уровне выявленные закономерности.

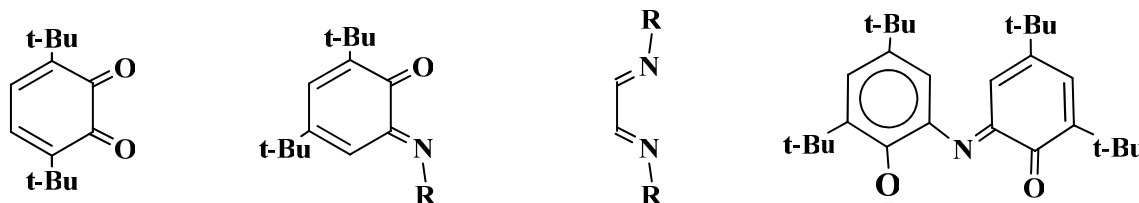
1. Назаров А.С., Паасонен В.М., Федоров В.Е. // Журн. неорган. химии. – 2006. – 51, № 11. – С. 1809.
2. Pinakov D.V., Logvinenko V.A., Shubin Yu.V., Chekhova G.N. // J. Therm. Anal. Cal. – 2007. – 90, No. 2. – P. 399.

## ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.В. Пискунов, А.В. Малеева, И.Н. Мещерякова, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов  
 Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
 ЛХЭОС, Нижний Новгород, Россия  
 pial@iomc.ras.ru

Химия комплексов металлов с редокс-активными лигандами является одним из перспективных и интенсивно развивающихся направлений координационной и металлоорганической химии. Редокс-активные лиганды, такие как о-хиноны, о-хинонимины, диимины и их производные, способны обратимо присоединять один, два и более электронов, не теряя при этом своих координационных способностей. Данное свойство обуславливает все разнообразие координационных соединений получаемых на их основе. Введение редокс-активного лиганда в координационную сферу непереходного металла позволяет данным соединениям вступать в окислительно-восстановительные процессы, нехарактерные для комплексов металлов главных подгрупп.

Редокс-активные лиганды



В настоящем докладе сообщается о синтетических подходах к получению комплексов непереходных металлов II-IV групп (Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb) с редокс-активными лигандами. Рассматривается их строение и наиболее интересные химические и физико-химические свойства. Обсуждаются аспекты устойчивости соединений, содержащих металл и редокс-активный лиганд в определенной степени окисления. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00711-а, № 07-03-00819-а), грантов президента РФ (НШ-4182.2008.3).

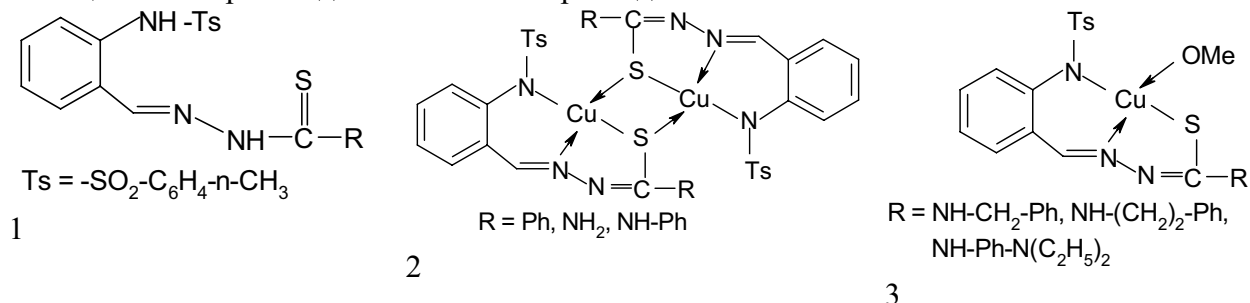
## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ CU(II) С ПРОГНОЗИРУЕМЫМ ХАРАКТЕРОМ ДИМЕРИЗАЦИИ

Л.Д. Попов<sup>1</sup>, О.В. Маевский<sup>1</sup>, В.В. Луков<sup>1</sup>, В.А. Коган<sup>1</sup>, И.Е. Толпыгин<sup>2</sup>, Ю.П. Туполова<sup>1</sup>,  
А.С. Бурлов<sup>2</sup>, О.И. Аскалєпова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Южный Федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> - НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия  
tup\_u@mail.ru

Низкая растворимость биядерных комплексов переходных металлов в большинстве органических растворителей существенно затрудняет выполнение задачи выделения монокристаллов для РСА. Одним из возможных путей решения данной проблемы является направленный подбор лигандных систем, которые образуют би- и полиядерные координационные соединения, структурно-химические особенности которых могут быть изначально определены с высокой степенью вероятности. В плане продолжения работ в указанном направлении нами была синтезирована серия лигандных систем типа 1 – продуктов конденсации о-тозиламинобензальдегида с тиобензоилгидразином и замещенными производными тиосемикарбазида.



Состав и строение лигандных систем и комплексов на их основе установлены с помощью данных элементного анализа, ПМР, ИК спектроскопии, магнетохимии.

Исходя из структурных особенностей лигандов 1, может быть предположен единственный способ димеризации мономерных фрагментов комплексов – через атом серы депротонированного тиоенольного фрагмента тиогидразинных остатков (структура 2). Заниженные значения  $\mu_{\text{эфф}}$  комплексов с R = -Ph, -NH<sub>2</sub>, -NH-Ph по сравнению с чистоспиновой величиной согласуются с данным предположением, учитывая хорошо известное положение о том, что увеличение степени ковалентности связи в обменном фрагменте  $\text{Cu} \begin{matrix} \diagup \text{X} \diagdown \\ \diagdown \text{X} \diagup \end{matrix} \text{Cu}$  при переходе от X = O к X = S способствует увеличению по абсолютному значению параметров обменного антиферромагнитного взаимодействия. Практически чистоспиновые значения  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплексов с R = -NH-CH<sub>2</sub>-Ph, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Ph, -NH-Ph-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> могут быть объяснены реализацией мооядерных металлохелатов типа 3.

## СИНТЕЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТОВ И КОБАЛЬТАКАРБОРАНА

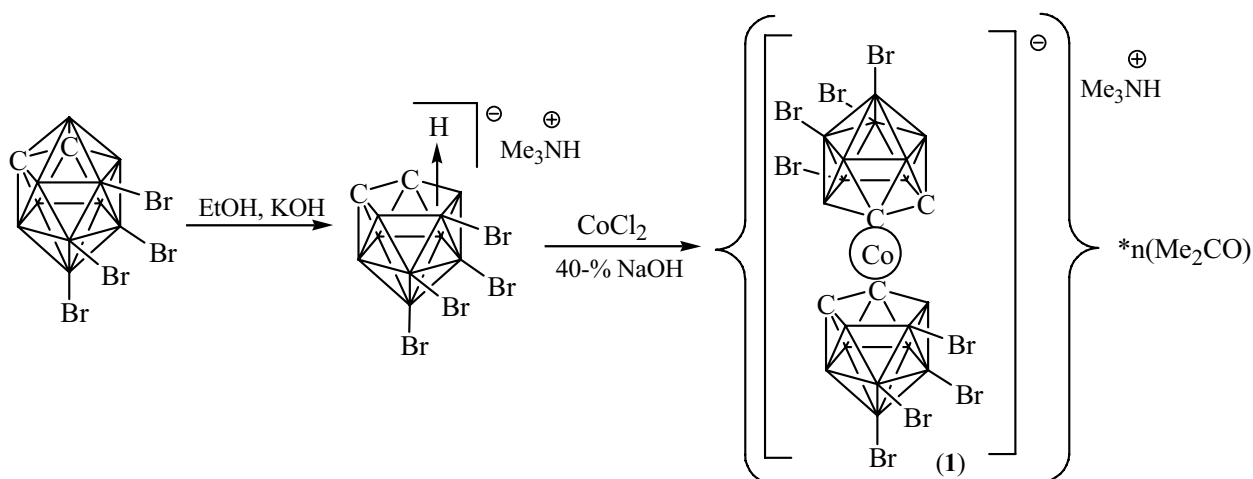
В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, П.В. Курман, А.И. Мацур

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск*

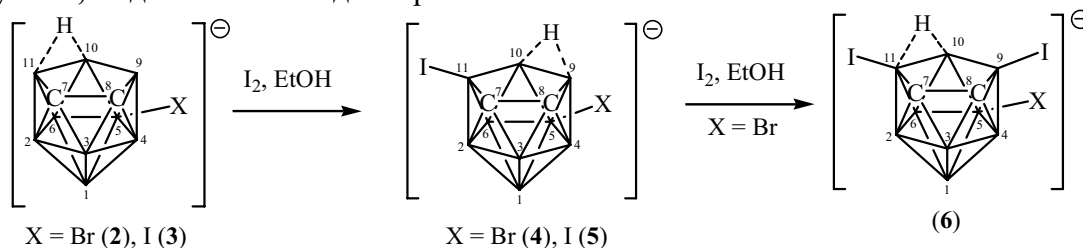
potkin@ifoch.bas-net.by

Металлакарбораны, содержащие в молекуле большое количество атомов бора и галогенов, представляют интерес для бор-нейтронозахватной терапии рака и рентгеноконтрастной томографии. Одним из методов получения металлакарборанов является комплексообразование в 40%-ной водной щелочи. Используя этот подход, мы синтезировали октаборзамещенный кобальтакарборан в виде комплекса с ацетоном (1):





Галогенированные дикарба-*нидо*-ундекабораты являются удобными синтонами для получения металакарборанов, поэтому мы изучили реакции иодирования моногалогенированных соединений  $\text{Kt}^+[\text{5-X-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$  [ $\text{Kt} = \text{Me}_4\text{N}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  (**2**);  $\text{Kt} = \text{Me}_3\text{NH}$ ,  $\text{X} = \text{I}$  (**3**)]. Иодирование осуществляли действием элементарного иода в этаноле. Установлено, что для обоих веществ процесс протекает региоселективно и приводит к соединениям с атомами галогенов в положениях 5,11 кластера:  $\text{Kt}^+[\text{11-I-5-X-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  [ $\text{Kt} = \text{Me}_4\text{N}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  (**4**);  $\text{Kt} = \text{Me}_3\text{NH}$ ,  $\text{X} = \text{I}$  (**5**)]. При использовании избытка иода иодирование соединения **2** проходило более глубоко и заканчивалось образованием продукта **6**, выделенного в виде тетраметиламмонийной соли.



## ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕРРОЦЕНИЛ- И ЦИМАНТРЕНИЛКЕТОНЫ

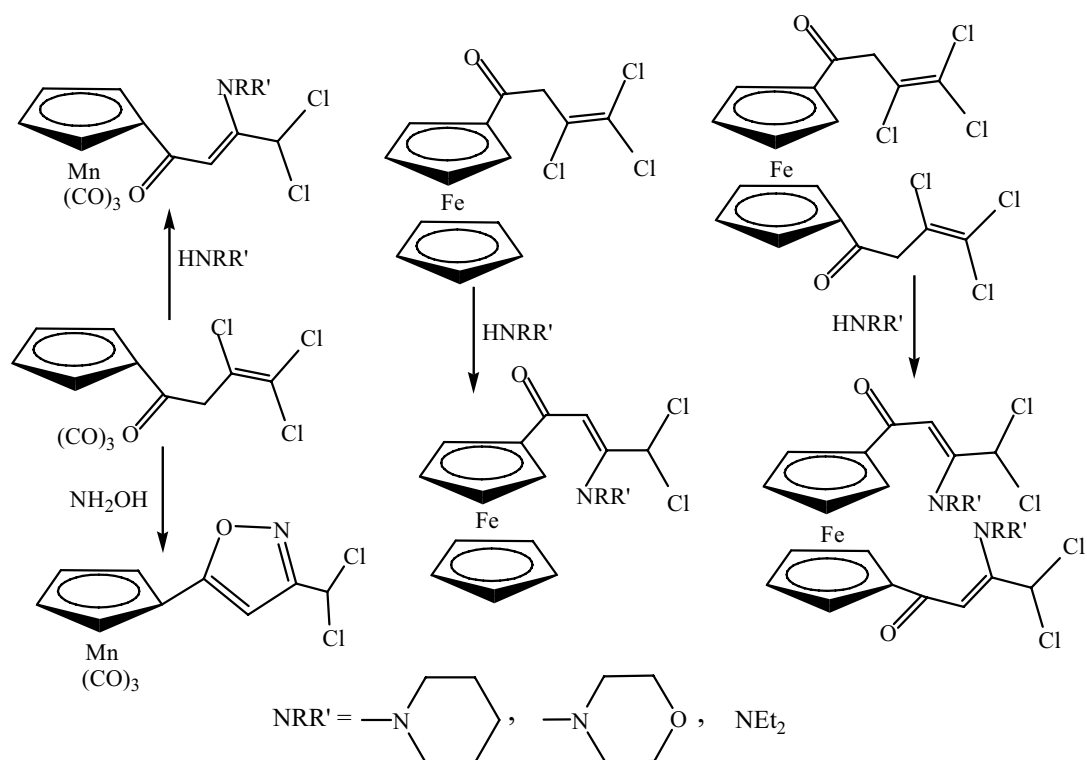
В.И. Поткин<sup>1</sup>, В.Л. Широкий<sup>1</sup>, С.К. Петкевич<sup>1</sup>, П.В. Курман<sup>1</sup>, А.Г. Солдатов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

<sup>2</sup> - ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск

potkin@ifoch.bas-net.by

Функционально замещенные металлоцены обладают биологической активностью и используются в фармакокинетических исследованиях в биохимии и медицине. Нами разработан метод синтеза ферроценил- и цимантренилтрихлораллилкетонных ацилированием соответственно ферроцена и цимантрена доступным хлорангидридом трихлорвинилуксусной кислоты в условиях реакции Фриделя-Крафтса. Показано, что в случае ферроцена можно избирательно синтезировать производные с кетонными фрагментами в одном или обоих циклопентадиеновых кольцах.

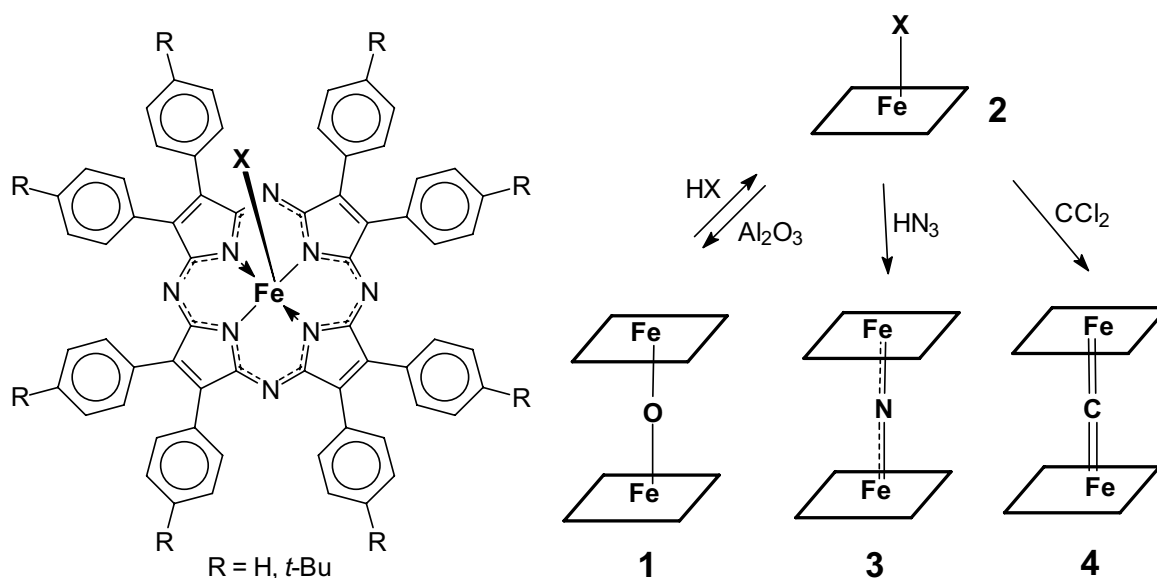


Взаимодействием цимантренил- и ферроценилтрихлораллилкетонов со вторичными аминами (пиперидином, морфолином и диэтиламином) получены продукты замещения интернального атома хлора на аминный остаток – соответствующие металлоценовые дихлораминокетоны. Установлено, что реакция протекает с изомеризацией аллильного скелета. Конденсация цимантренилтрихлораллилкетона с гидросиламином приводила к цимантренил-3-дихлорметилизоксазолу. С использованием ферроценилтрихлораллилкетонов синтезированы производные фуллера  $\text{C}_{60}$ , которые по данным медико-биологических испытаний обладают пролиферативной активностью. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований: грант Х07-050 и программы «Нанотех»: грант 1.17.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $\mu$ -ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С $\beta$ -ОКТААРИЛПОРФИРАЗИНАМИ

М.Ю. Прыкин, Е.Д. Громова, М. Хамдуш, С.С. Иванова, П.А. Стужин  
 Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
 koh120@isuct.ru

Биядерные  $\mu$ -оксо и  $\mu$ -нитридодимерные комплексы Fe(III)-порфиринов и Fe(III)-фталоцианинов проявляют каталитическую активность в окислении углеводородов [1-3]. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию их структурных аналогов – биядерных комплексов Fe(III) с  $\beta$ -октаарилпорфиразинами, содержащих атомы O, N, и C в качестве мостикового лиганда. Биядерные  $\mu$ -оксокомплексы Fe(III)  $\mu$ -O(FePAAr<sub>8</sub>)<sub>2</sub> (1) получают в процессе хроматографии (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бензол) продукта темплатной конденсации соответствующего диарилфумародинитрила и Fe(CO)<sub>5</sub>. При обработке кислотой HX они превращаются в мооядерные пентакоординационные ацидокомплексы  $\mu$ -[(X)FePAAr<sub>8</sub>] (2), при нагревании которых в толуоле в присутствии HN<sub>3</sub> получается биядерный  $\mu$ -нитридный комплекс  $\mu$ -N(FePAAr<sub>8</sub>)<sub>2</sub> (3), а при взаимодействии с CCl<sub>2</sub>, полученным *in situ* в спиртовом растворе KOH, образуется  $\mu$ -карбидодимер  $\mu$ -C(FePAAr<sub>8</sub>)<sub>2</sub> (4).



Строение полученных биядерных комплексов установлено на основании данных масс-спектрометрии (MALDI-TOF). Они охарактеризованы методами ИК, электронной и ПМР спектроскопии. Изучена их устойчивость в присутствии кислот и поведение в присутствии окислителей.

Литература

1. P. E. J. Ellis, J. E. Lyons, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 181.
2. L. Weber, G. Haufe, D. Rehorek, H. Hennig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 502
3. H.-Y. Hu, Q. Jiang, Q. Liu, J.-X. Song, W.-Y. Ling, C.-C. Guo, *J. Porph. Phthal.* **2006**, *10*, 948.
4. A. B. Sorokin, E. V. Kudrik, D. Bouchu, *Chem. Commun.* **2008**, *22*, 2562-2564.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ЦИС-ДДП С МОЛЕКУЛОЙ ДНК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

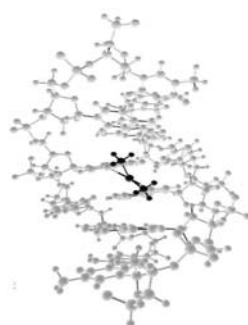
Р.Р. Рамазанов<sup>1</sup>, Б.Ф. Щеголев<sup>2</sup>, Н.А. Касьяненко<sup>1</sup>

*1 - Санкт-Петербургский Государственный университет, физический факультет, кафедра молекулярной биофизики, Санкт-Петербург, Россия*

*2 - Институт физиологии им. И.П. Павлова Российской академии наук  
nkasyanenko@mail.ru*

Противоопухолевая активность соединений платины обусловлена образованием их комплексов с молекулой ДНК посредством формирования координационной связи платины с N7 гуанина. Возможно образование моно- и бифункционального комплексов, но биологически значимую роль играет последний. Сочетание метода молекулярной динамики с квантово-механическими расчетами позволяет получить близкую к экспериментальным данным модель связывания платиновых комплексов с ДНК. Проверку правомерности данного подхода к рассмотрению комплексов ДНК с координационными соединениями удобно проводить, используя хорошо изученное соединение - цис-ДДП.

Связывание платинового комплекса с ДНК.



Силловые константы для внутренних степеней свободы и распределение электронной плотности для цис-ДДП были рассчитаны с использованием программного пакета Gamess. Расчеты проводились в базисе ECP для платины и DZ для остальных элементов платинового комплекса. Использовали двуспиральный гексамер ДНК, содержащий GC пары в водном боксе достаточного объема для моделирования водной среды. Минимизация полученной системы и последующая молекулярная динамика проводились в стандартных силовых полях в пакете Xplor при возрастании температуры до 310 К. Рассматривали бидентатный межнитеновый комплекс платины N7 гуанинов соседних пар оснований. Наблюдали существенные конформационные изменения ДНК при устойчивости комплекса относительно проведенной молекулярной динамики

## ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОН 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-1,4-ХИНОНА И КОМПЛЕКСЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Е.А. Распопова<sup>1</sup>, А.Н. Морозов<sup>1</sup>, Л.Д. Попов<sup>1</sup>, В.А. Коган<sup>1</sup>, И.Н. Щербаков<sup>1</sup>,  
С.И. Левченков<sup>2</sup>, Ю.П. Туполова<sup>1</sup>

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

2 - Южный научный центр РАН, г.Ростов-на-Дону, Россия

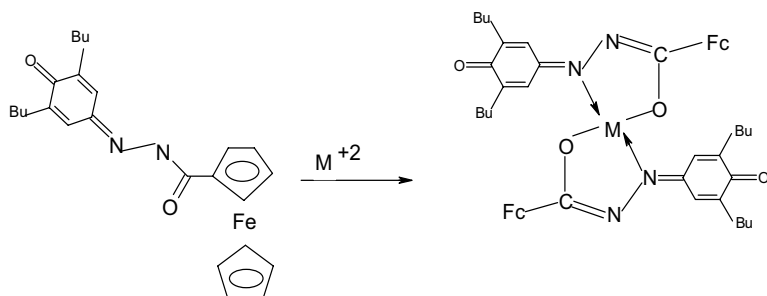
el\_ras@mail.ru

С целью исследования возможных динамических процессов, вызванных стереохимической нежесткостью 2,6-дитретбутил-1,4-хинона и влияния на них структурно активного металлоценового фрагмента был синтезирован ферроценоилгидразон 2,6-дитретбутил-1,4-хинона и комплексы металлов на его основе.

ЯМР-спектральное изучение лиганда позволило выявить зависимость формы спектра от полярности растворителя. В ЯМР спектре лиганда, сигналы протонов хинонового кольца расщеплены в дублеты с константой  $J^4=2.23$  Гц.

При замене растворителя на менее полярный хлороформ ( $CDCl_3$ ), наблюдается смещение сигналов ферроценовых протонов в слабые поля на величину порядка 0.1 м.д. Сигналы протонов хиноновой части не расщеплены и зарегистрированы с другими значениями хим. сдвигов. Наибольшее сильнополюное смещение претерпевает слабополюный сигнал кислого протона. Зарегистрировано также снятие эквивалентности протонов третбутильных групп, проявляющихся в спектре в виде двух равноинтенсивных сигналов. Такое поведение может быть объяснено переходом хиноидной формы лиганда в бензоидную.

Проведены квантово-химические расчеты таутомерных форм лиганда методом DFT в рамках B3LYP/6-311G(d,p) и определены наиболее устойчивые конформации.



Сравнительный спектральный анализ лиганда и комплексов на его основе позволил установить отсутствие зависимости способа координации от природы металла. Металл координирован через атомы азота и кислорода депротонированной гидразоновой группировки. Определены молекулярные

массы комплексов, имеющих мономерное строение. Комплексы охарактеризованы данными ИК, ЯМР, электронной спектроскопии.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЛОВО-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ 8-ХИНОЛИНАЛЬДЕГИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

М.Д. Ревенко<sup>1</sup>, Т.С. Панфилий<sup>2</sup>, П.Н. Боурош<sup>3</sup>, Б. Вишер<sup>4</sup>, М. Ботошанский<sup>5</sup>, И.Д. Коржа<sup>1</sup>

1 - Государственный университет Молдовы, Кишинев, Молдова

2 - Институт химии АНМ, Кишинев, Молдова

3 - Институт прикладной физики Академии наук Молдовы, Кишинев, Молдова

4 - Химический факультет, Университет им. А. Мицкевича, Познань, Польша

5 - Израильский Технологический Институт, Технион, Хайфа, Израиль

revenco@usm.md

При взаимодействии дихлордифенилолова  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  с тиосемикарбазоном 8-хинолинальдегида ( $\text{HL}^1$ ) и его 4-фенил-производным ( $\text{HL}^2$ ) в смеси диметилформамида (DMF) выделены кристаллические светло-желтые кристаллы состава  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF}$ .

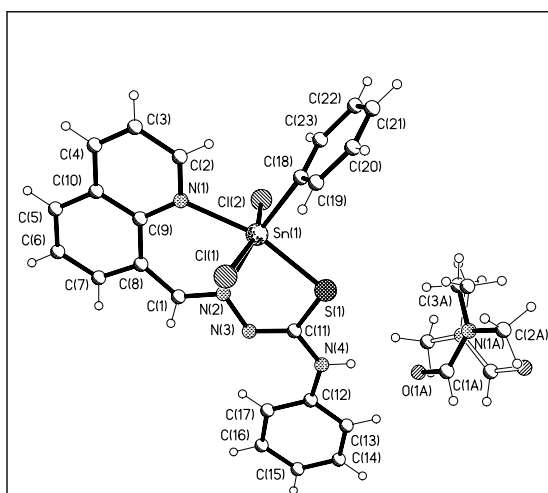


Рис. 1

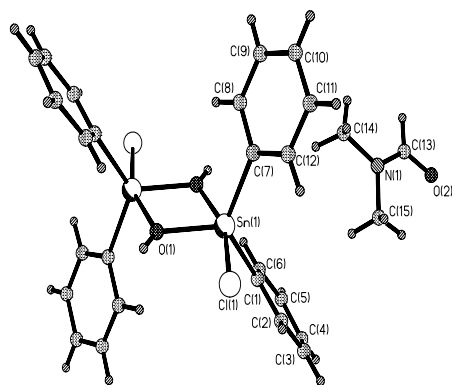


Рис. 2

Рентгеноструктурный анализ соединения  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{L}^2)\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF}$  показал, что образуется комплекс, в котором  $\text{L}^{2-}$  ведет себя как монодепротонированная кислота и координирован тридентатно через атомы N,N,S. Все эти атомы лиганда вместе с атомом С координированного фенильного радикала расположены в экваториальной плоскости тетрагональной бипирамиды – координационного полиэдра олова (рис. 1). Длины связей  $\text{Sn}(1)–\text{N}(1)$ ,  $\text{Sn}(1)–\text{N}(2)$ ,  $\text{Sn}(1)–\text{S}(1)$  и  $\text{Sn}(1)–\text{C}(18)$  2.297, 2.207, 2.456 и 2.175 Å соответственно. В двух *транс*-апикальных позициях координационного полиэдра ц.а. расположены два атома хлора,  $\text{Sn}(1)–\text{Cl}(1)$  и  $\text{Sn}(1)–\text{Cl}(2)$  2.470 и 2.461 Å. Кристалл содержит также сольватную молекулу DMF, которая обеспечивает через сеть межмолекулярных водородных связей объединение комплексов. Учитывая состав комплекса с незамещенным  $\text{HL}^2$ , следует допустить, с большой степенью вероятности, и для комплекса  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{L}^1)\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF}$  аналогичную структуру. При взаимодействии замещенного по сере S-метилтиосемикарбазона 8-хинолинальдегида ( $\text{HL}^3$ ) с  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  в аналогичных условиях выделяется соединение состава  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ . Из изопропилового спирта выделено подобное соединение  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{IPA}$ . По-видимому, использование различных растворителей

также не способствует образованию комплекса  $\text{Sn}(\text{IV})$  с  $\text{HL}^3$ . PCA этих двух соединений показал, что они представляют собой димеры (рис. 2), связанные через два OH- мостика.

# БИЯДЕРНЫЙ ТРИГОНАЛЬНО-БИПИРАМИДАЛЬНЫЙ ВЫСОКОСПИНОВЫЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА. СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА И СВОЙСТВА

М.Д. Решетова<sup>1</sup>, Н.Е. Борисова<sup>1</sup>, М.А. Кискин<sup>2</sup>, Е.Н. Сподине<sup>3</sup>, И.Л. Еременко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Кафедра органической химии, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> - ИОХ им. К.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> - Передовой центр междисциплинарных исследований наук о материалах, Сантьяго, Чили  
remargo@nmr.chem.msu.ru

Комплексы железа с полидентатными лигандами находятся в фокусе исследований окислительных превращений, моделирующих активность природных оксигеназ. Особенный интерес привлекают биядерные комплексы как модели ферментов, осуществляющих прямую активацию С-Н связи в субстратах. В ходе наших исследований полиядерных комплексов азометинов нами был синтезирован биядерный комплекс железа  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})\text{L}_2]\cdot 3\text{MeCN}$  (**1**, Рис. 1а) с уникальным тригонально-бипириимидальным координационным окружением. Структура соединения **1** исследована методами РСА и DFT.

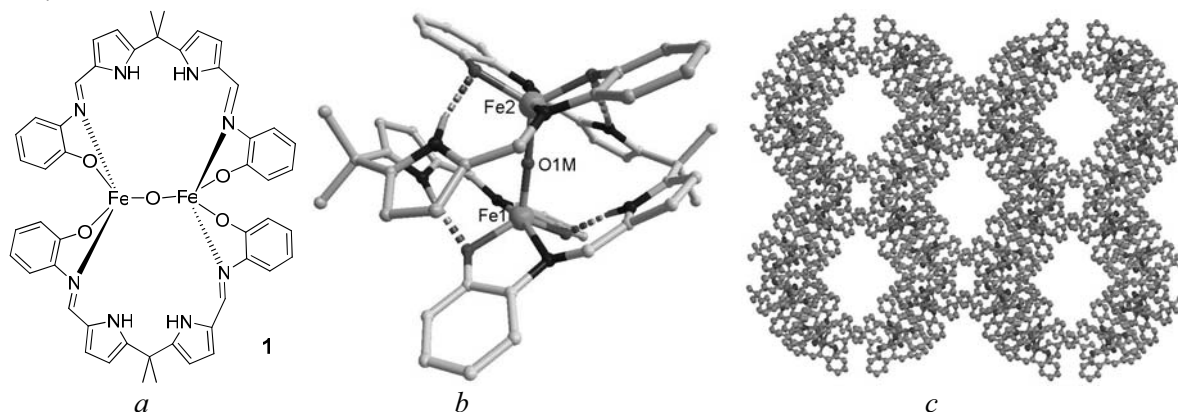


Рис. 1. Структура (a, b) и фрагмент упаковки молекул (c) комплекса **1**.

Два дипиррометановых лиганда образуют компактную двойную спираль вокруг стержня Fe–O–Fe ( $\angle \text{Fe}(1)\text{--O}(1\text{M})\text{--Fe}(2) 176.6^\circ$ ), дополнительно стабилизированную внутримолекулярными водородными связями (Рис. 1b). В кристалле молекулы комплекса **1** образуют сложные гидрофобные каналы диаметром до 15 Å, заполненные сольватными молекулами MeCN. Стенки каналов, образованные молекулами комплекса, связаны С–Н –  $\pi$ -стекинг и Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (Рис. 1c). В результате формируются большие липофильные каналы, блокирующие доступ к ионам железа потенциальных молекул-гостей.

Исследования магнитных свойств показали, что между атомами железа(III) в комплексе **1** реализуются слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия ( $J = -6.3(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 1.89(1)$ ).

*Работа была профинансирована из гранта Президента РФ МК-3588.2008.3. Квантово-химические расчеты выполнены на кластере mvs50k МСЦ РАН с использованием программы Priroda и PCGamess.*

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТЕТРААКВА-БИС-ДИ-ПАРА-НИТРОСАЛИСИЛАТО NI(II)

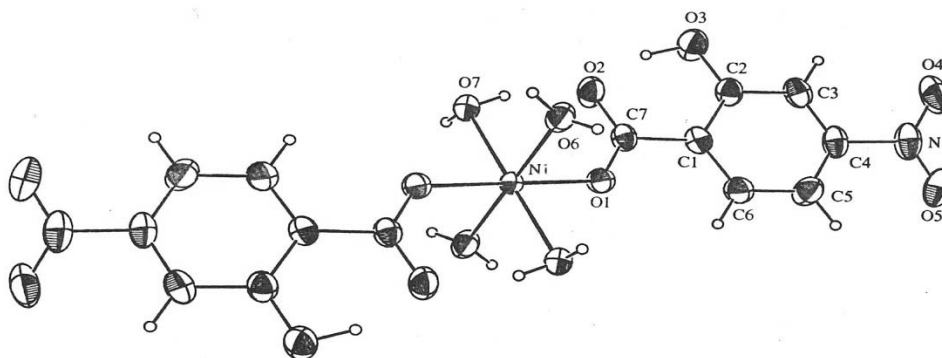
М.Ф. Рзаева, А.Т. Мамедова, Э.М. Мовсумов  
 Азербайджанская сельскохозяйственная Академия, г.Гянджа  
 Elman1@box.az

Монокристаллы в составе  $-(n\text{-NO}_2, o\text{-ОНС}_6\text{H}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – синтезирован с помощью сульфата Ni(II) и *n*-нитросалицилато Na. Водных растворов исходных соединений (60–70°C) стехиометрически смешивались и оставлено в комнатной температуре. Через несколько дней выпадали игольчатые кристаллы коричневого цвета.

Рентгенографический эксперимент проведен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4. Кристаллы моноклинные:  $a=5,140(2)$ ,  $b=14,779(5)$ ,  $c=12,013(2)\text{Å}$ ,  $\beta=97,62(5)^\circ$ ,  $V=899,8(5)\text{Å}^3$ ,  $Z=2$ ,  $d_{\text{выч}}=1,82\text{ г/см}^3$ , Пр.гр  $P2_1/C$ ,  $R=0,027$ .

Интенсивности 1825 независимых отражений измерены на кристалле размером  $0,43\times 0,18\times 0,15\text{ мм}^3$ ,  $\text{MoK}\alpha$  – излучение,  $\lambda=0,71072\text{ Å}$ ,  $\theta =10,64\text{--}18,28^\circ$ ,  $\mu=1,03\text{ мм}^{-1}$ ,  $T=295\text{ К}$ .

Как видно из рисунка ион Ni(II) координируется двумя атомами кислорода двух монодентатных лиганд и четырьмя атомами кислорода молекулы воды.



Основные межатомные расстояния  $d$ , Å и углы  $\omega$  град

| Расстояние | $d$ (Å)  | Угол            | $\omega$ |
|------------|----------|-----------------|----------|
| Ni–O(1)    | 2,053(1) | O(1)–Ni–O(6)    | 88,22(6) |
| Ni–O(2)    | 2,087(2) | O(1)–Ni–O(7)    | 92,63(3) |
| Ni–O(3)    | 2,151(2) | O(6)–Ni–O(7)    | 88,78(5) |
| O(3)–C(2)  | 1,348(3) | Ni–O(1)–C(7)    | 128,3(1) |
| O(4)–N(1)  | 1,22(3)  | O(4)–Ni(1)–C(4) | 118,2(2) |
| O(5)–N(1)  | 1,226(2) | O(4)–Ni(1)–O(5) | 123,5(2) |

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ NO В РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА СЕРА-НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

Т.Н. Руднева, Н.А. Санина  
 Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия  
 ruta@icp.ac.ru

Основной проблемой в изучении доноров монооксида азота долгое время оставалось идентификация NO как продукта, т.к. NO в растворе не имеет четкой линии спектрального поглощения. NO можно идентифицировать калориметрическим, хемилюминесцентным, хроматографическим, электрофоретическим, флуорометрическим методами анализа и ЭПР-спектроскопией [1]. Но эти методы имеют существенные недостатки: с их помощью

определяется не собственно NO, а продукты его превращений, а также они требуют серьезного технического оснащения. В настоящее время в аналитической практике для этих целей наибольшей популярностью пользуются селективные NO-чувствительные амперометрические микросенсоры, которые погружаются непосредственно в образец. Чувствительность сенсора, быстрый отклик (~10 мс) и малый диаметр позволяют определить образование NO в единичной клетке при концентрациях NO  $10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-3}$  М.

В настоящей работе методом электрохимического анализа исследована NO-донирующая способность биядерных тетранитрозильных комплексов железа (ТНКЖ) различных структурных типов: анионных и катионных водорастворимых комплексов “ $\mu_2$ -S типа” с алифатическими лигандами и нерастворимых в воде нейтральных “ $\mu_2$ -S” и “ $\mu$ -N-C-S типов” с гетероциклическими лигандами. Для этих целей использовали сенсорный электрод “amiNO-700” системы “inNO Nitric Oxide Measuring System” (USA). В результате проведенного электрохимического анализа растворов ТНКЖ установлено, что комплексы в протонных средах выделяют NO без ферментативной, фото- или термо- активации. Масс-спектрометрический анализ растворов ТНКЖ показал, что в протонных растворителях ТНКЖ разлагаются с образованием моноядерных динитрозильных комплексов железа ( $g=2.032$ ), которые далее генерируют NO в раствор. Установлено, что спустя несколько секунд после растворения концентрация NO в растворах исследуемых ТНКЖ значительно (~2 порядка) превышает NO-донорную активность диэтилентриамин (представитель NOНО-атов - органических доноров NO, применяющихся в клинике), при этом, в аэробных растворах наблюдается возрастание количества выделившегося NO по сравнению с анаэробными условиями, что позволяет определить исследуемые ТНКЖ как новый эффективный класс неорганических NOНО-атов для биологии и медицины.

[1] Kostka P., “Free radicals (nitric oxide)”, Anal. Chem., V.67, 1995, p.411R-416R;  
*Работа выполнена при поддержке Программы РАН “Фундаментальные науки – медицине” и гранта «Фонда содействия отечественной науке».*

## **СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ 2,9-ДИМЕТИЛ-1,10- ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ Pd(II): СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ**

А.И. Савинова, В.Н. Демидов, С.А. Симанова, Т.Б. Пахомова

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт, химическое отделение, Санкт-Петербург, Россия  
clustersyst@rambler.ru*

По реакции С–С-сочетания в бинарном расплаве PdCl<sub>2</sub>–2,9-диметил-1,10-фенантролина полугидрат при температуре 190–205 °С синтезированы смешаннолигандные 2,9-диметил-1,10-фенантроцианины Pd(II): характеризующиеся различной растворимостью в органических растворителях и воде пурпурная и пурпурно-фиолетовая хромофорные формы. Выделенные формы охарактеризованы данными элементного анализа, ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup> C, масс-спектрометрии, РФЭС, а также рентгеновской дифракции. Полученным хромофорным формам могут быть поставлены в соответствие общие формулы: [Pd<sup>2+</sup><sub>2</sub>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)<sub>2</sub>( $\mu$ -2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)]Cl<sub>4</sub> (A) и  $\pi$ - $\pi$ -димер {[Pd<sup>2+</sup><sub>2</sub>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)<sub>2</sub>( $\mu$ -2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)]Cl<sub>4</sub>}<sub>2</sub> (B). Как показывают рентгенограммы, обе формы находятся преимущественно в аморфном состоянии, характеризующемся тремя широкими рефлексамми.

Электронные спектры поглощения форм (A) и (B) в ультрафиолете почти одинаковы, но существенным образом отличаются друг от друга в видимой области спектрального диапазона. Эти отличия касаются как интенсивности полос поглощения – для формы (B) она значительно выше, как положения максимумов полос – для формы (B) они претерпевают батохромный сдвиг по сравнению с формой (A), так и контура спектра – для формы (B) он более сложен. Сложный контур полосы формы (B) разделен с помощью



специальной компьютерной программы на три составляющие гауссовой формы. Как для формы (А), так и для формы (В) существенной сольватохромии в растворителях различной природы (этанол–хлороформ, этанол, этанол–вода, ДМСО, ДМФА, уксусная кислота, вода) не выявлено. Интенсивное поглощение в области 500–580 нм для обеих форм отнесено к электронным  $\pi$ – $\pi^*$ -переходам, центрированным на мостиковом электрон-избыточном 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновом лиганде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант РНП. 2.1.1.1277).

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА**

К.Т. Салиева

*Химическая инженерия, КТУ Манас, Бишкек, Киргизия  
kalipab5s@mail.ru*

В последнее время большое внимание исследователей было привлечено к химии в неводных средах, так как комплексообразующая способность ионов металлов существенно зависит от свойств растворителей. Растворители смещают равновесие реакции комплексообразования, в ту или иную стороны, влияет на механизм реакции, выступает не только как среда, но и как непосредственный участник химической реакции. Следовательно, определенный интерес вызывает синтез биологически активных веществ на основе солей переходных элементов с азот и серосодержащими лигандами в неводных средах и изучение их свойств и структур.

Данная работа посвящена изучению физико-химических свойств и электронных строений разнолигандного комплекса кобальта  $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  методом ИК-спектроскопии, термогравиметрии и квантовой химии.

Соединение  $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  синтезировано методом изотермической растворимости при взаимодействии хлорида кобальта с ацетамидом (АА) в диметилсульфоксиде (ДМСО).

На основании ИК-спектроскопических данных выявлен характер и место локализации связей в комплексном соединении кобальта: координация ацетамида с ионом кобальта осуществляется через атом кислорода карбонильной группы, координация ДМСО с ионом кобальта осуществляется через атом кислорода сульфоксидной группы.

Термогравиметрическим методом показано, что термоэффекты свидетельствуют о разложению соединения с плавлением, удалению молекулы лигандов и окислению полупродуктов распада. Остаточным продуктом является оксиды кобальта. Также изучена кинетики разложения комплекса кобальта. Значения энергии активации рассчитанные по кривой DTA, DTG и TG хорошо согласуется с данными термогравиметрии.

Проведен квантово-химический расчет оптимизации электронных и геометрических параметров комплекса кобальта методом МО в приближении PM3 и ZINDO/1. Из расчета пространственного строения, распределения зарядов на атомах, порядков связей, энергий образования и значений дипольных моментов разнолигандного комплекса кобальта более выгодным является квадратно-планарное строение.

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ С АМИНОКИСЛОТАМИ

О.В. Салищева, Н.Е. Молдагулова

*Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, Кемерово, Россия  
platchim@rambler.ru*

Наличие amino- и карбоксильной групп в молекулах аминокислот обуславливает их высокую координационную способность и открывает возможность получения комплексных соединений переходных металлов с различным типом координации. Помимо этого, наличие донорных атомов в радикалах, с помощью которых они могут связывать ионы металла, обуславливает их дополнительную способность к комплексообразованию.

В ходе научных исследований под руководством д.х.н. профессора М.И. Гельфмана нами был открыт новый тип реакций взаимодействия между комплексами платины и палладия. Это позволило разработать универсальный метод направленного синтеза биядерных комплексов платины и палладия с различными мостиковыми лигандами.

Настоящая работа посвящена синтезу биядерных комплексных соединений двухвалентной платины, в которых аминокислоты связаны с двумя центральными атомами одновременно через два донорных атома, то есть являются мостиками.

В связи с этим было изучено взаимодействие мономерных комплексных соединений цис- $Pt(NH_3 L)_2$  (где L= глицин, аланин, норлейцин) с цис-диакводиаммином  $[Pt(NH_3 H_2O)_2](NO_3)_2$ . В ходе реакции молекула аминокислоты, связанная через атом азота аминогруппы с одним атомом платины, вытесняет молекулу воды, связанную с другим атомом платины, и становится мостиком между двумя атомами металла. Причем, если молекулы аминокислоты и воды в обоих реагирующих мономерных комплексах будут находиться в цис-положении, то в результате реакции должен образоваться продукт с двумя мостиками. Для образования мостиковой связи через атом кислорода карбоксильной группы аминокислот в качестве одного из исходных веществ необходимо было взять аминокислотный комплекс, содержащий отрицательно заряженные ионы аминокислоты.

Предлагаемая работа является продолжением исследований в области химии координационных соединений платиновых металлов и посвящена поиску методов синтеза димерных комплексов платины с биолигандами, изучению их физико-химических свойств, реакционной способности и биохимической противоопухолевой активности.

*Работа выполнена в рамках гранта Губернатора Кемеровской области для поддержки молодых учёных - кандидатов наук на 2008 год.*

### ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ АЗОТСОЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

В.И. Салоутин<sup>1</sup>, В.Л. Русинов<sup>2</sup>, В.Н. Чарушин<sup>1</sup>, О.Н. Чупахин<sup>1</sup>

*1 - Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, г. Екатеринбург, Россия*

*2 - Уральский государственный технический университет, г. Екатеринбург, Россия*

*saloutin@ios.uran.ru*

В докладе обсуждаются научные и экспериментальные подходы к синтезу полифункциональных лигандов различных классов, разрабатываемые несколькими исследовательскими группами в г. Екатеринбурге. Конструирование многоцентровых лигандов осуществляется по двум основным направлениям: развитие методов функционализации азотсодержащих гетероциклов и создание новых многоцентровых лигандов на основе производных 1,3-дикарбонильных соединений.

Значительное внимание уделено разработке методов синтеза гетероциклических полиазотсодержащих лигандов на основе 1,2,4,5-тетразина и пиридазинов, содержащих электронодонорные центры, способных участвовать в координации с металлокомплексобразователем. Накоплен большой опыт по синтезу и трансформациям би- и терпиридинов и их азааналогов - 3-пиридил-1,2,4-триазинов и 2,6-бис-(1,2,4-триазинил-3)-пиридинов, имеющих различные по объему, электронным и координационным свойствам заместители в пиридиновом и 1,2,4-триазиновом циклах. Исследованы комплексообразующие свойства новых лигандов. Показано, что они образуют устойчивые комплексы с катионами переходных металлов и рядом других металлов.

В докладе рассмотрен обширный материал по синтезу азотсодержащих лигандов различных классов с использованием в качестве ключевых строительных блоков разнообразных производных 1,3-дикарбонильных соединений: 1,3-дикетонов, 1,3,5-трикетонов, бис-(1,3-дикетонов), 3-оксоэфиров, 2,4-диоксоэфиров и др. Продемонстрирована перспективность такого подхода, позволяющего синтезировать как открыто-цепные, так и гетероциклические азотсодержащие полифункциональные лиганды. Изучено строение данных лигандов и показаны их богатые возможности в синтезе на их основе металлокомплексов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы государственной поддержки ведущих научных школ (грант № 3758.2008.3).*

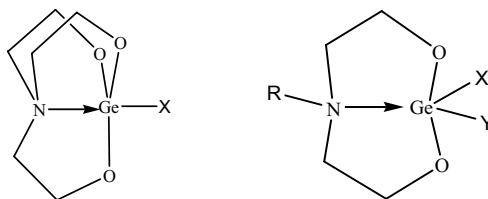
## **НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ГАЛОГЕНГЕРМАТРАНОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО ГЕРМАНИЯ**

Г.С. Самохин, Т.А. Кочина, Д.В. Вражнов, М.Г. Воронков

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
kom@isc.nw.ru*

Одной из важнейших проблем химической науки является природа химической связи. Особый интерес представляют соединения, в которых реализуется неклассические междуатомные взаимодействия. К ним в частности относятся органические производные гипервалентных кремния, германия и олова.

Важнейшими представителями соединений этого типа являются герматраны и квазигерматраны – внутрикомплексные циклические германиевые эфиры три- и диэтанолamina.



X, Y=H, R, Hal, OR и др.; R=Alk

В связи с этим актуальна разработка новых методов синтеза производных герматрана и его квазианалогов, а также ранее неизвестных типов органических соединений германия, перспективных для создания новых биологически активных препаратов и практически ценных реагентов и материалов.

Разработанные ранее методы синтеза 1-галогенгерматранов  $XGe(OCH_2CH_2)_3N$  (X= F, Cl, Br, I) основаны на взаимодействии алкоксигерматранов с HF,  $SOCl_2$ ,  $Et_3SiBr$ ,  $Me_3SiI$  соответственно (выходы 60-80%).

Нами разработан оригинальный метод синтеза 1-галогенгерматранов, их квазианалогов, а также герматраниловых эфиров Н-О кислот, основанный на взаимодействии герматранола с солями аммония  $NH_4X$  и  $(NH_4)_2Y$ . Реакция герматранола с  $NH_4X$  (X=F, Cl, Br, I, SCN и

др.) проводилась в водной среде или в ацетонитриле. При этом герматраны с  $X = \text{ClO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  и  $Y = \text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ , до сих пор не были известны. При этом выходы всех синтезированных герматранов составили 85-95%. Примечательно, что как в среде  $\text{H}_2\text{O}$ , так и в  $\text{MeCN}$  их выходы оказались практически одинаковы, что свидетельствует об их гидролитической устойчивости и отличии от изоструктурных соединений кремния (силатранов и герматранов). Не известные до сих пор производные герматрана охарактеризованы методами элементного анализа, мультаядерного ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

## НОВЫЕ КАТИОНЫ ДЛЯ ФОТОМАГНИТНЫХ ТРИС-ОКСАЛАТОВ 3D МЕТАЛЛОВ

Н.А. Санина<sup>1</sup>, О.А. Федорова<sup>2</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>, С.М. Алдошин<sup>1</sup>

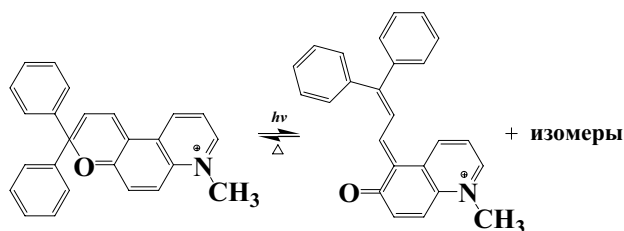
1 - Институт проблем химической физики РАН

2 - Институт элементарных органических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

sanina@icp.ac.ru

В последние годы изучение фотохромных молекул стало актуальным направлением исследований из-за расширяющихся возможностей их потенциального применения в качестве материалов нового поколения: материалов с переменной трансмиссией, оптических переключателей и памяти, которые основаны на явлении фотообратимости. Хорошо изученными фотохромными соединениями являются пирановые системы: спиропираны, спироксазины, а также бензо- и нафтопираны (хромены). Фотохромное поведение хроменов базируется на обратимом открытии пиранового кольца, при котором окрашенная форма хромена превращается под действием УФ-излучения в соответствующие открытые окрашенные формы, которые возвращаются термически в закрытую форму (схема 1).

**схема 1**



"закрытая" форма (ЗФ)      "открытая форма" (ОФ)

Из-за квазипланарности ОФ достигается удлиненное  $\pi$ -электронное сопряжение и наблюдается отчетливая абсорбция, обычно в видимой области. Заслуживающим внимание различием среди пирановых соединений является то, что хромены и спироксазины дают хиноидную открытую форму, а спиропираны - цвитерионную открытую форму.

Объединение двух функциональных фрагментов в одной молекуле – фотохромного фрагмента и фрагмента, ответственного за иное свойство (электропроводность, магнетизм и др.) позволяет получать фотомодулируемые полифункциональные молекулярные системы, что может привести к новым физическим явлениям и новым областям применения полифункциональных материалов, свойства которых трудно или невозможно объединить в обычном твердом теле с непрерывной решеткой. На основе катионных спиропиранов уже осуществлены успешные попытки создания таких бифункциональных материалов [1,2]. Соли хроменов из-за их высокой термической устойчивости являются более перспективными фотохромными составляющими для дизайна полифункциональных молекул, чем соли спиропиранов.

В настоящей работе сообщается о получении первого бифункционального соединения, содержащего парамагнитный монометаллический (трис)оксалат хрома и фотохромный катион - 7-метил-3,3-дифенил-3*H*-пирано[3, 2-*f*]хинолиния:  $(\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Установлено влияние фотохромной подрешетки на магнитные свойства в кристаллах синтезированного молекулярного парамагнетика - нового "строительного блока" для

получения биметаллических ферромагнетиков с анионом  $[\text{Cr}^{3+}\text{M}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ ,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Zn}$  и др.

#### Литература:

1. S. Benard, P. Yu., *Adv. Mater.*, 12, 48 (2000).
2. S.M. Aldoshin, N.A. Sanina, V.I. Minkin et. al., *J. Mol. Struct.*, 826, 69-74 (2007).

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», подпрограмма «Фундаментальные принципы создания и исследования новых веществ и материалов для молекулярной электроники и спинтроники».

## ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ЗАРЯЖЕННЫМ КАРКАСОМ

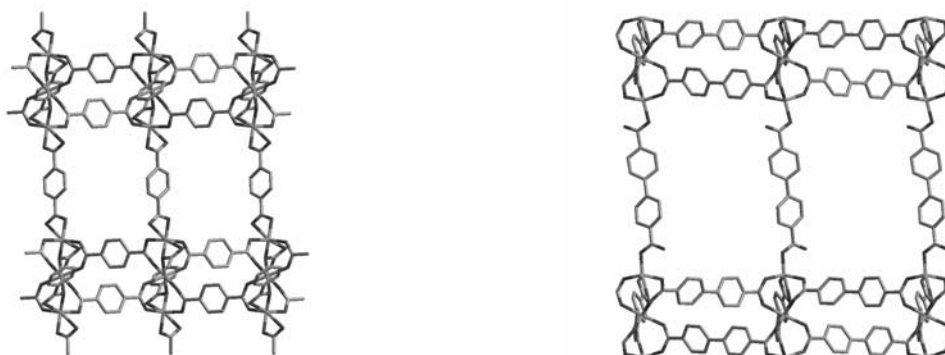
С.А. Сапченко<sup>1</sup>, Д.Н. Дыбцев<sup>2</sup>, В.П. Федин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> - Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, СО РАН, Новосибирск, Россия  
ssapchenko@yandex.ru

Важнейшим свойством металл-органических координационных полимеров является их большая удельная поверхность, что позволяет получать уникальные по своим сорбционным характеристикам материалы. В частности, весьма перспективным является использование металл-органических каркасов для хранения трудносжимаемых газов, таких как ацетилен, метан и водород. Проблема компактного хранения последнего имеет особенно важное практическое значение в связи с развивающейся в настоящее время водородной энергетикой и поисками альтернативного, экологически чистого автомобильного топлива.

Недавно проведенные расчеты [1] показывают, что введение полярных групп в пористую структуру значительно увеличивает количество поглощаемого системой водорода. Таким образом, наше исследование направлено на создании новых пористых координационных полимеров, обладающих заряженным каркасом, которые должны демонстрировать повышенные сорбционные свойства.



Следуя данной концепции, нами синтезирован ряд изотипных координационных полимеров состава  $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_2[\text{Zn}_3\text{bdc}_4]$  и  $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_2[\text{Zn}_3\text{bpdc}_4]$  (где  $\text{bdc} =$  бензолдикарбоксилат,  $\text{bpdc} =$  бифенилдикарбоксилат) с хорошими выходами. Металл-органические каркасы имеют отрицательный заряд, который компенсируется катионами диметиламония, находящимися в полостях структуры. Соединения имеют схожую топологию но различаются размером полостей, из-за разной длины используемых

мостиковых лигандов (см. рисунок). Так, для каркаса  $[Zn_3bdc_4]^{2-}$  характерный размер каналов составляет  $\approx 4 \times 6 \text{ \AA}$  а доступный объем пор 37%. В соединении  $(NH_2Me_2)_2[Zn_3bpd_4]$ , несмотря на взаимопрорастание каркасов, сохраняются микропористые каналы диаметром  $5 \div 8 \text{ \AA}$ , расчетная величина доступного объема пор (с учетом катионов) составляет 49%. Указанные размеры пустот оптимально подходят под молекулу водорода, таким образом, данные микропористые координационные полимеры весьма перспективны для исследования сорбционных свойств по отношению к водороду и другим газам.

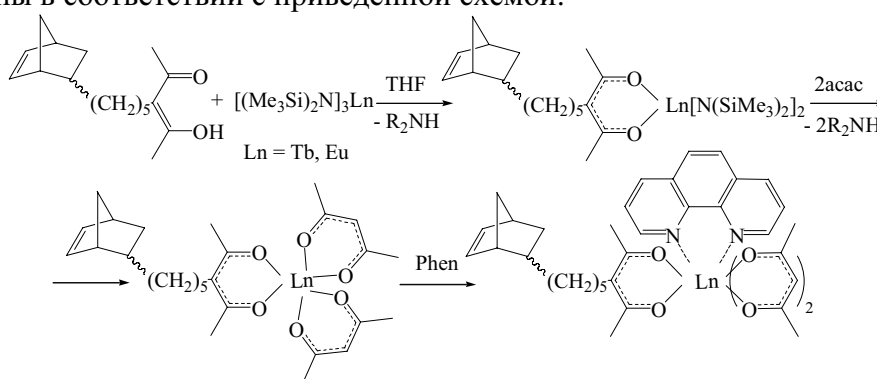
1. E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, *Nano lett.* **2008**, 8, 1572-1576

## ТЕРБИЙ- И ЕВРОПИЙСОДЕРЖАЩИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НОРБОРНЕНА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

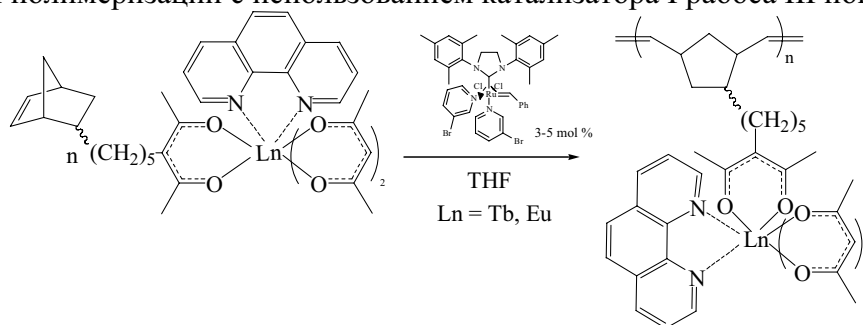
А.В. Сафронова, Л.Н. Бочкарев, Г.В. Басова, Е.О. Платонова, В.А. Ильичев,  
М.Н. Бочкарев

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
san@iomc.ras.ru*

Тербий- и европийсодержащие ацетилацетонатные производные норборнена синтезированы в соответствии с приведенной схемой:



Соединения выделены с выходами 80-95 % в виде устойчивых на воздухе мелкокристаллических веществ. Лантаноидсодержащие мономеры вступают в реакции метатезисной полимеризации с использованием катализатора Граббса III поколения:



Методом spin-coating из раствора ацетилацетона получены наноразмерные пленки синтезированных лантаноидсодержащих полимеров, обладающие металл- и лигандцентрированной фото- и электролюминесценцией.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00436)*

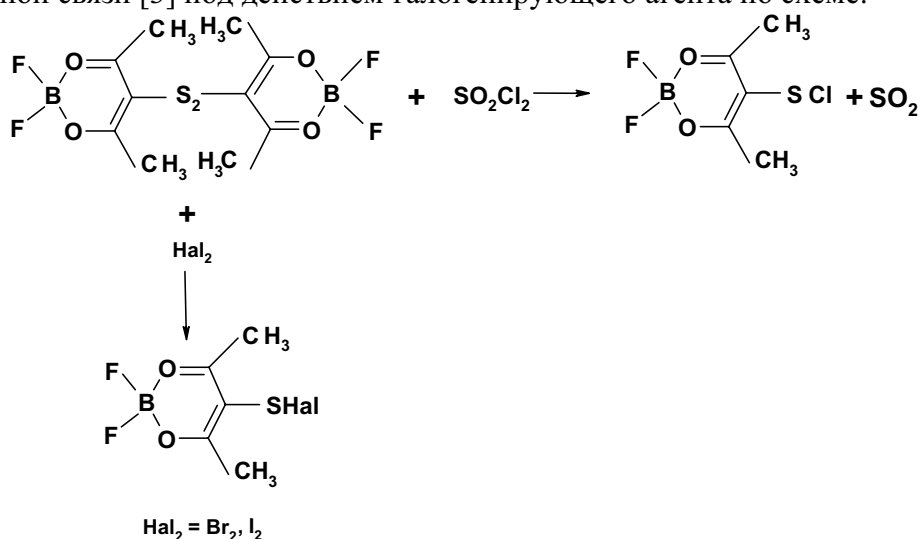
## СУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДЫ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА

И.В. Свистунова, Н.П. Шапкин, П.А. Чапала, М.Ю. Зязева

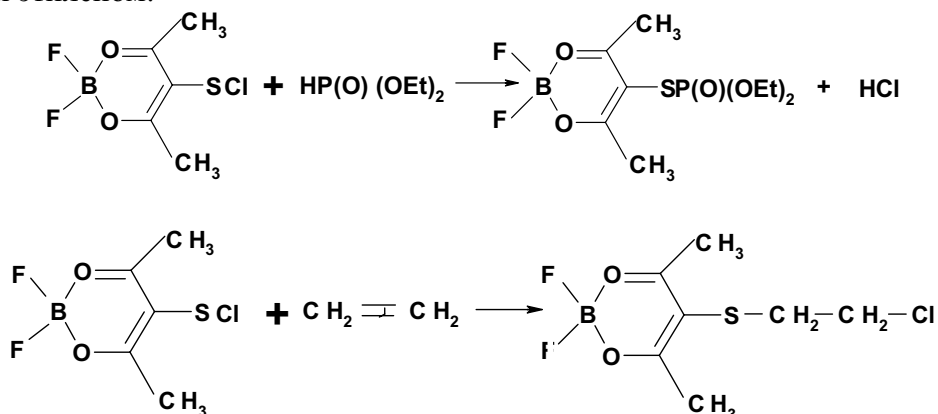
Дальневосточный государственный университет  
irasvist@gmail.com

Высокая реакционная способность сульфенилхлоридных производных  $\beta$ -дикетонатов металлов делает удобным их использование для получения комплексов, содержащих у центрального атома углерода тиофосфатную, тиохлорэтильную, тиовинильную и др. группировки. Однако, число сульфенилхлоридов  $\beta$ -дикетонатов ограничено. Эти соединения выделены и охарактеризованы для Cr(III), Co(III), Al(III), Be(III) [1,2], Rh(III), Ru(III), V(III)[2]. В настоящей работе получены сульфенилгалогениды ацетилацетоната дифторида бора.

В отличие от других сульфенилхлоридов  $\beta$ -дикетонатов, которые синтезируются из  $\gamma$ -незамещенных комплексов, в данном случае была использована реакция расщепления дисульфидной связи [3] под действием галогенирующего агента по схеме:



Для полученного сульфенилхлорида проведены взаимодействия с диэтилфосфористой кислотой и этиленом:



[1] Klüber R.// J. Am. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. N. 14. P. 3030.

[2] Свистунова И.В., Шапкин Н.П., Николаева О.В.// ЖОХ. 2005. Т.75. Вып.3. С. 367.

[3] Свистунова И.В., Федоренко Е.В.//ЖОХ. 2008. Т.78. Вып.8. С. 1280.

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ ЛИОТРОПНЫХ МЕЗОГЕНОВ

Н.М. Селиванова<sup>1</sup>, В.С. Лобков<sup>2</sup>, Ю.Г. Галяметдинов<sup>1</sup>

1 - Казанский государственный технологический университет, кафедра физической и коллоидной химии, Казань, Россия

2 - Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, Лаборатория быстрых молекулярных процессов, Казань, Россия  
natsel@mail.ru

Повышенный интерес к лиотропным жидкокристаллическим системам (ЛЖК) обусловлен тем, что процессы самоорганизации, лежащие в основе их формирования, используются при реализации стратегии темплатного синтеза наноматериалов. При этом важным аспектом является возможность контроля геометрии, архитектуры и размера. Использование ЛЖК в технических устройствах требует разработки технологий их создания, обуславливающих определенную молекулярную и пространственную организацию.

На основе разработанных методик были синтезированы лиотропные лантаноидсодержащие ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) жидкие кристаллы на базе олигоэтиленоксидов с различным числом оксиэтилированных групп –  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$  ( $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ ),  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$  ( $\text{C}_{12}\text{EO}_4$ ).

Методами поляризационной оптической микроскопии и рентгеновской дифракции в малых углах изучены жидкокристаллические свойства, идентифицированы типы мезофаз и установлены геометрические параметры полученных ЖК комплексов лантаноидов. Показано, что независимо от типа иона, системы на основе  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  формируют гексагональную мезофазу, а на основе  $\text{C}_{12}\text{EO}_4$  образуется ламеллярная ЖК фаза. Надмолекулярная организация и ориентационные свойства изучались методами АСМ, ТЭМ. На основании данных время-разрешенной люминесценции и изучения кинетики люминесцентного свечения, впервые установлено влияние типа надмолекулярной организации молекул на эффективность люминесценции в подобных системах. Показана возможность управления фотофизическими свойствами путем варьирования типа органического лиганда, растворителя, изменения температуры и степени ориентации мезофазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 08-03-00984-а, Гос. контракта № 02.552.11.7027.

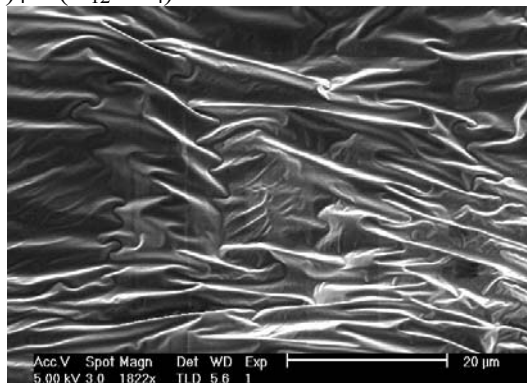


Рис. 1 Данные ТЭМ системы  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Eu}^{3+}$ .

## СОЛЬ РЕЙНЕКЕ В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА

В.В. Семенака, О.В. Нестерова, В.Н. Кокозей

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет, Киев, Украина  
vs@univ.kiev.ua

В докладе на примере соли Рейнеке ( $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ ) показана возможность использования анионных комплексов в прямом синтезе гетерометаллических соединений хрома. Приведены результаты исследования взаимодействия в системах:

$\text{M}^0$  -  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$  - L - Solv

$\text{M}^0/\text{MO}$  -  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$  -  $\text{H}_n\text{L}$  - Solv



$M^0$  - Cu, Ni, Co, Mn, Fe; MO – ZnO, CdO; L – апротонный лиганд, например этилендиамин (en), 2,2'-дипиридил (dipy), 1,10-фенантролин;  $H_nL$  – протондонорный лиганд, например, аминспирт (диэтаноламин, метилдиэтаноламин, бутилдиэтаноламин, триэтаноламин); Solv – ДМСО, ДМФА,  $CH_3OH$ ,  $CH_3CN$ .

Установлено, что в зависимости от характера системы соль Рейнеке может выступать как в качестве источника металлолигандов, так и источника хрома, подвергаясь при этом частичной или полной деструкции. Так, при взаимодействии порошка кобальта с диметилсульфоксидным раствором соли Рейнеке выделен комплекс  $[Co(ДМСО)_4(H_2O)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot 6ДМСО \cdot 2H_2O$ , содержащий анион соли Рейнеке в качестве металлолиганда. Частичная деструкция соли Рейнеке наблюдалась для en или dipy с образованием соединений  $[Co(en)_2(NCS)Cl][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ ,  $[Co(dipy)(NCS)_2(NH_3)_2][Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot 2CH_3CN$ . Полная деструкция соли Рейнеке характерна для аминспиртов, что приводит к образованию комплексов с различным соотношением металлов (CuCr, CdCr<sub>3</sub>, MnCr<sub>6</sub>, M<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> (M – Co, Mn, Zn), Fe<sub>2</sub>Cr<sub>6</sub>, Mn<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>) и различным строением гетерометаллического ядра. Так, в комплексе  $[Mn_3Cr_4(NCS)_6(HL)_6]$  (H<sub>3</sub>L – триэтаноламин) шесть  $\mu_2$ -O и шесть  $\mu_3$ -O атомов кислорода депротонированных триэтаноламинов связывают атомы металлов с образованием структуры типа Андерсона (рис.).

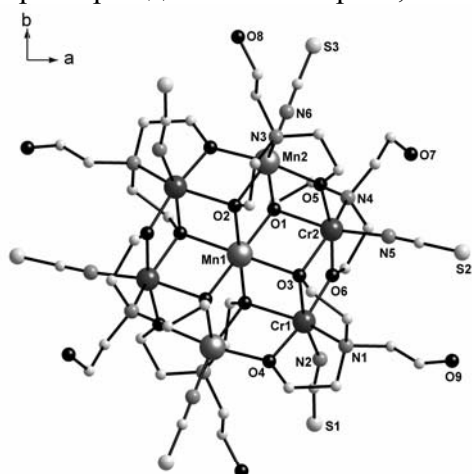


Рис. Молекулярное строение комплекса  $[Mn_3Cr_4(NCS)_6(HL)_6]$

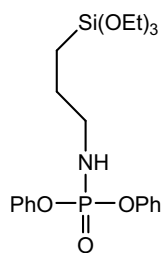
В докладе приведены результаты физико-химических и рентгеноструктурных исследований синтезированных комплексов.

## КОМПЛЕКСЫ РЗМ В ОРГАНИЧЕСКИХ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

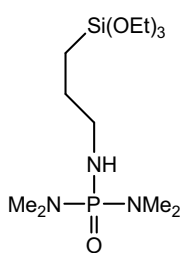
В.В. Семенов

*Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, Н.Новгород  
vvsemenov@iomc.ras.ru*

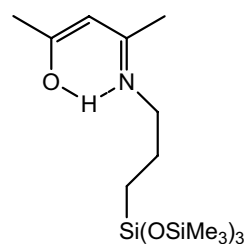
Допированные катионами РЗМ прозрачные органические полимеры и органо-неорганические гибридные материалы вызывают неизменный интерес, обусловленный перспективами их использования в качестве излучающих систем в твердотельных лазерах и в волоконно-оптических усилителях. Кремнийорганические соединения обладают комплексом полезных свойств, таких как устойчивость к действию УФ света, прозрачность, гидрофобность. Данные качества передаются координационным соединениям, содержащим органосилановые фрагменты. В докладе представлены сведения о синтезах новых кремнийсодержащих лигандов I – VI. На их основе получены комплексы Eu, Tb, Er, Yb, найдены условия формирования лантаноидсодержащих золь-гель пленок и стекол и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Комплексы европия и эрбия с силоксановым лигандом III представляют собой устойчивые к гидролизу перегоняющиеся в вакууме жидкости. Предложена серия органических и фторкремнийорганических мономеров и олигомеров для создания люминесцирующих стекол и пленок, содержащих инкорпорированные координационные соединения.



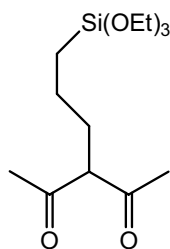
I



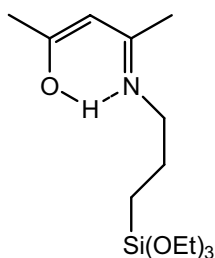
II



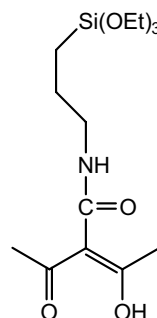
III



IV



V

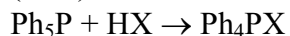


VI

## КАРБОКСИЛАТЫ И СУЛЬФОНАТЫ ТЕТРАФЕНИЛФОСФОРА. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

В.С. Сенчурин, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Е.А. Бояркина  
 Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
 vvsharutin@rambler.ru

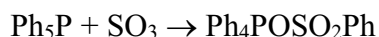
Взаимодействием сольвата пентафенилфосфора  $\text{Ph}_5\text{P} \cdot \frac{1}{2} \text{PhH}$  (I) с карбоновыми и сульфоновыми кислотами синтезированы карбоксилаты тетрафенилфосфора  $\text{Ph}_4\text{POC}(\text{O})\text{R}$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)$  (II),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$  (III),  $\text{H}$  (IV),  $\text{Me}$  (V),  $\text{CCl}_3$  (VI),  $\text{Ph}$  (VII),  $\text{PhCH}=\text{CH}$  (VIII),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (IX),  $\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$  (X),  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (XI) и сульфонаты тетрафенилфосфора  $\text{Ph}_4\text{POSO}_2\text{Ar}$ ,  $\text{Ar} = \text{Ph}$  (XII),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$  (XIII),  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH}-3)(\text{OH}-4)$  (XIV).



$\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{R}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-2)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{PhCH}=\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$

$\text{X} = \text{OSO}_2\text{Ar}$ ;  $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH}-3)(\text{OH}-4)$

Соединение XII получено также из I и оксида серы  $\text{SO}_3$  в бензоле.



По данным PCA, в кристаллах I присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул, имеющих мало искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию (IA -  $\text{C}_{\text{акс}}\text{P}\text{C}_{\text{акс}}$  178.44(8)°;  $\text{P}-\text{C}_{\text{акс}}$  1.985(2), 1.987(2) Å,  $\text{P}-\text{C}_{\text{экв}}$  1.854(2), 1.848(2), 1.840(2) Å; IB -  $\text{C}_{\text{акс}}\text{P}\text{C}_{\text{акс}}$  178.45(9)°;  $\text{P}-\text{C}_{\text{акс}}$  1.980(2), 1.975(2) Å,  $\text{P}-\text{C}_{\text{экв}}$  1.840(2), 1.846(2), 1.854(2) Å). В катионах соединений II, III, XIV координация атомов фосфора тетраэдрическая ( $\text{CPC}$  106.2(2)-111.6(1)° в II, 104.01(6)-113.03(6)° в III, 107.54(6)-112.79(6)° в XIV); в анионах присутствуют внутримолекулярные водородные связи O-

H...O с участием атома водорода оксигруппы и атома кислорода карбоксилатной группы (1.34 Å - II, 1.23 Å - III, 1.83 Å - XIV).

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНО- И ПОЛИ(ГОМО- И ГЕТЕРО)ЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ(IV) С МНОГООСНОВНЫМИ КИСЛОТАМИ

В.С. Сергиенко<sup>1</sup>, Л.Х. Миначева<sup>1</sup>, И.И. Сейфулина<sup>2</sup>, Е.Э. Марцинко<sup>2</sup>

1 - Учреждение Российской Академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

2 - Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина  
sergienko@igic.ras.ru

Определена кристаллическая структура биологически активных координационных соединений германия(IV) с широким спектром потенциально полидентатных органических лигандов - анионов лимонной (H<sub>4</sub>Cit), винной (H<sub>4</sub>Tart), нитрилтриуксусной (H<sub>3</sub>Nta), этилендиаминтетрауксусной (H<sub>4</sub>Edta), 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной (H<sub>3</sub>Npdta), оксиэтилидендифосфоновой (H<sub>4</sub>Oedph) кислот. Атом Ge во всех соединениях, кроме одного, имеет искаженную октаэдрическую координацию. В мономерном комплексе [Ge(HCit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (I) анионы лимонной кислоты выполняют тридентатную бис(хелатную) функцию. В димерном комплексе {[Ge(OH)]<sub>2</sub>(μ-Tart)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> (II) каждый атом Ge имеет необычную тетрагонально-пирамидальную координацию (4O<sub>Tart</sub>+OH) с гидроксолигандом в аксиальной позиции. Анионы винной кислоты выполняют тетрадентатную бис(хелатно)-мостиковую функцию. В комплексе [Ge(μ-Tart)(μ-OH)]<sub>2</sub><sup>2-</sup> (III) центральный димерный фрагмент [Ge(μ-Tart)]<sub>2</sub>, аналогичный таковому в структуре II, объединен двойными гидроксомостиками с двумя подобными фрагментами в бесконечную цепочку. При этом координационный полиэдр каждого атома Ge в III достраивается до октаэдра (4O<sub>Tart</sub>+2OH). В мономерных комплексах [Ge(Nta)(OH)]<sub>2</sub> (IV) и [Ge(Edta)(OH)]<sup>-</sup> (V) ионы-комплексоны выполняют соответственно тетрадентатную (3O, N) и пентадентатную (3O, 2N) функцию. В гетероядерной димерной молекуле [Ge(OH)(μ-NHpdta)(μ-OH)Nd(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (VI) атомы Ge и Nd объединены мостиковыми гидроксолигандом и атомом кислорода депротонированной изо-пропанольной группы аниона NHpdta<sup>4-</sup>, выполняющего октадентатную (2N, 6O) гекса(хелатно)-мостиковую функцию. В олигомерном гексаядерном циклическом анионе [Ge<sub>6</sub>(μ-OH)<sub>6</sub>(μ-Oedph)<sub>6-n</sub>(μ-H)<sub>n</sub>]<sup>6-n</sup> Oedph]<sup>6-n</sup>, N=0 (VII) и 2 (VIII) атомы германия попарно объединены гидроксильным и оксиэтилидендифосфонатным мостиками. Обсуждается влияние органических, щелочного (K<sup>+</sup>), щелочноземельного (Ba<sup>2+</sup>) катионов и водородных связей на формирование супрамолекулярной структуры кристаллов I-VIII.

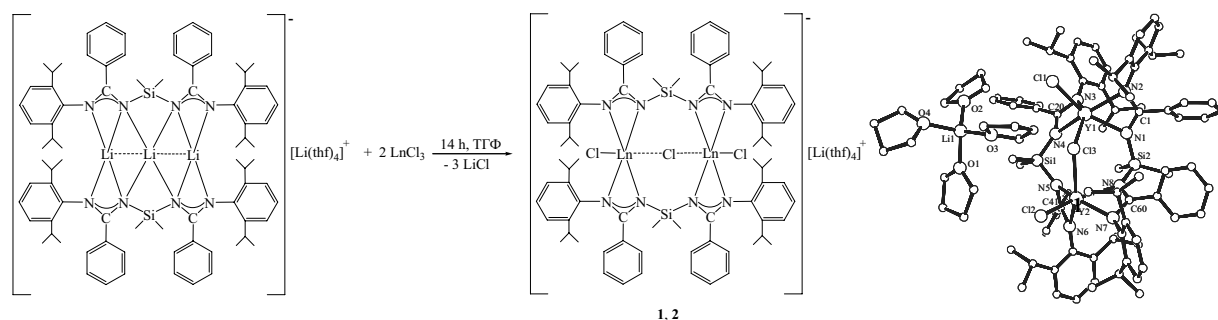
## ХЛОРИДНЫЕ, АЛКИЛЬНЫЕ И ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИАНИОННЫМИ АМИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Г.Г. Скворцов, А.О. Толпыгин, А.В. Шавырин, Г.К. Фукин, Е.В. Баранов, А.А. Трифонов  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н. Новгород, Россия  
grigoryskvortsov@rambler.ru

Настоящая работа посвящена синтезу хлоридных, алкильных и гидридных комплексов лантаноидов в амидинатном (L = {(R<sup>1</sup>NC(R<sup>2</sup>)N)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup>, где R<sup>1</sup> = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) лигандном окружении, а также изучению их каталитической активности.

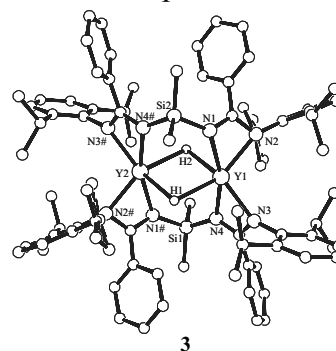
По реакциям дилитиевой соли [{(R<sup>1</sup>NC(R<sup>2</sup>)N)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>][Li(THF)<sub>4</sub>] с трихлоридами лантаноидов LnCl<sub>3</sub> были синтезированы димерные хлоридные комплексы [{(R<sup>1</sup>NC(R<sup>2</sup>)N)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>][Li(THF)<sub>4</sub>] (Ln = Y (1), Lu (2)). Комплекс 1 существует в виде

разделенной ионной пары. В комплексном анионе каждый лиганд одновременно координируется на оба атома иттрия.



С целью получения гидридных комплексов предварительно по реакции метатезиса хлоридов 1 и 2 с эквимольным количеством  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  были синтезированы алкильные производные. Взаимодействие алкилов с  $\text{PhSiH}_3$  проходит в толуоле при комнатной температуре и приводит к образованию гидридных комплексов  $[\{(\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^2)\text{N})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}\text{LnH}]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (3),  $\text{Lu}$  (4)).

Рентгеноструктурное исследование показало, что гидрид 3 имеет димерное строение. Атомы иттрия в комплексе координированы четырьмя атомами азота двух амидинатных лигандов и связаны по  $\mu^2$ -типу с двумя мостиковыми гидридными лигандами.



Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-03-00391 и DFG-РФФИ 06-03-04001.

## ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ, СТРУКТУРА

Л.С. Скогарева

*ИОНХ им.Н.С.Курнакова РАН, лаборатория магнитных материалов, г. Москва, Россия  
scog@rbcmail.ru*

Сильные окислительные свойства пероксодисульфатов определяют их практическое применение в качестве отбеливателей, дезинфицирующих веществ (бактерициды и бактериостатики), компонентов горючих составов, инициаторов радикальной полимеризации. В данном исследовании разработан системный подход к синтезу этих соединений. Возможности различных методов продемонстрированы на примере синтезов аквакомплексных пероксодисульфатов стронция  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{S}_2\text{O}_8$  и магния  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{S}_2\text{O}_8$ , персульфатных аминоккомплексов вида  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ ). Соединения исследованы методами колебательной спектроскопии (ИК, КР), РФА. Изучена устойчивость веществ при хранении и при нагревании в политермическом режиме.

В ИК-спектрах пероксодисульфатов найдены полосы колебаний аниона  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , связи N–H в аминогруппе, связей M–O и M–N. Колебаниям  $\nu(\text{O}-\text{O})$  и  $\nu_s(\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S})$  в спектре КР соответствуют линии при 805 и 842  $\text{cm}^{-1}$ .

Методом порошковой дифракции (пРФА) определена структура  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_8$ . В комплексном катионе  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  атом цинка координирован по вершинам тетраэдра четырьмя атомами азота молекул аммиака; средняя длина связи Zn–N 2.048 Å, связь N–H (0.890 Å) короче, чем в молекуле аммиака и в аммонийном катионе. В анионе  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  длина связей S–O<sub>мост.</sub> 1.674(14) Å, S–O<sub>конц.</sub> 1.427(12) Å, длина пероксидной связи O–O 1.465(16)

А. Атомы азота катионов имеют короткие межмолекулярные контакты с атомами кислорода анионов. Существование трехмерного жесткого каркаса межмолекулярных водородных связей N–H...O обеспечивает стабильность соединения.

## ПЕРОКСОПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИЛАПАТИТА

Л.С. Скогарева, Г.П. Пилипенко, И.В. Шабалова, Т.А. Трипольская  
ИОНХ им.Н.С.Курнакова РАН, лаборатория магнитных материалов, г. Москва, Россия  
scog@rbcmail.ru

Биокерамика, основанная на гидроксиапатите (ГА) и других фосфатах кальция, является прекрасным биосовместимым материалом, используемым в травматологии, ортопедии, стоматологии, краниопластике для замещения костных дефектов различного происхождения. Преимуществом биокерамики на основе фосфата кальция и гидроксиапатита перед другими синтетическими материалами считается высокое сродство с костной тканью и способность к биодеградации с последующим замещением новообразованной костью.

Биологическое поведение гидроксиапатита сильно зависит от его физико-химических характеристик, структурных искажений в кристаллической решетке. С другой стороны известно, что пероксид водорода играет существенную роль в биохимических процессах. Образование пероксида водорода наблюдается во всех метаболических состояниях. Перекисный ряд превращений включает образование из активного кислорода супероксид-иона, который переходит в  $H_2O_2$  спонтанно или под действием супероксида дисмутазы. Пероксид водорода, входящий в состав стоматологических паст и гелей для отбеливания зубной эмали, оказывает существенное влияние на структуру денты, поверхностную морфологию, ее проницаемость и прочность. Данная работа посвящена изучению окислительного действия пероксида водорода на гидроксиапатит и возможности получения пероксидной биокерамики.

Пероксопроизводные гидроксиапатита вида  $Ca_5(PO_4)_3(OH) \cdot nH_2O \cdot mH_2O_2$  ( $n = 0.5-19.5$ ,  $m = 0.5-7.5$ ) с содержанием пероксида водорода до 25% синтезированы реакцией гидроксиапатита  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot xH_2O$  с 12%- – 90%-ными растворами  $H_2O_2$  при 0°C. Исследования обнаружили влияние гидратации ГА на состав пероксоапатита, преимущественное замещение (по сравнению с присоединением) молекул воды в каналах гидроксиапатита на молекулы пероксида водорода. Связывание пероксогрупп идет не только по сольватационному механизму, но и путем координации пероксолигандов с атомами кальция. Устойчивая в течение длительного времени форма пероксогидроксиапатита соответствует составу  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)(OOH)$ . Соединения исследованы методами колебательной спектроскопии, РФА, ТГА.

## СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО УЗЛА В ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ А,А'-БИПИРИДИЛ ПОДОБНЫЕ ГРУППЫ

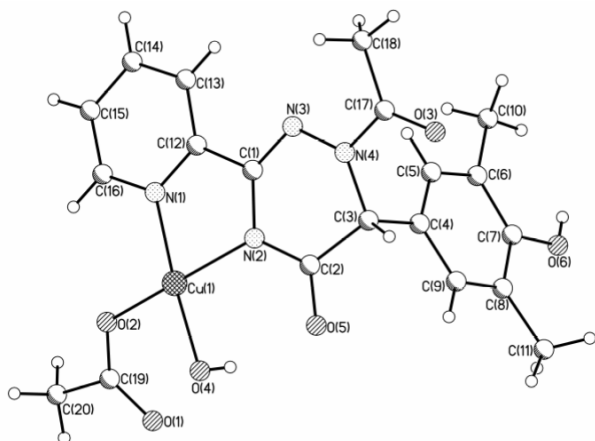
П.А. Слепухин<sup>1</sup>, А.В. Пестов<sup>1</sup>, Ю.Г. Ятлук<sup>1</sup>, О.Н. Чупахин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup> - Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург; Уральский государственный технический университет-УПИ, Екатеринбург  
slpukhin@ios.uran.ru

Ранее нами впервые показана возможность функционализации фенолформальдегидных смол производными 1,2,4-триазина путем полимераналогичных превращений с использованием  $S_N^H$  методологии трансформации ароматических соединений [1]. В результате этого получается сорбент, обладающий хелатной группой, структурно подобной  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилу. Настоящая работа посвящена рентгеноструктурному

исследованию комплекса меди (II) с 1-ацетил-3-(2-пиридил)-6(3,5-диметил-4-гидроксифенил)-1,2,4-триазин-5-(2*H*)-оном (**L**) – модельным соединением полученных хелатных полимеров.



Лиганд **L** был получен путем взаимодействия 1-ацетил-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин-5-(2*H*)-она и 2,6-диметилфенола в присутствии CF<sub>3</sub>COOH и охарактеризован методами элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопией. Комплекс состава [Cu(L)(OH)(AcO)] получен в виде ультрамариновых кристаллов реакцией Cu(АсО)<sub>2</sub> с натриевой солью лиганда и последующей кристаллизацией из водной АсОН.

Основные параметры эксперимента РСА (МоК $\alpha$ , графитовый монохроматор, 295 К,  $\omega$ -сканирование на углах  $2.78^\circ < \theta < 26.38^\circ$ ): моноклинная сингония, пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $a=14.1281(11)$  Å,  $b=16.1428(14)$  Å,  $c=9.4758(6)$  Å,  $\beta=96.038(6)^\circ$ ,  $V=2149.1(3)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}}=1.474$  г/см<sup>3</sup> для  $Z=4$  валового состава C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Собрано 4243 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0492$ ),  $R_1 = 0.0408$ ,  $wR_2 = 0.0613$  [для  $I > 2\sigma(I)$ ],  $S=1.009$ ,  $\Delta\rho_{\text{max/min}} 0.421/-0.308$  еÅ<sup>-3</sup>.

В комплексе ион меди (II) формирует координационное окружение в виде квадратной пирамиды. В вершине пирамиды находится карбонильный атом кислорода ацетатной группы соседней молекулы О(1). Таким образом, в кристалле комплекс образует координационно-полимерную цепь, в которой ацетат ион выполняет бидентатную мостиковую функцию. Вопреки ожиданиям, фенольный гидроксил в комплексообразовании не участвует.

1. Чупахин О.Н., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. *Изв. АН., Сер. хим.*, 2009, № 1. С.253-255.

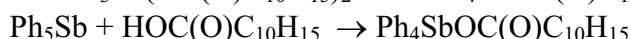
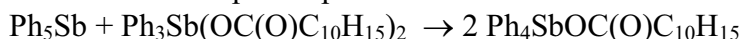
## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1-АДАМАНТАНКАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРА- И ТРИАРИЛСУРЬМЫ

С.А. Смирнова<sup>1</sup>, В.С. Сенчурин<sup>2</sup>, В.В. Шарутин<sup>2</sup>, О.К. Шарутина<sup>2</sup>, А.П. Пакустина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Дальневосточный аграрный государственный университет

<sup>2</sup> - Благовещенский государственный педагогический университет  
fastovetsol@mail.ru

Взаимодействием пентафенилсурьмы с бис(1-адамантанкарбоксилатом) трифенилсурьмы (I) в бензоле синтезирован сольват 1-адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы с бензолом (II), который был идентичен соединению, полученному из пентафенилсурьмы и 1-адамантанкарбоновой кислоты в растворе бензола.



Бис(1-адамантанкарбоксилат) трифенилсурьмы получен из трифенилсурьмы и 1-адамантанкарбоновой кислоты в присутствии пероксида водорода в эфире. Аналогично синтезирован бис(1-адамантанкарбоксилат) три-*мета*-толилсурьмы (III). По данным РСА в I, II и III атомы Sb обладают искаженной тригонально-бипирамидальной координацией (*транс*-углы CSbO и OSbO составляют  $174.58^\circ$  и  $179.42^\circ$ ,  $173.10^\circ$ ). В молекулах комплекса III один из толильных лигандов разупорядочен по двум позициям (рисунок).



102, 44, 74, 102, 174, 300, 144, 240, 414, 720, 1260 изомеров. Так, для X-замещенных структурных изомеров комплекса меркаптоамината никеля (II) с Ag получим ряд  $\Phi' = h^8 + 2h^7x + 6h^6x^2 + 8h^5x^3 + 11h^4x^4 + 8h^3x^5 + 6h^2x^6 + 2hx^7 + x^8$ . Результаты перечисления X-, XY-, ... изомеров и распределение их по семействам важны при формировании файлов гомологических рядов молекулярных и кристаллических структур и построении математических моделей прогнозирования [1] констант устойчивости и других свойств.

Литература

1. Смоляков В.М., Соколов Д.В., Нилов Д.Ю., // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и приклад. химии. Москва. 2007. С. 524.

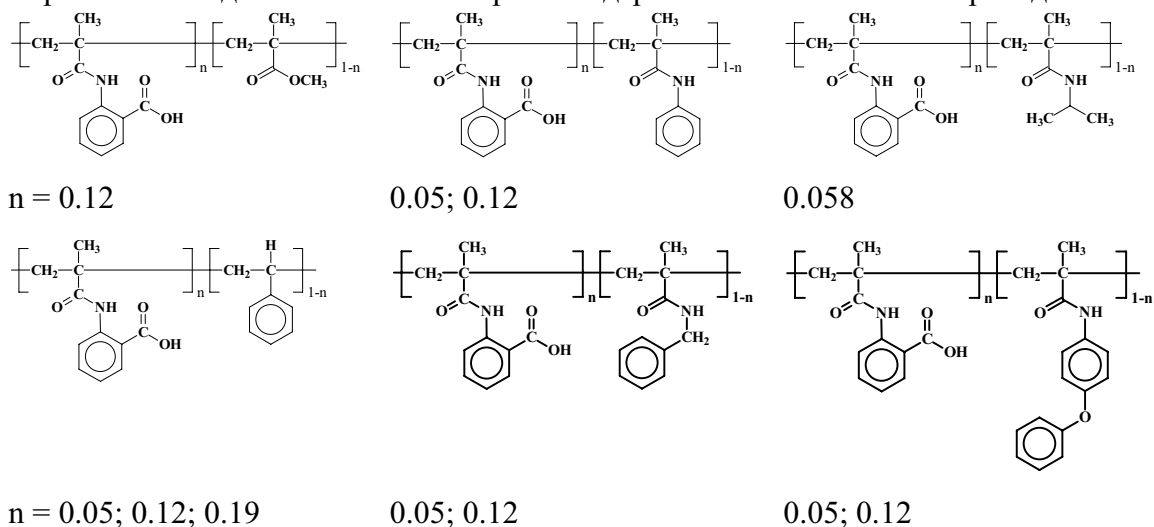
## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОГО ЛИГАНДА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ ТЕРБИЯ

Р.Ю. Смыслов, Т.Д. Ананьева, Т.Н. Некрасова, А.В. Якиманский

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург  
polar@mail.macro.ru*

Для установления влияния структуры полимерного лиганда на интенсивность люминесценции металл-полимерных комплексов (МПК) в "твердых растворах" на основе ионов  $Tb^{3+}$  методом свободно-радикальной сополимеризации синтезированы сополимеры, в которых носителями ионов являются звенья метакрилоил-орто-аминобензойной кислоты (МАБК), а в качестве сомономерных звеньев – виниловые мономеры с алифатическими или ароматическими группировками. При этом варьировали как содержание ароматических звеньев, так и способ их присоединения к основной цепи – через амидную связь или непосредственно к основной цепи.

Строение исследованных сополимеров и содержание звеньев МАБК приведено ниже:



Обнаружено, что увеличение содержания звеньев МАБК от 5 до 12 мол. % в сополимере приводит к возрастанию интенсивности люминесценции МПК. Такой характер изменения интенсивности люминесценции, вероятно, связан с особенностями взаимодействия ароматических группировок стирола и МАБК, которые способствуют усилению контактов с ионами  $Tb^{3+}$ . Однако при присоединении ароматической группировки через амидную связь интенсивность люминесценции МПК с ростом содержания звеньев МАБК падает, что может быть связано с микроблочностью их распределения вдоль цепи. Введение массивных ароматических заместителей приводит к обратному эффекту. Показано, что взаимодействие СПЛ с ионами  $Me^{3+}$  приводит к компактизации макромолекулярного лиганда в растворе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-03-00502.*



## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С ХИРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

О.В. Соколова<sup>1</sup>, Е.В. Скворцова<sup>2</sup>, О.В. Пискунова<sup>1</sup>, Е.П. Студенцов<sup>1</sup>, А.Н. Скворцов<sup>2</sup>,  
В.Н. Спевак<sup>1</sup>

*1 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

*2 - Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
scarba@list.ru*

Координационные соединения хирального типа представляют большой интерес, как для теории, так и для практики координационной химии.

Использование таких соединений в металлокомплексном катализе уже позволило получить ряд полезных продуктов. Особенно важно учитывать это и использовать при производстве лекарственных препаратов.

Однако многие вопросы, связанные с передачей хиральной информации от лиганда к металлу и далее катализируемым субстратам остаются практически не изученными.

В работе были синтезированы разнообразные соединения платины с хиральными лигандами, содержащими асимметричные атомы углерода или серы, а также соединения, обладающие молекулярной асимметрией.

Модифицирован препаративный способ получения оптически чистого S-2-амино-2'-гидрокси-1,1'-бинафтила ( S-Нобина ), предшественника в синтезе других несимметричных 1,1'-бинафтилов, применяемых в качестве лигандов при создании катализаторов асимметрического катализа и подробно изучены УФ и КД спектры этого соединения.

Синтезированы координационные соединения платины (II) с S-нобином и получены кристаллические соли, обладающие исключительно большой вращательной способностью по данным кругового дихроизма.

Во всех изученных соединениях в области ~300 нм проявляются полосы d-d-переходов атома Pt, что указывает на индукцию хиральности с лиганда на атом металла.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ грант (№ 07-03-00823)*

## СУЛЬФОКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ (II) С ПРИРОДНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

О.В. Соколова, С.С. Филимонова, О.В. Пискунова, Е.П. Студенцов, Г.П. Гурьянова,  
В.Н. Спевак, Н.К. Скворцов

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
scarba@list.ru*

Проведен синтез координационных соединений платины (II) смешанного типа, содержащих как органические сульфоксиды, так и молекулы природных аминокислот или их производных.

Поскольку в дальнейшем планируется использовать эти соединения в качестве гомогенных катализаторов в реакциях гидросилилирования, эти соединения должны хорошо растворяться в органических растворителях. Наиболее подходящими для этих целей являются соединения неэлектролитного типа  $[Pt(L)(A-O)X]^0$ , где (A-O)- альфа-аминокислоты, связанные бидентатно с центральным атомом , (L) –разнообразные серасодержащие лиганды, с донорным атомом серы, X – различные по своей природе ацидолиганды. Для повышения растворимости в случае аланина были синтезированы его N-производные: N-Me , NBz и N(Me)Bz.

Замещение приводило к заметному повышению растворимости комплексов с ними в органических растворителях, а также к появлению нового центра асимметрии за счет комплексообразования.

Использование в качестве одного из лигандов  $R_2SO$  обусловлено тем, что все многочисленные соединения с ними, как показали наши предыдущие исследования, являются эффективными катализаторами гидросилилирования олефинов и карбонильных соединений.

Другим параметром влияния на растворимость комплексов было изменение природы ацидо-лиганда X. Изучена возможность замещения хлоридного лиганда на более подвижные анионные лиганды (нитратный и тозилатный). Растворимость комплексов изменялась в ряду:  $Tos^- > NO_3^- > Cl^-$  Таким образом, в результате проделанной работы проведен синтез новых оптически активных соединений платины и установлено, как можно повышать растворимость этих соединений в органических растворителях, изменяя природу лигандов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ грант (№ 07-03-00823)*

## ДВЕ ФОРМЫ ЦИС-ДИХЛОРОБИС(ЭТИЛАМИН)ПЛАТИНЫ(II)

А.К. Старков, С.Д. Кирик, Г.А. Кожуховская  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
kaz@icct.ru

Комплексное соединение цис-дихлоробис(этиламин)платины(II) проявляет противоопухолевую активность и является менее токсичным по сравнению с цис-дихлородиамминплатины(II) и может найти применение для лечения злокачественных заболеваний.

Новый синтез комплексного соединения платины(II) цис-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] позволил обнаружить, что при получении этого соединения в процессе кристаллизации обнаруживаются две формы, отличающиеся между собой физико-химическими свойствами. Для доказательства индивидуальности и строения обеих форм соли цис-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] использовали методы элементного и рентгеноструктурного анализов, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и масс-спектроскопии.

Для соединения цис-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] формы А определены параметры элементарной моноклинной ячейки с группой симметрии  $P 2_{1/n}$   $a = 10,096(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,157(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,038(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,35^{\circ}(3)$ ,  $V = 980.78 \text{ \AA}^3$ .  $Z = 4$ .

Для соединения цис-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] формы В определены параметры элементарной моноклинной ячейки с группой симметрии  $P 2_{1/n}$   $a = 10,424(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,341(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,031(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,36^{\circ}(4)$ ,  $V = 1032.35 \text{ \AA}^3$ .  $Z = 4$ .

ИК-спектроскопические исследования обеих форм указывают на различие валентных колебаний связи N-H для формы А  $\nu(N-H) = 3198, 3207, 3230 \text{ см}^{-1}$ , для формы В  $\nu(N-H) = 3201, 3227 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Возможно, это связано с наличием внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей в этих формах и с разным их соотношением.

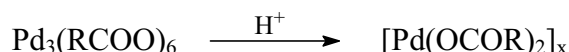
При термическом разложении двух форм соли цис-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] обнаружено, что форма А начинает разлагаться при 180<sup>0</sup>С, а форма В при 190<sup>0</sup>С. Анализ масс-спектров отходящих газов при термогравиметрии двух форм соли цис-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] позволил предложить механизм его разложения.

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных подтверждает, что в процессе синтеза это соединение может кристаллизоваться в двух формах А и В. Образование той или иной формы определяется стерическим фактором этильной группы и её конформационным изменением, что приводит к изменению и водородных связей в этих соединениях.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ ПАЛЛАДИЯ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

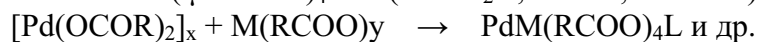
И.П. Столяров, Н.В. Черкашина, Н.С. Ахмадуллина, Л.И. Демина  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
stolarov-igic.ras@rambler.ru

В отличие от нашедшего широкое применение в катализе ацетата палладия  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ , полимерные карбоксилаты  $[\text{Pd}(\text{OCOR})_2]_x$  (I) изучены пока недостаточно. До недавнего времени были известны только ацетат и перфторкарбоксилаты ( $R = \text{Me}$ ;  $R_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$ ), а также взрывчатый полимерный формиат. О причинах образования таких комплексов и об их химических свойствах почти ничего не известно. Мы синтезировали ряд новых полимерных карбоксилатов (пропионат, н- и изобутират, акрилат, перфторбутират и др.). Полимеризация карбоксилатов  $\text{Pd}_3(\text{RCOO})_6$  (II) протекает в присутствии сильных кислот ( $\text{HNO}_3, \text{HClO}_4$ ):



Полученные комплексы представляют собой мелкокристаллические порошки, цвет которых варьирует от розового до краснофиолетового, нерастворимые в органических растворителях (только перфторкарбоксилаты растворимы в кетонах). Они охарактеризованы данными химического анализа, РФА, ИК-спектрами и ДТА.

Полимерные карбоксилаты I отличаются от трехъядерных не только растворимостью, но и крайне невысокой реакционной способностью. Так, в отличие от ацетата II, легко превращающегося под действием (перфтор)карбоновых кислот в соотв. карбоксилаты, полимерный ацетат палладия I не реагирует ни с карбоновыми кислотами ни с трифторуксусной кислотой даже при длительном кипячении. Однако, реакции полимеров I с карбоксилатами 3d- (Zn, Cu, Co, Ni, Mn и др.) и 4f-элементов (Nd, Sm, Yb и др.) в карбоновых кислотах протекают гладко с образованием растворимых двух-, трех- и четырехъядерных смешанных карбоксилатов с общим структурным мотивом  $\text{Pd}(\mu\text{-RCOO})_4\text{ML}$  ( $L = \text{H}_2\text{O}, \text{MeCN}, \text{RCOOH}$ ):



Ранее в препаративной реакции получения гетероядерных комплексов палладия использовали только трехъядерные ацетат и пивалат палладия. Применение новых исходных соединений заметно расширяет синтетические возможности метода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 09-03-00514), Фонда Президента РФ (НШ-1733.2008.3) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№8).*

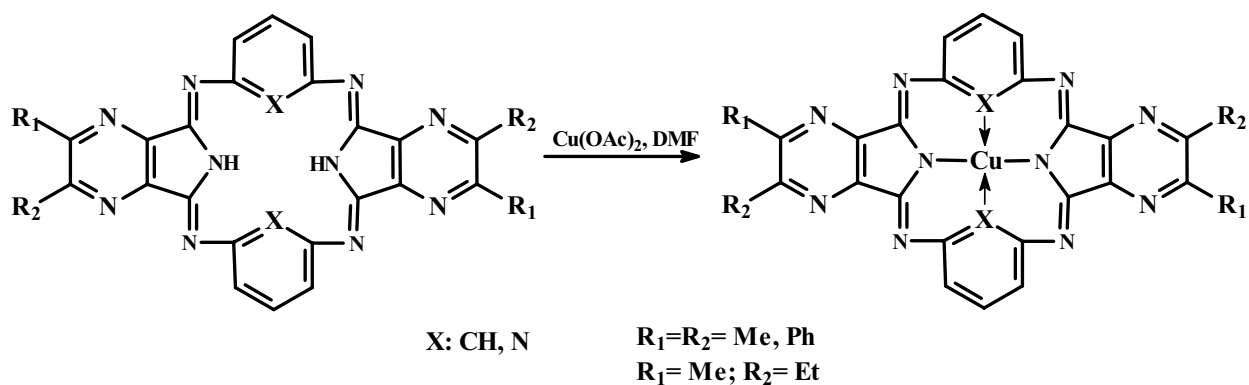
## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗИНСОДЕРЖАЩИХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ АВАВ-ТИПА С МЕДЬЮ (II)

М.Г. Стряпан, М.К. Исляйкин

Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, г.Иваново, Российская Федерация  
stami@mail.ru

Макрогетероциклические соединения (Mc) и их комплексы с металлами являются веществами, обладающими широким спектром практически ценных свойств /1, 2/, изучение которых продолжается и в настоящее время.

В работе представлены данные по синтезу новых замещенных макроциклических лигандов АВАВ-типа, содержащих диметил-, метилэтил- и дифенильные группы. Взаимодействием Mc с солями меди (II) в ДМФА получены соответствующие медьсодержащие комплексы состава 1:1.



Строение полученных соединений установлено на основании данных элементного анализа, электронной, ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии. С привлечением квантово-химических методов (DFT, TD DFT) изучены особенности геометрического и электронного строения Mc, обсуждены спектральные характеристики полученных соединений.

1. Исляйкин М.К., Данилова Е.А. Структурные аналоги тетрапиррольных макроциклов и их биологические свойства // Изв. АН. Сер. хим. – 2007 - № 4 - С.663-679.
2. Islyaikin M.K., Danilova E.A., Romanenko Yu.V., Khelevina O.G., Lomova T.N. Synthesis, Structure Peculiarities and Biological Properties of Macroheterocyclic Compounds // In book: Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds / Edited by Tatyana N. Lomova and Gennady E. Zaikov. BRILL, Leiden-Boston. 2008.P.219-270.

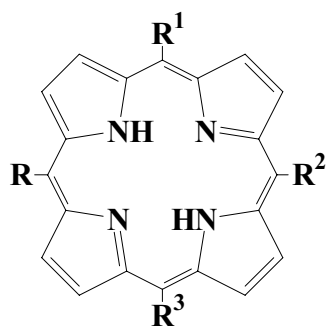
### СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ И ПОЛОЖЕНИЕМ ИЗОМЕРНЫХ МЕЗО-ПИРИДИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ

С.А. Сырбу<sup>1</sup>, А.В. Глазунов<sup>1</sup>, Т.В. Любимова<sup>2</sup>, А.С. Семейкин<sup>1</sup>

*1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра органической химии, Иваново, Россия*

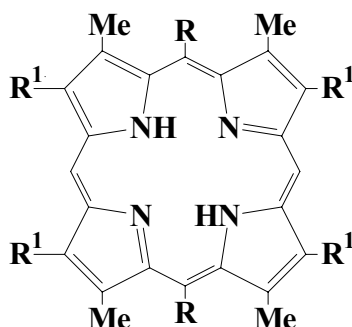
*2 - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия  
syrbu@isuct.ru*

С целью создания моделей биологически активных систем получены порфирины с различным числом и положением изомерных мезо-пиридилных фрагментов (I-III). Реакция проводилась конденсацией изомерных пиридинкарбоксальдегидов с пирролом и его линейными производными (дипирролилметаны, биладиены-а,с) в органических растворителях различной природы. Полученные соединения охарактеризованы спектральными методами, а чистота и индивидуальность доказаны данными ТСХ и элементного анализа. Синтезированные мезо-пиридилпорфирины способны к образованию как внутрициклических, так и внешнесферных комплексов с переходными металлами.



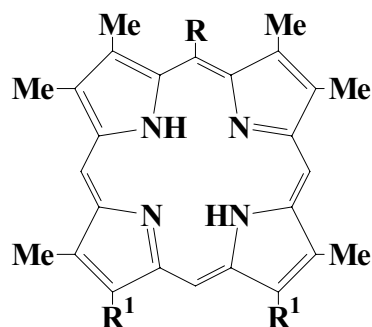
$R, R^1, R^2, R^3 = \text{Py}$  или  $\text{Ph}$

I



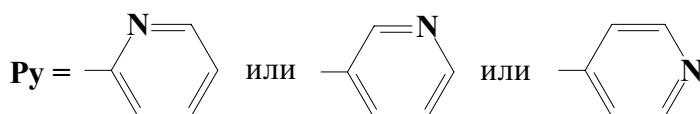
$R = \text{Py}; R^1 = \text{Alk}$

II



$R = \text{Py}; R^1 = \text{Alk}$

III



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-00818а) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (грант НШ-2642.2008.3).

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АРИЛФОСФАТОВ НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ И ЭКОЛОГИЮ

М.М. Талыбов, М.В. Векилова, С.Ч. Вердиев, М.М. Асадов

*Академия наук азербайджана  
mirislamtalibov@yahoo.com*

Применение ингибиторов в вопросах защиты от коррозии является одним из наиболее современных и перспективных методов защиты от сероводородной коррозии в мировой практике. [1, 3]

Как известно, фосфорорганические соединения находят широкое применение в качестве присадок к смазочным маслам и в системах атмосферной коррозии стали. Но процессы ингибирования коррозии стали в двухфазной системе «электролит-углеводород» при насыщении ее различными газами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  и др.) мало изучены. Алкиламинофосфатные соединения также рекомендуются для защиты черных металлов в нефтяной промышленности. Нами проведены исследования защитных свойств алкил и арилфосфатов в присутствии воздуха в системе «электролит-углеводороды». Опыты проводили в системе 0,04%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Бензин марки «Галоша» (1:1), при скорости потока 0,75м/сек  $\text{pH}=4,20$ ,  $t=(20\pm 0,5)^{\circ}\text{C}$  при концентрации 50÷300мг/л. Степень защиты в кислой среде достигает  $z=60,2\%\div 94,3\%$ .

Установлено, что скорость коррозии стали в двухфазных системах 3% $\text{NaCl}$ +нефть (7÷1) в нейтральной среде  $\text{pH}=7,0$  степень защиты достигает  $z=68,5\div 96,2\%$ ,  $\text{pH}=7,0$  при  $v=0,75\text{м/сек}$ ,  $t=(22\pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .

Электрохимическими методами сняты также анодные и катодные кривые стали (Fe-99,9). Результаты исследования показали, что арилфосфаты являются эффективными ингибиторами коррозии стали (ст-3), в агрессивных модельных растворах и двухфазных растворах «электролит-углеводороды», в присутствии ионов хлора и сульфата для черной стали.

Предлагаемые ингибиторы коррозии стали обеспечивают бережное отношение к окружающей среде.

### Литература

1. С.Д.Зейналов, М.М.Талыбов, М.В. Векилова. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва, 2007, стр.357.
2. Колотыркин Я. М. "Металлы и коррозия", Москва. Изд. Metallurgy 1995, с.71-75
3. Talybov M. M. "Fourth International Congress", 1997, p. 177-179

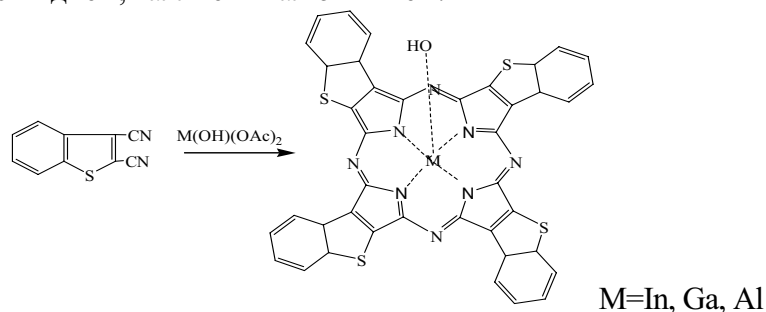
## КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ III ПОДГРУППЫ С ТЕТРА(2,3-ТИАНАФТЕНО)ПОРФИРАЗИНОМ

Е.С. Тараймович, О.И. Койфман, А.Б. Корженевский, П.А. Стужин

*Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, г.Иваново, Россия  
taraimoviches@bk.ru*

Гетероаренопорфиразины, являющиеся азааналогами порфиринов и структурными аналогами фталоцианинов, принадлежат к обширному классу тетрапиррольных макрогетероциклических систем, нашедших широкое практическое применение в разнообразных областях науки и техники. Но до последнего времени более изучены порфиразины, аннелированные ароматическими азаетероциклами и тиадиазольными фрагментами [1]. Тиофено- и тианафтенпорфиразины остаются практически неисследованными.

Целью данного исследования явилось получение тетра(2,3-тионафтен)порфиразина и его металлокомплексов с индием, галлием и алюминием.



Метод синтеза металлокомплексов из динитрила тионафтен2,3-дикарбоновой кислоты, предложенный Линстедом [2], был модифицирован. Полученные соединения идентифицированы с помощью ЭСП, ИК-спектроскопии,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, элементного и масс-спектрометрического анализа (MALDI-TOF). В масс-спектрах комплексов наблюдаются интенсивные пики ионов  $[\text{MSNc}^+]$  и менее интенсивный пик молекулярного иона гидроксиокомплекса  $[(\text{HO})\text{MSNc}^+]$ . С помощью спектрофотометрического титрования определены константы ионизации металлокомплексов в трифторуксусной кислоте.

По причине малой растворимости данных соединений в большинстве растворителей разрабатываются методы синтеза прекурсоров для получения третбутилзамещенных тианафтенпорфиразинов.

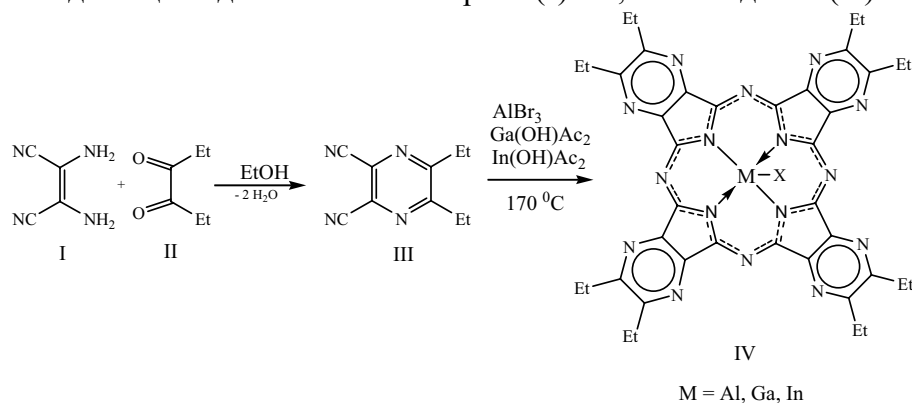
### Литература

1. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds// The Porphyrin Handbook. Academic Press: San Diego.2003. V.15-20.
2. Linstead R.P., Noble E.G., Wright J.M., *J.Chem. Soc.*, 911 (1937).

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ОКТАЭТИЛТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА С МЕТАЛЛАМИ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ (AL, GA, IN)

П.А. Тараканов, А.В. Козлов, М. Михайлов, П.А. Стужин  
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
Stuzhin@isuct.ru

Синтез и исследование комплексов тетрапиррольных макроциклов представляет значительный интерес в связи с перспективами их применения в качестве катализаторов, при создании новых материалов и в медицине [1]. В отличие от комплексов фталоцианинов (тетрабензопорфиразинов), порфиразины с аннелированными гетероаренами остаются малоизученными [2]. Усиление  $\pi$ -акцепторных свойств макроциклического лиганда при азазамещении в бензольных кольцах фталоцианина может существенно изменять спектральные и координационные свойства [3]. В данной работе впервые сообщается о синтезе и исследовании комплексов металлов подгруппы алюминия - Al(III), Ga(III), In (III) - с октаэтилзамещенным тетрапиразинопорфиразином. Синтез был осуществлён сплавлением соответствующих солей с динитрилом (III) полученным конденсацией диаминамалеонитрила (I) и 3,4-гександиона (II).



Выделенные соединения охарактеризованы методами ПМР, ИК, ЭСП спектроскопии, а также масс-спектрометрией (MALDI-TOF). Изучены их физико-химические свойства и проведено сравнение с комплексами двухвалентных металлов (Mg(II), Zn(II), Cd(II) и Fe(II)) и соответствующими комплексами фталоцианина.

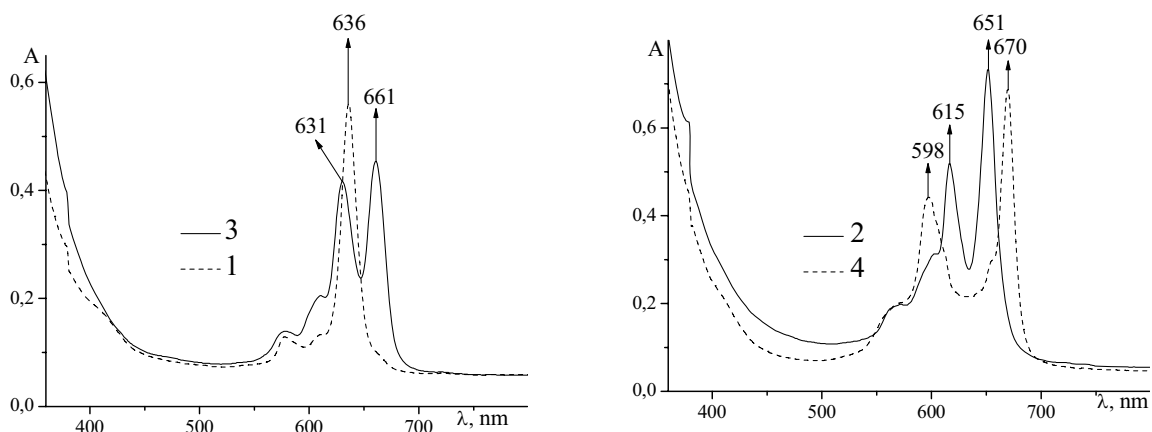
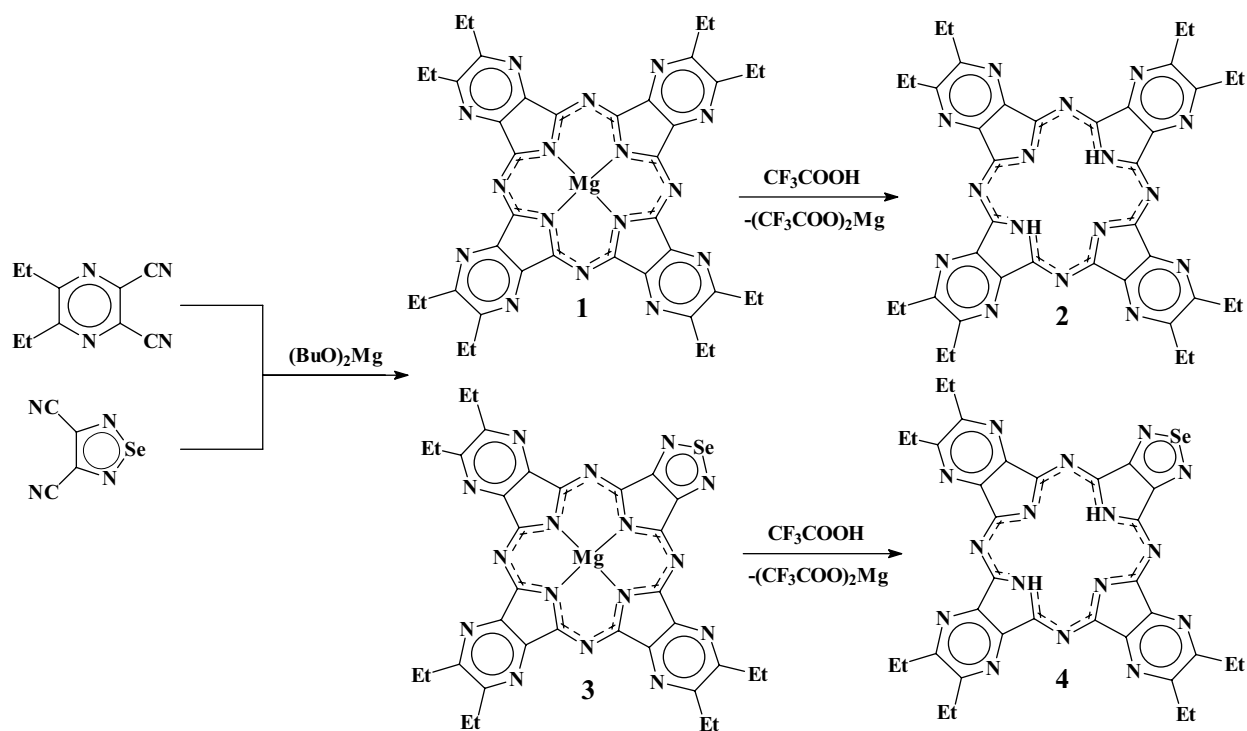
## Литература

- [1] Michael Hanack a,\*, Thorsten Schneider a, Markus Barthel a, James S. Shirk b, Steven R. Flom b, Richard G.S. Pong b. *Coordination Chemistry Reviews* 219–221 (2001) 235–258.
- [2] J.W. Perry, K. Mansour, I.Y.S. Lee, X.L. Wu, P.V. Bedworth, C.T. Chen, D. Ng, S.R. Marder, P. Miles, T. Wada, M. Tian, H. Sasabe, *Science* 273 (1996) 1533.
- [3] Pavel A. Stuzhin a and Claudio Ercolanib. *The Porphyrin Handbook*. Volume 15, p 264-345, 2003.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИ(ДИЭТИЛПИРАЗИНО)-1,2,5- СЕЛЕНАДИАЗОЛОПОРФИРАЗИНА И ЕГО MG-КОМПЛЕКСА

П.А. Тараканов, П.А. Стужин  
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
pavel369@inbox.ru

При темплатной соконденсации 2,3-диэтил-5,6-дицианопиразина и 3,4-дициано-1,2,5-селенодиазола в среде бутилата магния в бутиловом спирте получена смесь Mg-порфиразинов (1, 2), которые далее разделили методом колоночной хроматографии. Действием на них трифторуксусной кислоты были получены свободные лиганды (3, 4).



Строение полученных порфиринов **2** и **4** и их Mg-комплексов **1** и **3** было установлено на основании данных масс-спектрометрии (MALDI-TOF). Соединения охарактеризованы методами ИК и электронной спектроскопии (см. рисунок). Изучено влияние кислотности среды на спектры поглощения лигандов **2** и **4**. Показано, что основность атомов азота пиразиновых колец выше, чем мезо-атомов азота порфиринавого макроцикла и атомов азота 1,2,5-селенадiazольных колец.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ЕВРОПИЯ

Н.В. Терешко<sup>1</sup>, Н.Н. Костюк<sup>2</sup>, Т.А. Дик<sup>2</sup>, А.В. Зайдель<sup>2</sup>

1 - Объединенный институт энергетических и ядерных исследований - Сосны НАН Беларуси, г. Минск

2 - Белорусский государственный университет, г. Минск

tereshko@bk.ru

В настоящее время по-прежнему остается актуальной задача синтеза  $\beta$ -дикетонатов редкоземельных элементов (РЗЭ), веществ, обладающих способностью возгоняться без разложения при умеренно высокой температуре. Получение данных соединений анодным растворением металла позволяет получать эти соединения в одну стадию, исключить



реакцию гидролиза и гидратации, а также получить хелатокомплексы РЗЭ в нетрадиционной валентности.

В ходе настоящей работы была проведена серия экспериментов по анодному растворению европия в ацетонитриле в присутствии 0,4М ацетилацетона (НАА, 2,4-пентандион). Соотношение площадей анода и катода составляло 1:25. Фоновым электролитом служил тетраэтиламмоний бромид децимолярной концентрации. Показано, что проведение электролиза при напряжении постоянного тока 2,4 – 3 В и температуре 293 К приводит к образованию белого вещества, выпадающего в осадок. Осадки, выделенные при данных условиях, представляют собой смешанновалентные хелатокомплексы состава  $[x\text{Eu}(\text{AA})_2 \cdot y\text{Eu}(\text{AA})_3 \cdot z\text{НАА}]$ , где коэффициенты  $x$ ,  $y$  и  $z$  зависят от условий электролиза и количества прошедшего через раствор электричества. Обнаружено, что повышение температуры электрохимической ячейки до 348 К приводит к образованию исключительно ацетилацетонатов Eu (III). Так, из реакционного раствора были выделены хелатокомплексы состава  $[y\text{Eu}(\text{AA})_3 \cdot z\text{НАА}]$ . Полученные результаты хорошо сочетаются с данными по анодному растворению самария, которые описаны в литературе.

Для ИК спектров всех выделенных ацетилацетонатов характерны абсорбционные полосы в интервале частот 1600-1500  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям СО, СС-связей пониженной кратности, которые возникли в результате батохромного смещения полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп ацетилацетона. Также в спектрах присутствуют полосы поглощения нейтрального ацетилацетона в интервале частот 3600-3100  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям енольных гидроксильных групп. Уточнение данных о составе соединений проводилось с помощью масс-спектрометрии, термогравиметрии и изотермического прогрева образцов.

Попытки синтезировать ацетилацетонаты европия в среде 96% этанола не дали положительных результатов из-за пассивации европиевого анода.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Тl(I) СС ИМИНОДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Л.Н. Толкачева, С.В. Шаров, В.М. Никольский, Т.И. Смирнова

*Тверской государственный университет  
p000797@tversu.ru*

Комплексообразование созданной нами иминодиантарной кислоты (ИДЯК) [1] было изучено со щелочно-земельными металлами [2], редкоземельными элементами [3], 3d-металлами [4]. В настоящем сообщении представлены результаты изучения комплексообразования Тl (I) с ИДЯК методом потенциометрического титрования.

Экспериментальные результаты потенциометрических измерений обрабатывали с помощью универсальной программы CLINP 2.1 [5]. В сводной таблице представлены сравнительные данные по устойчивости комплексов таллия (I) с иминодиуксусной кислотой (ИДУК) [6], N(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой (КМАК) [7] и с ИДЯК. Эти три комплексона моноаминного типа составляют ряд лигандов, у которых две ацетатных группировки ИДУК последовательно заменяются сначала одной сукцинатной группировкой (КМАК), а затем и второй сукцинатной группировкой (ИДЯК).

| Комплекс | ИДУК ( $\text{pK}_2=9.19$ ) | КМАК ( $\text{pK}_3=9.67$ ) | ИДЯК ( $\text{pK}_4=10.18$ ) |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| TlI      | 1,32 [6]                    | 4.59[7]                     | $4.81 \pm 0.07$              |
| TlHL     |                             | 11.07[7]                    | $12.20 \pm 0.09$             |

Из данных таблицы следует, что устойчивость средних комплексов Тl (I) с КМАК и ИДЯК одного порядка и, в свою очередь, на три порядка выше по сравнению с устойчивостью комплексов Тl (I) с ИДУК. Это свидетельствует о том, что КМАК и ИДЯК реализует в этих комплексах одинаковую дентатность, равную 3, а некоторый рост устойчивости комплексов с ИДЯК объясняется увеличением основности атома азота

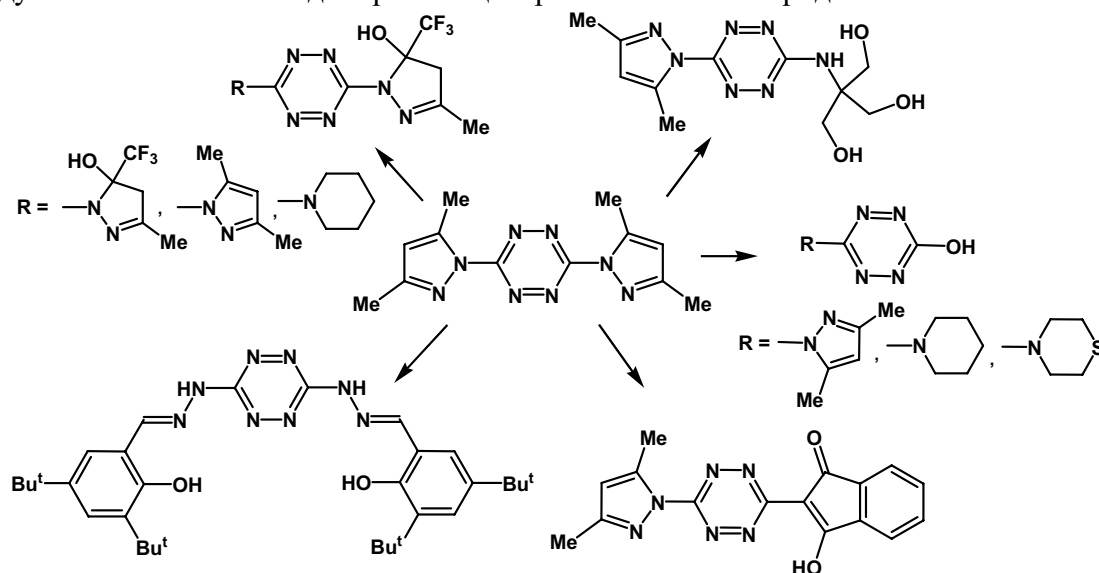
ИДЯК по сравнению с КМАК. Тогда ИДУК в комплексе с Тl (I) проявляет дентатность не более 2. Аналогичная зависимость наблюдается и для протонированных комплексов таллия (I) с представленными комплексонами.

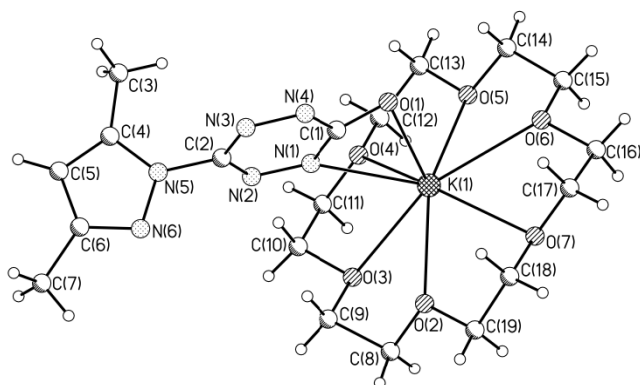
1. *Никольский В.М.* Авт.свид. СССР №629208//Бюл. №39, 1978.
2. *Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Горелов И.П.*//ЖОБХ. 1978. Е.48. №11. С.2601.
3. *Никольский В.М., Горелов И.П.* Н.-п.конф., посвящ. 90-летию проф. Серебренникова В.В. Томск. 2001. 46.
4. *Чернявская Н.В., Лыткин А.И., Никольский В.М.*//ЖНХ. 2004. Т.45. №5. С.854.
5. *Холин Ю.В.* Количественный ф.-хим.анализ комплексообразования в растворах...Харьков. Фолио. 2000. С.288.
6. *Yuki Fujii* // The Chemical Society of Japan
7. *Шаров С.В., Никольский В.М., Горелов И.П.* // ЖНХ. 2005. Т.50. №6. С.1047.

## СИНТЕЗ 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ N- И O-ДОНОРНЫЕ ЦЕНТРЫ, И ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

С.Г. Толщина, Р.И. Ишметова, Н.К. Игнатенко, П.А. Слепухин, Г.Л. Русинов  
*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН*  
*tolschina@ios.uran.ru*

Насыщенная гетероатомами структура 1,2,4,5-тетразина и возможность модификации заместителей в 3 и 6 положениях цикла делают его производные привлекательными лигандами с богатой координационной химией. Ранее было показано, что азотсодержащие производные 1,2,4,5-тетразина способны образовывать с катионами 3d-металлов комплексы в виде мономеров, координационных полимеров или олигомеров в зависимости от строения заместителей в цикле. С целью расширить координационные возможности 1,2,4,5-тетразинов был синтезирован ряд лигандов, содержащих в молекуле наряду с классическими N-донорными центрами атомы кислорода.





Исследовано взаимодействие полученных лигандов с некоторыми катионами 3d- и 4f-металлов. Синтезирован необычный комплекс гидрокситетразина с катионом калия и краун-эфиром, содержащий дополнительные свободные N-донорные центры.

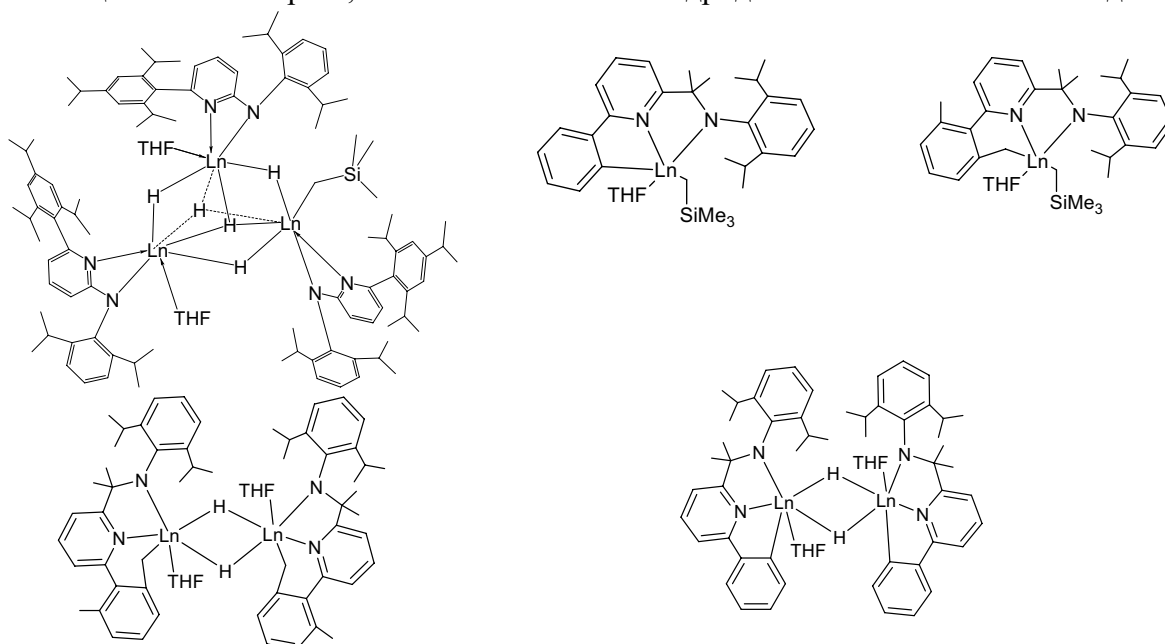
Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-03-96112-р\_урал\_a, РФФИ 07-03-96113-р\_урал\_a и гранта Государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-3758.2008.3.

## АЛКИЛЬНЫЕ И ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ: ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫЙ ПЕРИОД

А.А. Трифонов

Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН  
trif@iomc.ras.ru

Синтезированы новые классы алкильных, моно- и полигидридных комплексов лантаноидов, стабилизированных амидопиридинатными, гуанидинатными, динафтильдиамидными, феноксиамидинатными, ендиамидными и анса-бисамидинатными лигандами. Впервые получены и структурно охарактеризованы алкил-гидридные трехъядерные кластры лантаноидов, стабилизированные амидопиридинатными лигандами, а также исследована их каталитическая активность в полимеризации олефинов. Установлено, что реакции трисалкильных производных лантаноидов  $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) с аминопиридинами в зависимости от длины линкера между функциональными группами могут протекать различно и сопровождаться активацией  $\text{sp}^2$ - и  $\text{sp}^3$ -гибридных связей  $\text{C-H}$ . Синтезированы новые классы металациклических арил-, бензил- алкильных и гидридных комплексов лантаноидов.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 08-03-00391, 08-03-91953-ННИО).

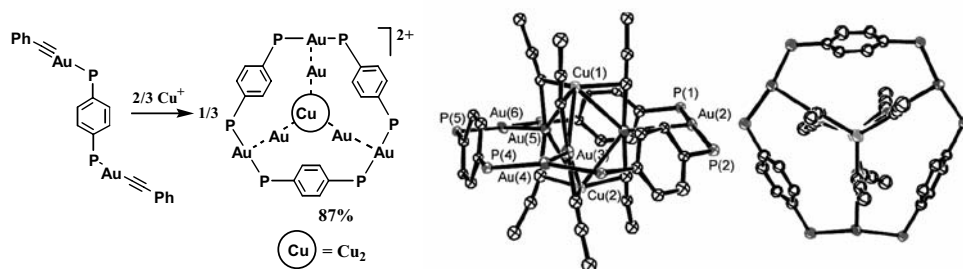
# СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КЛАССА ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ

С.П. Туник, И.О. Кошевой

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург,  
Российская Федерация  
stunik@inbox.ru*

В настоящее время интерес к химии комплексных металлорганических соединений подгруппы меди необычайно вырос благодаря уникальным фотофизическим характеристикам этих комплексов, которые во многом обусловлены металлофильными свойствами ионов Cu(I), Ag(I) и Au(I) и их способностью образовывать поли(гетеро)металлические супрамолекулярные агрегаты.

В настоящей работе предлагается общий подход к дизайну нового класса гетерометаллических наноразмерных молекулярных агрегатов, метод синтеза и структура одного из которых показана ниже.



Как оказалось, аналоги этого комплекса могут быть получены на основе дифосфинов, содержащих два и три фениленовых спейсера, а также с участием Au-Ag пары металлоионов. Основным структурным мотивом этого типа комплексов является гетерометаллическое ядро  $\{(R'-C_6H_4-C_2-Au-C_2-C_6H_4-R')_n M_m\}$  ( $M=Cu, Ag$ ), опоясанное замкнутым триметалл-фосфиновым фрагментом  $\{Au_3(R_2P(C_6H_4)_qPR_2)_3\}$ , который получил название “rods-in-belt” структуры. При этом изменение длины полифениленового спейсера в исходном алкинил-дифосфиновом комплексе ведет к увеличению числа диалкинил-золото структурных единиц в ядре продукта без изменения структурного мотива молекулы в целом. Основной особенностью этих соединений и движущей силой реакций самосборки, являются металлофильные (Au-Cu и Au-Au) взаимодействия внутри ядра кластера. Полученные соединения позволяют варьировать заместители в алкинильном ( $R'=H, OMe, NO_2, NMe_2, NH_2, Fc$ ) и дифосфиновом лигандах ( $R=Ph, R_{org}$ ) практически без изменения устойчивости комплексов, приводя, однако к существенной модификации их фотофизических характеристик, например, к сдвигу максимумов полос люминесценции в интервале 150-170 нм или полному тушению эмиссии в ферроценильных производных. Реакция  $PhC_2Au\{Ph_2P(C_6H_4)_3PPh_2\}AuC_2Ph$  с ионами  $Ag^+$  также дает комплекс  $[\{Au_8Ag_{10}(C_2Ph)_{16}\}\{(PhC_2Au)_2PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2\}_2]^{2+}$ , который сохраняет “rods-in-belt” мотив при изменении состава и геометрии дифосфинового “пояса”.

Полученные соединения демонстрируют необычайно высокую эффективность люминесценции из триплетных возбужденных состояний, для ряда соединений квантовый выход близок к 100%, причем как в растворе, так и в твердой фазе тушение люминесценции кислородом абсолютно неэффективно. Эти характеристики, с одной стороны являются своеобразным «рекордом» для комплексов переходных металлов, а с другой стороны, открывают возможности их практического использования в электролюминесцентных устройствах, лазерной технике и нелинейной оптике.

*Авторы выражают признательность РФФИ за финансовую поддержку исследований в рамках грантов 07-03-00908а и INIS-09-03-91.*

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДИТИОКИСЛОТАМИ ФОСФОРА

Х.Х. Тураев, Ш.Ш. Даминава, Б.Х. Алимназаров, Ш. Абдурахмонов

*Термезский государственный университет, г.Термез*

*hhturaev@rambler.ru*

Анализ литературных данных не позволяет установить направление и природу сдвига полос поглощения  $\nu(PS)$  при замене О-алкилгруппы на алкил. Поэтому при одинаковых условиях были зарегистрированы ИК-спектры комплексов металлов с О-этил-метилдитиофосфорной, О,О-диэтилдитиофосфорной и диэтилдитиофосфиновой кислотами. Положение полос поглощения  $\nu(PS)$  определяли с помощью постепенного замещения О-алкилгруппы на алкил, опираясь на результаты эмпирических отнесений и теоретического расчета нормальных колебаний ИК-спектров диалкилдитиофосфатов никеля и учитывая рентгеноструктурные данные. Принималось во внимание, что увеличение расстояния  $P-S$  приводит к уменьшению частоты колебаний. В ИК-спектрах исследуемых соединений в области  $700-3600\text{ см}^{-1}$  наблюдаются характеристические полосы радикалов ( $C\dot{I}_3, C_2H_5$ ) и в соответствующих случаях колебаний связи фосфор-кислород. Колебания связи фосфор-сера проявляются в области  $455-695\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах сравниваемых комплексов выделены две полосы поглощения  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям  $P(S)S$ - группы. На основании сравнительного анализа ИК-спектров установлены интервалы частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$ :  $520-570\text{ см}^{-1}$  и  $643-695\text{ см}^{-1}$  для диэтилдитиофосфатов;  $480-527\text{ см}^{-1}$  и  $582-650\text{ см}^{-1}$  для О-этил-метилдитиофосфанатов;  $455-510\text{ см}^{-1}$  и  $574-605\text{ см}^{-1}$  для диэтилдитиофосфинатов. Полосы  $\nu(PS)$  часто расщеплены и имеют сложный контур. Нами получены фрагменты спектров, свидетельствующие о влиянии природы заместителя и металла на положение и структуру полос  $\nu(PS)$ . Общий вид спектров в области колебаний фосфор-сера обнаруживает значительное сходство, обусловленное наличием близких по строению тетраэдров ХУРSS (Х, У - О или С). В то же время в спектрах имеются различия, связанные с изменением электронного состояния связи фосфора-сера при замене алкоксигруппы на алкил. Заместители у атома фосфора влияют на величину  $\pi$ -донорного переноса с атома серы в сторону фосфорсодержащей группировки, вызывающего изменение полярности связи фосфор-сера. Из результатов следует, что замена алкоксигруппы на алкил приводит к батохромному сдвигу полос поглощения  $\nu(PS)$ . На величину сдвига влияет природа металла. При рассмотрении ИК-спектров комплексов в связи с рентгеноструктурными данными обнаружена зависимость структуры полос в области валентных колебаний связи фосфор-сера и прилегающей к ней высокочастотной области от особенностей кристаллического строения комплексов. Полоса  $770-840\text{ см}^{-1}$  в спектрах дитиофосфатов относится к колебаниям связи  $P-O$  с некоторым вкладом колебания  $PS$ . В мономерных соединениях эта полоса дублетная, а в спектрах полимерных комплексов цинка, меди, ртути, кадмия вместо дублета проявляется одиночная или асимметричная полоса без отчетливого разрешения. Подобные изменения претерпевает дублетная полоса  $730-780\text{ см}^{-1}$  в ИК- спектрах дитиофосфонатов. Полоса  $670-730\text{ см}^{-1}$  в спектрах дитиофосфинатов, вероятно, связана с колебаниями  $P-C$ - связи. В спектрах мономерных хелатов никеля и палладия наблюдается триплетная полоса  $670-770\text{ см}^{-1}$ , а в спектре димерного диэтилдитиофосфината цинка вместо триплета проявляется полоса с более сложным контуром.

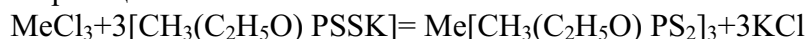
## СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИК-СПЕКТРЫ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Х.Х. Тураев, Ш.Ш. Даминава, Б.Х. Алимназаров, Л.У. Бозоров

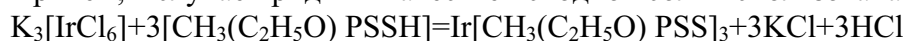
*Термезский государственный университет, г.Термез*

*hhturaev@rambler.ru*

Для синтеза комплексных соединений использованы водорастворимые хлориды платиновых металлов, в качестве лигандов О-метилметилдитиофосфонат, О-этилметилдитиофосфонат и О,О-диизопропилдитиофосфаты калия. Комплексные соединения палладия (II), родия (III) и иридия (III) с О-этилметилдитиофосфонатом калия образуется по реакции:

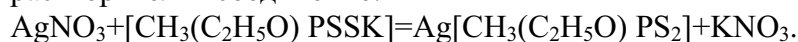


Причем, в случае иридия в качестве исходной соли использована  $\text{K}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :



При взаимодействии  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  с  $\text{L}_2$  образуется соединение состава  $\text{Pt}[\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PSS}]_2$ .

Полученные соединения растворимы в органических растворителях, мало растворимы в воде. Азотнокислое серебро с  $\text{L}_2$  образует нерастворимое в воде и органических растворителях соединение:



Методика синтеза для каждого соединения индивидуальна и зависит от растворимости исходного и конечного продуктов. О-метилметилдитиофосфонат калия образует аналогичные комплексы с вышеуказанными металлами. О,О-диизопропилдитиофосфат калия взаимодействует с ионами металлов по-разному. Так, платина (IV) образует комплексное соединение состава 1:4, палладий (II) - 1:2, золото (III) - 1:3, а серебро (I) - 1:1. В электронных спектрах водных и метанольных растворов калиевых солей диалкилдитиофосфорных кислот наблюдается полоса поглощения в области 227-230 нм, обусловленного  $\pi - \pi^*$  переходом. Спектры поглощения О-этилметилдитиофосфонатов платины (II) и палладия (II) в дихлорметане показывают две полосы в области 2100-23600 и 3000-35000  $\text{см}^{-1}$ , вызванные переходом  $A_1g \rightarrow A_2g$  и переносом заряда соответственно. Аналогичные полосы в областях 20600-25600  $\text{см}^{-1}$  и 30900-36000  $\text{см}^{-1}$  наблюдались для комплексов родия (III) и иридия (III) в дихлорэтане. Параметр спектроскопического расщепления ( $\Delta$ ) увеличивается в ряду металл-ионов: родий (III) < (II) < платина (II) < иридий (III). С целью определения способа координации диалкилдитиофосфатов изучены ИК-спектры поглощения лигандов и их комплексных соединений. Основные колебательные частоты в спектрах О,О-диизопропилдитиофосфата калия и его комплексных соединений с платиной (IV) и серебром (I). Сравнение спектров показывает, что при комплексообразовании происходит существенное изменение частот валентных колебаний связей: P-O-C,  $\text{P}^{\text{O}}$ , P=S и P-SH. Полоса поглощения (P=S) в спектре калиевой соли лиганда наблюдается при 685  $\text{см}^{-1}$ , в спектре комплекса с платиной (IV) данная полоса расщепляется на два компонента, 645, 630  $\text{см}^{-1}$  и смещается в низкочастотную область. Такое изменение характеристической частоты лиганда свидетельствует о наличии в составе комплекса двух неэквивалентных групп P=S. Предположено, что четыре молекулы лиганда координированы через атом серы сульфогидрильной группы, а остальные четыре молекулы связаны посредством водородных связей с координированными лигандами. Объяснением этого может быть понижение частот колебаний связи P-SH. При этом полосы поглощения, обусловленные колебаниями углеводородных групп, остаются практически неизменными. Таким образом, в результате изучения синтезированных комплексных соединений установлено, что диалкилдитиофосфаты в зависимости от природы лиганда и центрального атома комплексообразователя образуют различного состава и строения комплексные соединения. Так, О-этилметилдитиофосфаты с палладием (II), родием (III), иридием (III)

и золотом (III) образуют соединения состава 3:1. При этом лиганд координирован бидентатно через два атома серы с образованием четырехчленного хелатного кольца. Эти соединения, по данным электронных и ИК-спектров, имеют октаэдрическое строение.

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У АТОМА ФОСФОРА НА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ДИТИОКИСЛОТАМИ ФОСФОРА

Х.Х. Тураев, А.Х. Турдикулов, Б.Х. Алимназаров, Ф.Б. Эшкурбонов

*Термезский государственный университет, г.Термез*

*hhturaev@rambler.ru*

Растворы дитиокислот фосфора и их щелочных солей в воде и органических растворителях бесцветны и абсорбируют в далекой УФ области. Полосы поглощения органических молекул в УФ области возникают вследствие  $n-\pi$  и  $\pi-\pi^*$  переходов. В спектрах дитиокислот фосфора проявляется скрытый максимум в области 230 нм. По положению и интенсивности эту полосу можно отнести к  $\pi-\pi^*$  переходу. В спектрах комплексов металлов с дитиофосфорновыми кислотами поглощение, обусловленное внутрилигандным  $\pi-\pi^*$  переходом, проявляется в интервале 230-250 нм.

Таблица.

Характеристики полос поглощения в спектрах щелочных солей  
дитиокислот фосфора

| Соединение                        | $\lambda_{\max}, \text{нм} (\lg \varepsilon)$ |                          |
|-----------------------------------|---|--------------------------|
|                                   | вода  | метанол<br>(не абсолют.) |
| $(\tilde{N}_2H_5O)_2PS_2K$        | 228 (3,7)                                     | 227 (3,75)               |
| $(\tilde{N}_2H_5O)(CH_3)PS_2NH_4$ | 230 (3,75)                                    | 230 (3,74)               |
| $(\tilde{N}_2H_5)_2PS_2Na$        | 233 (3,86)                                    | 233 (3,84)               |
| $(\tilde{N}_6H_5)_2PS_2Na$        | 255 (3,85)                                    | 255 (3,81)               |

Из данных таблицы следует, что замена алкоксигруппы на алкилгруппу в молекуле дитиоислоты вызывает небольшой сдвиг максимума полосы поглощения в длинноволновую область. При сопряжении хромофора с  $\pi$ -электронами бензольного кольца (замена  $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix}$  алкилгруппы на фенилгруппу) наблюдается сильный батохромный сдвиг.

Спектры поглощения растворов дитиофосфорных кислот в неполярных и малополярных растворителях не имеют характерных максимумов; с увеличением длины волны интенсивность поглощения уменьшается.

В спектрах поглощения комплексов металлов с дитиофосфорными кислотами, кроме полос, связанных с внутрилигандными переходами, в ближней УФ области обнаруживаются интенсивные полосы, соответствующие переносу заряда. Поглощение комплексов переходных металлов в видимой области обусловлено переходами типа d-d.

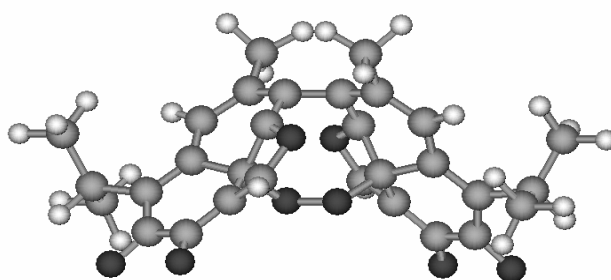
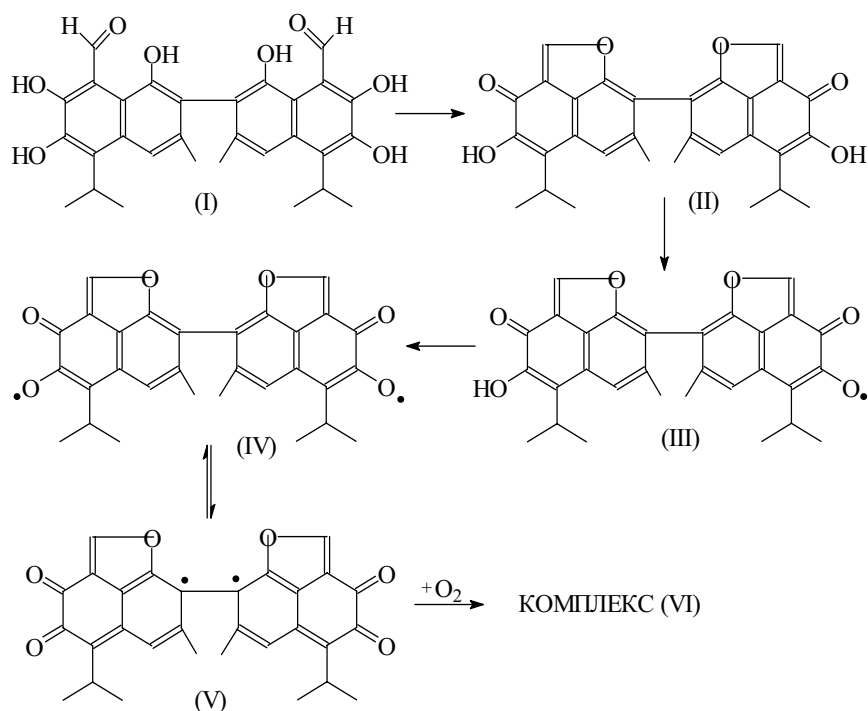
\* В скобках приведены логарифмы коэффициентов экстинкции  $\varepsilon$ .

## КООРДИНАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ДИОКСОДИАНГИДРОГОССИПОЛОМ

А.А. Тыщенко, Ш.А. Кадирова, О.Ф. Филатова, Т.К. Юнусов, Н.А. Парпиев  
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан  
shahnoza1975@mail.ru

Окисление госсипола (I), основного пигмента хлопчатника, ведет к образованию диамагнитного продукта внутримолекулярного сочетания - диоксодиангидрогоссипола (II):

Последовательный отрыв атомов водорода в гидроксильных группах диоксодиангидрогоссипола (II) приводит к появлению феноксильных моно- и бирадикалов (III, IV) диоксодиангидрогоссипола. Одновременное появление (или исчезновение) двух неспаренных электронов стабильных бирадикалах запрещено правилами квантовой химии.



### КОМПЛЕКС (VI)

Стабильность образовавшихся парамагнитных структур повышается из-за возможности делокализации неспаренных электронов по ароматическим системам бинафтильного скелета. В случае центрирования орбиталей неспаренных электронов на атомах углерода центральной связи их переход в синглетное состояние невозможен из-за стерических затруднений для внутреннего вращения относительно указанной связи. Появление в



спектрах ЭПР окисленных образцов госсипола двух различных сигналов с разностью величин  $g$ -факторов в четвертом знаке свидетельствует о реализации одной из возможных резонансных форм бирадикала диоксодиангидрогоссипола. Для бинафтильных систем показано, что неспаренные электроны должны находиться на расстоянии большем, чем одна углерод-углеродная связь. Расчет геометрии диоксодиангидрогоссипола показал, что, подобно этилену, в триплетном состоянии он имеет ортогональную конфигурацию расположения колец бинафтильного скелета, в которых нарушено плоскостное расположение атомов углерода. Последнее обстоятельство ведет к превалированию лишь одной из возможных резонансных форм бирадикала. Этот вывод подтверждается сравнением экспериментальных и теоретических спектров оптического поглощения исследуемых структур. Контакт диоксодиангидрогоссипола с воздухом ведет к углублению окраски образца до пурпурной из-за возникновения полосы поглощения при 605 нм в комплексе (VI) диоксодиангидрогоссипола с молекулярным кислородом.

### ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КЛАТРАТОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО (II) И НИ (II) С ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Б.Т. Усубалиев, П.С. Абдурахманова, Ф.Б. Алиева, Д.М. Ганбаров

*АГНА, ГПНТ и Х, НИИ Баку, Азербайджан*

*TUsubaliyev@swt.az*

Ранее нами были синтезированы комплексные соединения Со (II) и Ni (II) с терефталевой кислотой составами  $Co_2(OH)_2TF$ ,  $Ni_2(OH)_2TF \cdot 3H_2O$  ( $TF - C_6H_4(COO)_2$ ). Указанные комплексы Со (II) и Ni (II) имеют сиреневую и желтоватозеленную (салатовую) окраску соответственно. Оба комплекса обладают полимерными структурами, так как водороды карбоксильных групп, находящиеся в пара положениях, замещены атомами Со (II) и Ni (II).

В качестве «гостевой» молекулы была выбрана сульфаниловая кислота –  $NH_2C_6H_4SO_3H$ . Синтез клатратов на основе комплексных соединений кобальта (II) и никеля (II) с терефталевой кислотой осуществляли путем растворения этих комплексов в сульфаниловой кислоте при температуре  $75 \pm 5^\circ C$ . Обнаружено, что при растворении этих комплексов в сульфаниловой кислоте происходит изменение цвета как растворов, так и образующихся кристаллов. Так, как сиреневый цвет исходного комплекса кобальта переходит в розовый, а желтовато-зеленная окраска кристаллов комплекса никеля – в зеленый. А это, естественно, свидетельствует о том, что металлы в комплексах меняют свои координационные числа, сопровождающиеся изменением исходной структуры.

Рентгенографическим, термографическим и ИК-спектроскопическим методами анализа установлена индивидуальность образующихся новых фаз, способ координации сульфаниловой кислоты и количество ее в полученных кристаллах. Показано, что молекулы сульфаниловой кислоты не входят в координацию металлов Со (II) и Ni (II).

Проведенные анализы позволили прийти к выводу, что молекулы сульфаниловой кислоты размещаются в межмолекулярных пространствах в качестве «гостевых» молекул и образуют клатратные соединения составами  $Co_2(OH)_2TF \cdot 2NH_2C_6H_4SO_3H$  и  $Ni_2(OH)_2TF \cdot 3H_2O \cdot 2NH_2C_6H_4SO_3H$ .

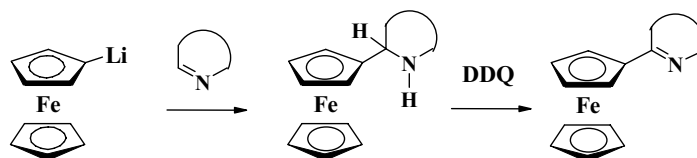
# ПРЯМОЕ С-С СОЧЕТАНИЕ ЦИМАНТРЕНИЛЛИТИЯ И АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ, ОСНОВАННОЕ НА МЕТОДОЛОГИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА

И.А. Утепова<sup>1</sup>, А.А. Мусихина<sup>1</sup>, О.Н. Чупахин<sup>2</sup>, В.Л. Русинов<sup>1</sup>

1 - Уральский государственный технический университет-УПИ, Екатеринбург, Россия  
2 - Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
uteпова@mail.ustu.ru

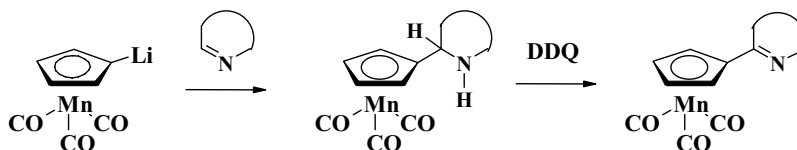
Ранее на основе методологии нуклеофильного замещения водорода был разработан универсальный синтетический прием для прямого С-С сочетания моно- и 1,1'-дилитийферроценов с различными  $\pi$ -дефицитными азагетероциклами в отсутствие катализа металлами (Схема 1). Было показано, что  $\sigma^H$ -аддукты  $S_N^H$ -реакций неустойчивы и на воздухе подвергаются спонтанному окислению до соответствующих продуктов. Применение в данных процессах в качестве окислителя DDQ (2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохинона) позволяет увеличить выход конечных продуктов на 20-30%.

Схема 1



Литийпроизводное цимантрена также вступает в реакцию нуклеофильного замещения водорода в азинах с образованием соответствующих азинилцимантренов (Схема 2).

Схема 2



В отличие от реакций ферроцениллития с азинами, взаимодействие цимантрениллития с гетероциклами нельзя осуществить без использования окислителя. Это позволяет предположить, что участие ферроценового фрагмента облегчает стадию ароматизации  $\sigma^H$ -аддуктов из-за возможности легкого и обратимого образования катиона феррициния, который может играть ключевую роль в данных процессах.

Метод открывает широкие синтетические возможности для получения ряда ансамблей ферроцена, цимантрена с различными азагетероциклами. Полученные производные представляют интерес как лиганды для синтеза полиядерных металлокомплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (07-03-96104а), Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-3758.2008.3).

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ

О.А. Фастовец<sup>1</sup>, В.С. Сенчурин<sup>2</sup>, В.В. Шарутин<sup>2</sup>, О.К. Шарутина<sup>2</sup>, А.П. Пакустина<sup>1</sup>

1 - Дальневосточный государственный аграрный университет  
2 - Благовещенский государственный педагогический университет  
fastovetsol@mail.ru

Взаимодействием иодида тетра(*para*-толил)сурьмы с иодидами ртути и сурьмы в ацетоне синтезированы комплексы  $[(4-\text{MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}]^+_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  (I),  $[(4-\text{MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}]^+_2[\text{HgI}_4]^{2-}$  (II),  $[(4-\text{MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}]^+_3[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{2-}$  (III) соответственно. Перренат тетра(*para*-толил)сурьмы  $[(4-\text{MeC}_6\text{H}_4)_4\text{Sb}]^+[\text{ReO}_4]^-$  (IV) получен из хлорида тетра(*para*-толил)сурьмы и перрената натрия в ацетоне. Методом РСА определена кристаллическая структура комплексов I, II, IV, в которых атомы ртути и рения имеют тетраэдрическую координацию. Расстояния Hg-

I и Re-O в структуре I, II и IV изменяются в интервалах 2.7719(13)-2.7908(12), 2.7028(3)-2.9163(3) и 1.693(3)-1.744(3) Å соответственно. В двух типах кристаллографически независимых трехъядерных centrosymmetric анионов  $[Sb_3I_{12}]^{2-}$  комплекса III атомы Sb имеют октаэдрическое окружение. Каждый концевой фрагмент  $SbI_3$ , ( $Sb-I_{конц.}$  2.8265(9)-2.8333(10) Å) связан с центральным атомом тремя мостиковыми атомами йода ( $Sb(2)-I_{мост.}$  3.2275(9)-3.3620(10) Å). Расстояния между центральным атомом Sb и мостиковыми атомами йода значительно короче ( $Sb(1)-I_{мост.}$  3.0153(6)-3.0316(6),  $Sb(3)-I_{мост.}$  2.9926(6)-3.0074(6) Å).

## НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ, ЗОЛОТА, МЕДИ И КОБАЛЬТА

О.А. Фастовец<sup>1</sup>, В.С. Сенчурин<sup>2</sup>, В.В. Шарутин<sup>2</sup>, О.К. Шарутина<sup>2</sup>, А.П. Пакусина<sup>1</sup>

*1 - Дальневосточный государственный аграрный университет  
2 - Благовещенский государственный педагогический университет  
fastovetsol@mail.ru*

Взаимодействием хлорида тетрафенилстибония с тетрахлоороплатинатом калия в диметилсульфоксиде синтезирован молекулярный комплекс платины *cis*- $Cl_2(Ph_3Sb)(Me_2S=O)Pt$  (I). Методом РСА определена кристаллическая структура плоского квадратного комплекса I, содержащего, кроме атомов хлора, координированные с центральным атомом молекулы трифенилстибина и диметилсульфоксида. Длины связей Pt-Cl, Pt-S, Pt-Sb составляют 2.308(1), 2.350(1), 2.195(1), 2.5118(4) Å соответственно. Соединение является первым примером смешаннолигандного комплекса платины (II), в координационной сфере центрального атома которого, наряду с диметилсульфоксидным лигандом, присутствует третичный стибин. Отметим, что реакция хлорида тетрафенил- или трифенилбензилфосфония с тетрахлоороплатинатом калия в аналогичных условиях сопровождалась образованием комплексов платины, состоящих из тетраорганилфосфониевых катионов и анионов  $[PtCl_3(DMSO)]$ .

Продуктами взаимодействия хлоридов трифенилбензилфосфония и триэтаноламмония с золотохлористоводородной кислотой в ацетоне являются тетрахлоороурат трифенилбензилфосфония (II) и гидрат тетрахлоороурата триэтаноламмония (III) соответственно. Гексахлородикупрат трифенилэтилфосфония (IV) синтезировали из хлорида трифенилэтилфосфония и хлорида меди в ацетоне. Квадратная координация атома золота в II и III мало искажена: углы  $ClAuCl$  равны  $89.6^\circ-90.3^\circ$  (I) и  $89.5^\circ-90.6^\circ$  (II). Связи Au-Cl составляют 2.256-2.278 Å (I) и 2.280-2.285 Å (II). Атом меди в centrosymmetric биядерном анионе IV имеет искажённую тетраэдрическую координацию ( $ClCuCl$   $98.48^\circ-144.85^\circ$ , Cu-Cl 2.1999-2.3263 Å). Центральный фрагмент  $Su_2Cl_2$  аниона IV изогнут по оси  $Su_2$  (выход атома хлора из плоскости  $Su_2Cl$  на 0.27 Å).

Взаимодействием иодида трифенилалкилфосфония с иодидом кобальта (II) в ацетоне синтезированы комплексы  $[Ph_3(n-Pr)P]^+_2[CoI_4]^{2-}$  (V) и  $[Ph_3(n-Am)P]^+_2[CoI_4]^{2-}$  (VI). По данным РСА, V и VI состоят из тетраэдрических катионов трифенилалкилфосфония (для V P-C 1.787(4)-1.804(4) Å, CPC  $106.73(18)-111.4(18)^\circ$ , для VI P-C 1.786(6)-1.802(6) Å, CPC  $107.6(3)-111.7(3)^\circ$ ) и анионов  $[CoI_4]^{2-}$  (для V Co-I 2.5923(6)-2.6189(6) Å, ICoI  $101.86(2)-113.25(2)^\circ$ ; для VI Co-I 2.5899(9)-2.6171 (9) Å, ICoI  $107.01 (3)-110.47(3)^\circ$ ).

## Л.А. ЧУГАЕВ - ПЕРВЫЙ КООРДИНАТОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.В. Федоренко

*Институт истории естествознания и техники им. С.И.Вавилова РАН  
nfedorenko27@mail.ru*

Л.А. Чугаев придавал большое значение освоению Россией ее природных богатств. Одним из этих богатств он считал платиновые металлы. До первой мировой войны в России, которая добывала около 90% сырой платины собственной платиновой промышленности не было. В целях освоения природных богатств нашей страны в 1915 г. при Академии наук была создана Комиссия по изучению естественных производительных сил России (КЕПС). На заседании КЕПС Л.А.Чугаев выступил с предложением об организации в России специального института который занимался бы всесторонним изучением химии платиновых металлов. Он сформулировал цели и задачи этого института, разработал его устав, очертил круг лиц, которые могли быть привлечены к работе. В результате деятельности Л.А.Чугаева в апреле 1918 г. в составе Академии наук был создан Институт по изучению платины и других благородных металлов, а он был избран директором. Институт стал проводить исследования по разработке методов аффинажа и анализа платиновых металлов, изучению их химии и минералогии руд платины, а также по изучению физических свойств платиновых металлов и их практическому применению. Одновременно Институт начал осуществлять в нашей стране координацию работ посвященных этим вопросам. В этом большую роль сыграл научный журнал, который стал издавать Институт. Инициатором создания первого в мире журнала специально посвященного платиновым металлам был также Л.А. Чугаев. Журнал получил название « Известия Института по изучению платины и других благородных металлов». Первый номер увидел свет в 1920 г. В год выходил один выпуск. В начале в журнале печатали новые оригинальные работы отечественных ученых посвященных синтезу соединений платиновых металлов, их анализу и аффинажу, методам их разделения. В нем также сообщали о деятельности созданных в институте аналитической и аффинажной комиссий, которые были созданы для помощи производству. С целью ознакомления молодых ученых и работников промышленности с зарубежной литературой, начиная с четвертого выпуска стали публиковать переводы обзорных и наиболее важных статей ведущих зарубежных исследователей. В последующих выпусках стали знакомить читателей с историей изучения платиновых металлов в России и научным наследием известных отечественных ученых. Начиная с 13 выпуска название журнала изменилось и он стал называться « Известия сектора платины и других благородных металлов». Под этим названием журнал просуществовал до 1955 г. Последним был его 32 выпуск, после чего материалы, касающиеся исследования платиновых металлов печатали в «Журнале неорганической химии» наряду со статьями, посвященными другим металлам. Оба изменения в названии журнала были связаны с реорганизациями, происходившими в структуре Института. Следующим Журналом, специально посвященным платиновым металлам был «Platinum Metals Review», появившийся в 1957г. Но он уже издавался не в России.

Создание Л.А. Чугаевым института и журнала сыграло очень важную роль в становлении, как отечественной школы исследователей платиновых металлов, так и промышленности платиновых металлов в нашей стране. Число публикации наших исследователей с каждым годом возрастало. Известный американский исследователь платиновых металлов R. Gilchrist [1] подсчитал, что из общего числа статей, посвященных платиновым металлам в период 1915-1944 гг., на долю русских исследователей приходилось около 30 %.

Литература:

1. R. Gilchrist. Chem. Rev. 1943, V. 32, P. 277-372

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С ТРИАМИНАМИ Pt<sup>IV</sup>, [Pt{(Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>}PyCl<sub>3</sub>]Cl И [Pt{(Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>}PyCl<sub>3</sub>]Cl, СОДЕРЖАЩИМИ N,N-ДИМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ЭТИЛЕНДИАМИН И ТРИМЕТИЛЕНДИАМИН

Т.Н. Федотова, Г.Г. Александров, Г.Н. Кузнецова  
Институт общей и неорганической химии, Москва, Россия  
aleks@igic.ras.ru

Синтезированы тетрамины Pt<sup>II</sup> с N,N-dimeEn и N,N-dimeTm, [Pt{MeN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>}Py<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> и [Pt{MeN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>}Py<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> с пяти- и шестичленным металлоциклом, соответственно. При окислении тетраминов Pt<sup>II</sup> хлором получены триамины Pt<sup>IV</sup> [Pt{(Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>}PyCl<sub>3</sub>]Cl (I) и [Pt{(Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>}PyCl<sub>3</sub>]Cl (II). По данным РСА комплексов I и II показано, что при окислении хлором молекула пиридина удаляется в цис-положении к (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-группе (в транс- к NH<sub>2</sub>-группе) N,N-диметилзамещенных диаминов.

При взаимодействии хлора с комплексом I (реакция хлорамидирования) получен яркооранжевый хлоримид [Pt{(Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NCl}PyCl<sub>3</sub>]Cl (III) (выход ~90%) и проведен его РСА. При взаимодействии комплекса III с HCl<sub>конц.</sub> (реакция дехлорамидирования) при 20 °С получен исходный триамин I, при 100 °С получен исходный триамин I (~80%) и диамин Pt<sup>IV</sup> [Pt(N,N-dimeEn)PyCl<sub>4</sub>] (~20%). Эти данные подтверждены РСА продуктов дехлорамидирования комплекса III.

При взаимодействии хлора с комплексом II получен ярко-оранжевый хлоримид, который неустойчив и превращается в смесь (желтого цвета) двух не растворимых в воде комплексов (~88%), [Pt{(Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=NH}PyCl<sub>4</sub>] и [Pt{(Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡N}PyCl<sub>4</sub>] (IV) с новыми монодентатными лигандами, образующимися в результате окислительного дегидрирования продукта хлорамидирования N,N-диметилтриметилендиамина. Эти выводы сделаны на основании данных элементного анализа, инфракрасных и электронных спектров поглощения IV, РСА продукта хлорамидирования комплекса [PtTmPyCl<sub>3</sub>]Cl. Кроме смеси IV при взаимодействии хлора с комплексом II получен [Pt{(Me)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(O)NH}PyCl<sub>3</sub>] (V) с имидатным шестичленным металлоциклом (~12%), который образуется в результате гидролиза комплекса с лигандом {(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C≡N}. Комплекс V получен и при перекристаллизации смеси IV из воды при 100 °С. Для комплекса V выполнен РСА.

Полученные результаты и известные данные по взаимодействию хлора с комплексами [PtEnPyCl<sub>3</sub>]Cl и [PtTmPyCl<sub>3</sub>]Cl убедительно показывают, как геометрия лиганда влияет на направление внутрисферных химических реакций в комплексах платины.

## НОВЫЕ ХЕЛАТНЫЕ Cu(II) КОМПЛЕКСЫ ГЕПТАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНА И 2-АМИНО-4-ИМИНОГЕПТАФТОР-2-ПЕНТЕНА

Т.И. Филякова, Л.В. Салоутина, П.А. Слепухин, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин  
Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук  
fc403@ios.uran.ru

Получены новые хелатные Cu<sup>II</sup> комплексы гептафторацетилацетона 1 с трифенилфосфиноксидом и пиридином и 2-амино-4-иминогептафтор-2-пентена 2 с трифенилфосфиноксидом. Установлено, что (асас-*F*<sub>7</sub>H) 1 образует стабильные хелаты только с дополнительными электронодонорными лигандами, такими как Ph<sub>3</sub>PO или Py (к.ч. = 6, центральный узел CuO<sub>6</sub> или CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). В случае аминовинилимина 2 образуются Cu<sup>II</sup> комплексы с к.ч. = 4 (центральный узел CuN<sub>4</sub>) как с дополнительным лигандом (Ph<sub>3</sub>PO), так в его отсутствие. Молекулярная и кристаллическая структура полученных соединений изучена методом РСА.

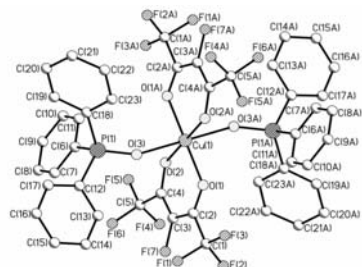
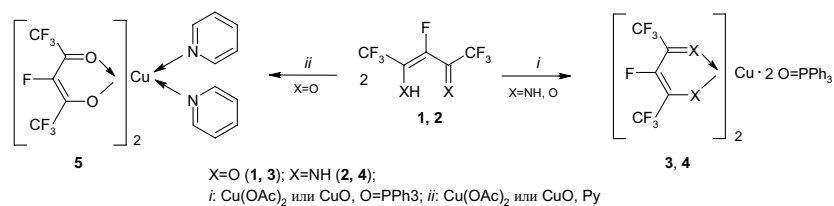


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса 3.

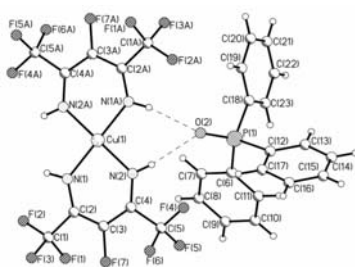


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса 4.

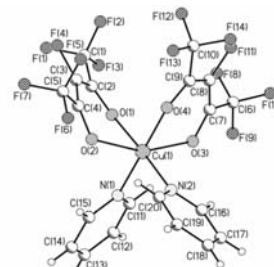


Рис. 3. Молекулярная структура хелата 5.

Работа выполнена при государственной поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ РФ, грант №НШ-3758.2008.3)

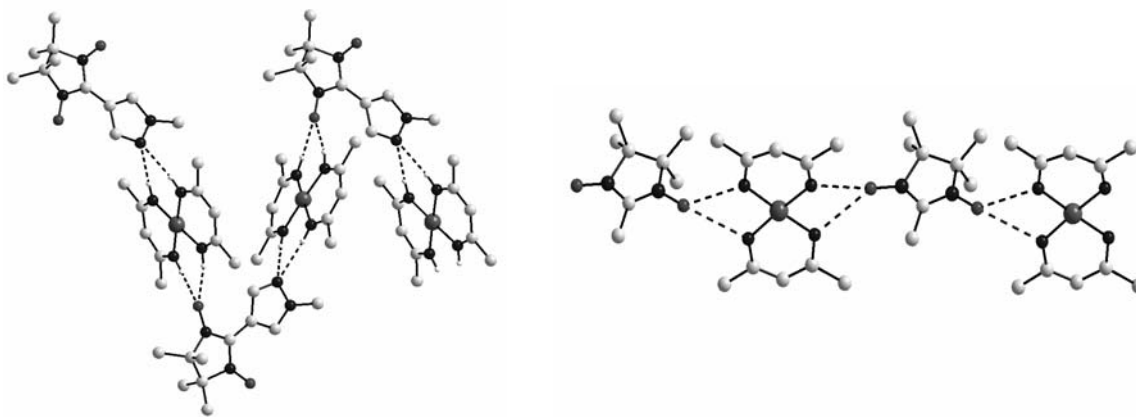
### НОВАЯ МЕТАЛЛОСодержАЩАЯ МАТРИЦА - БИС(1,1,1,3,5,5,5-ГЕПТАФТОР-4-ИМИНОПЕНТ-2-ЕН-2-АМИДО)МЕДЬ(II) - В ДИЗАЙНЕ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ СИСТЕМ С НИТРОКСИЛАМИ

С.В. Фокин<sup>1</sup>, В.И. Овчаренко<sup>1</sup>, Г.В. Романенко<sup>1</sup>, Л.В. Салоутина<sup>2</sup>, Т.И. Филякова<sup>2</sup>,  
О.Н. Чупахин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> - Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
fokin@tomo.nsc.ru

В дизайне гетероспиновых систем особое внимание привлекают фторированные металлосодержащие матрицы. За счет высоких акцепторных свойств они способны координировать слабые доноры - группы  $>N\cdot O$  нитроксильных радикалов (НР). Известно также, что, благодаря высокой стереохимической нежесткости, фторированные металлосодержащие матрицы при взаимодействии с НР образуют разные по составу и строению многоспиновые комплексы [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования гетероспиновых комплексов  $Cu(II)$  с НР на основе новой металлосодержащей матрицы  $CuL_2$  - бис(1,1,1,3,5,5,5-гептафтор-4-иминопент-2-ен-2-амидо)меди(II). Установлено, что акцепторная способность новой матрицы оказалась недостаточной для координации нитроксильных групп. Гетероспиновые цепочно-полимерные комплексы типа  $CuL_2(NIT-Pz^{Me})$  и  $CuL_2(NIT-Me)$  образуются в результате образования Н-связей между чередующимися молекулами  $CuL_2$  и НР.



Строение  $\text{CuL}_2(\text{NIT-Pz}^{\text{Me}})$  и  $\text{CuL}_2(\text{NIT-Me})$

Авторы благодарят за финансовую поддержку исследований Российский фонд фундаментальных исследований (09-03-00091), ОХНМ РАН, СО РАН, УрО РАН и Совет по грантам Президента РФ (НШ-1213.2008.3).

[1]. S. Fokin, V. Ovcharenko, G. Romanenko, V. Ikorskii. Inorg. Chem., 2004, 43, 969.

### СИНТЕЗ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИАМИНО-БИССУЛЬФИДНЫХ ЛИГАНДОВ И ИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$

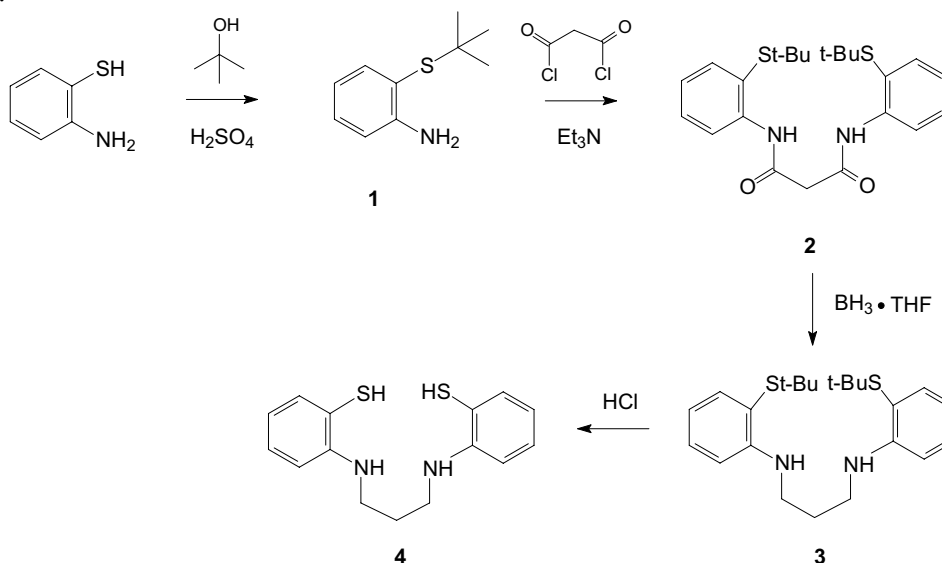
В.В. Фролов<sup>1</sup>, А.Г. Мажуга<sup>2</sup>, Ф.С. Моисеев<sup>2</sup>, Е.К. Белоглазкина<sup>2</sup>, Н.В. Зык<sup>2</sup>, М.П. Егоров<sup>1</sup>

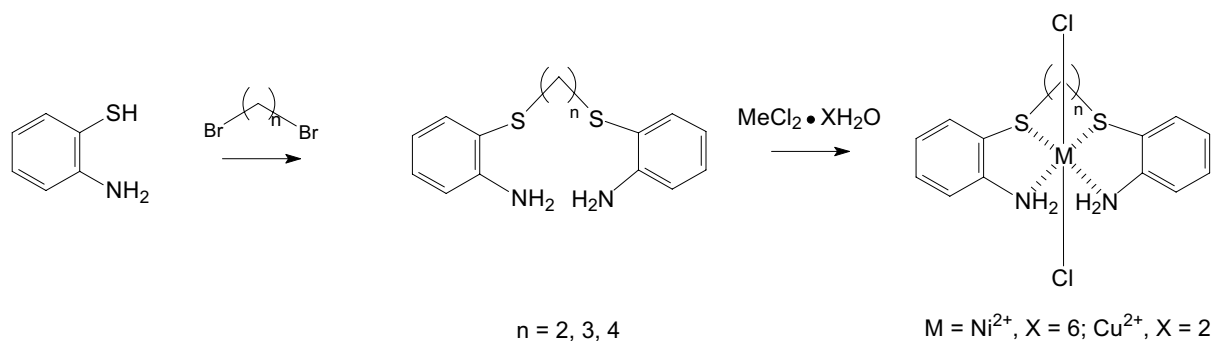
1 - ИОХ РАН, г. Москва, Россия

2 - МГУ им. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия

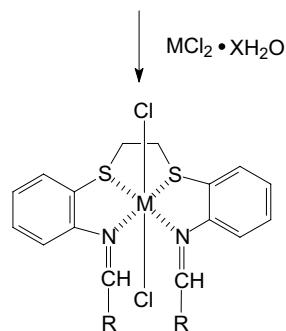
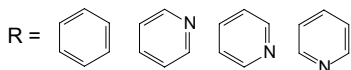
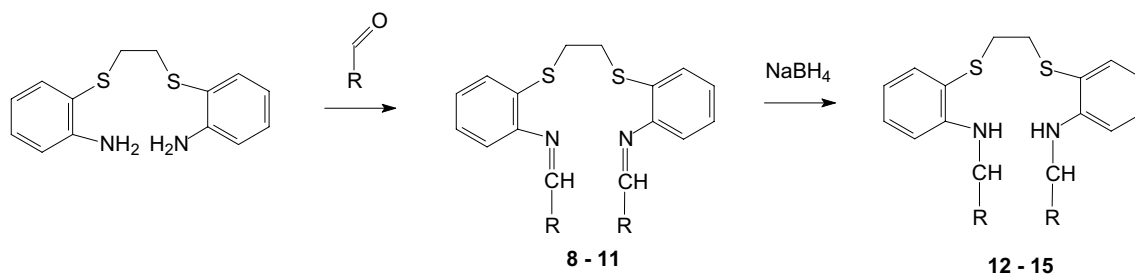
frol17@bk.ru

Координационные соединения ионов переходных металлов с диаминобиссульфидными лигандами представляют интерес, так как они могут являться низкомолекулярными аналогами природных металлоферментов, в которых атом металла связан с атомами азота и серы аминокислотных остатков. Изучение геометрии окружения иона металла, а также роли серы в координационном взаимодействии является важной фундаментальной задачей. Нами был синтезирован ряд новых диамино- и диимино-биссульфидных лигандов  $\text{N}_2\text{S}_2$  типа, содержащих в своём составе о-амино- и о-иминотиофенольный фрагмент, и координационных соединений на их основе, строение которых показано на схемах ниже:





5 - 7



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00584).

## НОВЫЙ СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ В МНОГОЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Е.Ю. Фурсова, О.В. Кузнецова, Г.В. Романенко, В.И. Овчаренко  
Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия  
fursova@tomo.nsc.ru

Обнаружена возможность синтеза координационных соединений Cu(II) и Ni(II), содержащих одновременно как пивалатные (Piv), так и гексафторацетилацетонатные (hfac) лиганды. Синтезированы первые гетероспиновые соединения на основе этих комплексов и 2-имидазолиновых нитроксильных радикалов.

Установлено, что при реакции  $Cu_2Piv_4(MeOH)_2$  с  $Cu(hfac)_2(L^1)_2$ , где  $L^1$  – имидазолил-замещенный стабильный нитронилнитроксильный радикал 4,4,5,5-тетраметил-2-(1-метил-1*H*-имидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил, образуется цепочно-полимерный  $[Cu_2Piv_4(\mu-L^1)Cu(hfac)_2(\mu-L^1)]_n$ , в котором чередующиеся металлсодержащие матрицы  $\{Cu_2Piv_4\}$  и  $\{Cu(hfac)_2\}$  связаны мостиковым  $L^1$ . Реакция между  $Cu_2Piv_4(MeOH)_2$  и  $Cu(hfac)_2(L^2)_2$ , где  $L^2$  – иминный аналог  $L^1$ , приводит к образованию необычного разнолигандного комплекса  $Cu_2Piv_2(hfac)_2(L^2)_2$ .



Продемонстрировано, что в реакции  $\text{Ni}(\text{hfac})_2$  с  $\text{KNi}_4\text{Piv}_7(\text{OH})_2(\text{EtOH})_6$  образуется  $[\text{K}_2\text{Ni}_6\text{Piv}_7(\text{hfac})_3(\text{OH})_4(\text{HPiv})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2]$  или  $\text{K}_2\text{Ni}_8\text{Piv}_8(\text{hfac})_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{CO})_6$  в зависимости от используемой смеси растворителей. Целенаправленная обработка этих соединений  $\text{NiCl}_2$  позволяет повышать их ядерность и получать  $[\text{Ni}_8\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_2(\text{OH})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_2(\text{HPiv})_2]$  и  $[\text{Ni}_{16}\text{Piv}_{10}(\text{hfac})_6(\text{OH})_{10}(\text{MeO})_6(\text{MeOH})_8(\text{H}_2\text{O})_6]$ , соответственно [1]. Увеличение доли  $\text{Ni}(\text{hfac})_2$  в исходной синтетической системе ведет к образованию  $[\text{Ni}_6\text{Piv}_4(\text{hfac})_4(\text{OH})_4(\text{Me}_2\text{CO})_4]$ , в котором возможно замещение терминальных молекул ацетона молекулами нитроксильных радикалов. При этом в зависимости от условий проведения реакции с нитроксильными радикалами и типа радикала возможно как повышение ядерности соединений, так и их расщепление до моноядерных комплексов.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (08-03-00038, 08-03-00025), РАН, СО РАН и Совету по грантам Президента РФ (НШ-1213.2008.3) за финансовую поддержку настоящего исследования.

[1]. Е.Ю. Фурсова, О.В. Кузнецова, В.И. Овчаренко, Г.В. Романенко, А.С. Богомяков. Изв. Акад. наук, Сер. хим., 2008, 1175-1182.

#### 4F-3D ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

А.В. Харченко<sup>1</sup>, А.М. Макаревич<sup>1</sup>, А.Н. Григорьев<sup>2</sup>, Н.М. Сорокина<sup>2</sup>, К.А. Лысенко<sup>3</sup>,  
Н.П. Кузьмина<sup>2</sup>

*1 - Факультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова, Москва*

*2 - Химический факультет, МГУ им. Ломоносова, Москва*

*3 - ИНЭОС РАН, Москва*

*andrey@gmail.com*

Различия в комплексообразующих свойствах 4f- и 3d-элементов – преимущественно ионный тип связи, большие и переменные значения координационных чисел для РЗЭ, способность к образованию плоско-квадратных комплексов для 3d-элементов, делают возможным получение 4f-3d гетерометаллических координационных соединений (ГМКС), построенных по принципу «комплекс 3d-металла как лиганд». К соединениям такого типа относятся комплексы на базе оснований Шиффа ( $\text{H}_2\text{sb}$ ) с общей формулой  $[(\text{Msb})_n\text{LnL}_3]$ , где молекулы ( $\text{Msb}$ ) выполняют функцию нейтральных лигандов, насыщая координационную сферу иона РЗЭ в соединениях с лигандами низкой дентатности ( $\text{LnL}_3$ ). В данной работе объектами исследования являются ГМКС  $[\text{Ni}(\text{mosalen})\text{LnL}_3]$  ( $\text{H}_2\text{mosalen}$  – основание Шиффа, производное этилендиамина и 3-метоксисалицилового альдегида;  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $\text{L}^- = \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{t-BuCOO}^-$ ), которые перспективны как прекурсоры тонких пленок никелатов РЗЭ. Целью работы было проследить изменение состава комплексов в растворе и в твердом состоянии, их растворимости и термической устойчивости при варьировании лигандов  $\text{L}^-$  в выбранном ряду. Состав ГМКС в растворах и пленках, полученных на их основе, проводили методами масс-спектрометрии с «мягким» способом ионизации: электроспрей (ЭС) и лазерно-десорбционной (ЛД) ионизации, соответственно. Результаты масс-спектрометрии свидетельствуют об образовании только одной формы ГМКС  $[\text{Ni}(\text{mosalen})\text{LnL}_3]$  для всех изученных лигандов  $\text{L}^-$  и хорошо коррелируют с данными о составе твердых соединений, охарактеризованных методами рентгенофлуоресцентного, ИК спектроскопического, элементного, термического анализа. По данным термического анализа термическая устойчивость  $[\text{Ni}(\text{mosalen})\text{LnL}_3]$  возрастает при переходе от нитратов к карбоксилатам.

По данным рентгеноструктурного анализа кристаллическая структура  $[\text{Ni}(\text{mosalen})\text{SmL}_3]$  ( $\text{L}^- = \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{t-BuCOO}^-$ ). построена из Sm-Ni гетеробиметаллических молекул, между ароматическими фрагментами которых присутствует стекинг-взаимодействие. Характер межмолекулярных взаимодействий и гидрофобность ГМКС зависит от лигандов

L<sup>-</sup> и коррелирует с растворимостью в спиртовых растворах, которая увеличивается в ряду NO<sub>3</sub><sup>-</sup><CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>< t-BuCOO<sup>-</sup>. Комплексы [Ni(mosalen)Ln(t-BuCOO)<sub>3</sub>] использованы в синтезе тонких пленок LnNiO<sub>3</sub>.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-01048)*

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И ЦИНКА С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ 5-(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ-АЛЬФА-ИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Д.Н. Хоменко, Р.О. Дорощук, Р.Д. Лампека  
 Киевский национальный университет им.Т.Шевченка  
 dkhomenko@ukr.net

Триазолсодержащие соединения находят применение как лекарственные средства и полупродукты для их получения. Так, например, на основе производных биарилпиридилтриазола был синтезирован ряд соединений, которые используются в качестве агентов блокировки гистамина в организме человека. К тому же 1,2,4-триазол и его производные являются интересными с точки зрения синтеза координационных соединений переходных металлов. За счет присутствия трех атомов азота триазол и его производные способны образовывать широкий спектр координационных соединений, которые могут использоваться в биологии, медицине для получения магнитоактивных веществ.

На основе этилового эфира 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол-α-илуксусной кислоты (HL) были синтезированы мооядерные комплексы Cu(HL)Cl<sub>2</sub> и Zn(HL)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (рис 1.). На основании данных ЯМР(<sup>1</sup>H)-спектров цинкового комплекса было сделано предположение, что в растворе он находится в различных конформациях или в виде частиц с разным окружением центрального атома. Также был синтезирован биядерный комплекс Cu<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×2CH<sub>3</sub>CN (рис. 2) в котором лиганд находится в депротонированной по триазольному кольцу форме.

Возможность модифицирования HL с целью получения новых лигандов была показана синтезом нового лиганда - амида 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол-α-илуксусной кислоты (HL<sub>2</sub>). На основе последнего был получен комплекс с нитратом цинка состава Zn(HL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

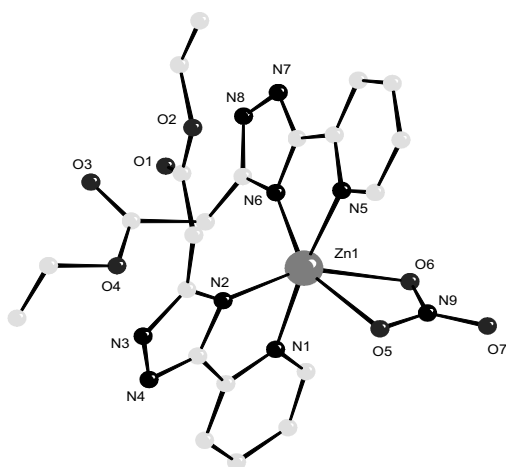


Рис 1. Структура комплексной частицы [Zn(L)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

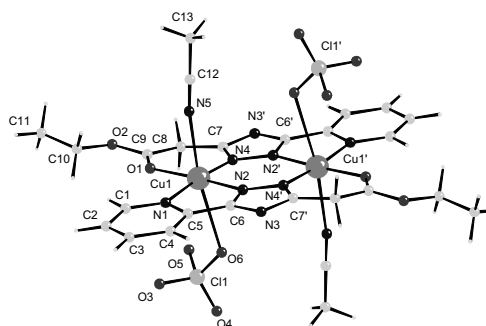


Рис. 2 Молекулярное строение биядерного комплекса Cu<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×2CH<sub>3</sub>CN

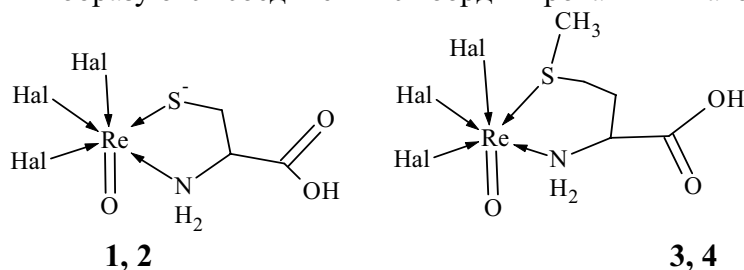
## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ(V) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ПРИРОДНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

А.Б. Хубулов, С.Ч. Гагиева, Т.Н. Беляева, Л.Ч. Гагиева, Т.М. Чигорина, Ю.Б. Галимов  
Инновационно-технологический центр материаловедения Владикавказского НЦ РАН и Правительства  
PCO-Алании  
sgagieva@yandex.ru

Среди элементов, которые могут использоваться в радиомедицине, наибольший интерес представляют технеций и рений [1], что определяет большой интерес к координационной химии рения в последние годы. Комплексные соединения изотопов рения  $^{186}\text{Re}$  и  $^{188}\text{Re}$ , обладающие  $\gamma$ -активностью могут успешно применяться для диагностики и лечения раковых заболеваний различных органов человека. При этом радиотерапевтический препарат можно адресно доставлять непосредственно к больному органу пациента с помощью специфичных молекулярных переносчиков, т.е. в виде координационных соединений с лигандами определённой структуры. Пептиды являются среди этих лигандов наиболее предпочтительными благодаря их высокой биологической вариативности. Широко применяется, например, препарат  $^{99\text{m}}\text{Tc-MAG}_3$ , представляющий меркаптоацетилтриглициновый комплекс технеция [2].

Нами получены комплексы рения с цистеином и метионином следующего состава:  $(\text{HPy})_2[\text{ReO}(\text{Cys})\text{Cl}_3]$  (1),  $(\text{HPy})_2[\text{ReO}(\text{Cys})\text{Br}_3]$  (2),  $(\text{HPy})[\text{ReO}(\text{Met})\text{Cl}_3]$  (3),  $(\text{HPy})[\text{ReO}(\text{Met})\text{Br}_3]$  (4).

Согласно данным ИК, ПМР спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии, мы образуем соединения с координированными атомами азота и серы:



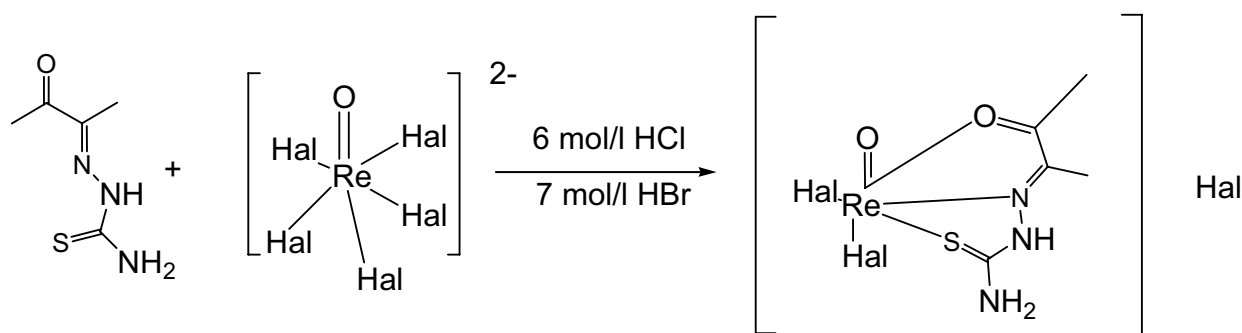
### Литература

1. Tessier C., Beauchamp A.L., Rochon F.D. // J. Inorg. Biochem. 2001. V. 85. P. 77.
2. Fritzberg A.R., Kasina S., Eshima D., Johnson D.L. // J. Nucl. Med. 1986. V. 27. P. 111.

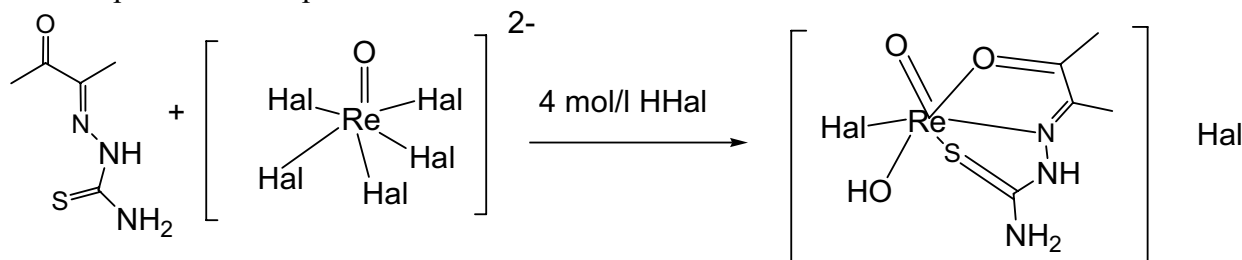
## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ(V) С АЦЕТИЛДИТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ

А.Б. Хубулов<sup>1</sup>, С.Ч. Гагиева<sup>1</sup>, Т.Н. Беляева<sup>2</sup>, Л.Ч. Гагиева<sup>1</sup>, Т.М. Чигорина<sup>1</sup>, Ю.Б. Галимов<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> - Инновационно-технологический центр материаловедения Владикавказского НЦ РАН и Правительства  
PCO-Алании, г. Владикавказ  
<sup>2</sup> - Инновационно-технологический центр материаловедения Владикавказского НЦ РАН и Правительства  
PCO-Алании  
sgagieva@yandex.ru

Изучено комплексообразование рения (V) с ацетилбтиосемикарбазоном ((E)-1-(3-оксобутан-2-илиден)тиосемикарбазид) в зависимости от изменения концентрации галогеноводородных кислот ( $\text{HHal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Установлено, что в средах с высокой концентрацией галогеноводородных кислот (6 моль/л  $\text{HCl}$ , 7 моль/л  $\text{HBr}$ ), образуются устойчивые координационные соединения с трехдентатной координацией молекулы тиосемикарбазона.



При понижении концентрации галогеноводородных кислот образуются устойчивые оксогидроксо и биядерные комплексы.



В ИК спектрах оксогидроксокомплексов наблюдается появление полосы при  $725\text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $\nu(\text{Re} - \text{OH})$ . В дальней ИК области появляется одна уширенная полоса, для хлоридного при  $328\text{ см}^{-1}$ , для бромидного при  $240\text{ см}^{-1}$ . Установлено, что эти соединения являются электролитами типа 1:1.

## 2 + 3 ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРОНОВ К ИЗОНИТРИЛАМ, ПРОМОТИРУЕМОЕ ПАЛЛАДИЕМ

А.Г. Цховребов<sup>1</sup>, В.Ю. Кукушкин<sup>1</sup>, Н.А. Бокач<sup>1</sup>, К.В. Лузянин<sup>2</sup>

1 - СПбГУ, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

2 - Instituto Superior Tecnico, Lisbon, Portugal

tsh88@bk.ru

Координация изонитрилов к металлоцентру ведет к кардинальному изменению их реакционной способности. В результате, открывается возможность получения карбенов, недоступных в органической химии.

В докладе будет обсуждаться [2 + 3] циклоприсоединение нитронов (цилических и ациклических) к координированным изонитрилам (Схема 1).

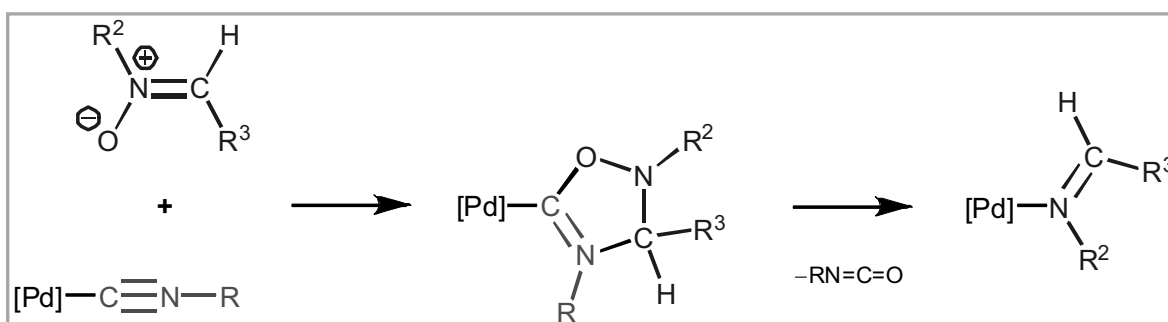


Схема 1

Будет показано, что ход реакции зависит от внешних условий (температура, растворитель), а также от стехиометрии исходных соединений.

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа (элементный анализ, ESI<sup>+</sup> масс-спектрометрия, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H,

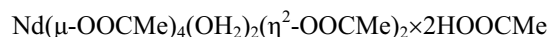
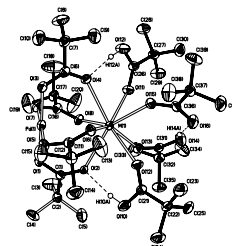
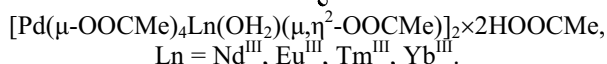
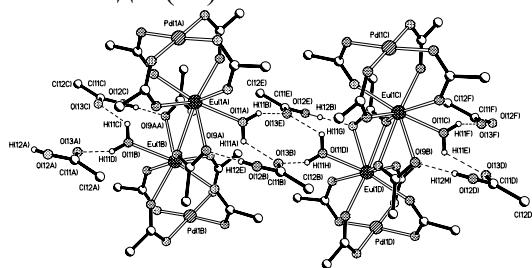
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), а их строение в твердой фазе изучено с помощью метода РСА. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00247).

## ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ

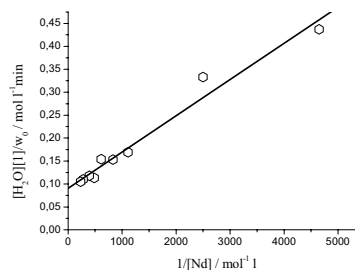
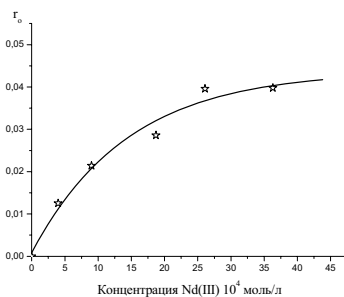
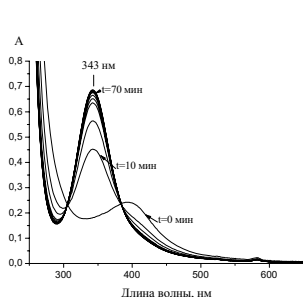
Н.С. Черкашина, Н.С. Ахмадуллина, Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, М.Н. Варгафтик,  
И.И. Моисеев

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия*  
nvcherk@igic.ras.ru

Синтезирована и структурно охарактеризована методом РСА серия гетеробиметаллических комплексов-«фонариков» палладия(II) с ацетатами и пивалатами лантанидов(III):



С целью выяснения механизма образования таких комплексов изучена кинетика реакции ацетата палладия(II) с ацетатом неодима(III), приводящей к образованию комплекса  $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Nd}(\text{OH}_2)(\mu,\eta^2\text{-OOCMe})_2] \cdot 2\text{HOOCMe}$  в уксусной кислоте, содержащей дозированные малые примеси воды (0.03–1.13 моль/л).



$$w_0 = k_{\text{эфф}} \frac{[\text{Pd}]_0 [\text{Nd}]_0 [\text{H}_2\text{O}]}{1 + \beta [\text{M}_0]}$$

На основании полученных кинетических данных предложен механизм реакции, который позволяет объяснить влияние воды на скорость реакции и Михаэлисовский характер зависимости скорости реакции от концентрации ацетата неодима(III).

S.E. Nefedov, N.Yu. Kozitsyna, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Polyhedron* **28** (2009) 172–180.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№№ 08-03-01063, 08-03-90455, 08-03-01150 и 09-03-00514), Фонда Президента РФ (НШ-1733.2008.3) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 8).*

## РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА КАРКАСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

Н.В. Черкун, Н.В. Сергиенко, А.Н. Биляченко, Б.Г. Завин  
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
natalija-cherkun@rambler.ru

Каркасные металлоорганосилоксаны (МОС) привлекают повышенный интерес благодаря особенностям их структуры. В нейтральных фенилметаллосилоксанах шесть атомов переходного двухвалентного металла расположены между двумя шестизвенными силоксановыми циклами (рис 1). Эти соединения являются потенциальными прекурсорами для создания нанокпозиционных материалов, содержащих наночастицы металлов.

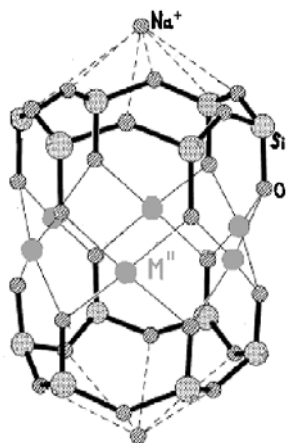
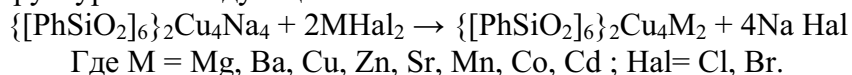


Рис. 1: Каркасный металлоорганосилоксан  
M<sup>II</sup> = Cu, Ni, Mn, Co

Традиционным методом синтеза данных соединений является обменная реакция органосилоксанов натрия с галогенидами переходных металлов. Гетерометаллические каркасные МОС можно получить, используя смесь галогенидов переходных металлов. Однако такой метод синтеза не гарантирует получения металлокомплексов контролируемого строения и состава.

В настоящей работе исследована возможность получения гетерометаллических комплексов с упорядоченным расположением атомов различных металлов взаимодействием галогенидов двухвалентных металлов с медьнатрийфенилсилоксаном сендвичевой структуры по следующей схеме:



Реакция гладко протекает в этаноле и бутаноле, при этом с высоким выходом выделены кристаллические продукты полного замещения атомов натрия. Исследованиями методом РСА установлено, что в полученных гетерокомплексах сохраняется сендвичевая структура каркаса, причем «приходящие» атомы металлов расположены диаметрально по отношению друг к другу.

Авторы выражают глубокую благодарность к.х.н. А. А. Корлюкову за проведение рентгеноструктурных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 06-03-32347 и № 09-03-00802.

## НОВЫЙ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ БИЯДЕРНОГО ФРАГМЕНТА ХРОМА

В.А. Чёрня<sup>1</sup>, О.Н. Кажева<sup>2</sup>, Г.В. Новицкий<sup>1</sup>, С.Г. Шова<sup>1</sup>, А.П. Гуля<sup>3</sup>, Ю.А. Симонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт прикладной физики Академии Наук Молдовы, Кишинёв

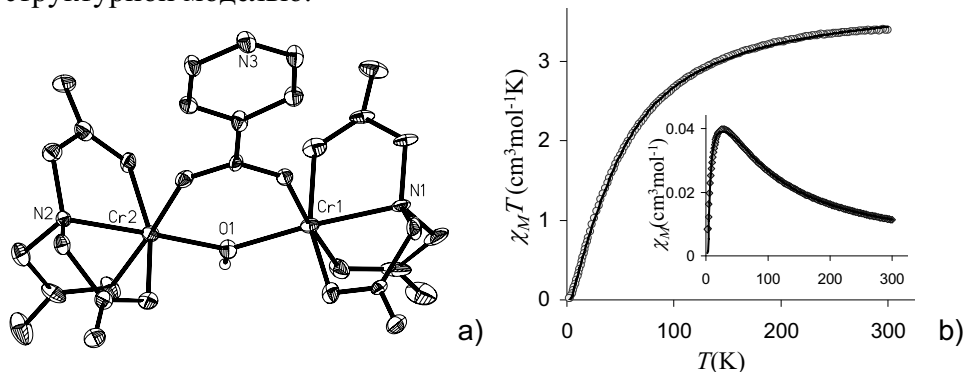
<sup>2</sup> - Институт проблем химической физики, РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup> - Молдавский Государственный Университет, Кишинёв

shova@usm.md

Взаимодействием Ba[Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(nta)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub> с изоникотиновой кислотой (Hi-nic) в присутствии α,α'-дипиридила (bpy) получено соединение состава [Fe(bpy)<sub>3</sub>][Cr<sub>2</sub>(OH)(i-nic)(nta)<sub>2</sub>]·9.5H<sub>2</sub>O (1), где nta – нитрилтриацетат-ион. Кристалл 1 (Пр. гр. Pnn2, a=27.909(1), b=21.408(8), c=20.510(7) (Å), V=12254.9(8) Å<sup>3</sup>) состоит из катионов [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> и анионов [Cr<sub>2</sub>(OH)(i-nic)(nta)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, связанных системой многочисленных

водородных связей. Электронная спектроскопия и измерения магнитной восприимчивости (2-300К) указывают на низкоспиновое состояние для иона железа(II) ( $S=0$ ) и антиферромагнитное взаимодействие между ионами хрома ( $S=3/2$ ;  ${}^4A_{2g}$ ), связанными гидроксильной и карбоксильной группами (Рис. а). Количественный анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости был проведен с учетом биквадратичной составляющей на основе спин гамильтониана:  $\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) - j(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2)^2$  (Рис. б). Полученные значения ( $J=-8.5(1)$ ;  $j=-0.50(7)$   $\text{cm}^{-1}$ ) близки к найденным для родственных димерных соединений  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и находятся в согласии с теоретической магнитно-структурной моделью.



а) Структура димерного блока  $[\text{Cr}_2(\text{OH})(i\text{-nic})(\text{nta})_2]^{2-}$ , б) Температурная зависимость магнитной восприимчивости для **1**.

Ранее неописанный блок  $[\text{Cr}_2(\text{OH})(i\text{-nic})(\text{nta})_2]^{2-}$  содержит координированные изоникотинат и нитрилотриацетат ионы, способные создавать различные мостиковые связи как через донорные атомы кислорода карбоксильных групп  $\text{nta}^{3-}$  лиганда, как и посредством атома азота  $i\text{-nic}$ - лиганда. Это открывает перспективы для синтеза более сложных кластерных и полимерных гетероядерных структур, используя димерный блок  $[\text{Cr}_2(\text{OH})(i\text{-nic})(\text{nta})_2]^{2-}$  в качестве связывающего элемента.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ – Молдова 08.820.05.025RF.

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ (РОДИЯ) С РЕДОКС-ЛИГАНДАМИ – НОВЫЙ ТИП КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Е.А. Чигорина, В.Т. Абаев, Т.М. Чигорина  
 ГОУ ВПО Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова  
 tchigorina@mail.ru

Одним из важнейших компонентов кремнийорганической вулканизирующей системы является катализатор, позволяющий влиять на скорость вулканизации, характер формирующей сетки, температуру и глубину отверждения, а также позволяющий получать композиции с нужным набором физико-химических характеристик.

В данной работе синтезированы катализаторы принципиально нового типа – комплексные соединения с редокс-лигандами, способные к легким обратимым одноэлектронным переходам – комплексные соединения палладия и родия бензонитрильного типа. Это металлоорганические соединения, в которых атом металла координационно связан с полимерным носителем, играющий роль макролиганда. Изучены электрохимические характеристики и скорость взаимодействия полученных комплексов с классическими гидросилилирующими реагентами – гидридсодержащими силанами. Использование синтезированных комплексов в композициях, на основе винилсилоксановых каучуков дают легкие пики восстановления и вызывают меньшее

выделение водорода при фрагментации катион-радикал – силан, в сравнении с использованием традиционных катализаторов (систем на основе платины – катализаторы Спайера). Роль катализатора сводится к окислению гидроксосодержащего силана до соответствующего катион – радикала. Преимуществом синтезированных катализаторов является возможность многократного использования, отсутствия самопроизвольного разогрева смеси и скачка температуры.

Электрохимическим методом получена модель механизма реакций гидросилилирования на примере низкомолекулярных силанов. Впервые показано, что роль катализатора сводится к генерированию катион-радикала силана, дальнейшая фрагментация которого ведет к выбросу атомарного водорода и образованию силикон-иона. Реакция гидросилилирования протекает по цепному разветвленному механизму, платиновый анод – инициатор цепи. Новый катализатор гидросилилирования – семихинолят родия - не вызывает коррозии металлических изделий.

На основе реакции гидросилилирования (полиприсоединения), используя синтезированные высокоактивные катализаторы (семихинолят родия, ацетилацетонат-родийкарбонил) получены коррозионно-пассивные материалы с высокой скоростью вулканизации, с высокой жизнеспособностью, с низкой температурой отверждения ( $90^{\circ} - 60^{\circ}\text{C}$ ). Физико-механические и электрические характеристики разработанных композиций следующие: условная прочность, МПа – 1,5-5,0; относительное удлинение, % – 100-150; модуль упругости, МПа – 1,7-2,2; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте  $10^6$  Гц –  $5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ .

Установление корреляционных зависимостей между электрохимическими данными и результатами отверждения каучуков позволят предложить научные основы поиска новых высокоэффективных, селективных и достаточно доступных катализаторов реакции полиприсоединения.

Синтезированные комплексы, материалы на их основе найдут применение в изделиях электронной техники.

## СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В НОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ

О.Г. Шакирова<sup>1</sup>, Л.Г. Лавренова<sup>1</sup>, Н.В. Куратьева<sup>1</sup>, Д.Ю. Наумов<sup>1</sup>, В.А. Далецкий<sup>1</sup>,  
В.А. Логвиненко<sup>1</sup>, С.Ф. Василевский<sup>2</sup>

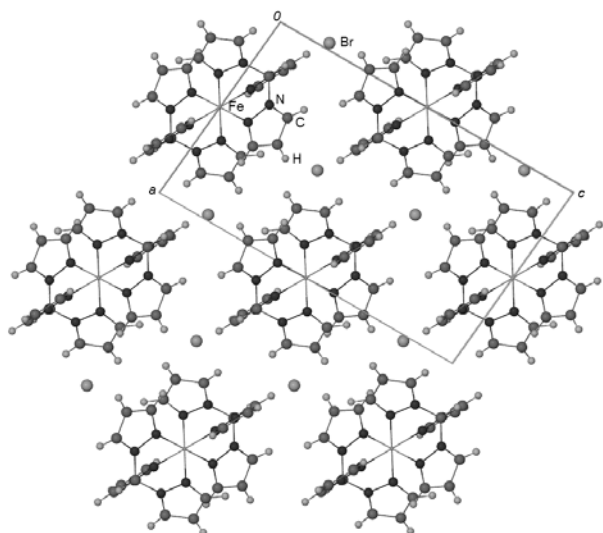
*1 - Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского  
Отделения РАН, Новосибирск, Россия*

*2 - Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения Сибирского  
отделения РАН, Новосибирск  
ludm@che.nsk.su*

Спиновый переход (спин-кроссовер), который наблюдается в комплексах 3d-металлов, относится к числу самых интересных явлений в химии координационных соединений. Спин-кроссовер происходит при определенных условиях под влиянием температуры, давления или света определенной длины волны. Наиболее ярко этот феномен проявляется в соединениях железа(II) с полиазосодержащими гетероциклическими лигандами, в частности, 1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными.

В последнее время нами разработаны методики синтеза новых комплексов железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном (tpzm) состава  $[\text{Fe}(\text{tpzm})_2]\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{SiF}_6^{2-}$ ;  $n=1,2$ ;  $m=0,2,7$ . Соединения исследованы методами статической магнитной восприимчивости, рентгеноструктурного, рентгенофазового и термического анализов. По данным РСА и РФА все комплексы изоструктурны и имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра. Узел  $\text{FeN}_6$  формируется за счет тридентатно-циклической функции лиганда. Каждая молекула tpzm присоединяется к иону Fe(II) тремя атомами азота  $\text{N}^2$  гетероцикла (рис.).





Магнетохимическое исследование показало, что все комплексы в области высоких температур обладают спиновым переходом  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  без гистерезиса на кривых зависимости  $\mu_{эф}$  (Т). Температуры перехода зависят от состава соединений и располагаются в диапазоне 340-445 К. По данным термического анализа температуры начала разложения всех комплексов, кроме  $[Fe(tpzm)_2]Br_2$ , существенно выше температур спинового перехода, что позволило получить полную кривую зависимости  $\mu_{эф}$  (Т).

Работа поддержана РФФИ (грант № 05-03-32420а).

### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ХЕЛАТОВ СЕРЕБРА(I) С N ТИОФОСФОРИЛТИОМОЧЕВИНАМИ

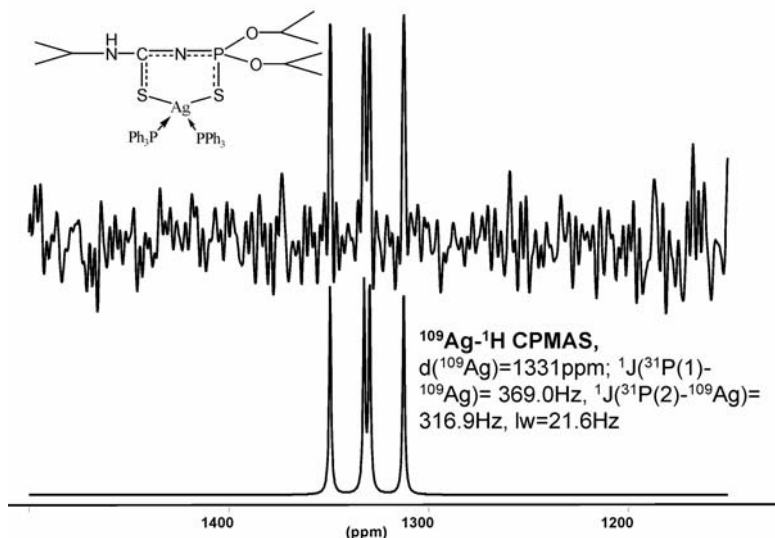
Э.Р. Шакирова<sup>1</sup>, Ф.Д. Соколов<sup>1</sup>, Ф. Файон<sup>2</sup>, А.И. Рахматуллин<sup>2</sup>, М.В. Мелёшина<sup>1</sup>, М.Г. Бабашкина<sup>1</sup>, Д.Б. Криволапов<sup>3</sup>, И.А. Литвинов<sup>3</sup>, Н.Г. Забиров<sup>1</sup>, Р.А. Черкасов<sup>1</sup>

1 - Казанский государственный университет, Казань

2 - CEMHTI-CNRS, Orleans cedex2, France

3 - Институт Органической и физической химии им. А.Е Арбузова, Казань  
elmishka@mail.ru

Строение ряда новых комплексов серебра(I) общей формулы  $[AgL]_n$  и  $Ag(PPh_3)_2L$ , где  $L^- = [RNHC(S)NP(S)(O^iPr)_2]^-$  было исследовано методами твердофазной  ${}^{107,109}Ag$  и  ${}^{31}P$  ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.



Исследование выполнено при поддержке гранта BRHE НОЦ 007.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИМЕТИЛАМИНО- И МЕТОКСИФЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ $Ar_3SbX_2$ ( $Ar = 4-Me_2NC_6H_4, 2-Me_2NC_6H_4, 2-MeOC_6H_4$ )

О.К. Шарутина<sup>1</sup>, О.В. Чагарова<sup>1</sup>, В.С. Сенчурин<sup>1</sup>, О.В. Молокова<sup>2</sup>, В.В. Шарутин<sup>1</sup>

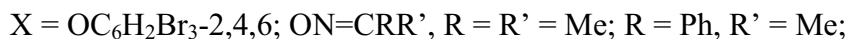
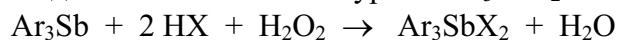
<sup>1</sup> - Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

<sup>2</sup> - Дальневосточный военный институт, Благовещенск, Россия

vvsharutin@rambler.ru

Взаимодействием *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы с дихлоридом меди в ацетоне синтезирован дихлорид *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (I); сольват дифторида *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы с бензолом (II) получен из (I) и фторида натрия в водном ацетоне с последующей перекристаллизацией из бензола. Дибензоат *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (III) получали из *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы и бензойной кислоты в присутствии пероксида водорода в эфире или из бензоата серебра и I в ацетоне. По данным РСА, в двух кристаллографически независимых молекулах I и комплексах II, III атомы Sb обладают искаженной тригонально-бипирамидальной координацией (*транс*-углы ClSbCl, FSbF и OSbO составляют 178.12(2)°, 178.57(3)°; 177.30° и 176.49°). Длины связей Sb-Cl, Sb-F и Sb-O равны 2.4718(7)-2.5057(7); 2.106(4), 2.438(2) и 2.1212(13) Å. Атомы кислорода карбонильных групп в молекуле III (симметрия молекулы  $C_{2v}$ ) координированы с центральным атомом (Sb...O 2.987(1) Å).

По реакции окислительного присоединения из *трис*(2-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы или *трис*(2-метоксифенил)сурьмы и карбоновых кислот, фенолов, оксимов и сульфоновых кислот в присутствии пероксида водорода в эфире синтезированы соответствующие производные пентавалентной сурьмы  $Ar_3SbX_2$  с выходом до 93%.



## НЕЙТРАЛЬНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ, -АРСИНОМ, -СТИБИНОМ И ПИРАЗИНОМ

М.А. Шестопалов, К.А. Брылев, В.Е. Федоров, Ю.В. Миронов

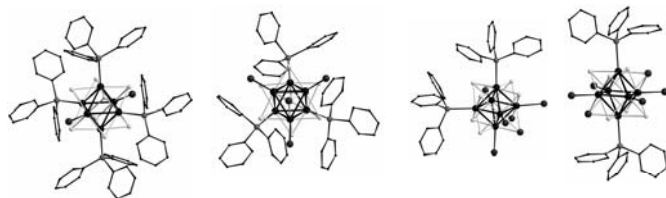
Институт Неорганической Химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Российская Федерация  
shtopy@gmail.com

Октаэдрические кластерные комплексы рения типа  $[Re_6Q_8L_6]^{4-}$  ( $Q = S, Se$ ) с органическими *N*- и *P*-донорными лигандами являются одними из широко исследуемых объектов в современной кластерной химии. Подобные неорганно-органические гибриды имеют интересные структурные, электронные и оптические свойства.

В данной работе был проведен синтез, определение структуры и изучение фотофизических свойств ряда новых нейтральных октаэдрических кластерных комплексов рения, содержащих органические и элементарноорганические лиганды трифенилфосфин ( $PPh_3$ ), трифениларсин ( $AsPh_3$ ), трифенилстибин ( $SbPh_3$ ) и пиразин ( $pyz$ ): *транс*- $[Re_6(\mu_3-Q)_8](EPh_3)_4Br_2]$  ( $E = P, As$ ), *гран*- $[Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)](EPh_3)_3Br_3]$  ( $E = P, As, Sb$ ), *цис*- $[Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2](PPh_3)_2Br_4]$ , *транс*- $[Re_6(\mu_3-S)_6(\mu_3-Br)_2](PPh_3)_2Br_4] \cdot 5H_2O$  и *гран*- $[Re_6(\mu_3-Q)_7(\mu_3-Br)](pyz)_3Br_3]$  ( $Q = S, Se$ ). Все соединения были получены взаимодействием кластерных комплексов рения  $Cs_4[Re_6Q_8Br_6] \cdot 2H_2O$ ,  $Cs_3[Re_6Se_8Br_6] \cdot 2H_2O$ ,  $Cs_3[Re_6Q_7Br_7] \cdot H_2O$  ( $Q = S, Se$ ) и  $K_2[Re_6S_6Br_8]$  с расплавом соответствующего лиганда. В случае с соединением, содержащим кластерное ядро  $\{Re_6S_6Br_2\}$ , были выделены и

структурно охарактеризованы соединения, содержащие две изомерные формы кластерного ядра из трех возможных.

Особый интерес для дальнейшего исследования представляют комплексы *гран*-[ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_7(\mu_3\text{-Br})\}(\text{pyz})_3\text{Br}_3\}$ ] (Q = S, Se). Данные соединения являются нейтральными полимерами основанными на  $\pi$ - $\pi$  стекнинг и Ван дер Ваальсовых взаимодействиях, а также слабых водородных связях. В кристаллической структуре имеются каналы с диаметром  $\sim 6$  Å, заполненные кристаллизационной водой. Нагревание данных соединений приводит к полному удалению воды из пор с сохранением структуры.



Структуры соединений с общей формулой [ $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_{8-n}(\mu_3\text{-Br})_n\}(\text{PPh}_3)_{4-n}\text{Br}_{n+2}$ ]

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты 08-03-90413 и 06-03-89503-ННС).*

## СИНТЕЗ ПЕРОКСОВАНАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ С АЗОТ И СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

А.А. Шкляренко, Е.В. Фёдорова, А.В. Москвин

*Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия Росздрава, кафедра неорганической химии,  
Россия, Санкт-Петербург  
tjema@yandex.ru*

Комплексы ванадия с органическими лигандами имеют большое практическое значение в синтетической органической химии, как катализаторы окисления [1]. Открытие биологической активности для данных соединений увеличило проявляемый к ним интерес. Хотя первое упоминание о биологической активности относится к 1979 г. [2], пик исследований координационных соединений ванадия с органическими лигандами в данной области приходится на последние два десятилетия.

Выбор лигандов обуславливается доступностью, биологической активностью и тем, что из литературных данных [3] следует, что наиболее прочные комплексы ванадий образует с азотом и серой. В качестве лигандов нами были использованы производные пиримидина и триазола.

Соединение (1) получали из барбитуровой кислоты и метавандата аммония в присутствии 6 % перекиси водорода по методике, описанной в работе [4]. Кроме того, нами по аналогичной методике был осуществлён синтез комплекса ванадия (2) с 5-(3-бромфенил)-4-амино-3-меркапто-(4*H*)-1,2,4-триазолом в качестве лиганда.

Строение и состав полученных соединений доказано ИК-спектроскопией и элементным анализом. В ИК спектрах соединений были обнаружены полосы поглощения в области  $920\text{-}930\text{ см}^{-1}$  отвечающие колебаниям связи  $\text{V}=\text{O}$  и в области  $850\text{-}854$  и  $876\text{-}880\text{ см}^{-1}$  – колебания связи  $\text{O}-\text{O}$ , и полосы поглощения в области  $582\text{-}587$  и  $619\text{-}626\text{ см}^{-1}$  – симметричные и антисимметричные колебания фрагмента  $\text{VO}_2$ . В соединении (2) были обнаружены полосы поглощения в области  $1400\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  соответствующие колебаниям фрагмента  $\text{RSO}_3\text{R}$ . Полосы поглощения лигандных фрагментов смещаются в область более сильных полей, что, предположительно, связано с изменением конформаций молекул лигандов при образовании комплекса.

Список литературы

1. Hudlicky M. Oxidations in organic chemistry.- Washington: ACS, 1990.- 445 p.
2. Katherine H. Thompson, Chris Orvig Design of vanadium compounds as insulin enhancing agents // J. Chem. Soc., Dalton Trans.- 2000.- P. 2885.
3. Музгин В.М., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия.- М.: Наука, 1981.- 215 с.
4. Asit R. Sarkar, Shipra Mandal. Insulin mimetic perocho complexes of vanadium containing uracil or cytosine as ligand // Metal-Based Drugs.- 2000.- vol. 7.- № 3.- P. 157.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БИФТАЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Fe, Co, Ni, Cu; СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ "МЕТАЛ-ПОЛИМЕР"

Л.И. Юданова<sup>1</sup>, В.А. Логвиненко<sup>1</sup>, П.П. Семянников<sup>1</sup>, Н.Ф. Юданов<sup>2</sup>

*1 - Институт неорганической химии СО РАН, Отдел химии координационных, кластерных и супрамOLEкулярных соединений, г. Новосибирск, Россия*

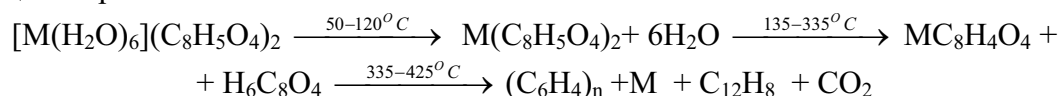
*2 - Институт неорганической химии Со РАН, Отдел функциональных материалов, г. Новосибирск, Россия  
judanova@che.nsk.su*

Целью настоящей работы является изучение процесса разложения бифталатов переходных металлов состава  $[M(H_2O)_6](C_8H_5O_4)_2$ , где  $M = Fe, Co$  и  $Ni$ , и бифталат меди состава  $[Cu(C_8H_5O_4)_2(H_2O)](H_2O)$  методами термического анализа и масс-спектрометрии, а также синтез композитов "метал-полимер".

По данным термического анализа бифталаты переходных металлов Fe, Co и Ni при нагревании до температуры 450°C в инертной атмосфере разлагаются в три стадии. На первой стадии происходит отщепление координированной воды; на второй стадии происходит отщепление половины содержащейся фталевой кислоты с разложением её на воду и фталевый ангидрид; на третьей стадии получившийся нейтральный фталат разлагается с образованием композита, содержащего металл. Общая потеря массы при разложении составляет – 70-75%.

Масс-спектрометрическое исследование процесса разложения бифталатов переходных металлов показало, что на 3<sup>-ей</sup> стадии происходит выделение не только углекислого газа и следовых количеств фталевой кислоты, но и молекул дифенилена  $C_{12}H_8$ , что указывает на наличие в продуктах реакции крайне неустойчивого дегидробензола, который не удаётся выделить в свободном состоянии. Можно предположить, что дифенилен образуется в результате димеризации дегидробензола.

Предполагаемая схема разложения изученных бифталатов Fe, Co и Ni выглядит следующим образом:



Остаток вещества после термоллиза и охлаждения бифталатов переходных металлов в токе He представляет собой композит, состоящий из полимера без какой либо видимой под электронным сканирующим микроскопом структуры и вкрапленных в этот полимер округлых агрегатов субмикронного размера с находящимися в них частицами металла.

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ CU(I) И CU(II) С ЛИГАНДАМИ РЯДА 3,5- ДИГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4-ОНОВ - ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АНАЛОГОВ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФЕРМЕНТОВ

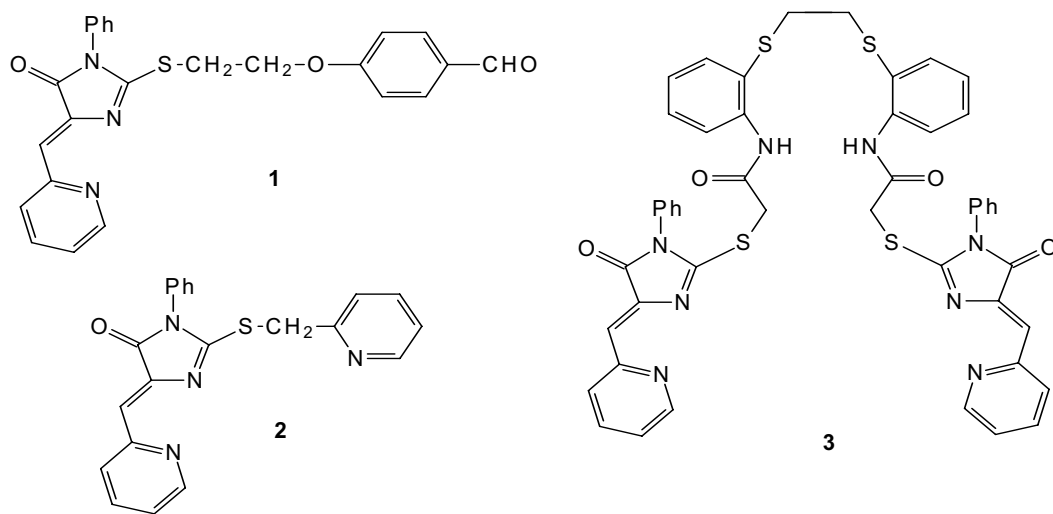
А.В. Юдина, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, И.В. Юдин, Н.В. Зык  
МГУ им. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия  
udina\_anna@rambler.ru

Получение низкомолекулярных аналогов природных металлоферментов является актуальным направлением в настоящее время, поскольку позволяет создавать системы, имитирующие природные. Среди большинства металлоферментов значительную роль играют медьсодержащие металлоферменты.

2-Тиогидантоины (тиоксоимидазолы) и продукты их алкилирования – 3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-оны, являются гетероциклическими соединениями, содержащие донорные атомы (азот, сера), необходимые для получения координационных соединений – моделей металлоферментов.

Мы синтезировали серию соединений данного структурного типа, содержащих дополнительные заместители с донорными атомами N, S и O, и провели исследование их комплексообразующей способности в реакциях с солями Cu(I) и Cu(II).

Исходный 2-тиогидантоин получали из глицина и фенилизотионата. Затем проводили конденсацию с 2-пиридилкарбальдегидом и алкилирование с различными производными по атому серы, что привело к серии соединений (**1**, **2**, **3**) с выходами от 52% до 72%.



Строение полученных лигандов было подтверждено на основании данных ЯМР и ИК-спектроскопии, состав на основании данных элементного анализа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 07-03-00584а).

## ХИРАЛЬНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НА НОВЫХ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ

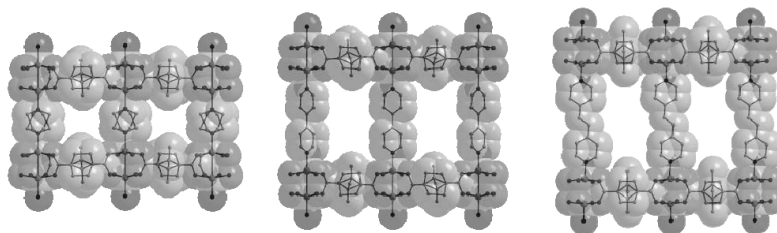
М.П. Юткин, Д.Н. Дыбцев  
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия  
maxim.yutkin@gmail.com

Гомохиральные пористые координационные полимеры (ГХПКП) — новый класс материалов для получения катализаторов асимметрического синтеза, а так же для разделения рацемических смесей на оптические антиподы.

Следуя новому подходу, получен ГХПКП состава  $[Zn_2(lac)(bdc)]$ , где  $lac = (S)$ -лактат,  $bdc =$  терефталат. Полимер имеет размеры пустот около  $5 \text{ \AA}$ , а так же демонстрирует выдающиеся каталитические и сорбционные свойства. Используя 2,6-нафталиндикарбоновую ( $H_2ndc$ ) или 4,4'-бифенилдикарбоновую ( $H_2bpdc$ ) кислоты вместо терефталевой и ( $R$ )-миндальную кислоту ( $H_2man$ ) вместо молочной, нам удалось получить ряд ГХПКП с формулами  $[Zn_2(ndc)(man)]$ ,  $[Zn_2(bpdc)(man)]$  и  $[Zn_2(bpdc)(lac)]$ . Полученные каркасы изоструктурны  $[Zn_2(lac)(bdc)]$ , однако отличаются геометрическими размерами пор и структурой оптических центров (размеры пор  $4 \times 14 \text{ \AA}$  и  $5 \times 10 \text{ \AA}$  соответственно). Полимеры с большими порами показали приемлимые значения  $ee$  при сорбции из рацемических смесей сульфоксидов с более объемными заместителями, а так же лекарственных препаратов.

Получены каркасы на основе цинка(II)/меди(II), (+)-камфорной кислоты ( $H_2camph$ ) и различных по длине мостиковых лигандов (линкеров):  $dabco$  (диазобикакло[2.2.2]октан),  $bipy$  (4,4'-бипиридил) и  $bpe$  (*транс*-бис(4-пиридил)этилен). В этой серии соединений ( $[M_2camph_2dabco]$ ,  $[M_2camph_2bipy]$ ,  $[M_2camph_2bpe]$ ) линкеры соединяют гомохиральные слои камфоратов цинка/меди в трехмерный каркас. Размеры пор в полученных каркасах находятся в прямой зависимости от длины мостикового лиганда и составляют около  $4 \times 5 \text{ \AA}$ ,  $5 \times 7 \text{ \AA}$ ,  $5 \times 10 \text{ \AA}$  соответственно. Количественно изучена стабильность каркасов, содержащих Zn. Доказано, что при удалении гостевых молекул растворителя, структура каркаса сохраняется только для полимера с самым коротким мостиковым лигандом  $[Zn_2camph_2dabco]$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (07-03-91208, 08-03-12007)



## НОВЫЕ СТРУКТУРНО ЖЕСТКИЕ МУЛЬТИДЕНТАНТНЫЕ ЛИГАНДНЫЕ СИСТЕМЫ И КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

М.В. Яковенко<sup>1</sup>, А.А. Трифонов<sup>1</sup>, Г.К. Фукин<sup>1</sup>, Н.В. Сомов<sup>2</sup>, Е.В. Чупрунов<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> - Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н. Новгород, Россия  
<sup>2</sup> - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия  
marina6584@mail.ru

Азотсодержащие полидентатные лиганды, благодаря многообразию их координационных возможностей, а так же легкости модифицирования электронных и пространственных характеристик нашли широкое применение в качестве стабилизирующего окружения в комплексах переходных и непереходных металлов.

Данная работа посвящена синтезу ряда новых лигандных систем:  $\beta$ -кетоамина  $[(\text{NC}_9\text{H}_6)\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CHCOCH}_3)]$  (1), имино-амидина  $[1,8-\{\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}\}-2-\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}(2,6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_3)\}\text{C}_{10}\text{H}_5]$  (2), бис(амидина)  $[1,8-\{\text{NHC}(\text{tBu})=\text{N}(2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{C}_{10}\text{H}_6]$  (3). В работе рассмотрены синтез и строение нового бис(амидинатного) комплекса неодима  $[1,8-\{\text{NC}(\text{tBu})=\text{N}(2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{C}_{10}\text{H}_6]$   $\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{DME})_2$  (4).

Обнаружено, что реакция конденсации 8-аминохинолина и ацетилаcetона, катализируемая *para*-толуолсульфокислотой, в присутствии молекулярных сит А4 приводит к образованию 1. Соединения 2 и 3 были получены по реакциям представленным на схемах 1 и 2, соответственно.

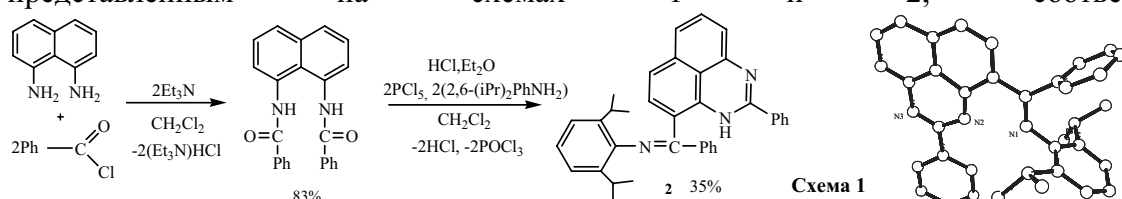


Схема 1

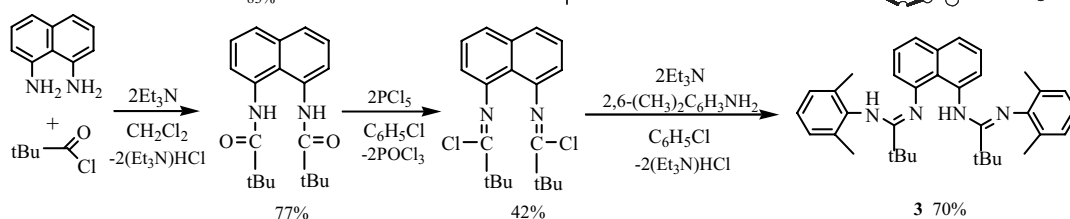
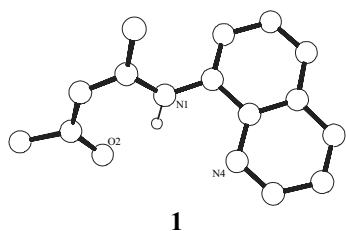
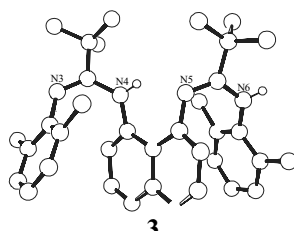


Схема 2

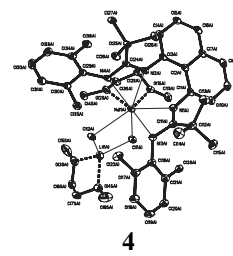
Комплекс неодима 4 получен взаимодействием  $\text{NdCl}_3$  с дилитиевой солью бисамидина  $[1,8-\{\text{NLiC}(\text{tBu})=\text{N}(2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}\text{C}_{10}\text{H}_6]$  и выделен в виде ате-комплекса с  $\text{LiCl}$ .



1



3



4

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 08-03-00391).

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW NI(II), CO(II) AND CU(II) COMPLEXES WITH N,N'-DIACYLHYDRAZINES

N.V. Angelusiu<sup>1</sup>, T. Rosu<sup>1</sup>, G.L. Almajan<sup>2</sup>, S.-F. Barbuceanu<sup>2</sup>, M. Negoiu<sup>1</sup>

1 - University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Inorganic Chemistry Department, Bucharest, Romania

2 - University of Medicine and Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Organic Chemistry Department, Bucharest, Romania

t\_rosu0101@yahoo.com

In the last two decades, much interest has been focused on compounds containing hydrazine moieties and their complexes with transition metals<sup>1-3/</sup>. N,N'-diacylhydrazine derivatives have the potential to form different types of coordination compounds due to the several electron-rich donor centers<sup>4,5/</sup> and tautomeric effect of the enol form and keto form. Complexes containing these ligands are known for almost every transition and main group metal, often showing unusual structural and chemical properties<sup>6,7/</sup>.

The coordination chemistry of N,N'-diacylhydrazine derivatives appeared to be very interesting from the point of view of both the number of metals forming complexes with them and the diversity of the ligand systems themselves, their denticity, set of donor atoms, stabilization of various (less common) oxidation states of metals, reactions of coordinated ligands.

The present paper describes the syntheses and characterization of the new ligand: N'-[4-(4-chlorophenylsulfonyl)benzoyl]-2-oxoimidazolidine-1-carbohydrazide (**L**) (Fig. 1), which are capable of multidentate behavior by virtue of having a large number of donor atoms, and its new complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II).

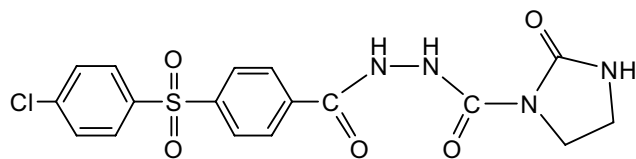


Fig. 1. Structure of the ligand (**L**)

The properties of the complexes were investigated by analytical and physicochemical technique such as magnetic susceptibility measurements, elemental and thermal analyses, electronic, ESR and IR spectral studies.

### References

- /1/ S. P. Perlepes, D. Nicholls, M. R. Harrison, *Inorg Chem Acta* 1985, **102**, 137
- /2/ G. S. Sanyal, S. Garai, *Indian J Chem* 1991, **30(A)**, 375
- /3/ T. R. Rao, M. Sahay, R. C. Aggarwal, *Synth React Inorg Met-Org Chem* 1985, **15**, 209
- /4/ N. Kalarani, S. Sangeetha, P. Kamalakannan, D. Venkappayya, *Russ J Coord Chem* 2003 **29**, 845
- /5/ O.N. Kataeva, A.T. Gubaidullin, I.A. Litvinov, O.A. Lodochnikova, L.R. Islamov, A.I. Movchan, G.A. Chmutova, *J Mol Struct* 2002, **610**, 175
- /6/ C. Pettinari, F. Marchetti, C. Santini, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, G.A. Attiston, R. Gerbasi, *Inorg Chim Acta* 2001, **315**, 88
- /7/ H. Adams, D.E. Fenton, G. Minardi, E. Mura, M. Angelo, *Inorg Chem Commun* 2000, **3**, 4

## ION-SOLVENT INTERACTIONS IN SOLUTIONS OF ET<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> IN PROPYLENE CARBONATE

M.D. Chekunova<sup>1</sup>, E. Yu. Tyunina<sup>2</sup>, V.N. Afanas'ev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Ivanovo State University of Architecture and Construction, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup> - Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia  
tey@isc-ras.ru

The investigations of ion-solvent interactions and their influence on transport properties is one of the main conditions of the working out of the new non-aqueous electrolytes for electrochemical devices of energy storage such as capacitors.

In this work the values of density, speed of ultrasound, viscosity of solutions tetraethylammonium tetrafluoroborate in propylene carbonate, which perspective for using in capacitors, were obtained in wide range of concentration from 0.01 mol kg<sup>-1</sup> up to 0.8 mol kg<sup>-1</sup> at 283.15, 298.15, 308.15, 313.15 K. The salt of tetraethylammonium tetrafluoroborate, used in this work, was synthesized and purified according to [1].

The numbers of solvation of Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in propylene carbonate were calculated using the isoentropic compression method [2] in range of concentrations practically used in capacitors. The solvation numbers of Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in propylene carbonate are the solvent molecules whose force field changed under the action of ions. This solvation numbers have a small values and, within the error are almost unchanged as the concentration of solute increases. In region of concentration from 0.01 mol kg<sup>-1</sup> up to 0.05 mol kg<sup>-1</sup> for description of concentration dependence of viscosity the equation of the Jones and Dole, which contains the coefficient of B<sub>η</sub> connected with ion-solvent interactions, has been applied. It have been observed, that values of coefficient of B<sub>η</sub> are positive and slightly decrease with rise temperature. The good agreement between middle experimental value of B<sub>η</sub> (B<sub>ηexp</sub> = 0.447 ± 0.015 M<sup>-1</sup>) and calculated value of B<sub>η</sub>



( $B_{\eta_{\text{calc}}}=0.435 \text{ M}^{-1}$ ) from Einstein's equation, using crystallographic radius of anion and cation, have been obtained. This fact also confirms the weak solvation of  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  in propylene carbonate. The insignificant solvation can be caused by a low electric field strength around  $\text{Et}_4\text{N}^+$  and  $\text{BF}_4^-$  ions.

[1]. V.N. Afanas'ev, E.Yu. Tyunina, M.D. Chekunova, and V.A. Golubev. // *Russ. J. Electrochemistry*. **44** (2008)1280.

[2]. Onory G. // *Il Nuovo Cimento*. **II D** (1989) 1467.

## BINUCLEAR CU(II) DIOXIMATES MEDIATED BY 4,4'-BPY

M.S. Fonari<sup>1</sup>, L. Croitor<sup>1</sup>, E.B. Coropceanu<sup>2</sup>, Y.M. Chumakov<sup>1</sup>, M. Gdaniec<sup>3</sup>, B. Wicher<sup>3</sup>

*1 - Institute of Applied Physics Academy of Sciences of Moldova*

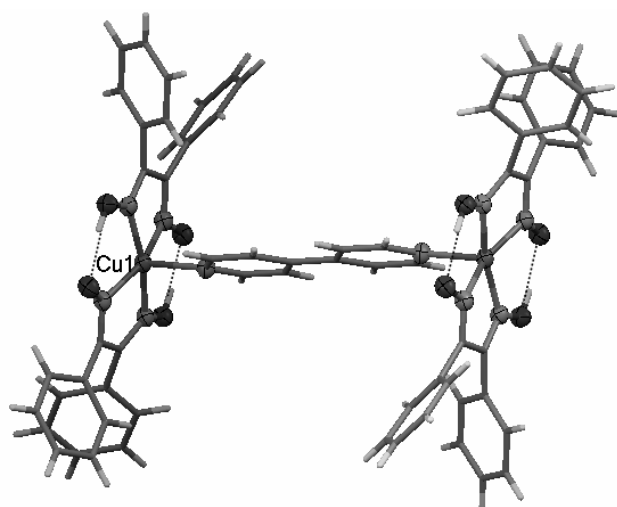
*2 - Institute of Chemistry Academy of Sciences of Moldova*

*3 - Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland*

*fonari.xray@phys.asm.md*

One of the best strategies to design and synthesize polynuclear species is the use of mononuclear complexes as ligands, *i.e.* metal complexes that contain potential donor groups or free coordination binding sites for another metal atom. A good example of this is represented by the copper(II)oxamidato complexes. We have favored the strategy of 'metal oximate' building blocks for design and synthesis of multinuclear complexes in a controlled fashion. The interaction of copper(II) acetate or copper(II) fluoride with classic dioximes in the presence of 4,4'-bipyridine in approximately the same synthetic conditions resulted in three novel complexes of the compositions

$[\text{Cu}_2(\text{dmgH})_4(\text{bpy})]_2 \cdot 4\text{dmgH}_2$  (**1**),  
 $[\text{Cu}_2(\text{dmgH})_4(\text{bpy})][\text{Cu}(\text{dmgH})_2(\text{bpy})](\text{bpy}) \cdot 2\text{dmgH}_2$  (**2**) [1] and  $[\text{Cu}_2(\text{dphH})_4(\text{bpy})]\text{DMFA}$  (**3**),



where  $\text{H}_2\text{dmg}$  = dimethylglyoxime,  $\text{dphH}_2$  = diphenyldioxime,  $\text{bpy}$ =4,4'-bipyridine. The main structural feature of **1-3** is an availability of a binuclear unit  $[\text{Cu}_2(\text{diox})_4(\text{bpy})]$  (diox is a  $\text{dmgH}$  or  $\text{dphH}$  residue) where each Cu(II) atom has an identical  $\text{N}_5$ -environment formulated by four oximic nitrogen atoms of two monodeprotonated ligands in a slightly distorted square planar mode and the nitrogen atom of the bridging bpy molecule in the apical position. The usefulness of such complexes in building supramolecular arrays is examined. The complex molecules in **1** pack with the metallomacrocycles stacked face-to-face but rotated approximately  $90^\circ$  with

respect to one another. The crystals were found to contain the weakly bound initial ligands (**1**, **2**) or solvent (**3**).

[1]. Coropceanu E., Croitor L., Gdaniec M., Wicher B., Fonari M. *Inorg. Chim. Acta* 2009 doi: 10.1016/j.ica.2008.09.047.

**Acknowledgements:** This work was supported by the grant 09.819.05.04A (CSSDT)

# THE FIRST EXAMPLE OF COPPER(II) MEDIATED HYDROXYLATION OF BENZOXAZOLIC RING IN COURSE OF ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS

D.A. Garnovskii<sup>1</sup>, T.O. Shmakova<sup>2</sup>, I.E. Uflyand<sup>2</sup>, K.A. Lyssenko<sup>3</sup>, V.I. Simakov<sup>4</sup>,  
E.P. Ivakhnenko<sup>5</sup>, A.S. Burlov<sup>5</sup>, A.I. Uraev<sup>5</sup>, I.S. Vasilchenko<sup>5</sup>, M.Yu. Antipin<sup>3</sup>,  
A.D. Garnovskii<sup>5</sup>

1 - Southern Scientific Centre of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia

2 - Pedagogical Institute of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

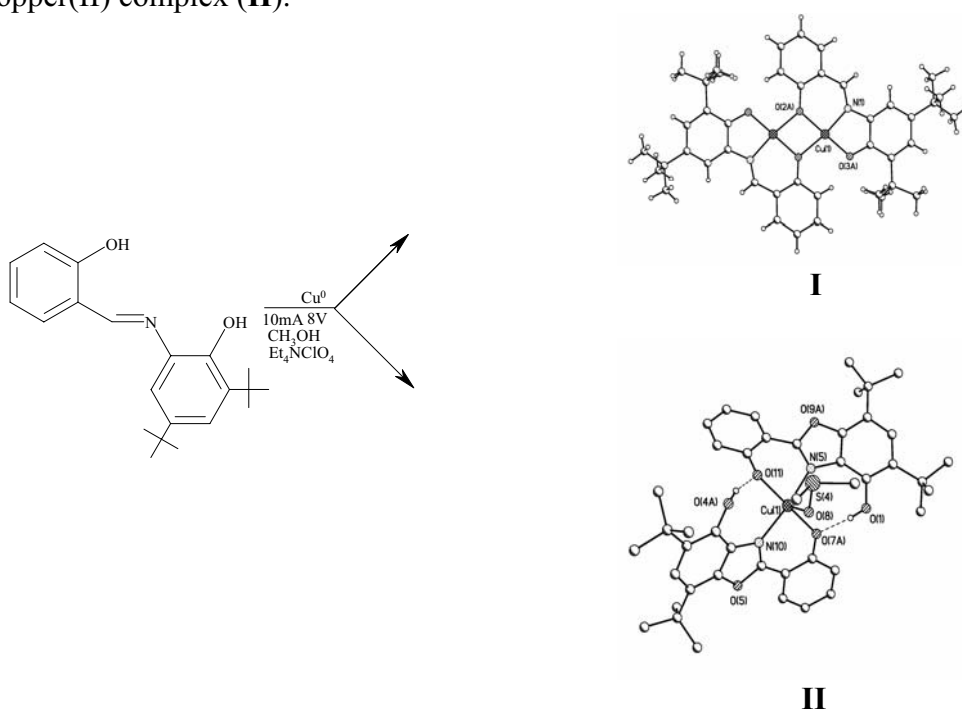
3 - A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

4 - Department of Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

5 - Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

garn@ipoc.rsu.ru

The electrochemical dissolution of “sacrificial” copper anode in methanol *media* in the presence of sterically hindered Schiff base N-(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxy)salicylalimine (H<sub>2</sub>L) allows to eliminate two types of metal-chelates – binuclear copper(II) compound (**I**) and mononuclear copper(II) complex (**II**).



Coordination compounds were characterized by C, H, N elemental analyses, IR spectroscopy and magnetic data for **I** ( $-2J = 488 \text{ cm}^{-1}$ ). Their structures were unambiguously confirmed by X-ray single-crystal diffraction. The distinguishing feature of **II** is a hydroxylation in the fourth position of benzoxazolic ring.

**Acknowledgments** – This work was supported by Program of Presidium of Russian Academy of Sciences N 8, Russian Foundation for Basic Research (grants 07-03-00256 a, 07-03-00710 a, 08-03-00154), grant of President of Russian Federation (NS-363.2008.3), grant RNP. 2.2.1.1/2348.

## SYNTHESIS OF BINUCLEAR CHELATES OF ZN(II) AND CD(II) BASED ON THE STERICALLY HINDERED SCHIFF BASES

D.A. Garnovskii<sup>1</sup>, T.O. Shmakova<sup>2</sup>, I.E. Uflyand<sup>2</sup>, K.A. Lyssenko<sup>3</sup>, V.I. Simakov<sup>4</sup>,  
E.P. Ivakhnenko<sup>5</sup>, A.S. Burlov<sup>5</sup>, A.I. Uraev<sup>5</sup>, I.S. Vasilchenko<sup>5</sup>, E.V. Sennikova<sup>5</sup>,  
M.Yu. Antipin<sup>3</sup>, A.D. Garnovskii<sup>5</sup>

1 - Southern Scientific Centre of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia

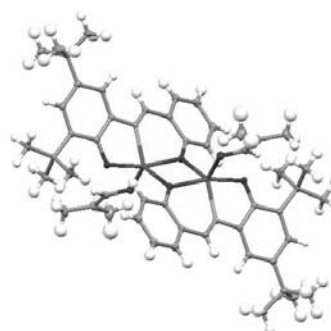
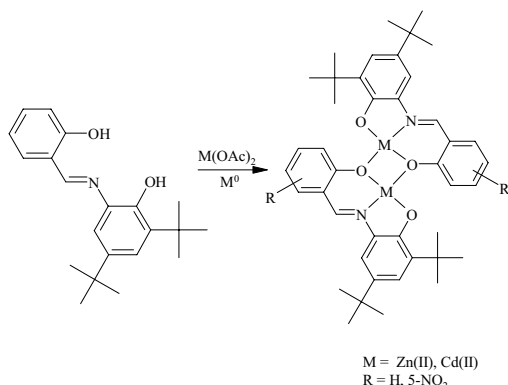
2 - Pedagogical Institute of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

3 - A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

4 - Department of Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

5 - Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia  
garn@ipoc.rsu.ru

The chemical and electrochemical procedures were used in order to prepare the series of complexes of Zn(II) and Cd(II) based on the sterically hindered Schiff base (H<sub>2</sub>L) derived of 2-amino-4,6-di-tert-butylphenole. In both cases the binuclear compounds with composition M<sub>2</sub>L<sub>2</sub> were synthesized. Refluxing of zinc and cadmium chelates in the strong donor *media* (Q = Py, DMF, DMSO, *i*-PrOH) lead to formation of corresponding adducts M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>•2Q. Formulation of all coordination compounds is based upon satisfactory C, H, N elemental analyses, IR, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, while the structure of complex Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>•2DMF and Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>•2Py was determined by X-ray single-crystal diffraction. The zinc chelates Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>•2Py and Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>•2C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH shown the maximum of fluorescence at 577 nm.



**Acknowledgments** – This work was supported by Program of Presidium of Russian Academy of Sciences N 8, Russian Foundation for Basic Research (grants 07-03-00256 a, 07-03-00710 a, 08-03-00154), grant of President of Russian Federation (NS-363.2008.3), grant RNP. 2.1.1./2371.

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NEW HETERONUCLEAR COMPLEXES WITH SALICYLIC ACID

V.V. Gorincioi, E.I. Petrushca

Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Moldova  
viorina@ibonbox.ru

The new crystal Fe-M, where M= Ni (1), Zn (2), heteronuclear complexes have been obtained by the reaction of iron nitrate with chlorides of nickel or zinc, respectively, and ammonium salicylate in the mixture of solvents (methanol-dimethylacetamide-tetrahydrofuran) at constant stirring and reflux. The X-ray analysis, magnetic properties, and thermal behavior of the complexes are studied.

Compounds **1** and **2** have intricate IR spectra with numerous absorption bands. The part of absorption bands in IR spectrum have been attributed as follows domains:  $\nu(\text{OH}, \text{CH}) = 3800\text{--}2800$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (DMAA) = 1620,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) = 1590\text{--}1587$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1389\text{--}1388$ ,  $\delta(\text{OH})$  (phenol,  $\text{SalH}_2$ ) = 1336–1312,  $(\nu(\text{C}-\text{OH}))$ (phenol) = 1243–1242,  $\delta(\text{OH})$  (R-OH) = 1223,  $\text{cm}^{-1}$ . The IR spectra of **1** and **2** contain absorption bands at 666–428  $\text{cm}^{-1}$ , which can be assigned to  $\nu(\text{FeO})$ ,  $\nu(\text{NiO})$ , and  $\nu(\text{ZnO})$  stretching vibrations.

The Mössbauer spectra at 300 K and 80 K are present as doublet with the parameters which are characteristic for high-spin iron(III) ( $S=5/2$ ). Between paramagnetic ions the antiferromagnetic interaction is present.

*Acknowledgements: We thank to INTAS project Ref. Nr. 05-1000008-7834, and SCSTD of ASM grants Nr. Nr. 130.IND 17.07.08 08.819.05.01F for partial financial support.*

## NOVEL MIXED LIGAND COMPLEXES OF CO(II), CU(II), NI(II) AND MN(II) FORMED BY 2,2'-DIPYRIDYL OR 1,10-PHENANTHROLINE AND PHOSPHORTRIAMIDE LIGANDS

K.E. Gubina<sup>1</sup>, O.A. Maslov<sup>2</sup>, E.A. Trush<sup>1</sup>, V.A. Trush<sup>1</sup>, V.A. Ovchynnikov<sup>1</sup>, S.V. Shishkina<sup>3</sup>,  
V.M. Amir Khanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Kiev National Taras Shevchenko University, Department of Inorganic Chemistry, Kiev, Ukraine

<sup>2</sup> - Analytical Laboratory "Agrotest", Kiev, Ukraine

<sup>3</sup> - STC Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine

katlig@univ.kiev.ua

The coordination chemistry of carbacylamidophosphates has been expanded during last ten years [1, 2]. The examples of a mixed-ligand Co(II) and Mn(II) complexes, having a distorted octahedral coordination geometry with  $\alpha, \alpha'$ -Dipy or 1,10-Phen and phosphortriamide ligands:

N,N'-tetraethyl-N''-trichloroacetylphosphortriamide  
(R =  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [ $\text{HL}^1$ ],

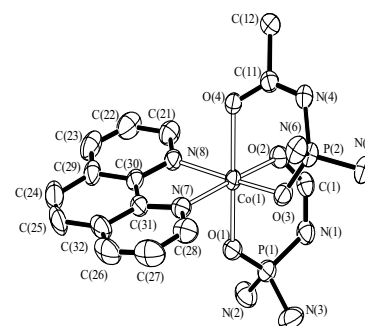
N,N'-diallyl-N''-trichloroacetylphosphortriamide  
(R =  $\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2$  [ $\text{HL}^2$ ],

N,N'-dibenzylamido-N''-trichloroacetylphosphortriamide (R = NHBz) [ $\text{HL}^3$ ] have been prepared and characterized by means of X-Ray diffraction, IR, UV-VIS spectroscopy.

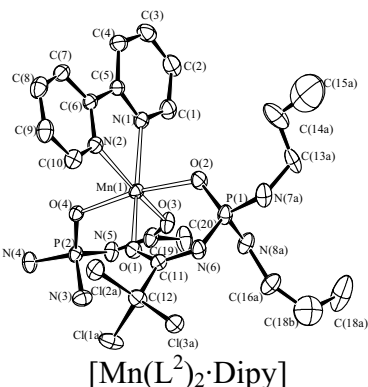
In three studied structures the organic ligands were coordinated via oxygen atoms of phosphoryl and carbonyl groups forming six membered cycles. The additional ligands  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl or 1,10-phenanthroline are coordinated to the central atom forming five-membered metal-cycles.

On the base of X-ray studies it was verified that the bond length M-O(P) in all discussed structures shorter than M-O(C). This fact confirms that the phosphoryl group has preferable affinity to metal ions than carbonyl group.

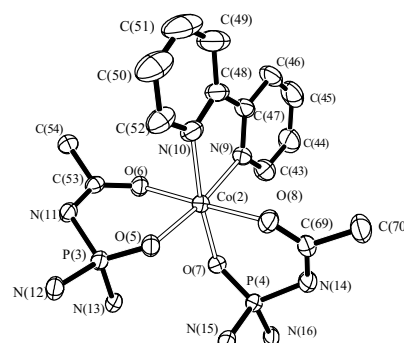
At first in the chemistry of carbacylamidophosphates the intramolecular H-bonds with the taking part of amidic protons and coordinated phosphoryl oxygen of neighboring ligand into the same complex molecules have been registered.



[Co(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>·Phen]



[Mn(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>·Dipy]



[Co(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>·Dipy]·CH<sub>3</sub>OH

- [1] A.M.Z.Slawin, M. Wainwright, D. Woolins, *New J.Chem.* 24 (2000) 69.  
 [2] Tuan Q.Ly, J. D. Woolins, *Coord.Chem. Rev.* 176 (1998) 469.

## SYNTHESIS AND STUDY OF ACID ANILINE DODECATUNGSTENPHOSPHATE

S. Holguin Quinones<sup>1</sup>, O.A. Kutanova<sup>2</sup>, G.Z. Kaziev<sup>2</sup>, V.K. Belski<sup>3</sup>, M.P. Koroteev<sup>2</sup>,  
 A.M. Koroteev<sup>2</sup>, E.A. Borisenko<sup>2</sup>

1 - Universidad autonoma metropolitana, Azcapotzalco, Mexico

2 - Moscow Pedagogical State University

3 - Karpov Reseach Institute of physical Chemistry. Moscow

gkaziev@mail.ru

Heteropoly compounds (HPC) constitute a singular and theoretically interesting class of coordinative compounds. Nowadays the most promising trends are modeling, synthesis and determination of structural characteristics of new hybrid materials which result from assembling both organic and inorganic blocs. Besides, HPC possess the potential feature of self-assembling. But for this feature to be realized it is necessary to model the correct organic component for hybrid material synthesizing.

In this connection synthesis and a number of physical and chemical studies of acid aniline dodecatungstenphosphate have been carried out. The reaction took place in water medium with the participation of phosphotungstic acid (0.1 mol/l) and  $\beta$ -phenyl-N-glucopyranoside (0.1 mol/l). The synthesized compound X-ray analysis was carried out on a CAD4 Enraf-Nonius diffractometer using Mo-K<sub>a</sub> radiation. A total of 2993 reflections were measured including 2798 independent reflections with  $I \geq 2\sigma(I)$  in the range of angles  $\theta$  1.84-26,88°, ( $R_{int}=0,0623$ ). The crystals were monoclinic,  $a = 9.940$ ,  $b = 15.412$ ,  $c = 16.201$  Å,  $\beta = 100.42$ ,  $P_{21/m}$ ,  $d = 4.221$  g/sm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $V = 2441.08$  Å<sup>3</sup>.

Heteropolyanion  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  was found to have a tetrahedral symmetry. Around the central PO<sub>4</sub>-tetrahedron there are 4 fragments connected by common tops W<sub>3</sub>O<sub>13</sub>, each having 3 octahedrons WO<sub>6</sub> joined with general edges (Fig.1). Each of the 12 octahedrons has one terminal atom of oxygen (12 as a whole) and in trans-position to it there is a 4-coordinated atom of oxygen, connected simultaneously with three atoms of W and one atom of P. The octahedrons of neighbor fragments W<sub>3</sub>O<sub>13</sub> are connected with their tops. The compound was studied by IR spectroscopy and thermogravimetric analysis that confirmed our hypothesis of the synthesized compound belonging to the Keggin structure type.

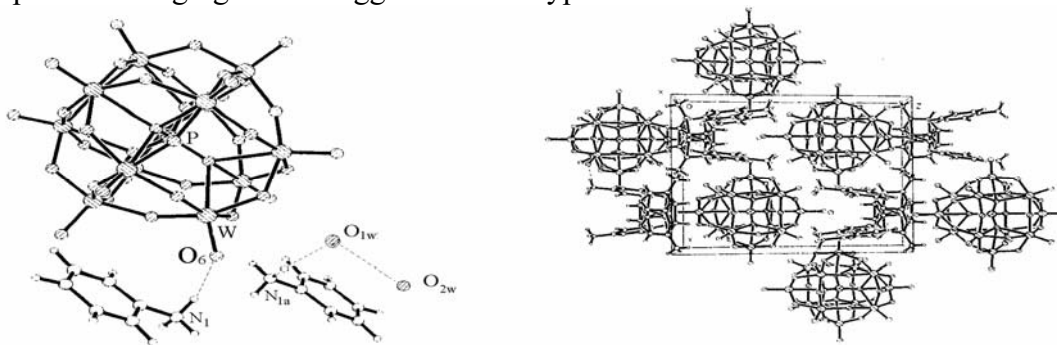


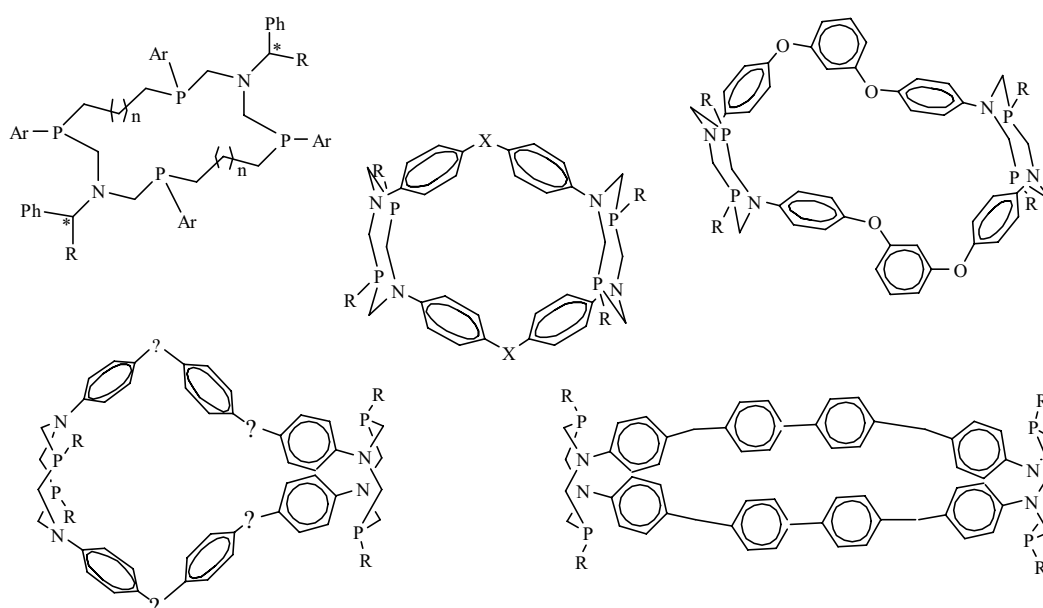
Fig.1. The structure of  $(CH_3H_5NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$

# NOVEL P,N-CONTAINING CYCLOPHANES, CORANDS AND CRYPTANDS AND THEIR TRANSITION METAL AND “HOST-GUEST” COMPLEXES

A.A. Karasik, A.S. Balueva, R.N. Naumov, S.N. Ignat'eva, K.B. Kanunnikov, E.I. Musina,  
O.G. Sinyshin

*A.E. Arbusov Institute of organic and physical chemistry, Kazan scientific centre of Russian Academy of Sciences,  
Kazan, Russia  
karasik@iopc.knc.ru*

High effective covalent self-assembly of the macrocyclic polyphosphines has been found in the course of investigation of Mannich type condensation in the system: phosphine, formaldehyde and amine if bifunctional reagents (spatially divided diamines<sup>1-4</sup> or di(arylphosphino)alkanes<sup>5-6</sup>) had been used. A number of novel 16-, 18-, 20-, 28-, 36-, 38- and 46-membered aminomethylphosphine cyclophanes, corands and cryptands have been obtained.



It has been shown that the unique tetraphosphine ligands readily formed mono-, bi- and tetranuclear complexes with transition metals via phosphorus lone pairs. Novel P,N-containing cyclophanes with large hydrophobic intramolecular cavities are also able to encapsulate organic solvents (benzene, toluene, DMF etc).

[1] Kulikov D.V., et al. *Mendeleev Commun.* **2007**, 17(4), 195; [2] Ignat'eva S.N., et al. *Izv. AN, Ser. Khim.*, **2007**, (9), 1760; [3] Karasik A.A. et al. *Dalton Trans.*, **2009**, 490; [4] Balueva A.S., et al. *J. Incl. Phen. Macrocyclic Comp.*, **2008**, 321-328; [5] Karasik A.A., et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633, **2007**, 205; [6] Naumov R.N. et.al. *Mendeleev Commun.*, **2008**, 80.

*Financial support from RFBR (No. 09-03-91338 HHIIO\_a, 09-03-99011p\_oφu) and the President's of RF Grant for the support of leading scientific schools (No. 3774.2008.3) is gratefully acknowledged.*

## NEW MOLECULAR CONDUCTORS WITH COBALT BIS(DICARBOLLIDE) ANION AND ITS DERIVATIVES

O.N. Kazheva<sup>1</sup>, G.G. Alexandrov<sup>2</sup>, A.V. Kravchenko<sup>3</sup>, V.A. Starodub<sup>3</sup>, I.A. Lobanova<sup>4</sup>,  
I.B. Sivaev<sup>4</sup>, V.I. Bregadze<sup>4</sup>, L.V. Titov<sup>1</sup>, L.I. Buravov<sup>1</sup>, O.A. Dyachenko<sup>1</sup>

1 - Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka, Russia

2 - N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia

3 - V.N.Karazin Kharkiv National University, Kharkov, Ukraine

4 - A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow, Russia  
koh@icp.ac.ru

Recently we have started investigation of the structure-property relationship in a series of fulvalene salts of cobalt bis(dicarbollide) anion and its derivatives [1-3]. Just a few conducting radical cation salts containing metallacarborane anions have been described so far [4,5]. However, no radical cation salt derived from the cobalt bis(dicarbollide) anion [3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> or its halogen derivatives (Fig. 1) was reported.

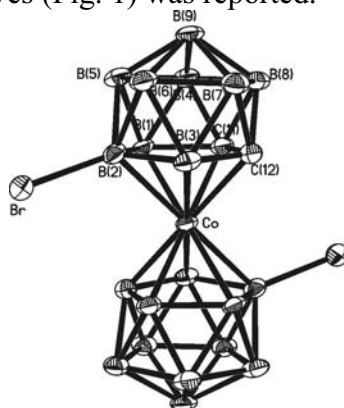
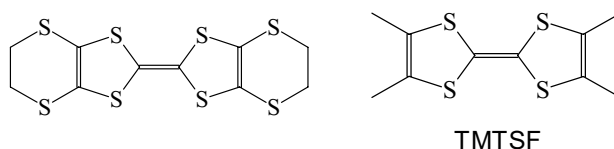


Fig. 1. [8,8'-Br<sub>2</sub>-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anion

The report presents synthesis and study of the first molecular conductors with cobalt bis(dicarbollide) anion and its halogen derivatives, based on organic  $\pi$ -donors of electrons – bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (ET) and its derivatives.



Conducting properties investigation revealed that (TMTSF)<sub>2</sub>[3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> salt possesses conductivity  $S_{(293)} = 15 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , that is the maximum value of conductivity for all studied metallacarborane radical cation salts [1-5].

References:

- [1] O.N.Kazheva, et al., *J.Organomet.Chem.*, **2006**, 691, 4225
- [2] O.N.Kazheva, et al., *J.Organomet.Chem.*, **2007**, 692, 5033
- [3] O.N.Kazheva et al., *Advances in Science and Technology*, **2008**, 54, 331
- [4] J.M.Forward, et al., *J.Organomet. Chem.*, **1994**, 467, 207
- [5] Y.K.Yan, et al., *Chem.Comm.*, **1995**, 997

## STRONG COMPLEXING AGENTS WITH DIAMIDE FUNCTIONALITIES FOR Cd(II) POLYMERIC SENSORS

D.O. Kirsanov<sup>1</sup>, Z.B. Smirnova<sup>1</sup>, A.V. Legin<sup>1</sup>, I.I. Eliseev<sup>2</sup>, V.A. Babain<sup>2</sup>, Yu.G. Vlasov<sup>1</sup>

1 - SPbSU, Chemistry Dep., St. Petersburg, Russia

2 - Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, Russia

d.kirsanov@gmail.com

Cadmium content monitoring is a vital analytical task both for industrial applications and for ecological control, especially taking into account high toxicity of cadmium. "Heavy" analytical techniques, such as AAS, ICP-MS, and etc. can provide high-precision determination of cadmium content in different samples but these techniques are inevitably associated with time-consuming sample preparation steps, expensive equipment and hardly applicable for on-line implementation. Chemical sensors based on plasticized polymeric membranes could offer an interesting alternative to these methods. Measurements with such sensors are fast, cheap and fully possible to automate. Rather large number of membrane compositions for cadmium sensors can be found in literature both with polymeric and solid state (polycrystalline, chalcogenide glass) membranes, but usually described sensors are suffering from the lack of selectivity in presence of copper and lead or high detection threshold, thus real-life application of these devices is very limited. In the present study we describe the development of novel polymeric sensors for cadmium (II). Sensor membranes of these sensors are employing strong complexing agents – dipyridyldiamides of different structure. These substances are known for their applicability in the reprocessing cycle of spent nuclear fuel. Developed sensor have shown high sensitivity 29 mV/pCd and high selectivity in the presence of copper and lead (corresponding logK<sub>sel</sub> are around -2 and -1.5). New sensors were successfully applied for determination of cadmium in model mixtures with copper and lead at the free ion activity levels of 10<sup>-8.5</sup> – 10<sup>-7</sup> mol/liter for each metal.

## NEW METAL CHELATES ON THE BASIS OF 2-(2-ETHOXYCARBONYL-3-OXO-3-POLYFLUOROALKYLPROP-1-ENYLAMINO)BENZOIC ACIDS

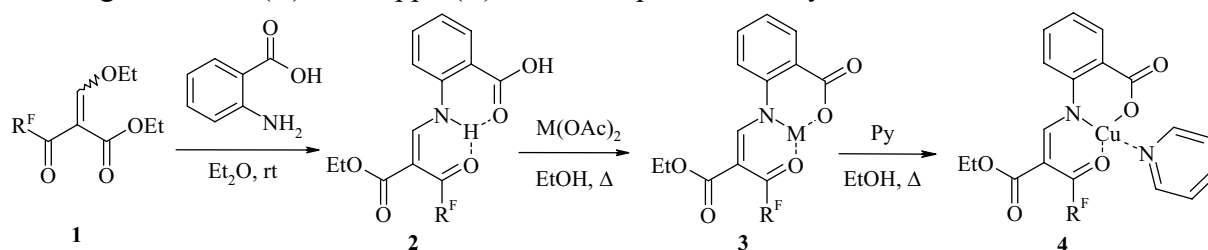
Yu.S. Kudyakova, M.V. Goryaeva, Ya.V. Burgart, V.I. Saloutin

I.Ya. Postovsky Institute of organic synthesis, UB RAS

kud@ios.uran.ru

Nowadays synthesis of polydentate ligands that are able to form the coordinating clusters and supramolecular structures is becoming increasingly important. Functional derivatives of 1,3-dicarbonyl compounds containing the reactive groups that favourable to introducing the additional coordinating centers into a molecule can be used as an initial blocks for these purposes.

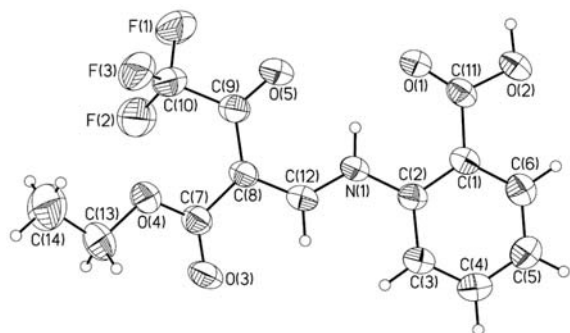
The condensation of ethyl-2-ethoxymethylidene-3-oxo-3-polyfluoroalkylpropionates with 2-amionobenzoic acid at the ethoxymethylidene substituent afforded new *O,N,O*-tridentate ligands – 2-(2-ethoxycarbonyl-3-oxo-3-polyfluoroalkylprop-1-enylamino)benzoic acids. On the basis of these ligands nickel(II) and copper(II) metal complexes were synthesized.



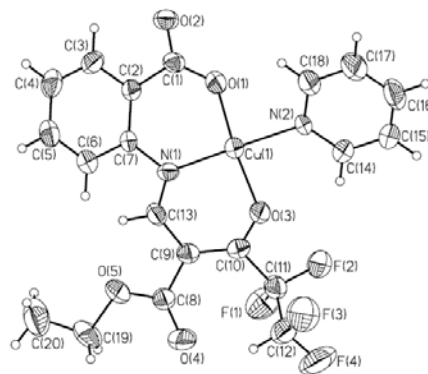
R<sup>F</sup> = CF<sub>3</sub>, (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>; M = Ni, Cu



The structures of products **2**, **3**, **4** were established by  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMR, IR spectroscopy, elemental analysis and by X-ray diffraction method (fig. 1, 2).



**Fig. 1.** The general view of compound **2**



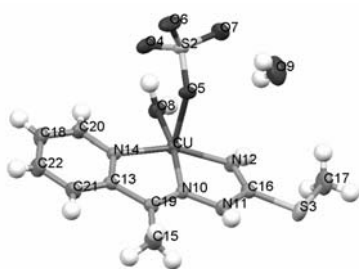
**Fig. 2.** The general view of compound **4**

## SYNTHESES AND STRUCTURES OF COPPER(II) COMPLEXES WITH 2-ACETILPYRIDINE S-METHYLISOTHIOSEMICARBAZONE

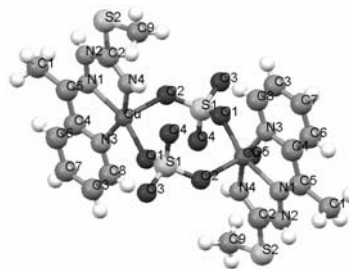
V.M. Leovac, Lj.S. Vojinovic-Jesic, V.I. Cesljevic, Lj.S. Jovanovic  
*Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Serbia*  
*vule@ih.ns.ac.yu*

Numerous heterocyclic thiosemicarbazones, including 2-acetylpyridine thiosemicarbazone and their metal complexes, appeared to be biologically active.<sup>1</sup> Structural investigations of complexes with 2-acetylpyridine thiosemicarbazone revealed its different coordination modes (NNS, NS and S). Contrary to numerous complexes with this ligand, a very limited number of those with its derivative, S-methylisothiosemicarbazone, HL, reported in our previous paper,<sup>2</sup> have been synthesized and their different coordination modes proposed.

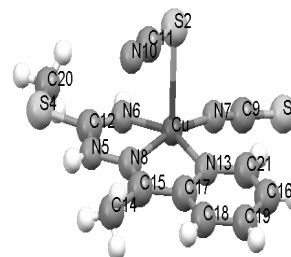
In order to check out the coordination mode of the title ligand, in this paper we present single crystal X-ray analysis of two sulfato and one thiocyanato copper(II) complexes:  $[\text{Cu}(\text{HL})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{NCS})(\text{SCN})]$  (**3**), and the structure of the protonated ligand  $\text{H}_2\text{L}^+\text{T}$ . The complexes **1** and **2** were obtained in the reaction of aqueous  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and ethanolic  $\text{H}_2\text{L}^+\text{T}$  solutions, i.e. methanolic solutions of the same reactants, respectively. The complex **3** was synthesized by the reaction of methanolic solutions of  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ligand and  $\text{NH}_4\text{SCN}$  with addition of triethylorthoformate. All three complexes have slightly deformed square-pyramidal structure ( $\tau_{\text{av}}=0.15$ ) with tridentate NNN neutral ligand in the basal plane:



**1**



**2**



**3**

The complexes have somewhat lower  $\mu_{\text{eff}}$  comparing to the spin only value, which is markedly pronounced at the centrosymmetrical dimer **2** ( $\mu_{\text{eff}} = 1.33 \mu_{\text{B}}$ ). Due to the H-bonds formation, the complexes **1** and **3** are supposed to be pseudodimeric. All the complexes, in addition to the X-ray analysis and magnetic measurements, were also characterized by IR and UV-vis spectroscopy and methods of thermal analysis.

<sup>1</sup> D. H. West, S. B. Padhye, P. B. Sonawane, *Struct. Bond.* 76 (1991) 1.

<sup>2</sup> V. I. Češljević, V. M. Leovac, P. N. Radivojša, B. Gordić, Gy. Argay, *J. Serb. Chem. Soc.* 63 (1998) 967.

## TETRANUCLEAR LANTHANIDE COMPLEXES WITH MACROCYCLIC LIGAND CUCURBIT[6]URIL: FOUR STRUCTURAL TYPES OF CORE AND COORDINATION POLYMERS

E.A. Mainicheva, O.A. Gerasko, V.P. Fedin

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*  
maikat@mail.ru

Tetranuclear lanthanide aqua hydroxo complexes with four structural types of core – **A**,  $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_2\}^{6+}$ ; **B**,  $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_4\}^{4+}$ ; **C**,  $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})_4(\text{IN})_2\}^{2+}$ ; **D**,  $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-IN})\}^{6+}$  – were prepared by heating (130 °C) of aqueous solutions of lanthanide(III) salts, cucurbit[6]uril ( $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$ , CB[6]), and 4-cyanopyridine. The formation of Ln<sub>4</sub> complexes results from the combined influence of the tetradentate coordination of the polycation by the portals of the macrocyclic ligand CB[6] and the chelating effect of the carboxylate ligands of isonicotinic acid (HIN) generated as a result of hydrolysis of 4-cyanopyridine. X-ray diffraction analysis of compounds revealed the sandwich structure with tetranuclear lanthanide complex situated between two macrocyclic molecules  $\{(\text{IN}@\text{CB}[6])\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{IN}@\text{CB}[6])\}^{6+}$  (fig. 1). Magnetic susceptibility measurements for Gd compound showed that sandwich complex is paramagnetic system with very weak antiferromagnetic interactions between the magnetic centers.

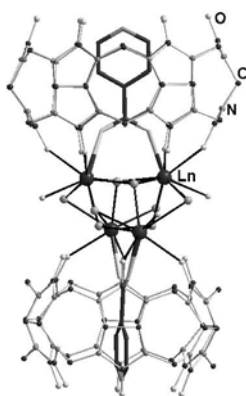


Fig. 1

Tetranuclear lanthanide sandwich complexes are soluble in water; at that sandwich fragments, according to mass spectrometric data, remain in aqueous solutions. The nitrogen atom of encapsulated into CB[6] cavity isonicotinate anion is accessible to coordination by metal ions. Sandwich complexes are very promising precursors for the synthesis of coordination polymers.

The syntheses of coordination polymers were carried out by careful layering of  $\text{AgNO}_3$  aqueous solution on a solution of sandwich compound in a narrow glass tube. In a few days polyhedral-like crystals of

$[\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_8(\text{IN}@\text{CB}[6])_2\{\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIN})\}\{\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{IN})\}]$

$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CB}[6])](\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) were separated with a good yield. These complexes are the first examples of polynuclear lanthanide-silver heterometallic coordination polymers.

Supported by RFBR № 08-03-00088, RAS Gr. № 5.6.1, SB RAS Gr. № 107. E.M. thanks the Haldor Topsøe A/S for a fellowship.

# DETERMINATION OF CONDITIONAL STABILITY CONSTANTS OF METAL-LIGAND COMPLEXES BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

N.A. Panichev, R. Mccrindle

*Tshwane University of Technology, Department of Chemistry, Pretoria, South Africa  
PanichevN@tut.ac.za*

The stability constant of a metal-ligand complex is an effective measure of the affinity of a ligand towards a metal ion in solution. The knowledge of stability constants is very important for biology, biochemistry, coordination chemistry and so on because complexing ligands may affect the mobility of elements in the environment and their bio-availability. Traditional methods of stability constant's measurements such as potentiometry, polarography or spectrophotometry lack the selectivity and sensitivity required for many applications. More advanced techniques, involve the combination of a separation technique like ion-exchange chromatography (IC) with a metal sensitive detector. Such method recently (C.Huang and D. Beauchemin, *J. Anal. At. Spectrom.* 2009, **24**, 336-339) was applied for the determination of conditional stability constants ( $K'_f$ ) by coupling ion-exchange chromatography (IC) with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Although this method was demonstrated to allow the accurate determination of  $K'_f$  for some complexes, it is rather expensive method. The aim of our work was to create more simple and less expensive method by combination of flame atomic absorption spectrometry (F-AAS), as a very sensitive detection method with on-line IC separation of metal complexes from free metal species.  $K'_f$  value for Zn-EDTA complex was obtained by injecting a series of solutions with different Zn and EDTA concentrations and then plotting log (peak area of the complex over the free metal) *versus* log (total EDTA concentration). The found  $K'_f$  value for Zn-EDTA complex ( $\log K'_f = 4.17$ ) are in good agreement with reported value ( $\log K'_f = 4.13$ ) obtained by complexometric titration (D.A.Skoog and D. M. West, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, Orlando, Florida, 7<sup>th</sup> edn.1996, p.282).

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COPPER (II) COMPLEX OF N-(2-HYDROXYETHYL)AMINOACETIC ACID

A.V. Pestov<sup>1</sup>, P.A. Slepukhin<sup>1</sup>, Y.G. Yatluk<sup>1</sup>, I. Labadi<sup>2</sup>

*1 - I. Ya. Postovskiy Institute of Organic Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation*

*2 - Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeget, Szeget, Hungary  
slepukhin@ios.uran.ru*

The present report is a continuation of the works series devoted to the synthesis and studying of the structure of complexes with N-alkylalcoholic derivatives of amino acids. We synthesized N-(2-hydroxyethyl)aminoacetic acid and structurally characterized its copper (II) complex. Previously N-(2-hydroxyethyl)aminoacetic acid was synthesized and its Cu(II) complex formation was studied in aqueous solutions using potentiometry [1]. We prepared N-(2-hydroxyethyl)aminoacetic acid by acidic hydrolysis of diketopiperazine obtained by interaction of chloroacetic acid with ethanolamine. The complex was synthesized by mixing a solution of the above compound with  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , and its composition was characterized by the elemental analysis. The blue coloring crystals suitable for X-ray crystallography were obtained by slow evaporation of the aqueous solution of the complex at room temperature during a few days. The experimental data for X-ray diffraction analysis were collected with a "Xcalibur 3" diffractometer ( $\lambda$  (Mo  $K\alpha$ ), graphite monochromator,  $2.86 < \theta < 32.54^\circ$ ). Crystal data:  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{O}_6$ , monoclinic, space group  $P2_1/c$  are specified on 1350 reflections,  $a = 5.3036(11)$ ,  $b = 12.6283(11)$ ,  $c = 8.8829(15)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90$ ,  $\beta = 104.289(16)^\circ$ ,  $V = 576.53(16)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{calc}} = 1.727$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . The coordination polyhedron of metalcentre is an octahedron with a slight trigonal bipyramidal distortion, and is formed by the equatorial located atoms of nitrogen ( $d$  (Cu-

N) = 2.000 Å) and of oxygen atoms of carboxylic groups ( $d(\text{Cu-O}_{\text{carboxylic}}) = 1.966 \text{ \AA}$ ). The oxygen atoms of hydroxyl groups are located on apical axes ( $d(\text{Cu-O}_{\text{hydroxyl}}) = 2.460 \text{ \AA}$ ). Thus, the tridentate function of the ligand is realized and is exhibited in *fac*-configuration.

When the results obtained were compared with the previously reported data on the copper complexation of the next homologue, N-(2-hydroxyethyl)-3-aminopropionic acid [2], it is apparent that the change in the size of aminocarboxylate chelate ring from 5 to 6 does not alter a ligand configuration.

1. I. Szilagy, E. Pal, L. Horvath, I. Labadi *Magyar Kem. Folyoirat.* 111 (2005), 83-87.

2. A. Pestov, E. Peresypkina, N. Podberezska, et al *Acta Crystall.* C61(2005), 510-512.

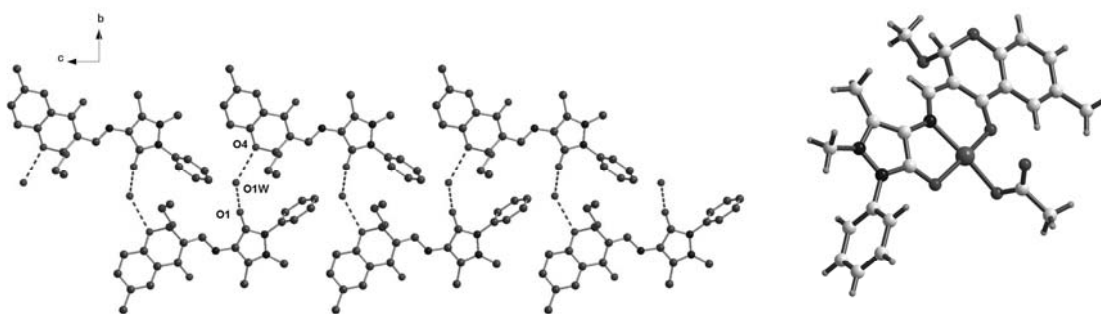
## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF SOME NEW COMPLEXES OF CU(II), V(IV), NI(II), FE(III), MN(II) WITH SCHIFF BASES DERIVED OF 4-AMINO-2,3-DIMETHYL-1-PHENYL-3-PYRAZOLIN-5-ONE

T. Rosu, E. Pahontu, C. Maxim, S. Pasculescu, A. Gulea

*Inorganic Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of Bucharest, 050107, Romania*  
*t\_rosu0101@yahoo.com*

Complex combinations of Cu(II), V(IV), Ni(II), Fe(III) and Mn(II) with Schiff base obtained through the condensation of 4-amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one with 3-formyl-6-methyl-chromone (L) were synthesized. The characterization of the newly formed compounds was done by  $^1\text{H}$  NMR, UV-VIS, IR, ESR spectroscopy, elemental analysis and molar electric conductivity. The single crystal X-ray structure for (L) was analyzed for their various weak H-bonding and dimeric association. The structural analysis of compound (L), being the first crystal structure in this series, deserves special attention to help further the understanding in this area of structure–reactivity correlation studies.

The Schiff base ligand L crystallizes in the monoclinic system, space group *Cc*, along with water as a solvent of crystallization. A perspective view of the molecule and its association through hydrogen bonds (O1-O1w-O4) with the water molecule is represented in Fig. 3. The 3-formyl-6-methyl-chromone ring is almost in the same plane with central five-membered ring of the antipyrine moiety.



The complexes and ligand were also tested for their in vitro antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* var. *Oxford 6538*, *Escherichia coli* ATCC 10536 and *Candida albicans* ATCC 10231 strains using the paper disc diffusion method (for the qualitative determination) and the serial dilutions in liquid broth method (for determination of MIC).

### References

[1] A.E.Taggi, A. M. Hafez, H.Wack, B.Young, D. Ferraris, T. Lectka, *J. Am.Chem. Soc.* 124 (2002) 6626-6635.

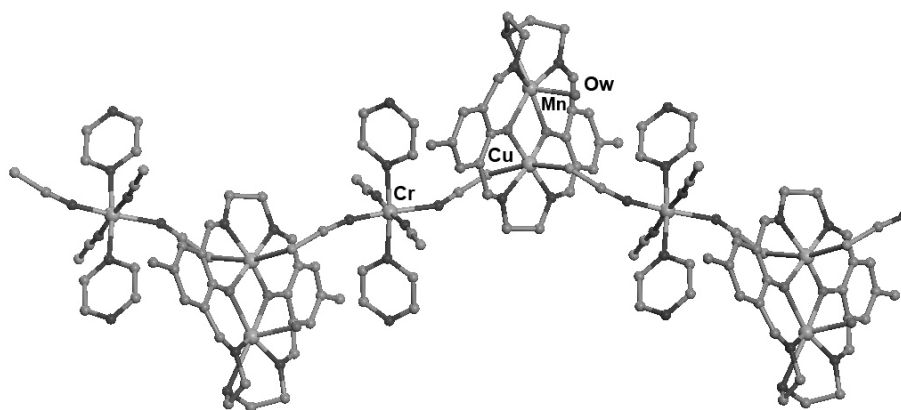
[2] T. Rosu, S. Pasculescu, V. Lazar, C. Chifiriuc, R. Cernat, *Molecules* 11 (2006) 904-914.

## A HETEROTRIMETALLIC CHAIN CONSTRUCTED FROM BINUCLEAR [CU(II)MN(II)] NODES AND TRANS-[CR(NCS)4(PYZ)2]- SPACERS

Yu. A. Simonov<sup>1</sup>, V. Ch. Kravtsov<sup>1</sup>, E. Melnic<sup>1</sup>, J. Lipkowski<sup>2</sup>, A. Cucos<sup>3</sup>, M. Andruh<sup>3</sup>  
1 - Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Moldova  
2 - Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland  
3 - Inorganic Chemistry Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Bucharest, Bucharest, Romania  
simonov.xray@phys.asm.md

The search for rational synthetic routes leading to heterometallic complexes is of current interest in molecular magnetism. The combination of different spin carriers within the same molecular entity promises interesting magnetic and spectroscopic properties. While heterobimetallic complexes are quite common, the number of coordination compounds containing three different metal ions, all of them paramagnetic, is still limited to only few examples. Herein we report the synthesis and the crystal structure of a novel coordination polymer, containing Cu(II), Mn(II) and Cr(III) ions.

The self-assembly process between [LCuMn]<sup>2+</sup> cations and trans-[Cr(NCS)<sub>4</sub>(pyz)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anions affords a linear heterotrimetallic cationic chain, [ {LCuMn(H<sub>2</sub>O)} {Cr(NCS)<sub>4</sub>(pyz)<sub>2</sub> } ]<sub>n</sub><sup>n+</sup>, whose charge is counterbalanced by



[Cr(NCS)<sub>4</sub>(pyz)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ions [ (H<sub>2</sub>L = the dissymmetric compartmental Schiff-base proligand resulted from the condensation of 2,6-diformyl-4-methyl-phenol with ethylenediamine and diethylenetriamine; pyz = pyrazine). The copper(II) ions exhibit an elongated octahedral stereochemistry, with the apical positions occupied by the semicoordinated sulphur atoms (Cu-S = 3.15, 3.24Å). The intranode Cu(II)⋯Mn(II) distance is 3.23Å. The distances between the copper and chromium ions bridged by the NCS ligands are 6.326 and 6.344Å. We have illustrated with a new example that the self-assembly processes involving binuclear heterometallic tectons and metalloligands represent a successful strategy for obtaining heterotrimetallic complexes.

**ACKNOWLEDGEMENTS.** The authors from Moldova are grateful to the Academy of Sciences of Moldova for the financial support of this work (Project 08.820.05.025RF).

## POLYOXOMETALATE-BASED COORDINATION AND CLUSTER CHEMISTRY

M.N. Sokolov<sup>1</sup>, N.V. Izarova<sup>1</sup>, I.V. Kalinina<sup>1</sup>, V.S. Korenev<sup>1</sup>, T.D. Gutsul<sup>2</sup>  
1 - Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск  
2 - Institute of electronic engineering and industrial technologies Academy of Sciences of Moldova  
caesar@che.nsk.su

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 building blocks to introduce catalytic centers, biological activity, luminescence, paramagnetism etc.. In the present work we have explored coordination of Zr(IV), Hf(IV), Re(III), and of triangular and cuboidal chalcogenide clusters of Mo(IV) and W(IV) to lacunary phosphotungstates [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup>, [P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>]<sup>10-</sup>, and to the family of 1:9 heteropolytungstates – [AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>]<sup>9-</sup> and its Sb, Se and Te analogues.

Reactions of  $[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  ( $M = Zr, Hf$ ) with  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  and  $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$  lead, depending on the reagents ratio, either to sandwich-type complexes  $[M(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$  and  $[M(P_2W_{17}O_{61})_2]^{16-}$ , or to *bis*-hydroxo bridged complexes  $[{\{(\mu-OH)M(H_2O)(P_2W_{17}O_{61})\}_2}]^{14-}$  ( $M = Zr, Hf$ ). The lacunary POM acts as tetradentate ligand. Under strongly acidic conditions, the hydroxo bridges are protonated with the formation of the aqua complexes  $[{(H_2O)_3M(P_2W_{17}O_{61})}]^{6-}$ . The latter react with L(-)-malic acid,  $HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH$  ( $H_2mal$ ) to give  $[P_2W_{17}M(L-mal)O_{61}]^{8-}$  thus allowing introduction of chirality into POM structure.

Reaction  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  with  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  leads to incorporation of the quadruply bonded unit  $Re_2^{6+}$  into the Keggin structure with the formation of the unique "dumbbell-shaped" complex  $[Re_2(PW_{11}O_{39})_2]^{8-}$ . Electrospray-mass-spectrometry shows high stability of these species under ionization conditions [1].

A series of unique hybrid chalcogenide cluster-incorporated POM has been prepared, in whose structures the POM standard building block  $\{W_3O_4\}^{10+}$  is replaced by topologically similar cluster fragments  $\{Mo_3S_4\}^{4+}$  or  $\{Mo_3S_2O_2\}^{4+}$  with Mo-Mo bonds, which includes  $[EW_{15}Mo_3S_4(H_2O)_3O_{53}]^{9-}$  ( $E = As, Sb$ ) and  $[AsW_{15}Mo_3O_2S_2(H_2O)_3O_{53}]^{9-}$  [2]. 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  $[AsW_{15}Mo_3S_4(H_2O)_3O_{53}]^{9-}$  anion reacts with  $CuCl$  with the formation of a new heterometal derivative  $[AsW_{15}Mo_3(CuCl)S_4(H_2O)_3O_{53}]^{9-}$ .

Modification of POM building blocks by substituting V for W with  $[SeW_{9-x}V_xO_{33}]^{(8+x)-}$  as example has been explored.

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

The work was supported by RFBR-Moldova Grant No. 08-03-90109.

[1] M.N. Sokolov, V.S. Korenev, N.V. Izarova, E.V. Peresyphkina, C. Vicent, V.P. Fedin, *Inorg. Chem.* DOI: 10.1021/ic802373j.

[2] M.N. Sokolov, I.V. Kalinina, E.V. Peresyphkina, E.Cadot, S.V. Tkachev, V.P. Fedin. *Angew Chem. Int., Ed.* 2008, 47, 1465-1468.

## SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OCTAKIS(TRIMETHYLSILYL)PHTHALOCYANINES

S. Syrbu<sup>1</sup>, A. Lyubimtsev<sup>1</sup>, O. Koifman<sup>2</sup>, M. Hanack<sup>3</sup>, M. Ozcesmeci<sup>3</sup>

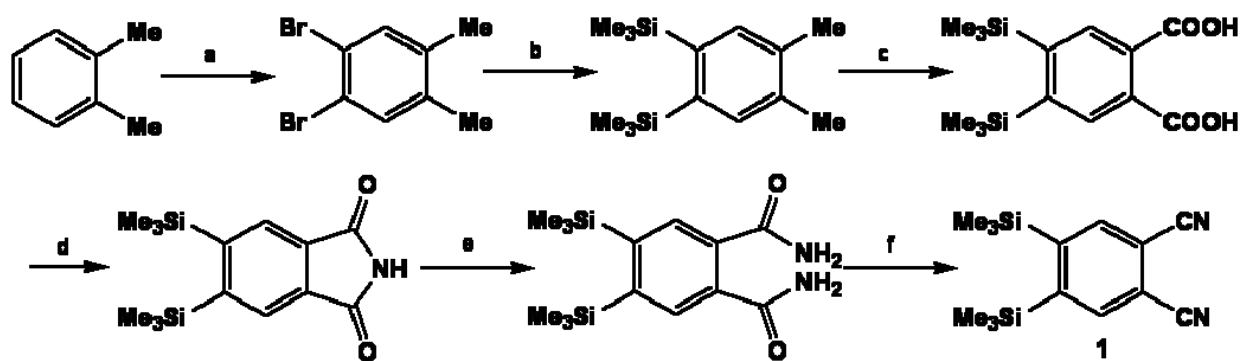
*1 - Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Organic Chemistry Department, Ivanovo, Russia*

*2 - University of Chemistry and Technology, Higher Molecular Compounds Technology Department, Ivanovo, Russia*

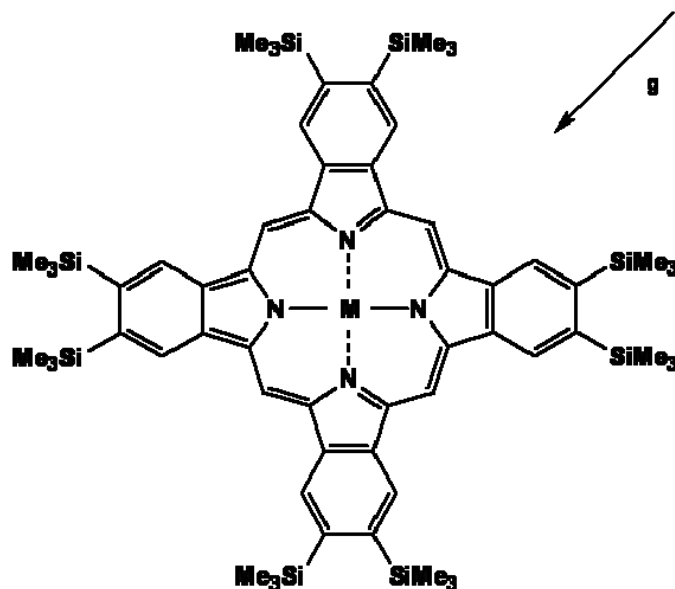
*3 - Universit&#228;t T&#252;bingen, Institut f&#252;r Organische Chemie, T&#252;bingen, Germany  
syrbu@isuct.ru*

New 4,5-bis(trimethylsilyl)phthalonitrile (**1**) was synthesized starting from 1,2-dibrom-4,5-dimethylbenzene by oxidation-ammonolysis-dehydration procedure.

Tetramerisation of the phthalonitrile **1** in *n*-hexanol in presence of catalytic amounts DBU the metal free phthalocyanine **2a** was obtained. Heating of **1** in quinoline in presence of zinc(II) acetate give octakis(trimethylsilyl)phthalocyaninatozinc(II) (**2b**).



2a - M = H<sub>2</sub>  
2b - M = Zn



a) Br<sub>2</sub>, 90%; b) Me<sub>3</sub>SiCl, Mg, THF, HMPT, 50 %; b) KMnO<sub>4</sub>, 70 % Py, 77 %; c) urea, 170 °C, 95 %; d) NH<sub>4</sub>OH, 25 °C, 96 %; e) SOCl<sub>2</sub>, DMF, 5 °C, 86 %; f) *n*-hexanol, DBU, reflux (M = H<sub>2</sub>) or quinoline, ZnAc<sub>2</sub>, 200 °C (M = Zn).

Phthalocyanines **2a,b** were purified by column chromatography on silica and characterized by IR, UV/Vis, MS (MALDI TOF), and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

## OXYDATION-REDUCING PROPERTIES OF RHODIUM COMPLEXES PROMOTED BY PHOSPHORGANIC LIGANDS

A.T. Teleshev, V.Yu. Mishina, E.N. Mishina, I.V. Abrashina, E.E. Nifantiev  
Moscow Pedagogical State University, chemical department, Moscow, Russia  
teleshevat@rambler.ru

It is important to undertake investigations of the oxidation-reducing properties of rhodium phosphororganic complexes in order to understand and to form conditions for work of catalysts on their basis. We have generalized research results of several oxidation-reducing reactions: rhodium(II)→rhodium(I)→rhodium(III) which are determined by the character of the phosphororganic ligand. The systematic investigation of oxidation-reducing properties of the compounds [Rh<sup>1+</sup>], [Rh<sup>2+</sup>] and [Rh<sup>3+</sup>] generalized on the carbopast electrode has been performed. Immobilisation has enabled us to undertake investigations of rhodium complexes including those with phosphororganic ligands which differ in their physicochemical properties. The results of electrochemical analysis give evidence of metamorphosis of Rh(II) into Rh(I) by the action of the excess of bicyclopophosphate on the system of [Rh<sup>4+</sup>]<sub>2</sub>. The complete crossligandation of tetraaceticdirhodium(I) by bicyclopophosphate has also been realized preparatively in the solution as well as without organic solvent. It has been shown that in this case

under the influence of the bicyclic phosphite (L) Rh(II) is regenerated into Rh(I) and the complex with  $[\text{RhL}_5]^+$  is created - the fact that corresponds with the results of the electrochemical method.

A radical mechanism of reducing of Rh(II) into Rh(I) has been found. The principal reaction which is typical for  $[\text{RhL}_5]^+$  complexes is the oxidative addition of chlorine from dichloroethane with forming compound rhodium(III) – fac-RhL<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. the structure of which has been confirmed by the RSA. Investigations of acetylacetonatodicarbonylrhodium(I) and its monosubstituted bicyclic phosphite derivative have proved that these systems show properties of pseudoreversed pair Rh(I)/Rh(0). The “nonhydride” way of reaction of polyhydrosilation is being discussed based on the fact that complexes of acacRh(CO)L are characterized by the fast and reversed redox-process.

*The work was supported by the grant of President of Russian Federation for the leading scientific schools (grant N HIII-582.2008.3)*

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MACROCYCLIC NICKEL(II) COMPLEXES COLIGATED BY BIFUNCTIONAL TETRAZOLES

S.V. Voitekhovich<sup>1</sup>, V. Lozan<sup>2</sup>, P.N. Gaponik<sup>1</sup>, O.A. Ivashkevich<sup>1</sup>, B. Kersting<sup>2</sup>

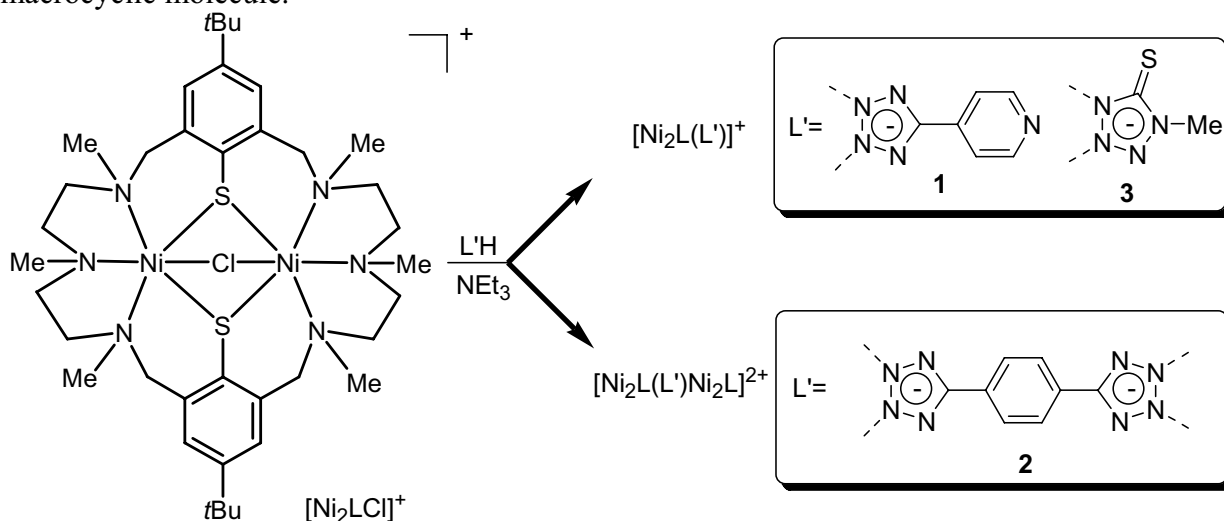
*1 - Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus*

*2 - Institute of Inorganic Chemistry, University of Leipzig, Leipzig, Germany*

*azole@rambler.ru*

Recently, we found tetrazole and its 5-R-substituted derivatives react readily with the dinickel(II) complex  $[\text{Ni}_2\text{LCl}]^+$ , where  $(\text{L})^{2-}$  represents a 24-membered macrocyclic hexamine-dithiophenolate ligand, to give the complexes  $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{RCN}_4)]^+$ , R = H, Me, Ph. X-Ray crystallography of these complexes isolated as BPh<sub>4</sub> salts, showed that all tetrazolate units are in a 2,3-bridging mode to generate dioctahedral  $\text{N}_3\text{Ni}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-N}_4\text{CR})\text{NiN}_3$  core structures [1].

Here we report our results on testing some bifunctional tetrazoles as coligands in above mentioned process. We found that deprotonated 5-(4-pyridyl)tetrazole **1** and 1,4-bis(5-tetrazolyl)benzene **2** also bind to the  $[\text{Ni}_2\text{L}]^{2+}$  fragment as bidentate bridges through their N<sup>2</sup> and N<sup>3</sup> ring nitrogen atoms. In case of bistetrazole **2** both tetrazole rings are involved in coordination giving tetranickel complex. 1-Methyl-5-mercaptotetrazolate anion **3** shows unexpected N<sup>3</sup>,N<sup>4</sup>-bridging mode. Till now only S,N<sup>4</sup>-bridging has been reported for this ambident system [2]. Observed coordination mode can be effected by accommodation of coligand with pocket of host macrocyclic molecule.





*Acknowledgements: Financial support from Erasmus Mundus programme (Advanced Spectroscopy in Chemistry) is gratefully acknowledged.*

1. V. Lozan, S.V. Voitekhovich, P.N. Gaponik, O.A. Ivashkevich, B. Kersting *Z. Naturforsch. B*, **2008**, 63b, 496-502.
2. S.V. Voitekhovich, P.N. Gaponik, O.A. Ivashkevich, *Russ. Chem. Rev.*, **2006**, 75, 507-539.

## AN EFFECTIVE APPROACH TOWARDS NOVEL BORON CLUSTER BASED GLYCEROLS

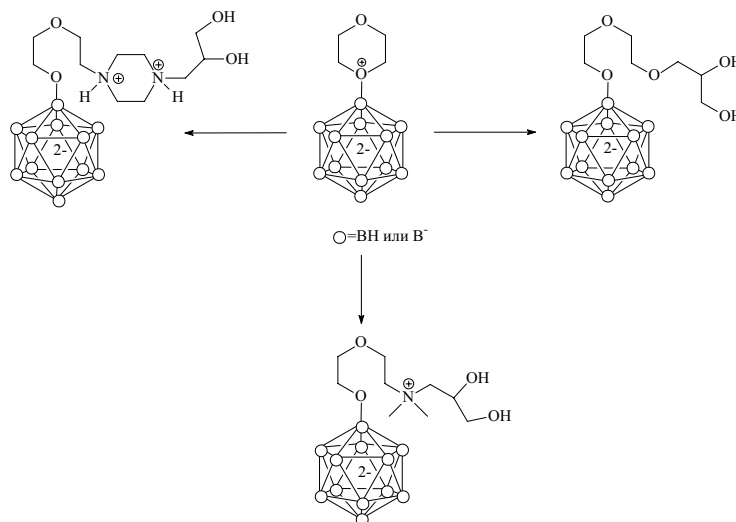
O.B. Zhidkova<sup>1</sup>, Ju.N. Laskova<sup>1</sup>, V.I. Bregadze<sup>1</sup>, D. Gabel<sup>2</sup>, A.A. Semioshkin<sup>1</sup>

*1 - A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*2 - Department of Chemistry, University of Bremen, Bremen, Germany*

*bre@ineos.ac.ru*

Water-soluble functionalized derivatives of the dodecahydro-*closo*-dodecaborate anion are promising candidates for boron neutron capture therapy (BNCT) [1]. Our continuing interest in the chemistry of the dodecahydro-*closo*-dodecaborate anion  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  aims towards facile, reliable and rational introduction of a broad variety of substituents. One of these methods consists of synthesis of its oxonium derivatives followed by their nucleophilic cleavage. This approach permits to synthesize a range of  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  derivatives with different active groups and to attach of this boron rich modification to different molecules [2]. Synthesis of *closo*-dodecaborate derivatives of glycerol is important because these compounds are standard starting materials for the preparation of lipids, precursors of liposomes that can be selectively delivered into tumors [1,3]. In this communication we would like to present easy and convenient methods of preparation of dodecaborate derivatives of glycerol varying the total charge of the boron compound. The synthesis of lipids using these novel compounds and their liposomal formation is now in progress in our laboratories.



**Acknowledgements:** We thank Russian Foundation for Basic Research (Grant 08-03-91951) for financial support

1. V.I.Bregadze, I.B.Sivaev, S.A.Glazun, *Anti-Cancer Agents in Med. Chem.* **6** (2006) 75.
2. A.A.Semioshkin, I.B.Sivaev, V.I.Bregadze, *Dalton Trans.* (2008) 977.
3. A.P.Pathak, D.Artemov, B.D.Ward, D.G.Jackson, M.Neeman, Z.M.Bhujwala, *Cancer Res.* **65** (2005) 1425.

# СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## СПИНОВЫЕ МЕТКИ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Г.А. Абакумов

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

Тридцать лет назад, в статье 1979 года были сформулированы основные идеи и возможности применения спиновых меток в координационной химии. Предполагалось, что этот метод будет выполнять роль РСА в жидкой фазе для комплексов непереходных металлов или переходных в диамагнитном основном состоянии. Хотя мировая наука без особого энтузиазма откликнулась на предлагаемые возможности, тем не менее, некоторые итоги тридцатилетнего использования этой плодотворной концепции сейчас можно подвести.

В докладе рассматриваются общие критерии отнесения радикального лиганда к разряду спиновой метки (критерий малого возмущения, типичный для репортерских групп –  $\rho^2_{\pi}$  неспаренного электрона на лиганде-метке должна быть  $\geq 0,99$ ).

В качестве спиновой метки используются пространственно-затрудненные о-семихиноны (SQ) и о-иминосемихиноны (ImSQ). Приводятся методы синтеза комплексов путем обменных реакций диамагнитного комплекса металла со стабильными SQ щелочных металлов и Tl(I), редокс-реакцией металлцентрированных свободных радикалов с о-хинонами, реакцией присоединения свободных радикалов к катехолатным комплексам непереходных металлов, реакцией модификации координационной сферы комплексов переходных металлов, содержащих в качестве бидентатного лиганда одну из редокс-форм о-хинона.

К числу основных достижений метода спиновых меток относятся:

1. Определение методом ЭПР строения координационной сферы спин-меченых комплексов и мониторинг за превращениями в ней (изменение координационного числа и лигандного состава).
2. Обнаружение и исследование быстрой ( $10^{-8}$  –  $10^{-9}$  сек) динамики координационной сферы в растворах дифосфиновых о-семихинолятов Cu(I) и пинцерных фосфиновых и пиридиновых о-семихинолятов Ni(II). Последние превращения удалось описать термодинамически и кинетически.
3. Обнаружено и описано уникальное явление сосуществования двух типов четырехкоординационных комплексов типа SQCu(I)LL', где L= CO, C=NR, а L'= третичный амин, пиридин. На координате образования «нормального» комплекса со структурой искаженного тетраэдра есть промежуточный минимум, который соответствует более слабому комплексу с геометрией тригональной пирамиды (фрагмент SQCu(I)L остается практически плоским). Изучена термодинамика переходов между формами комплексов.

В заключении хотелось бы подчеркнуть, что все результаты получены методом ЭПР для тех комплексов, валентные состояния металлических центров которых диамагнитны и, следовательно, недоступны для ЭПР – исследований без использования парамагнитного лиганда.

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ АЦЕТАТА Cd(II) С БЕНЗИМИДАЗОЛИН-2-ОНОМ

М.Т. Алиева, Н.А. Парпиев, Ш.А. Кадилова, Ф.Б. Тураева

*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека кафедра неорганической и аналитической химии  
muqaddas30@inbox.ru*

Анализируя научную литературу по части изучения строения и свойств азотсодержащих пятичленных гетероциклов обнаружили, что эти соединения очень подробно изучены с позиции теоретической и экспериментальной органической химии. Было показано, что производные безимидазолин-2-она обладают широким спектром биологической активности, которые нашли применение в медицине, сельском хозяйстве и во многих других областях народного хозяйства. Однако, не смотря на высокую практическую значимость, эти соединения в качестве лигандов d-металлов почти не изучены в реакциях комплексообразования. Поэтому, нам представлялось интересным изучение строения и свойств комплексных соединений некоторых переходных металлов на основе производных безимидазолин-2-она L.

В настоящем сообщении приведены результаты синтеза и ИК-спектроскопического изучения строения комплексных соединений хлорида Cd(II) с бензимидазолин-2-оном.

В ИК-спектре комплекса ацетата Cd(II) с L обнаружена характеристическая полоса поглощения при  $1510\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к ассиметричным валентным колебаниям C-N группы бензимидазолин-2-онного кольца, симметричные валентные колебания обнаружены при  $1480\text{ см}^{-1}$ . В высокочастотной области при  $1730\text{ см}^{-1}$  отмечена полоса поглощения средней интенсивности, отнесенная к валентным колебаниям C=O связи. В спектрах комплексов в области коротких волн при  $430\text{--}540\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями связей O-M. Колебания -NH групп бензольного ядра остаются неизменными, располагаясь в области при  $2780\text{--}2880\text{ см}^{-1}$ . Колебания иминогруппы в ИК спектрах комплексов наблюдаются, смещаясь в область широкий волн при  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о том, что иминогруппа в координации не задействована.

Таким образом, на основании данных ИК спектроскопического изучения лиганда и его комплекса с ацетатом Cd(II) можно сделать вывод, что лиганд при синтезе комплекса координируется атомом кислорода бензимидазолин-2-онного цикла.

## ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 2,2,2-ТРИХЛОР-N-(ДИПИПЕРИДИН-1-ИЛ-ФОСФОРИЛ)АЦЕТАМИДОМ

В.М. Амирханов, Е.О. Лицис, Р.В. Ижак, Е.А. Зновьяк, В.А. Овчинников, В.В. Скопенко  
*Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, химический факультет, Киев, Украина  
v\_amirkhanov@yahoo.com*

2,2,2-трихлор-N-(дипиперидин-1-ил-фосфорил)ацетамид (HL) является одним из представителей карбациламинофосфатов (КАФ) – органических соединений, содержащих структурный фрагмент C(O)NHP(O). Ранее проведенные исследования показали возможность координации КАФ как в нейтральной, так и в депротонированной форме, что обусловлено слабокислой природой амидного атома водорода. Лиганды в ацидоформе имеют тенденцию к образованию хелатных координационных соединений с ионами лантаноидов и 3d-металлов. В нейтральной форме они проявляют свойства монодентатных лигандов по отношению к ионам лантаноидов и уранилу, координируясь преимущественно через атом кислорода фосфорильной группы.

Впервые нами был установлен монодентатный способ координации по отношению к 3d-металлам. Димерные изоструктурные комплексы состава  $M_2Cl_4(HL)_4(i-PrOH)_2$  были

получены при взаимодействии HL с хлоридами Ni(II), Cu(II) и Zn(II), строение доказано методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1а). В комплексе состава (UO<sub>2</sub>)(HL)(L)(NO<sub>3</sub>), 2,2,2-трихлор-N-(дипиридин-1-ил-фосфорил)ацетамид координируется одновременно в нейтральной и в депротонированной форме (Рис. 1б). Факт координации КАФ-лиганда к уранил-иону в ацидоформе также зафиксирован впервые.

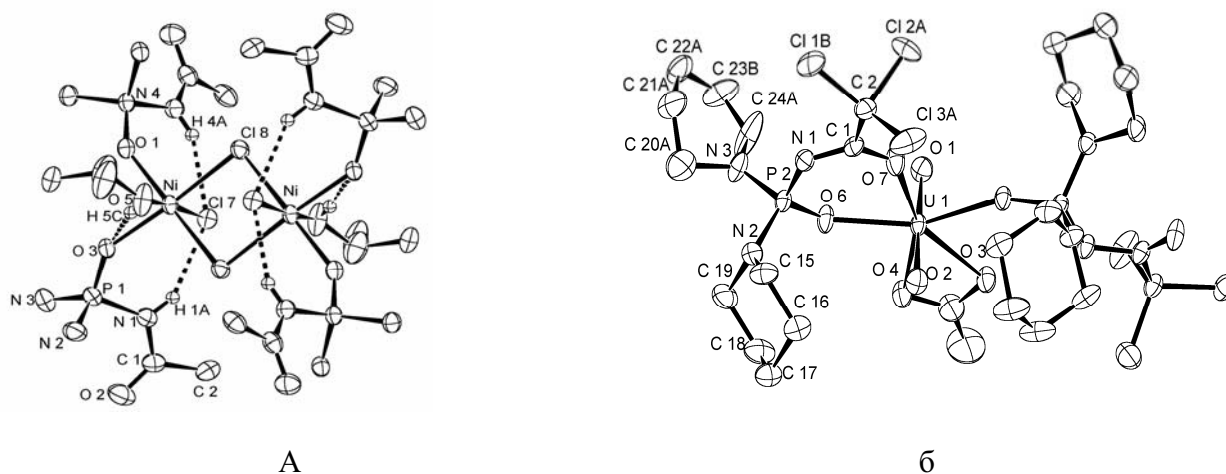


Рис.1.

Фрагменты кристаллических структур Ni<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL)<sub>4</sub>(i-PrOH)<sub>2</sub> (а) и (UO<sub>2</sub>)(HL)(L)(NO<sub>3</sub>) (б).

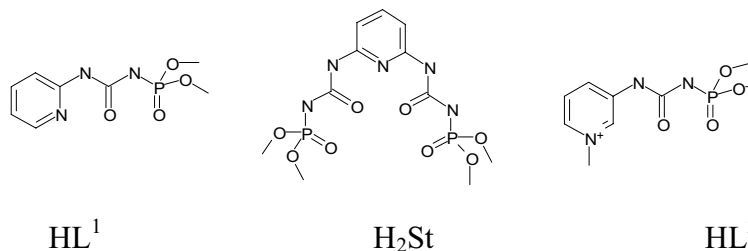
## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3D-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИРОВАННЫХ КАРБАМИДОВ С ПИРИДИНОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

В.М. Амирханов, С.А. Стадник, Ю.А. Шатрава, В.А. Овчинников

Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, химический факультет, Киев, Украина  
v\_amirkhanov@yahoo.com

Модифицированные структурные аналоги β-дикетонатов привлекают особое внимание как лиганды способные к реализации нетривиальных способов координации. Исследования координационных соединений на основе карбацетиламинофосфатов (КАФ) – лигандов общей формулы R<sup>1</sup>C(O)NHP(O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> – показали перспективность их использования при разработке материалов для современных технологий. Благодаря наличию подвижного NH протона, КАФ могут координироваться как в нейтральной, так и в депротонированной формах.

С целью получения полиядерных моно- и гетерометаллических координационных соединений были синтезированы новые модифицированные КАФ лиганды - фосфорилированные карбамиды с пиридиновыми заместителями. Синтез проводился путём присоединения диметилового эфира изоцианатофосфорной кислоты к соответствующему аминопиридину. При синтезе лиганда HL<sup>2</sup> протекает побочная реакция алкилирования атома азота гетероцикла эфирным остатком фосфорамидной группы.



На основе полученных лигандов синтезирована серия новых координационных соединений. С лигандом HL<sup>1</sup> - комплексы состава M(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, где M=Co(II), Ni(II), Cu(II)

(лиганд в ацидоформе), а также  $M(HL^1)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ , где  $M=Co(II), Cu(II)$  (лиганд в молекулярной форме). С лигандом  $H_2St$  получены соединения состава  $MSt \cdot nH_2O$ , где  $M=Co(II), Ni(II), Cu(II)$ . С лигандом  $HL^2$  в депротонированной форме образуются полимерные соединения состава  $[M(L^2)_2 \cdot xH_2O]_n$ ; с  $HL^2$  в нейтральной форме образуются комплексы состава  $M(HL^2)_2 \cdot xH_2O$ , где  $M=Co(II), Cu(II)$ . Полученные соединения охарактеризованы методами ИК, поляризованной ЯМР и электронной спектроскопии.  $HL^1, H_2St, Ni(L^1)_2 \cdot 4H_2O, Co(HL^1)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$  и  $Cu(HL^1)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$  исследованы методом рентгеноструктурного анализа.

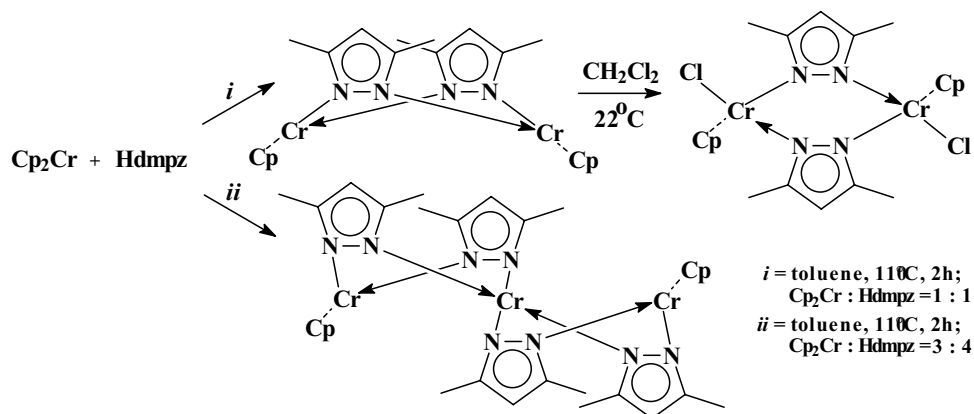
## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-ПИРАЗОЛАТОВ ХРОМА(II)

И.В. Ананьев, Е.В. Перова, С.Е. Нефедов

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
snef@igic.ras.ru

Полученный ранее Ф.А.Коттоном димер  $Cr_2Cr_2(\mu-OCH_2Bu^t)_2(1)$ , имеющий короткое расстояние  $Cr-Cr$   $2.632(5)\text{\AA}$ [1], рассматриваемый как модель катализатора промышленного получения полиэтилена низкого давления ( $Cr_2Cr/SiO_2$ ), является весьма удобным исходным для изучения специфики магнитных взаимодействий в биядерных комплексах с электронными конфигурациями  $d^4-d^4, d^4-d^3, d^3-d^3$ [2].

Замена алкоголятных мостиков в **1** на изоэлектронные пиразолатные при взаимодействии  $Cr_2Cr$  с 3,5-диметилпиразолом (Hdmpz) в кипящем толуоле приводит к образованию легко окисляющихся на воздухе комплексов  $Cr(II)$ : биядерного  $Cr_2Cr_2(\mu-dmpz)_2(2)$  ( $Cr...Cr$   $2.9281(9)\text{\AA}$ ,  $Cr-N$   $2.048(3)\text{\AA}$ ) и трехядерного  $Cr_2Cr_3(\mu-dmpz)_6$  ( $Cr...Cr$   $3.4127(9)\text{\AA}$ ,  $Cr-N$   $2.060(4)-2.065(4)\text{\AA}$ ). Окисление **2** в реакции с  $CH_2Cl_2$ , по аналогии с **1**, также приводит к комплексу  $Cr_2Cr_2(\mu-dmpz)_2Cl$ , но с транс-расположением атомов галогена относительно линии  $Cr...Cr$ .  $3.7632(6)\text{\AA}$ ,  $Cr-N$   $2.030(1)$ ;  $Cr-N_2$   $2.036(1)\text{\AA}$ ).



Синтезированные соединения могут быть как удобными исходными для построения гетерометаллических комплексов, так и обладать необычными физико-химическими свойствами с учетом присутствия в них делокализованной  $\pi$ -плотности мостикового органического лиганда и высокоспиновых атомов металла.

1. М.Н.Чিশолм, Ф.А.Коттон et al. *Inorg.Chem.* v.18,N1, 1979,120

2. С.Е.Нефедов, А.А.Пасынский et al *J.Organometal. Chem.* 1988, v. 345 с. 97

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ (пр.№1 и №8) и РФФИ (08-03-01063, 08-03-90455).

## ЭПР ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ В $\text{LaAlO}_3$ , (A=SR)

Р.Р. Андроненко, С.И. Андроненко, О.А. Загребельный

Учреждение Российской академии наук, Институт химии силикатов им.И.В.Гребенщикова РАН, Россия  
roza@isc.nw.ru

Для замещённых манганитов со структурой перовскита  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{La}^{3+}$  - ион лантаноида, А – щелочноземельный ион) характерно образование разных фазовых состояний и переходов между ними. Магнитные свойства этих соединений обусловлены спинами ионов марганца, т.к. орбитальные магнитные моменты «заморожены» в кристаллическом поле анионов.  $\text{Mn}^{3+}$  - ян-теллеровский ион  $t_{2g}^3e_g^1$  ( $S = 2$ ,  $3d^4$ ). При замещении ионов  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{A}^{2+}$  в  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  появляются ионы  $\text{Mn}^{4+}$  с электронной конфигурацией  $t_{2g}^3$  ( $S = 3/2$ ,  $3d^3$ ). Соотношение концентраций ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  играет определяющую роль в электрических и магнитных свойствах этих веществ. Целью данной работы является получение сведений о магнитных свойствах твёрдых растворов  $\text{LaAlO}_3$ - $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{Mn}_y\text{O}_3$  в области низких концентраций Mn ( $y = 0.015$ ;  $0.03$ ;  $0.08$ ) из исследования спектров ЭПР и координационных особенностях возникающих комплексов.

Исследованы спектры ЭПР твёрдых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$  в  $\text{LaAlO}_3$  на частоте 9.4 GHz, при  $T = 77$  К и 300 К и в зависимости от концентрации  $y$ . Обнаружено существование изолированных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  ( $g=2.020$ ) и  $\text{Mn}^{4+}$  ( $g=1.940$ ) в парамагнитном состоянии при  $y = 0.015$ , что подтверждено моделированием спектров ЭПР, определены параметры спектров ЭПР. Симметрия  $R\bar{3}c$ . При возрастании концентрации ( $y$ ) Mn число изолированных ионов уменьшается, образуются спиновые кластеры, что проявляется в преобладании широкой линии, на которой заметны слабые следы сверхтонкой структуры (СТС) изолированных ионов марганца. Рассчитаны молярная магнитная восприимчивость ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  из спектров ЭПР изучаемых порошков с  $y=0.015$  и эффективные магнитные моменты  $\mu_{\text{эф}}$ . для этих ионов :

$\mu_{\text{эф.}}(\text{Mn}^{2+}) = 1.31 \mu_B / \text{моль} < 1.73 \mu_B$  - (чисто спиновые)

$\mu_{\text{эф.}}(\text{Mn}^{4+}) = 4.12 \mu_B / \text{моль} > 3.86 \mu_B$  – (чисто спиновые)

В первом случае, по-видимому, наличие антиферромагнитных взаимодействий приводит к уменьшенному значению  $\mu_{\text{эф.}}$ , а во втором - ферромагнитных ведёт к возрастанию  $\mu_{\text{эф.}}$ . Т.о. при  $T = 300$  К существует не только кислородное октаэдрическое окружение изолированных ионов Mn, но происходит образование кластеров из них.

## ДИФТОРБОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ И БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА): СИНТЕЗ, ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СОЛЬВАТАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.В. Антина<sup>1</sup>, М.Б. Березин<sup>1</sup>, Г.Б. Гусева<sup>1</sup>, А.И. Вьюгин<sup>1</sup>, Н.А. Дудина<sup>1</sup>, А.С. Семейкин<sup>2</sup>

1 - Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН

2 - Ивановский государственный химико-технологический университет

eva@isc-ras.ru

Одно из наиболее перспективных направлений в химии линейных олигопирролов связано с созданием нового поколения флуорофоров на основе дифторборидных производных дипирролилметенов (BODIPY) [1], хорошо зарекомендовавших себя в качестве активных компонентов различных фотоустройств, в том числе ограничителей жесткого лазерного излучения, флуоресцентных маркеров биологически активных соединений и органелл клеток, интеркаляторов ДНК и белков, ФДТ – агентов. В докладе представлен обзор современных достижений в области создания BODIPY на основе дипирролилметенов и результаты коллектива авторов по синтезу дифторборидных комплексов тетраметилдиэтилдипирролилметена (I), мезо-фенил тетраметил-диэтилдипирролилметена (II) и октаметилдиэтилбиладиена-а,с (III). Для синтеза BODIPY на основе соединений (I) и

(II) разработаны усовершенствованные методики; дифторборидный комплекс соединения (III) синтезирован впервые по авторской методике. Обнаружено, что двухкратное увеличение числа хромофорных единиц в молекуле олигопиррола при переходе от BODIPY (I) и (II) к комплексу *бис*(дипирролилметена) (III) приводит к увеличению Стоксова сдвига и большому (до ~ 40 нм) батохромному сдвигу максимума интенсивной полосы в электронных спектрах испускания растворов соединений в органических растворителях. Влияние природы растворителя на флуоресценцию всех комплексов проявляется в увеличении длинноволнового сдвига  $\lambda_{\text{max}}$  в ряду:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{CHCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_6$ . Обсуждается влияние молекулярного строения хромофора на величину квантового выхода синтезированных BODIPY и обосновываются перспективные направления практического использования флуорофоров.

[1] – Loudet A., Burgess K. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4891.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 18-П «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» Проект-2 «Модификация структуры комплексов линейных олигопирролов и порфиринов для оптимизации их электронно-оптических свойств» (2009 г.)

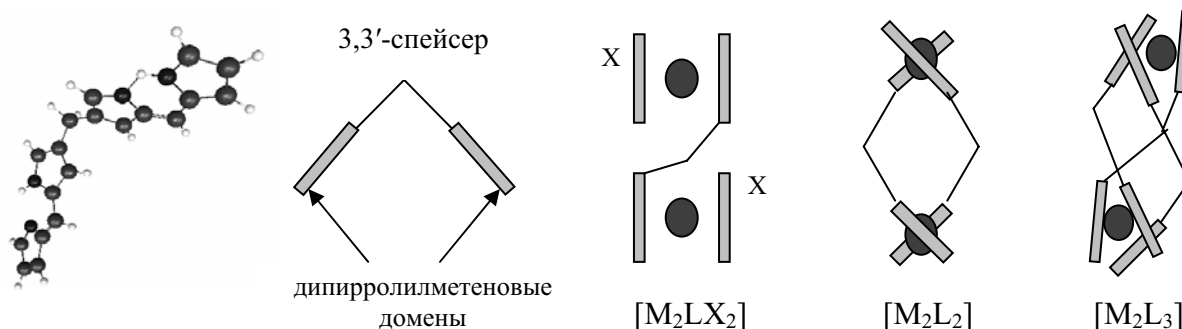
## БИС-ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ ГЕЛИКАТОВ

Е.В. Антина, Г.Б. Гусева

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН

eva@isc-ras.ru

Лиганды и геликаты 3,3'-*бис*(дипирролилметенов), благодаря хромофорным, флуоресцентным и другим функционально значимым свойствам, весьма перспективны как фотохромные хемосенсоры, флуоресцентные метки, селективные аналитические агенты, ограничители жесткого лазерного излучения, противораковые препараты.



Доклад включает:

- обзор современных перспективных направлений исследований в области координационной, супрамолекулярной химии линейных олигопирролов;
- анализ данных квантовохимических расчетов, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ , электронной спектроскопии, спектрофотометрического титрования новых лигандов 3,3'-*бис*(дипирролилметенов) ( $\text{H}_2\text{L}$ ) с различным типом алкилирования, их солей с бромистоводородной кислотой ( $\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{HBr}$ ), гомо- и гетеролептических, одно-, двух- и трехспиральных геликатов;
- обсуждение выявленных закономерностей и специфических особенностей влияния структурных факторов на геометрию, оптические, координационные и кислотно-основные свойства лигандов, устойчивость их солей и геликатов.
- обоснование стратегии синтеза новых 3,3'-*бис*(дипирролилметенов) с практически значимыми свойствами и возможностей использования  $\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{HBr}$  в качестве

хромофорных и флуоресцентных хемосенсоров для определения следовых количеств ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , аминов в органических и водных средах и интеркаляторов ДНК.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 18-П «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» Проект-2 «Модификация структуры комплексов линейных олигопирролов и порфиринов для оптимизации их электронно-оптических свойств» (2009 г.)*

## **КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ НИТРАТА И СУЛЬФАТА МЕДИ(II) С ТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ И 4-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ 2-ГИДРОКСИ-3-МЕТОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА**

Б.Я. Антосяк<sup>1</sup>, В.И. Цапков<sup>2</sup>, Ю.М. Чумаков<sup>1</sup>, Ю.А. Симонов<sup>1</sup>, Н.П. Беженарь<sup>2</sup>,  
С.А. Паломарес-Санчес<sup>3</sup>, А.П. Гуля<sup>2</sup>

*1 - Институт прикладной физики АН Молдавии, г. Кишинев, Молдова*

*2 - Молдавский государственный университет, г. Кишинев, Молдова*

*3 - Facultad de Ciencias, UASLP, San Luis Potosi, Mexico*

*antosyak@mail.md*

Молдавской школой координационной химии достаточно подробно изучены комплексы меди(II) с тиосемикарбазоном салицилового альдегида. При их синтезе использовались галогениды меди(II) и салициловый альдегид. Мы ставим своей задачей провести исследование в системе, где использованы другие соли меди(II) (нитраты, сульфаты) и 2-гидрокси-3-метоксибензальдегид.

Синтезированы и изучены методом рентгеноструктурного анализа кристаллические структуры  $[Cu(H_2O)(L)]NO_3 \cdot H_2O$  (I) и  $[Cu(EtOH)(L^1)]_2SO_4 \cdot H_2O$  (II), где HL – тиосемикарбазон и HL<sup>1</sup> – 4-фенилтиосемикарбазон 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида.

Оба соединения имеют ионную структуру с катионом типа  $[CuLA]^+$  и  $SO_4^-$  и  $NO_3^-$  и анионами.

В катионах этих соединений депротонированные HL и HL<sup>1</sup> координируют к атомам меди как плоские трехдентатные лиганды O,N,S - типа со средними расстояниями Cu-O 1.894, Cu-N 1.935, Cu-S 2.268 Å. Четвертые координаты металла в молекуле (I) занимает атом кислорода молекулы воды, а в (II) – атомы кислорода молекул C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Другими ближайшими соседями атомов меди(II) в (I) являются внешнесферная молекула воды H<sub>2</sub>O (Cu-O = 2.852 Å) и атомы кислорода фенильных групп соседних комплексов, связанных центром инверсии с расстояниями 3.193 Å. В соединении (II) молекулы также располагаются парами с расстояниями Cu-O(фенол.), равными 3.415 и 3.511 Å. Нитрат- и сульфат-ионы не входят в координацию металла, выполняя роль мостиков между независимыми и симметрично связанными молекулами в исследуемых соединениях. Обсуждаются и невалентные взаимодействия в кристаллах (I) и (II).

## **ТЕРМОДИНАМИКА О-СЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА**

А.В. Арапова<sup>1</sup>, Н.Н. Смирнова<sup>2</sup>, Н.А. Скородумова<sup>1</sup>, М.П. Бубнов<sup>1</sup>, Г.А. Абакумов<sup>1</sup>

*1 - Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*

*2 - НИИХимии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

*av\_arapova@iomc.ras.ru*

Методами адиабатической вакуумной и динамической сканирующей калориметрии изучена теплоемкость  $C_p^\circ$  ( $\alpha, \alpha$ -бипиридил)бис(3,6-дитретбутил-4-метокси-*o*-бензосеми-



хинон)кобальта (I), ( $\alpha,\alpha$ -бипиридил)бис(3,6-дитретбутил-4-хлор-*o*-бензосемихинон)кобальта (II) и (трифенилфосфин)бис(3,6-дитретбутил-*o*-бензосемихинон)кобальта (III) в интервале 7-350(500) К.

Для комплексов (I) и (II) выявлены физические превращения, обусловленные переходом формы семихинон-катехолата Со(III) в бис-семихиноновую Со(II). Для (I) этот процесс происходит в интервале 134-222 К, для (II) - начинается при 309 К, но не завершается из-за начинающейся при 388 К термической деструкции.

По экспериментальным данным о  $C_p^\circ = f(T)$  рассчитаны термодинамические функции комплексов:  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  от  $T \rightarrow 0$  К до  $T = 320(350)$  К. При 298.15 К:

| Вещество | $C_p^\circ(T)$ ,<br>Дж/(К·моль) | $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,<br>кДж/моль | $S^\circ(T)$ ,<br>Дж/(К·моль) | $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ ,<br>кДж/моль |
|----------|---------------------------------|---|-------------------------------|--|
| I        | 933.8                           | 155.0                                   | 1020                          | 149.3                                      |
| II       | 899.1                           | 140.7                                   | 929.8                         | 136.5                                      |
| III      | 946.4                           | 147.0                                   | 981.2                         | 145.5                                      |

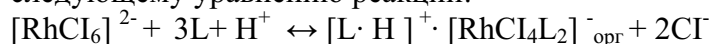
Проведено исследование низкотемпературной теплоемкости на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения. Найденные фрактальные размерности  $D = 1.3$  для (I) и (III) и  $D = 1.2$  для (II) свидетельствуют о преимущественно цепочечном строении этих комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №07-03-00711), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ - 4182.2008.3).

### КОМПЛЕКС РОДИЯ(III) С ДИГЕКСИЛСУЛЬФОКСИДОМ ВЫДЕЛЕННЫЙ ЭСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Н.Г. Афзалетдинова, Ю.И. Муринов  
Институт органической химии УНЦ РАН  
hisam@anrb.ru

Комплекс родия(III) с дигексилсульфоксидом (L) был получен экстракцией хлорокомплекса родия(III) из солянокислого раствора с  $C_{HCl} = 5.0$  моль/л и  $C_{Rh(III)} = 0.01$  моль/л (свежеприготовленный раствор) при  $t_{\text{конт.}} = 5$  ч. и  $T = 25^\circ\text{C}$ . Органическая фаза содержала 0.5 моль/л экстрагента в *p*-ксилоле. Реакция экстракции протекала по следующему уравнению реакции:

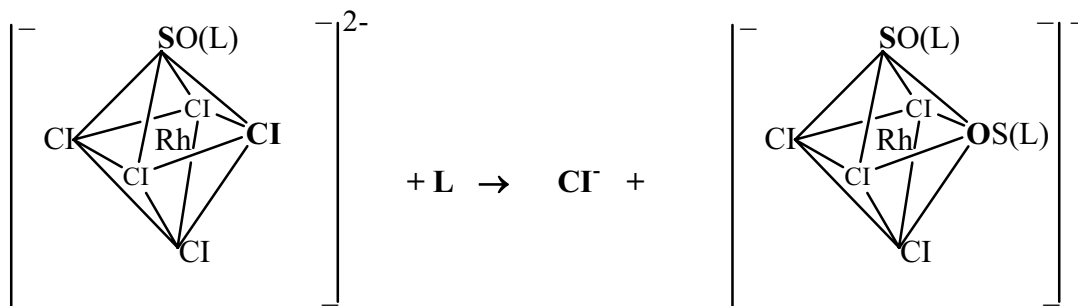


В состав молекулы экстрагента входит сульфоксидная группа S=O, содержащая 2 донорных атома: кислород и сера. Известно, что сульфоксиды являются одновременно жесткими и мягкими основаниями. Атом серы обеспечивает сульфоксидам свойства мягкого, а атом кислорода – свойства жесткого основания. При взаимодействии с мягкими кислотами, которыми являются ионы металлов с незавершенной 18-ти электронной оболочкой или близкой к завершению (таковым является ион родия(III)), сульфоксиды должны проявлять свойства мягких оснований, то есть координироваться к ионам металлов посредством атома серы.

Можно предположить, что первоначально внедрившаяся, во внутреннюю координационную сферу иона родия(III) молекула ДГСО с координацией по атому серы, будет способствовать повышению кислотных свойств образовавшегося координационного

соединения состава  $[\text{RhCl}_5\text{L}]^{2-}$  и лабильзовать связь Rh-Cl, находящуюся к молекуле экстрагента в *cis*-положении..

Ион металла будет проявлять, уже свойства жесткой кислоты и следующая молекула сульфоксида будет координироваться к иону родия(III) посредством атома кислорода, то есть молекула сульфоксида будет проявлять уже свойства жесткого основания.



В ИК - спектре экстракционного комплекса состава  $[\text{L} \cdot \text{H}]^+ \cdot [\text{RhCl}_4\text{L}_2]^-$  полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{S}=\text{O})$  при координации посредством атома серы молекулы сульфоксида проявляются в форме интенсивной расщепленной полосы поглощения при  $1125$  и  $1115 \text{ см}^{-1}$  и при координации посредством атома кислорода молекулы сульфоксида к иону родия(III) при  $926 \text{ см}^{-1}$ . С применением методов электронной, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК-спектроскопии, а также элементного анализа установлен состав и предложено строение извлекаемого соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН ОХНМ - 5

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II) И ОКСОВАНАДИЯ(IV) С ГИДРАЗИДАМИ И ДИГИДРАЗИДАМИ КИСЛОТ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

А.А. Ахатов, Э.В. Ижболдина, Т.И. Бычкова  
 Казанский государственный университет, г. Казань  
 Tamara.Bychkova@ksu.ru

Методами спектрофотометрии и рН-метрического титрования исследованы комплексообразующие свойства моногидразидов бензойной, пара-метоксибензойной, изоникотиновой и дигидразидов адипиновой ( $\text{L}'$ ), малоновой ( $\text{L}''$ ) кислот в водном растворе в интервале рН 0-5. С использованием компьютерного моделирования определены составы и константы устойчивости комплексов оксованадия(IV) с моногидразидами ( $\text{L}$ ), дигидразидом малоновой кислоты и гетеролигандных комплексов меди(II) и никеля(II). В случае моногидразидов зафиксированы и охарактеризованы комплексы состава 1:1 и 1:2 с молекулярной формой лиганда, а для  $\text{L}''$  - с протонированной (состава 1:1) и нейтральной формами лиганда (состава 1:1, 1:2, 2:1, 2:2). Значения констант образования комплексов с  $\text{L}$  согласуются с электронными свойствами лигандов. В случае никеля(II) обнаружены гетеролигандные комплексные соединения с моногидразидами и дигидразидами с молекулярной формой лиганда состава  $\text{Ni}(\text{L})(\text{L}')^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{L})(\text{L}'')^{2+}$ ,  $\text{Ni}_2(\text{L})(\text{L}')^{4+}$ ,  $\text{Ni}_2(\text{L})(\text{L}'')^{4+}$ ,  $\text{Ni}(\text{L})(\text{L}')_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{L})(\text{L}'')_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}$ . Показано, что гетеролигандные комплексы характеризуются заметной стабилизацией по сравнению с гомолигандными, а устойчивость комплексов одинакового состава увеличивается при переходе от дигидразида малоновой кислоты к дигидразида адипиновой кислоты.

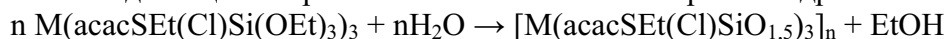
В случае меди(II) зафиксирован и охарактеризован разнолигандный комплекс состава 1:1:1 с молекулярными формами гидразида изоникотиновой кислоты и дигидразида малоновой кислоты, который обладает экстрастабилизацией по сравнению с гомолигандными комплексами.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТРИС-(3-ТРИАЛКОКСИСИЛИЛХЛОРЕТИЛТИО-2,4-ПЕНТАНДИОНАТОВ) ХРОМА, КОБАЛЬТА И АЛЮМИНИЯ

В.В. Баженов, Н.П. Шапкин, А.В. Плетнёва, М.В. Тутов

ГОУ ВПО Дальневосточный государственный университет, Институт химии и прикладной экологии,  
г. Владивосток, Россия  
bvasiliy@mail.ru

Ранее [1] было показано, что природа металла в соединениях трис-(3-триалкоксисилилхлорэтилтио-2,4-пентандионат) Cr(III), Co(III), Al (III) в процессе гидролитической поликонденсации (далее ГП) оказывает влияние только на скорость поликонденсации и практически не влияет на скорость гидролиза.



где  $M = \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}$

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что для хрома и кобальта скорость гидролиза выше, чем скорость поликонденсации, вследствие чего наблюдается уменьшение вязкости в начале процесса ГП. Далее увеличение вязкости соответствует процессу поликонденсации. Для алюминия наблюдается сначала увеличение вязкости, что может быть связано с высокой скоростью поликонденсации, что согласуется с ранее выполненными работами [1]. Затем наблюдается падение вязкости, что связано с уменьшением размеров молекулы вследствие её «сворачивания». Можно предположить, что реакция гидролиза в разбавленных растворах является лимитирующей для процесса ГП в случае алюминия, а для кобальта и хрома лимитирующей стадией является – стадия поликонденсации. Выпадение значений вязкостей для алюминия объясняется природой металла и поляризационным потенциалом иона металла. Алюминий – р-элемент, и, как следствие, отсутствует сопряжение атомных орбиталей с хелатным кольцом, что приводит к увеличению поляризации связи кремний-кислород-углерод и увеличивает скорость гидролиза. Нами было показано, что скорость гидролиза уменьшается в ряду Co-Al-Cr, а скорость поликонденсации – возрастает. Так же исследования морфологии поверхности плёнок подтверждают наше предположение, т.к. «шершавость» поверхности увеличивается в ряду  $\text{Co} < \text{Al} < \text{Cr}$ , что связано с увеличением скорости поликонденсации.

1. Шапкин Н.П., Скобун А.С., Свистунова И.В., Старостина С.В., Козлова И.В. Химия и химическая технология. – 2003. – том 46. – вып.2

## НОВЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ОКСАДИАЗОЛОВ КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОНОТРАНСПОРТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ

И.О. Балашова<sup>1</sup>, И.К. Якущенко<sup>1</sup>, М.Г. Каплунов<sup>1</sup>, М.В. Ключев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> - Ивановский ГУ, Иваново, Россия

bekki666@yandex.ru

Люминесцирующие металлокомплексы на основе органических лигандов вызывают в последние десятилетия постоянный интерес как электролюминесцентные материалы для органических светоизлучающих диодов (OLED). В качестве таких материалов часто используются хелатные комплексы металлов с лигандами на основе гетероциклических соединений, таких как хинолины, бензоксазолы, оксадиазолы и др. В частности, известен комплекс цинка бис[2-(2-гидроксифенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазолато]цинк -  $\text{Zn}(\text{ODZ})_2$  как люминесцентный материал для OLED [1]. Этот и другие известные в настоящее время металлокомплексы, применяемые для OLED, содержат хелатные циклы, включающие в себя цепочки C–O–M–N. Представляет интерес изучить возможность замены атома

кислорода в хелатных циклах на другие гетероатомы, в частности на атомы азота. Наличие объемных заместителей у атомов азота может существенно повлиять на строение и свойства электролюминесцентного материала.

В настоящей статье мы описываем синтез и свойства нового класса электролюминесцентных металлокомплексов на основе оксадиазольных лигандов, содержащих сульфаниламиногруппу. В частности, синтезирован лиганд 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино)фенил]-5-(4-третбутилфенил)-1,3,4-оксадиазол и соответствующий цинковый комплекс, аналог  $Zn(ODZ)_2$ , содержащий в хелатном цикле цепочки C–N–M–N. Измерены спектры поглощения и фотолюминесценции новых соединений, а также спектры электролюминесценции и электрические свойства электролюминесцентных устройств на основе новых соединений. Обнаружены принципиальные различия спектральных свойств сульфаниламиносодержащих соединений от их кислородных аналогов.

[1] H.Tanaka, S.Tokito, Y.Taga, A.Okada, J. Mater. Chem., 1998, 8(9), 1999–2003

## НОВЫЕ ИОННЫЕ ХЕЛАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИПЕРКООРДИНИРОВАННЫХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Ю.И. Бауков<sup>1</sup>, С.Ю. Быликин<sup>1</sup>, А.А. Корлюков<sup>2</sup>, А.Г. Шипов<sup>1</sup>, Е.П. Крамарова<sup>1</sup>,  
Л.С. Смирнова<sup>1</sup>, С.А. Артамкин<sup>1</sup>, В.В. Негребецкий<sup>1</sup>, П.Г. Тэйлор<sup>3</sup>, А.Р. Бассиндейл<sup>3</sup>

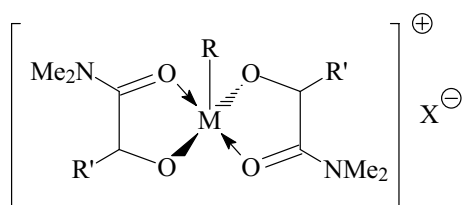
1 - ГОУ ВПО РГМУ МЗ РФ; Москва, Россия

2 - ИХЭОС РАН; Москва, Россия

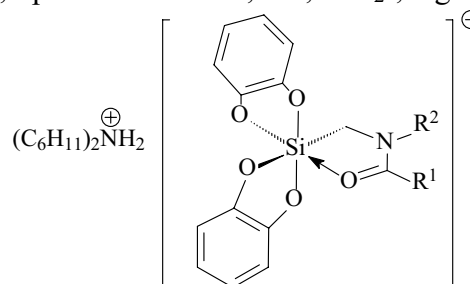
3 - Открытый университет, Милтон Кейнс, Великобритания

baukov@rsmu.ru

Взаимодействием силанов  $RSiHal_3$  и германов  $RGeHal_3$  ( $R = Me, t-Bu, Ph, ClCH_2, Cl$ ;  $Hal = Cl, Br$ ) с *O*-ТМС производными диметиламинов 2-гидроксикислот  $Me_3SiOCH(R')C(O)NMe_2$  ( $R' = H, Me, Ph$ ) в соотношении 1 : 2 синтезированы неизвестные ранее катионные (*O,O*)-бисхелаты **1** ( $M = Si, Ge$ , противоионы  $Cl^-, Br^-, HCl_2^-, HgCl_3^-$ ).



1



2

Новые анионные трис-хелатные комплексы гексакоординированного кремния с (*O,O*)- и (*C,O*)-хелатными лигандами получены реакциями *N*-триметоксисилил-метиламидов [ $(R^1 = R^2 = Me; R^1, R^2 = L^n (L^n - \text{остаток } n\text{-членного лактама, } n = 6, 7)]$  с пирокатехином в присутствии  $(C_6H_{11})_2NH$ . Аналогичные комплексы  $(C_6H_{11})_2NH_2^+[L^nCH_2Si(OCHR'COO)_2]^-$  ( $R' = H, Ph$ ) выделены при использовании соответствующих 2-гидроксикислот в качестве (*O,O*)-хелатирующих лигандов.

В отличие от этого в случае винной кислоты синтезированы биядерные комплексы  $2(C_6H_{11})_2NH_2^+\{L^nCH_2Si[OCH(COO)CH(COO)O]_2SiCH_2L^n\}^{2-}$ , в которых оба атома кремния пентакоординированы.

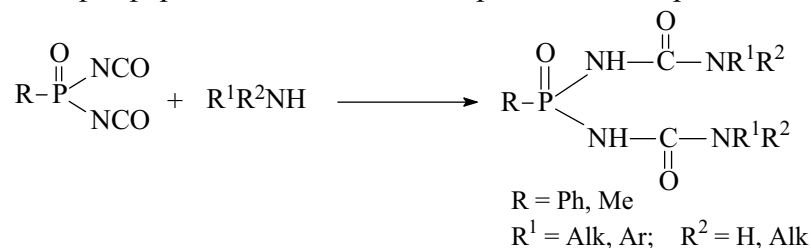
Методами РСА и мультядерного ЯМР  $^1H, ^{13}C$  и  $^{29}Si$  подтверждено строение синтезированных комплексов. Их структурные особенности обсуждаются в сравнении с полученными нами ранее и синтезированными впервые ионными (*C,O*)-бисхелатами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-01071).

## НОВЫЕ ОЛИГОДЕНТАТНЫЕ ФОСФОРАЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ

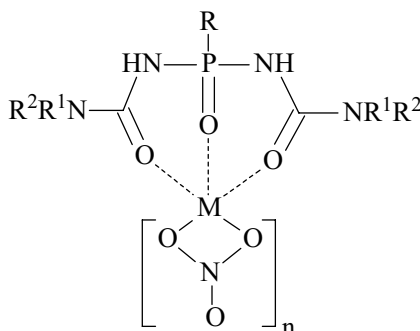
Т.В. Баулина, Е.И. Матросов, П.В. Петровский, Е.И. Горюнов, Э.Е. Нифантьев  
Учреждение российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
zaq@ineos.ac.ru

С целью создания новых типов олигодентатных нейтральных фосфоразотсодержащих лигандов для актинилов и лантанидов были синтезированы фосфорилированные бисмочевины исходя из фосфорилдиизоцианатов и первичных и вторичных аминов.



Полученные соединения были выделены с высокими выходами и представляют собой бесцветные кристаллические соединения, устойчивые на воздухе, плавящиеся без разложения, строение которых подтверждено элементным анализом, а также данными ЯМР- и ИК-спектроскопии.

На основе этих лигандов были получены комплексы состава металл - лиганд 1:1 с нитратами неодима, эрбия, тория и уранила. По данным ИК-спектров в полученных комплексах бисмочевины выступают как тридентатные лиганды. В координации с металлом участвуют две С=О и одна Р=О группы, NO<sub>3</sub>-группы во всех комплексах бидентатны:



Комплексы исследованы в твердой фазе (табл. KBr) и в CD<sub>3</sub>CN, в растворе сохраняется структура твердых комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П18 "Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами".

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНИЛА С 1,2-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНДИОКСИМОМ

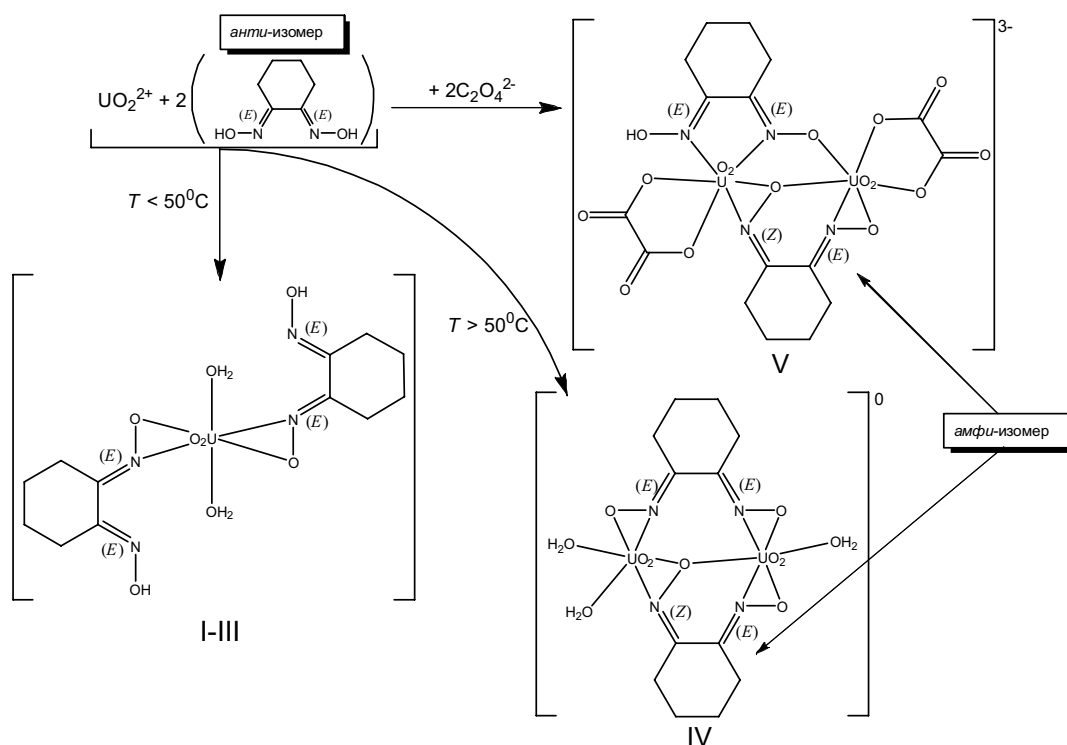
А.Г. Бейрахов, И.М. Орлова, Е.Г. Ильин, Ю.Н. Михайлов, Ю.Е. Горбунова  
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Российская Федерация  
abey@igic.ras.ru

Впервые синтезированы и изучены комплексы уранила с 1,2-циклогександиондиоксимом [UO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O (I), [UO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O (II), [UO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2(CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O (III), [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].2H<sub>2</sub>O (IV) и (CN<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (V).

Методом РСА определено строение всех выделенных комплексов и установлены способы координации 1,2-циклогександиондиоксима. В I–III это бидентатно-хелатное присоединение одной оксимной группой с образованием трехчленного цикла. В IV, наряду с тетрадентатной мостиковой координацией диоксимат иона, с замыканием двух трехчленных хелатных циклов, в форме *анти*(*E,E*) изомера, наблюдается неизвестный ранее пентадентатный способ координации 1,2-циклогександиондиоксима в *амфи*(*E,Z*) форме.

Изучены реакции замещения в акваоксалатных комплексах уранила с участием 1,2-циклогександиондиоксима. Методом РСА для V установлены необычные способы координации диоксиматного лиганда: тридентатный хелатно-мостиковый и *E,Z*-пентадентатный хелатно-мостиковый, наблюдаемый в IV. Определены условия реализации таких способов координации.

На примере комплексов IV и V впервые показана возможность *E,Z* изомеризации  $\alpha$ -диоксимов в реакциях координационных соединений уранила.



## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ КОРРОЛА, ПОРФИРИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С 3D-МЕТАЛЛАМИ

Д.Б. Березин, Д.Р. Каримов, Е.В. Баланцева, С.Л. Ютанова  
 Ивановский государственный химико-технологический университет  
 berezin@isuct.ru

Корролы ( $H_3Cor$ ) привлекают внимание исследователей не только как структурные аналоги порфиринов ( $H_2P$ ) и корринов, но и как перспективные катализаторы, материалы с НЛО-свойствами и агенты для фотодинамической терапии [1]. Одним из важных критериев их использования в практике является устойчивость соединений в различных средах. Поэтому нами термogravиметрическим методом была изучена устойчивость к термодеструкции трехкислотного мезо-фенилзамещенного лиганда  $H_3(ms-Ph)_3Cor$  (I), склонного, в отличие от  $H_2P$ , к стабилизации металлов в высоких степенях окисления, и комплексов *соед. I* с  $Mn(III)$ ,  $Co(III)$ ,  $Cu(III)$  и  $Zn(II)$ .

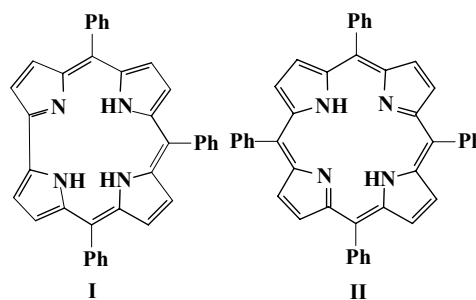
Полученные данные позволяют выделить следующие отличительные черты процесса термоокисления изученных соединений по сравнению с  $H_2P$  (соед. II) и MP сходного строения: Значительно менее ароматичный  $H_3(ms-Ph)_3Cor$  [2] почти на  $150^\circ C$  ( $T_n = 260^\circ C$ ) менее термоустойчив к действию кислорода воздуха;

Корролы ( $H_3Cor$ ), в отличие от мезо-замещенных  $H_2P$  (соед. II), склонны к образованию устойчивых

в растворе и твердой фазе кислотно-основных Н-ассоциатов [например,  $H_2(ms-Ph)_3Cor^{\delta-} \cdots H^{+\delta} \cdots Solv^{-\delta}$ ] с электронодонорными растворителями за счет повышенной химической активности NH-связей [3]. Разрушение Н-ассоциатов соед. I с DMF состава 1:1 фиксируется на термокривой при проведении опыта в атмосфере аргона ( $80-120^\circ C$ );

В отличие от металлопорфиринов (MP), менее устойчивых к термоокислению по сравнению с лигандами  $H_2P$  (на  $30-150^\circ C$ ), изученные комплексы с корролом I можно разделить на две группы: а) комплексы с Mn(III) и Co(III), склонные к изменению валентности атома металла [2,4], показывают низкотемпературную стадию деструкции, соответствующую отщеплению молекулы координированного растворителя ( $T = 70-120^\circ C$ ), что подтверждается спектральными данными, а по устойчивости макроцикла на  $10-25^\circ C$  менее стабильны по сравнению с лигандом I; б) комплексы с Cu(III) и Zn(II) не дают низкотемпературной стадии диссоциации растворителя, а их макроциклы подвергаются термодеструкции при  $T$  на  $20-40^\circ C$  выше, чем у лиганда.

Таким образом, температуры начала деструкции ( $T_n$ ) металлокорролов мало, по сравнению с MP, отличаются от  $T_n$  лиганда, т.е. термоустойчивость этих соединений, главным образом, определяется не природой металла, а чувствительностью слабоароматичного макроцикла к термоокислению.



*Работа выполнялась при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке.*

[1]. Aviv I., Gross Z. // Chem. Commun. 2007. P. 1987-1999.

[2]. Erben Ch., Will S., Kadish K.M. // In: The porphyrin handbook. / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Acad. Press: New York, 2000. Vol. 2. P. 233-300.

[3]. Karimov D.R., Berezin D.B., Mal'tseva O.V., Mitasova Yu.V. // J. Porph. Phthaloc. 2008. Vol. 12. № 3-6. P. 468.

[4]. Shen J., El Ojaimi M., Chkounda M., Gros C.P., Barbe J.-M., Shao J., Guillard R., Kadish K.M. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. № 17. P. 7717-7727.

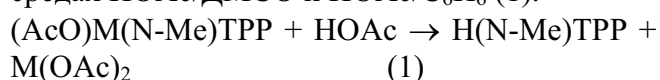
## СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ZN(II), CO(II) И MN(II) С N-МЕТИЛТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОМ В СРЕДАХ НА ОСНОВЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Д.Б. Березин, О.В. Шухто, А.А. Азорица

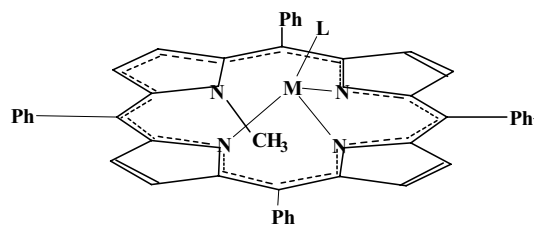
Ивановский государственный химико-технологический университет  
berezin@isuct.ru

Комплексы *d*-металлов с N-замещенными аналогами порфиринов (L)M(N-R)P (рис.), в отличие от незамещенных производных (MP), относятся к числу сильно неплоских структур [1], в которых искажение макроцикла достигается введением объемного внутрициклического заместителя R (где R = Alk-, Vin-, Ar-, -CN, -NH<sub>2</sub> и др.). Интерес к этим соединениям вызван не только их высокой биологической активностью *in vivo*, но также способностью N-замещенных лигандов к стабилизации ионов металлов в низших степенях окисления [2]. Так, комплексы Co(II) и Mn(II) с этими лигандами стабильны на воздухе и до M<sup>III</sup>P не окисляются. В данной работе изучена диссоциация комплексов

Zn(II), Co(II) и Mn(II) с N-метилтетрафенилпорфином [H(N-Me)TPP] в средах HOAc/DMCO и HOAc/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1).



Изученные соединения диссоциируют на несколько порядков быстрее своих плоских аналогов как в присутствии координирующего (система HOAc–DMCO), так и в слабокоординирующего (HOAc–C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) растворителей. В системе HOAc/DMCO ряд устойчивости комплексов выглядит как (AcO)Co(N-Me)TPP > (AcO)Zn(N-Me)TPP >> (AcO)Mn(N-Me)TPP и согласуется с ростом величины внеплоскостного смещения атома металла в этой серии соединений (0.56 < 0.65 < 0.69) [2]. В сравнимых условиях (C<sub>HOAc/DMCO</sub> = 9.5÷17.5 М) комплекс (AcO)Co(N-Me)TPP диссоциирует в 400-700 раз медленнее по сравнению (AcO)Zn(N-Me)TPP (k<sub>эф</sub><sup>298</sup> = 26.6 с<sup>-1</sup> в 17.5 М HOAc), тогда как диссоциация (AcO)Mn(N-Me)TPP по реакции (1) уже при C<sub>HOAc</sub> > 0.2 моль/л протекает очень быстро. Такая низкая устойчивость комплекса Mn(II) для собственно MP нехарактерна [3].



Реакции диссоциации N-замещенных комплексов порфиринов, разрушение которых в среде HOAc/DMCO протекает в области 11.0÷17.5 М HOAc, в частности (AcO)Zn(N-Me)TPP и (AcO)Co(N-Me)TPP, характеризуются необычным типом концентрационной зависимости величины k<sub>эф</sub>, с максимумом в области ~14 М HOAc [4]. Обнаружено также, что в системе HOAc/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> диссоциация комплекса (AcO)Zn(N-Me)TPP протекает обратимо.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке.*

[1]. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и реакционная способность порфиринов различного строения. // Автореф. дисс. докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2007. 36 с.

[2]. Lavalley D.K. The chemistry and biochemistry of N-substituted porphyrins. VCH Publishers: New York, 1987. 313 p.

[3]. Клюева М.Е. // Координац. химия. 2004. Т. 30. № 8. С. 563-577.

[4]. Березин Д.Б., Шухто О.В., Шатунов П.А. // Журн. общей химии. 2008. Т. 78. В. 5. С. 854-861.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) ПАРА-ИЗОМЕРА 5,10,15,20- ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИНА

Н.М. Березина<sup>1</sup>, М.И. Базанов<sup>1</sup>, М.Б. Березин<sup>2</sup>, А.С. Семейкин<sup>1</sup>, А.В. Глазунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup> - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

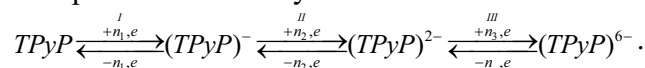
sky\_berezina@rambler.ru

Физико-химические исследования порфиринов и их структурных аналогов продолжают успешно развиваться. За последние три десятилетия исследованы электрохимические свойства более 1000 различных металлопорфиринов (MP) с различными аксиальными лигандами и сотни порфириновых макроциклов. Исследования электрохимических свойств производных 5,10,15,20-тетрапиридилпорфина (TPyP) и их металлокомплексов выполнены преимущественно в неводных средах. Данных по электрокаталитической активности этого ряда порфиринов в литературе не имеется. Поэтому целью настоящего исследования является изучение электрохимического и электрокаталитического



поведения 5,10,15,20-(тетрапиридил-4')порфина и его металлокомплексов с Co(II), Cu(II), Zn(II) в щелочном растворе.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано влияние скорости сканирования, диапазонов изменения потенциала, а также введения в электролит молекулярного кислорода на характер I-E-кривых. На основании полученных результатов рассчитаны значения редокс-потенциалов, связанных с процессом превращения центрального иона металла, органического лиганда и заместителей в порфириновом макроцикле. Следует отметить, что электровосстановление свободного лиганда и МР протекает в три стадии, которые могут быть представлены общей схемой:



Расчет эффективного числа электронов (n), участвующих в процессах электрохимического превращения показал, что первая и вторая стадии электровосстановления органического лиганда являются одноэлектронными, а для процесса III -  $n = 4.0 \pm 0.1$ . Это может свидетельствовать об одновременном участии в электрохимическом процессе четырех пиридинных фрагментов молекулы порфирина, которые обладают электроноакцепторным действием.

Анализ значений потенциалов полуволн для процесса электровосстановления молекулярного кислорода ( $E_{1/2}(O_2)$ ) показал, что все из исследованных соединений обладают более высокой электрокаталитической активностью по сравнению с системой без катализатора.

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ, ОБЛАДАЮЩИХ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Г.А. Березовский, Д.П. Пищур, М.Б. Бушуев, О.Г. Шакирова, Л.Г. Лавренова  
 Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского  
 Отделения РАН, Новосибирск, Россия  
 ludm@che.nsk.su

Комплексы со спиновым переходом (СП) изучаются различными методами – статической магнитной восприимчивости, электронной, ИК- и мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов. Гораздо меньше работ, посвященных термодинамическому изучению данных соединений. Адиабатический метод изучения теплоемкости является прямым методом, который позволяет судить о наличии, положении и характере спинового перехода. Наши термодинамические исследования показали, что спиновый переход  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазиолами является фазовым переходом.

В настоящей работе методом вакуумной адиабатической калориметрии изучено влияние внешнесферного аниона и лиганда на термодинамические характеристики спинового перехода в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазиолами (табл.).

| №   | Комплекс  | Интервал измерений, К | T <sub>trs</sub> , К | ΔtrsS,<br>Дж(моль·К)-1 |
|-----|---|-----------------------|----------------------|------------------------|
| I   | Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> I <sub>2</sub>   | 125 – 320             | 270.8                | 38.4                   |
| II  | Fe(Htrz) <sub>3</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O                         | 86 – 300              | 234.5                | 43.0                   |
| III | Fe(Htrz) <sub>0.3</sub> (NH <sub>2</sub> trz) <sub>2.7</sub> SiF <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O | 106 – 332             | 262.3                | 27.3                   |

Наблюдаемые аномалии теплоемкости (температуры максимумов аномалий приведены в таблице) хорошо согласуются с аномалиями на кривых зависимости магнитных моментов от температуры. Для комплекса I аномалия  $C_p$  имеет место в сравнительно узком интервале температур, а СП можно отнести к типу резких переходов. Спиновые переходы в комплексах II и III можно отнести к типу постепенных, аномалии  $C_p$  имеют место в широком (более 100 К) интервале температур. Энтропии переходов, рассчитанные по зависимостям  $C_p$ , различны. Следует заметить, что для всех комплексов общее изменение энтропии  $\Delta_{\text{trs}}S$  по величине больше электронного вклада, обусловленного изменением спина, и составляет для комплексов Fe(II)  $R \ln 5 = 13.4$  Дж/моль·К.

## СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II) С МЕТИОНИНОМ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА

Л.П. Бондарева, Е.В. Григорова, Т.С. Корниенко, Е.С. Лагутина  
ГОУ ВПО "ВГТА"  
elengrigor@yandex.ru

Закономерности реакций комплексообразования с участием бифункциональных соединений открывают широкие перспективы для решения конкретных практических задач в биохимических процессах. Исследование комплексообразования аминокислот с ионами металлов в растворе необходимо для установления структуры комплексов, нахождения корреляций между устойчивостью комплексов и свойствами комплексообразователя, лиганда или системы в целом. Подобные зависимости позволяют оценить константы устойчивости новых комплексов. С другой стороны, появляется возможность глубже понять влияние природы химической связи и свойств системы в целом на образование и устойчивость комплексных соединений.

В настоящей работе рассматривались системы медь(II) – метионин и никель(II) – метионин в водных растворах с рН 5,5 и 12. Для описания равновесия реакций комплексообразования, необходима информация о количестве и природе различных химических частиц, находящихся в растворе, поэтому было изучено кислотно-основное равновесие метионина в водном растворе. Предложена спектрофотометрический способ определения метионина, основанный на спектрах длинноволновой полосы поглощения, отнесенной к  $n-\sigma^*$  и  $\sigma^*-\sigma$  - переходам алифатических молекул, содержащих гетероатомы. С использованием спектрофотометрического и потенциометрического методов рассчитаны константы кислотно-основного равновесия метионина в водном растворе при 298 К и построены диаграммы распределения ионных форм аминокислоты в водном растворе. Для установления числа и природы частиц в растворах применяли метод изомолярных отношений (метод Жоба), на основании полученных результатов была построена химическая модель состава раствора в изучаемых системах. Определено, что никель(II) с метионином в нейтральных растворах образует один тип комплексов, а количество соединений меди с метионином значительно больше. В работе были рассчитаны константы устойчивости протонированных и средних комплексов метионина с никелем(II) и медью(II) спектрофотометрическим и потенциометрическим методами с использованием линейных функций и метода Бьеррума. Установлено значительное влияние кислотности водного раствора на его ионный состав изученных водных растворов.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ С КАТИОНООБМЕННИКОМ В СМЕШАННЫХ ФОРМАХ

Л.П. Бондарева<sup>1</sup>, Д.В. Овсянникова<sup>1</sup>, В.Ф. Селеменев<sup>2</sup>

*1 - ГОУ ВПО "ВГТА"*

*2 - ГОУ ВПО "ВГУ"*

*elengrigor@yandex.ru*

Изучение взаимодействия аминокислот со смешанными формами катионообменников весьма актуально в настоящее время, поскольку при ионообменной очистке воды биохимических, фармацевтических, пищевых производств сорбентом могут поглощаться катионы металлов, при этом происходит их проникновение в матрицу катионообменника и его моноформа перестает быть таковой, после этого происходит сорбция ионов биологически-активных веществ, в частности аминокислот.

В работе изучено влияние степени заполнения карбоксильного катионообменника ионами меди(II) на сорбцию аминокислот, и напротив, влияние степени заполнения катионообменника глицином на сорбцию меди(II), установлено изменение природы сорбционных центров в фазе ионообменника в процессе поглощения аминокислот при переходе от протонированной или натриевой к медной форме сорбента с использованием сорбционного метода, термохимической кинетики и спектроскопических методов в ультрафиолетовой и инфракрасной области. Предложена структура смешаннолигандных комплексов в фазе ионообменника и состав координационных соединений ионов меди(II) с метионином в равновесном нейтральном растворе.

Сродство аминокислот к медной форме катионита выше, чем к натриевой, в то же время катионы меди(II) по сравнению с аминокислотой имеют повышенную селективность к карбоксильным катионообменникам и образуют устойчивые комплексы с аминокислотами, поэтому при низких степенях заполнения аминокислоты образуют в фазе ионообменника смешаннолигандные комплексы. Через 1 – 3 часа с начала поглощения происходит смена экзотермического эффекта сорбционного процесса на эндотермический, что свидетельствует об образовании комплексов меди(II) одновременно с карбоксильной группой сорбента и аминокислотой. С ростом концентрации аминокислот происходит распределение ионов меди(II) между двумя фазами с образованием комплексных соединений и в ионообменнике, и в растворе.

Стабильность ионообменных комплексов может зависеть от концентрации компонентов раствора, контактируемого с ионообменником: при увеличении концентрации металла комплексообразователя одновременно увеличиваются энергетические затраты системы на формирование соответствующих пространственных структур, что приводит к снижению устойчивости ионообменных комплексов.

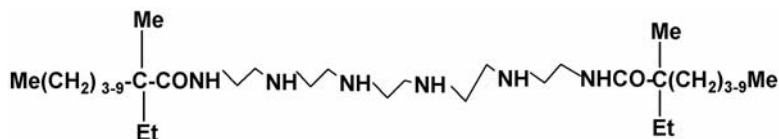
## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С БИС-АЦИЛИРОВАННЫМ ГЕКСАЭТИЛЕНПЕНТАМИНОМ

С.О. Бондарева, Ю.И. Муринов

*Институт Органической химии УНЦ РАН*

*irkonk@anrb.ru*

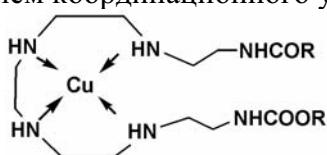
Изучено комплексообразование меди(II) с бис-ацилированным гексаэтиленпентамином (БАГ), синтезированным в ИОХ УНЦ РАН для экстракции цветных металлов из некихлых сред.



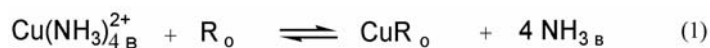
Комплексы меди(II) с БАГ выделены экстракционным методом из следующих растворов: 1) 0.1 моль/л CuSO<sub>4</sub>, 1 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2) 0.1 моль/л CuCl<sub>2</sub>, 0.2 моль/л NH<sub>3</sub>, 3 моль/л NH<sub>4</sub>Cl; 3) 0.1 моль/л CuCl<sub>2</sub>, 1 моль/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В ЭСП всех 3 экстракционных комплексов наблюдается идентичная широкая полоса с плохо разрешенной структурой, характерная для d-d перехода <sup>2</sup>E<sub>g</sub> → <sup>2</sup>T<sub>g</sub> в октаэдрическом ионе меди: ν~15160 см<sup>-1</sup>; ε~175. Методом сдвига равновесия установлено, что во всех случаях медь извлекается в виде моносольвата.

Чтобы выяснить, не входит ли аммиак во внутреннюю координационную сферу, были записаны ИК спектры всех экстракционных комплексов меди(II) в октиловом спирте. Присутствие аммиака принято подтверждать наличием в спектре следующих полос: 3270, 1596, 1245, 709 см<sup>-1</sup> [1]. Все записанные нами ИК спектры идентичны и не содержат полосу 1596 см<sup>-1</sup>. Отсутствие или присутствие остальных характерных полос маскируется интенсивным поглощением БАГ.

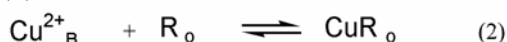
Можно заключить, что как из аммиачных растворов, так и из растворов, не содержащих аммиака, БАГ извлекает медь в виде идентичного экстракционного комплекса с предположительно таким строением координационного узла:



На основании проведенных исследований в некислых средах БАГ экстрагирует медь по координационному механизму, экстракционное равновесие можно представить следующим образом



для аммиачных растворов (1)



или как (2) для растворов, не содержащих аммиака.

#### Литература.

1. К. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1977.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КОБАЛЬТА(II), МЕДИ(II), МАРГАНЦА(II), НИКЕЛЯ(II), ЦИНКА(II) С БИС-АЦИЛИРОВАННЫМИ ЭТИЛЕНАМИНАМИ

С.О. Бондарева, Ю.И. Муринов  
 Институт Органической химии УНЦ РАН  
 irkonk@anrb.ru

Этиленамины, бис-ацилированные карбоновыми кислотами, (в рекламных проспектах их часто называют бис-амидами) применяют в промышленности для производства мягчителей ткани. Эти соединения оказались также эффективными экстрагентами ряда платиновых и цветных металлов. Изучение комплексообразования бис-амидов могло бы расширить сферу их практического применения.

Методами рН-метрического титрования и электронной спектроскопии в видимой области изучено комплексообразование ряда цветных металлов с бис-амидами (I, II) в 90% водном этаноле:



Определены ступенчатые константы устойчивости комплексных соединений. Устойчивость комплексов возрастает в ряду  $\text{Cu} > \text{Ni} \gg \text{Co} \geq \text{Zn} \geq \text{Mn}$ , совпадая с последовательностью Ирвинга-Уильямса.

Методы молярных отношений и изомолярных серий подтверждают данные рН-метрии и свидетельствуют о наличии комплексов состава ML для монодентатного лиганда I и состава ML, ML<sub>2</sub> – для хелатирующего лиганда II.

ЭСП комплексов меди(II) имеют одну широкую полосу с плохо разрешенной структурой, которую, по-видимому, можно отнести к d-d переходу  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$  в октаэдрическом ионе меди.

| L  | M:L | $\nu_{\max}$ , см <sup>-1</sup> (ε, л/моль·см) |
|----|-----|--|
| I  | 1:1 | 12700 (30)                                     |
| II | 1:1 | 14000 (110)                                    |
|    | 1:2 | 16250 (130)                                    |

Анализ ИК спектров показал, что бис-амиды координируются к атому металла через атомы азотов аминогрупп, атомы азотов амидных групп в координации не участвуют.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.*

## СТРУКТУРА ТРЕХЗАРЯДНОГО АКВАИОНА ЛАНТАНА НА ОСНОВАНИИ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В.Ю. Бузько<sup>1</sup>, И.В. Сухно<sup>1</sup>, А.А. Полушин<sup>1</sup>, В.А. Сушко<sup>2</sup>, Ю.Н. Каржавин<sup>2</sup>

*1 - Кубанский государственный университет, Факультет химии и высоких технологий, г. Краснодар, Россия*

*2 - Региональный межотраслевой центр «Югтехинформ», г. Краснодар, Россия  
Buzko@chem.kubsu.ru*

Различные экспериментальные методы дают широкую оценку координационного числа акваиона La(3+) в водных растворах (8-12) и диапазон длин связей La-O (2.47-2.74 Å).

Нами неэмпирическими квантовохимическими методами RHF и MP2 были рассчитаны структурные и энергетические параметры сольватации иона La(3+) в водных растворах. Расчеты проведены с использованием пакета GAUSSIAN-03 и различных квазирелятивистских эффективных остовных потенциалов для атомов лантана (LANL2DZ, SDD), в сопряжении с которыми использовался дубль-зета D95\*\* базисный набор с двумя поляризационными экспонентами для p- и d-орбитали для атомов O и H.

Предварительное изучение структуры La(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub><sup>3+</sup> показало, что добавленная десятая молекула воды во время расчета мигрирует из первой координационной сферы во вторую. Согласно выполненным расчетам в водных растворах ион лантана(3+) существует в виде акваионов La(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>3+</sup> со структурой квадратной антипризмы (S<sub>8</sub>) и La(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup> со структурой трехшапочной тригональной призмы (D<sub>3</sub>).

На основании расчетов средняя длина связи La-O в акваионе La(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>3+</sup> составляет 2.62Å и 2.60Å, а для акваиона La(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup> - порядка 2.67Å и 2.64Å с использованием трех типов псевдопотенциалов и соответствующих базисных наборов. Применяя известную при использовании псевдопотенциалов LANL2DZ и SDD коррекцию к завышению расстояний Me-O в среднем на 0.06-0.08 Å к результатам расчетов на уровне MP2, получаем среднюю расчетную величину расстояния La-O для La(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup> 2.56-2.57 Å, что хорошо согласуется с диапазоном экспериментальных значений для девятикоординированной структуры 2.57±0.03Å.

Таким образом, на микроскопическом молекулярном уровне было подтверждено, что в водных растворах катион  $\text{La}^{3+}$  преимущественно 9-координирован.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (грант 07-03-00991).

## СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ СМЕШАННОГО БЕНЗИЛДИОКСИМАТА ЖЕЛЕЗА(II) И КОБАЛЬТА(II)

И. Булхак<sup>1</sup>, R.J. Prichard<sup>2</sup>, F. Tuna<sup>2</sup>, О. Чиобэникэ<sup>1</sup>, Т.Ф. Митина<sup>1</sup>, Э. Коропчану<sup>1</sup>

1 - Институт химии АНМ, Кишинэу, Республика Молдова

2 - University of Manchester, Oxford Road, Manchester, UK

ionbulhac@yahoo.com

Координационные соединения переходных металлов с  $\alpha$ -диоксимами, полученные впервые Л.А.Чугаевым, представляют большой теоретический и прикладной интерес и в настоящее время. Система  $[\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{Co}^{\text{II}}_{(1-x)}(\text{DfgH})_2(4\text{-COOC}_2\text{H}_5\text{-Py})_2]$  (**1**) и ее окисленная форма -  $[\text{Fe}^{\text{III}}_x\text{Co}^{\text{III}}_{(1-x)}(\text{DfgH})_2(4\text{-COOC}_2\text{H}_5\text{-Py})_2]^+$  (**2**) ( $\text{DfgH}$  – моноанион  $\alpha$ -бензилдиоксима) являются удобными объектами для изучения магнитных свойств и магнитных взаимодействий путем возможного разбавления в широком диапазоне парамагнитных центров обоих металлов диамагнитными комплексами. В случае двухвалентных металлов, комплекс кобальта парамагнитен, а железа – диамагнитен, тогда как в окисленной форме (**2**) - наоборот. Совместное содержание железа и кобальта и их соотношение в **1** доказано методом элементного анализа и магнетохимически (в массовом продукте) и масс-спектрометрически (в монокристалле). В масс-спектре **1** проявляются пики с  $m/z = 836$ , соответствующий молекулярной массе комплекса железа, а также пик с  $m/z = 839$ , соответствующий аналогичному комплексу кобальта. Вероятно, распад комплексов Co и Fe отличается, так как в спектре наблюдается пик с  $m/z = 537$ , соответствующий фрагменту  $\text{Co}(\text{DfgH})_2$ , тогда как пик с  $m/z = 534$ , соответствующий  $\text{Fe}(\text{DfgH})_2$ , не наблюдался. Кристаллы **1** – призмы и относятся к моноклинной сингонии. Комплекс **1** имеет октаэдрическое строение *транс*-конфигурации, в котором два моноаниона  $\alpha$ -бензилдиоксима, закрепленные двумя внутримолекулярными водородными связями типа  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ , занимают экваториальную часть октаэдра и образуют один псевдомacroцикл, координируя к металлам атомами азота. Молекулы этилового эфира изоникотиновой кислоты располагаются на аксиальной координате, координируя к железу и кобальту также атомом азота (реализуется координационный узел  $\text{MN}_6$ ). Исследуемая система (**1**) парамагнитна ( $\mu_{\text{эфф.}}^{2-300\text{K}} = 1.28$  М.Б.) за счет присутствия комплекса  $\text{Co}(\text{II})$  в низкоспиновом состоянии. Учитывая, что  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DfgH})_2(4\text{-COOC}_2\text{H}_5\text{-Py})_2]$  (**3**) диамагнитно и параметры спектра Мёссбауэра (**1**) (при 80К: И.С. = 0.45 мм/с; К.Р. = 1.80  $\pm$  0.02 мм/с;  $\Gamma = 0.26$  мм/с) соответствуют степени окисления железа +2 в низкоспиновом состоянии, то, исходя из значения эффективного магнитного момента, доля комплекса кобальта(II) в системе составляет  $\approx 56\%$  (по данным элементного анализа – 60 %). Термический анализ показал что **1** стабилен до 137 °С. Процесс термоллиза характеризуется двумя экзотермическими эффектами (при 186.57 и 522.81 °С) и эндотермическим эффектом при 320.31 °С.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ IIБ ГРУППЫ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ТИОМОЧЕВИНАМИ

Е.А. Буравлев<sup>1</sup>, И.А. Замилацков<sup>1</sup>, Д.В. Альбов<sup>2</sup>, Е.В. Савинкина<sup>1</sup>

*1 - Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Россия*

*2 - Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Россия  
azzi17@yandex.ru*

Шестичленные циклические тиомочевина являются биологически активными соединениями, поэтому большой интерес представляет исследование их комплексообразования как с металлами, имеющими биологически важное значение, так и с металлами, оказывающими негативное воздействие на организм.

Целью работы являлось получение, определение состава и исследование структуры комплексов галогенидов цинка, кадмия и ртути с 5-ацетил-4,6-диметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тионом ( $L^1$ ) и этиловым эфиром 4,6-диметил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновой кислоты ( $L^2$ ).

Для получения комплексов  $CdCl_2 \cdot 2L^1$  (I),  $[Cd(L^1)_2I_2]$  (II),  $[Zn(L^1)_2I_2]$  (III),  $ZnI_2 \cdot 2L^2$  (IV),  $CdI_2 \cdot 2L^2$  (V) использовали реакцию соответствующих галогенидов металлов и предварительно синтезированных лигандов в этаноле. Выход продуктов составил 30–50%. Комплексные соединения  $HgCl_2 \cdot 2L^1$  (VI),  $[Hg_2(L^1)_2I_4]$  (VII),  $HgCl_2 \cdot 2L^2$  (VIII) и  $HgI_2 \cdot 2L^2$  (IX) были получены из водно-ацетоновой смеси с выходом 50–65%. Все соединения охарактеризованы ИК спектрами.

По данным РФА соединения I, IV–VI, VIII и IX являются рентгеноаморфными.

Методом РСА установлено, что комплексы II, III и VII имеют принципиально различные структуры. Комплекс III имеет полимерную структуру, в которой молекулы лиганда являются мостиковыми, связывая соседние атомы цинка через атом серы и атом кислорода ацетильного фрагмента. В молекулярном комплексе II атом кадмия тетраэдрически координирует две молекулы лиганда через атом серы и два атома иода. Комплекс VII представляет собой димер, в котором каждый атом ртути координирует одну молекулу лиганда и три атома иода, при этом два атома иода образуют мостики со вторым атомом ртути.

## ПРОЯВЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ЛИГАНДОВ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

В.А. Бурмистров, О.И. Койфман

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
burmistrov@isuct.ru*

Природные функции биологических макрогетероциклических металлокомплексов реализуются в условиях амфипротонного макромолекулярного окружения в присутствии воды и других химически активных низкомолекулярных субстратов. При этом, условия специфической сольватации могут существенно меняться, заметно воздействуя на реакционную способность координационных соединений. С другой стороны, знание закономерностей влияния природы растворителя на реакционную способность макроциклических лигандов позволяет оптимизировать условия получения синтетических металлокомплексов. В связи с этим в докладе обсуждаются данные о влиянии специфической сольватации порфиринов на их реакционную способность в реакциях комплексообразования, а также воздействия сольватирующих растворителей на кинетику и механизм замещения лигандов в порфириновых комплексах хрома (III). Были обнаружены кинетические аномалии реакции образования металлокомплексов тетрафенилпорфина (ТФП) в сольватирующих средах разного состава.

Кондуктометрическим методом показана возможность ионизации спирто-ацетатных комплексов Zn и Cd в смешанных растворителях. Методом ЯМР измерены константы устойчивости Н-комплексов ТФП – этанол, состав сольватной оболочки и скорость обмена внутрициклических протонов в сольватах. Эти данные совместно с нашими квантово-химическими расчетами позволили установить основные закономерности нуклеофильной и электрофильной сольватации порфиринов амфипротонными растворителями, сопровождающейся деформацией макроцикла. Изучены процессы диффузии солей и реакции комплексообразования в полимерных пленках, модифицированных ТФП. Установлен кинетический контроль процесса, определяющийся стерическими ограничениями конформационных превращений порфирина со стороны полимерной матрицы.

Экстремальные зависимости констант скорости замещения аксиальных лигандов в октаэдрических порфириносодержащих комплексах хрома обсуждаются с точки зрения влияния растворителей на сольватационное состояние входящего гетероциклического лиганда и активацию уходящего лиганда. Обосновывается сольволитический ассоциативно-диссоциативный механизм аксиального обмена.

### ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕНТА- И ГЕКСАКООРДИНИРОВАННЫХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ — ПРОИЗВОДНЫЕ 2-ГИДРОКСИКИСЛОТ

С.Ю. Быликин<sup>1</sup>, А.А. Корлюков<sup>2</sup>, Е.П. Крамарова<sup>1</sup>, А.Г. Шипов<sup>1</sup>, С.В. Грюнер<sup>3</sup>,  
О.Б. Артамкина<sup>1</sup>, В.В. Негребецкий<sup>1</sup>, П.Г. Тэйлор<sup>4</sup>, А.Р. Бассиндейл<sup>4</sup>, Ю.И. Бауков<sup>1</sup>

1 - ГОУ ВПО РГМУ МЗ РФ, Москва, Россия

2 - ИНЭОС РАН, Москва, Россия

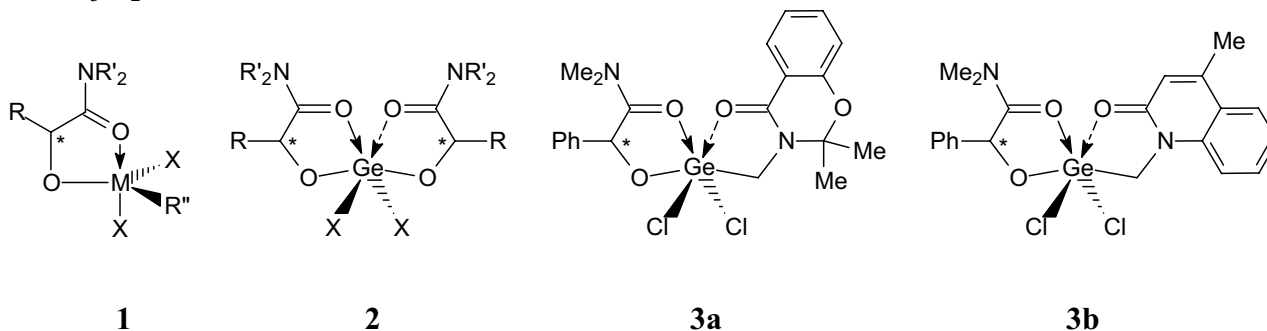
3 - МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

4 - Открытый университет, Милтон Кейнс, Великобритания

sbyl.rsmu@mtu-net.ru

Хелаты гиперкоординированных кремния и германия отличаются разнообразием структур, повышенной реакционной способностью и стереодинамической нежесткостью в растворах. В настоящей работе обсуждаются новые типы нейтральных комплексов Si и Ge, содержащих фрагменты 2-гидроксикислот и гетероциклических амидов в качестве (O,O)- и (C,O)-хелатирующих лигандов.

Реакции амидов O-ТМС-2-гидроксикислот  $\text{Me}_3\text{SiOCH(R)C(O)NR}'_2$  [ $\text{R} = \text{H, Me, Ph, R}' = \text{Me; R}'_2 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_4\text{O}$ ] с галогеносиланами и -германами  $\text{R}''\text{MX}_3$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge; R}'' = \text{Me, ClCH}_2, \text{X; X} = \text{Cl, Br}$ ) приводят к двум типам нейтральных комплексов — пентакоординированным монохелатам **1** и гексакоординированным бисхелатам **2**. Взаимодействие Ge-1 ( $\text{R} = \text{Ph, R}' = \text{Me, R}'' = \text{ClCH}_2, \text{X} = \text{Cl}$ ) с циклическими N-ТМС-амидами приводит к смешанным бисхелатам **3a,b** с координационным узлом  $\text{GeCO}_3\text{Cl}_2$ .



В ряде случаев типы образующихся комплексов (**1** или **2**) не зависят от соотношения реагентов и определяются исключительно природой центрального атома М и заместителей R, R'' и X.



Молекулярные структуры соединений **1–3** были определены методом РСА. Стереохимическое поведение полученных комплексов в растворах было изучено методом мультядерного ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-01067).

## ПРОТОННЫЕ СПЕКТРЫ ЯМР ПИ-АЛЛИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ

Ю.С. Варшавский, Т.Г. Черкасова, М.Р. Гальдинг, И.С. Подкорытов, В.А. Гиндин,  
А.Б. Никольский

Санкт-Петербургский государственный университет  
yurel@peterlink.ru

1. Расщепление хлоридных мостиков в двухъядерных  $\pi$ -аллильных комплексах  $[\text{Pd}(\text{All})\text{Cl}]_2$  (**I**),  $[\text{Rh}(\text{All})_2\text{Cl}]_2$  (**II**),  $[(\text{All})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{All})_2]$  (**III**),  $[(\text{All})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{CO})_2]$  (**IV**),  $[(\text{All})_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{CO})_2]$  (**V**) комплексом *транс*- $\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})_2$  приводит к образованию триадных комплексов с цианидными мостиками  $\text{M}'\text{-(NC)-Ru-(CN)-M}''$ :  $[(\text{All})\text{ClPd-NC-Ru}(\text{Py})_4\text{-CN-PdCl}(\text{All})]$  (**VI**),  $[(\text{All})_2\text{ClRh-NC-Ru}(\text{Py})_4\text{-CN-RhCl}(\text{All})_2]$  (**VII**),  $[(\text{All})\text{ClPd-NC-Ru}(\text{Py})_4\text{-CN-RhCl}(\text{All})_2]$  (**VIII**),  $[(\text{All})\text{ClPd-NC-Ru}(\text{Py})_4\text{-CN-RhCl}(\text{CO})_2]$  (**IX**),  $[(\text{All})_2\text{ClRh-NC-Ru}(\text{Py})_4\text{-CN-RhCl}(\text{CO})_2]$  (**X**).

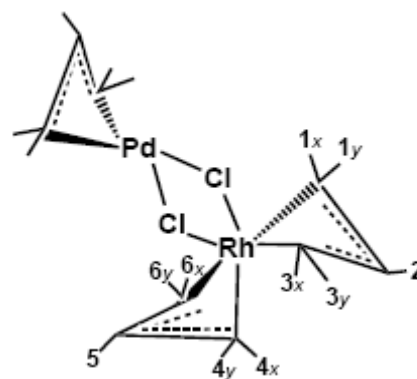
2. Сравнение  $^1\text{H}$  ЯМР спектров исходных двухъядерных комплексов и соответствующих триад (например, **I** и **VI**; **II** и **VII**) выявляет чувствительность величин химических сдвигов протонов  $3x$ ,  $4x$ ,  $3y$ ,  $4y$  «экваториальных» метиленовых групп  $\pi$ -аллильного лиганда к природе лиганда, находящегося в *транс*-положении к метиленовой группе (Cl или CN).

3. Сравнение спектров двухъядерных комплексов со спектрами соответствующих триад (например, **II** и **VII**) показывает, что включение фрагмента *транс*- $\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})_2$  приводит к существенному уменьшению химических сдвигов протонов «аксиальных» метиленовых групп,  $1x$ ,  $6x$  и  $1y$ ,  $6y$ .

4. В спектрах комплексов **II** и **V** резонансы протонов  $1x$ ,  $6x$  и  $1y$ ,  $6y$  попарно вырождены (наблюдаются два дублета); понижение симметрии при переходе к комплексу **III**, содержащему фрагмент  $\text{Pd}(\text{All})$ , приводит к снятию этого вырождения: в спектре присутствуют отдельные дублеты от каждого из четырех протонов.

5. При пониженной температуре в растворе комплекса **VII** присутствуют два поворотных изомера.

Нумерация протонов в фрагменте  $\text{Rh}(\text{All})_2$   
на примере комплекса **III**:



# ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОРФИРИНАМИ

В.В. Васильев, А.А. Лобановская, И.А. Блинова

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, кафедра неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия*

*Vvasiliev@bk.ru*

Координационные соединения металлов платиновой группы с синтетическими водорастворимыми порфиринами образуют перспективное семейство фотосенсибилизаторов, т.к. благодаря эффекту тяжелого атома низшее фотоактивное триплетное возбужденное состояние заселяется для них с вероятностью близкой к единице. Такие комплексы могут найти применение в фотодинамической терапии рака, т.к. являются эффективными сенсбилизаторами образования синглетного кислорода в водных растворах при физиологически важных величинах  $pH$ , а также в качестве фотокатализаторов в системах для конверсии солнечной энергии в химическую и электрическую.

В работе проанализировано влияние спин-орбитального взаимодействия на эффективности следующих процессов с участием координационных соединений палладия(II), платины(II) и родия(III) с различными катионными и анионными водорастворимыми порфиринами (MP):

- Эффективность интеркомбинационной конверсии из синглетного возбужденного состояния металлопорфирина в триплетное:  $MP(S_1) \rightarrow MP(T_1)$  (проявление эффекта внутреннего тяжелого атома).
- Эффективность интеркомбинационной конверсии из триплетного возбужденного состояния металлопорфирина в основное синглетное состояние:  $MP(T_1) \rightarrow MP(S_0)$  (проявление эффектов внутреннего и внешнего тяжелого атома).
- Эффективность процессов разделения зарядов в первичной ион-радикальной паре, образующейся при переносе электрона от металлопорфирина в триплетном возбужденном состоянии на акцептор электрона.
- Эффективность дезактивации синглетного кислорода в состоянии  $^1\Sigma_g^+$ , образующегося при переносе энергии от металлопорфирина в триплетном возбужденном состоянии на молекулярный кислород.

## О СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРИДОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВЫСШИХ МАЛОУСТОЙЧИВЫХ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ

Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

*E.Vovkotrub@ihte.uran.ru*

При синтезе кристаллических хлоридов поливалентных элементов высших малоустойчивых состояний окисления определяющую роль играет совокупность термодинамических и кинетических факторов.

На основании значительного экспериментального материала нами показано, что комплексные хлориды высших валентных состояний многих металлов можно получать, окисляя жидким хлором их низшие хлориды в плавах с хлоридами щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов.

Эффективность этого препаративного метода проиллюстрирована на примере синтеза известных и новых хлорокомплексов четырёхвалентных свинца и палладия:  $M_2[PbCl_6]$  и

$M_2[PdCl_6]$  с  $M=Cs\div Li$ ,  $Ba[PbCl_6]$ ,  $Ba[PdCl_6]$  и смешанновалентного (I, III) серебра:  $CsAgCl_3$ . Ход реакций, протекающих при выдержке тонкоизмельчённых плавов  $PbCl_2$ ,  $PdCl_2$  или  $AgCl$  с хлоридами одно- и двухвалентных металлов на протяжении от нескольких часов до нескольких суток в среде жидкого хлора при температурах от 20 до 110 °С, контролировали методом лазерной КР-спектроскопии.

Рассмотренный метод оказывается плодотворным также для получения хлорокомплексов высших состояний окисления некоторых элементов, хлориды которых достаточно устойчивы к отщеплению хлора, что, в частности, подтверждает синтез известных и новых комплексных соединений  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$  и  $VCl_4$  с хлоридами одно- и двухвалентных металлов.

Проблемы стабилизации высших валентных состояний элементов ближайшим координационным окружением в составе комплексного катиона ( $SCl_4^+$ ) рассмотрены на примере синтеза соединений  $[SCl_4][GaCl_4]$ ,  $[SCl_4][Ga_2Cl_7]$ ,  $[SCl_4][Ti_2Cl_9]$  и  $[SCl_4]_2[SnCl_6]$  при хлорировании соответствующих элементов в среде жидкого  $Cl_2$ .

Показано, что поскольку хлориды высших состояний окисления многих элементов являются легколетучими или неустойчивыми веществами, использование невысоких температур открывает более широкие возможности для синтеза новых комплексных соединений, имеющих малую термическую стабильность.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГОМОДИМЕРНЫХ БИС-КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)

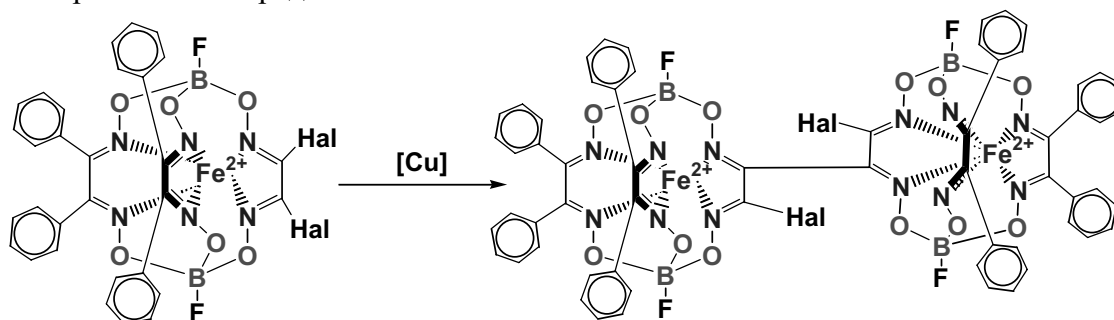
А.В. Вологжанина<sup>1</sup>, С.В. Шульга<sup>2</sup>, О.А. Варзацкий<sup>2</sup>

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

2 - Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ, Киев, Украина

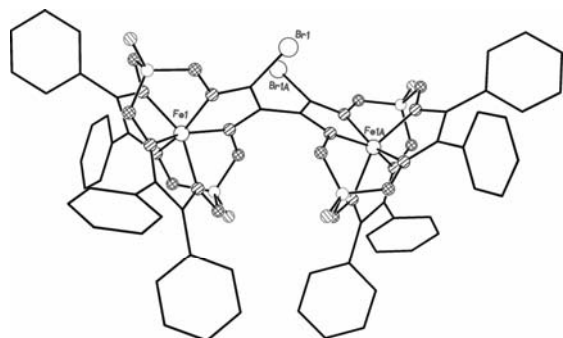
volozhanina@mail.ru

Дигалогенидные С – С сопряженные гомодимерные бис-клатрохелаты железа(II) (Hal = Cl, Br, I) были получены реакцией кросс-сочетания исходя из дигалогенидных моноклатрохелатных предшественников:



Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение гомодимерных дибром- и диод-содержащих бис-клатрохелатов железа(II) (на рис. в качестве примера показана молекулярная структура бром-содержащего бис-клатрохелата железа(II)).

Геометрия координационного полиэдра инкапсулированного иона железа(II) промежуточная между тригональной призмой и тригональной антипризмой;



геометрические параметры клатрохелатного остова хорошо согласуются с известными данными PCA для моноклатрохелатов  $FeBd_2(Hal_2Gm)(BF)_2$ , где  $Bd^{2-}$  – дианион  $\alpha$ -бензилдиоксима. Торсионный угол С – С – С – С при сопряженной С – С связи увеличивается от дибром- к диодсодержащему бис-клатрохелату (59 и 88°, соответственно), что свидетельствует об увеличении стерических затруднений в молекуле последнего.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-03-00688, 09-03-00540 и 08-03-90107) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-966.2008.3).

## ОБРАТИМАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АКВАИОНА RH(III) В СЕРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

С.Н. Воробьева<sup>1</sup>, А.В. Беляев<sup>1</sup>, И.А. Байдина<sup>1</sup>, М.А. Федотов<sup>2</sup>

*1 - Учреждение Российской Академии Наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

*2 - Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия  
shagab@ngs.ru*

Методами ЯМР  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^1\text{H}$ , ЭСП, ИК, электрофореза в агарозном геле, ионообменной хроматографии и ДТА изучено комплексообразование в системе  $\text{Rh(III)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ . Исследованы растворы с соотношением  $\text{Rh}:\text{SO}_4^{2-}$  от 1:0.85 до 1:24, полученные как растворением твердых фаз основных сульфатов родия, так и взаимодействием «активного» гидроксида родия с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В интервале концентраций металла 0.1-2.0 М в водных растворах серной кислоты доминирующими формами существования родия являются олигомерные комплексы с бидентатными мостиковыми  $\text{SO}_4^{2-}$  группами. При  $\text{pH} < 0.5$  в координационной сфере  $\text{Rh(III)}$  находятся лиганды  $\mu\text{-SO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , в области  $\text{pH} 0.5\text{-}4.0$  кроме этих лигандов обнаружены  $\mu\text{-OH}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , бидентатно и монодентатно координированные  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Идентифицированы комплексные формы, их ХС ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  и оценены их константы образования.

Из водных растворов выделены кристаллические фазы, часть из которых изучена методом РСА:  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (I),  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$  (II),  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (III),  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_{0.32} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (IV).

При термоллизе твердых фаз, в составе которых присутствует акваион родия, обнаружен процесс конденсации, приводящий к образованию олигомерных комплексов в твердой фазе. Кинетические параметры процесса, измеренные в режиме термодиффузии:  
 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$   $E_a = 123 \pm 4$  кДж/моль,  $\ln A = 30$ ;  
 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_{0.8} \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$   $E_a = 71 \pm 3$  кДж/моль,  $\ln A = 15$ ;  
 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{5.6}\text{OH}_{0.4}](\text{SO}_4)_{1.3} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$   $E_a = 95 \pm 9$  кДж/моль,  $\ln A = 21$ .

Растворение полученных твердых фаз в воде и спирте сопровождается набуханием и приводит к фрагментации осколков твердых фаз на наиболее устойчивые олигомерные комплексные частицы, ионный сульфат в свежеприготовленных растворах отсутствует. Снижение энергии активации процесса конденсации, по-видимому, связано с кислотным катализом. В данной серии реакций наблюдается кинетический компенсационный эффект. Как в водных растворах, так и в твердых фазах образование олигомерных комплексов  $\text{Rh(III)}$  происходит в результате процесса конденсации акваиона по сходному механизму.

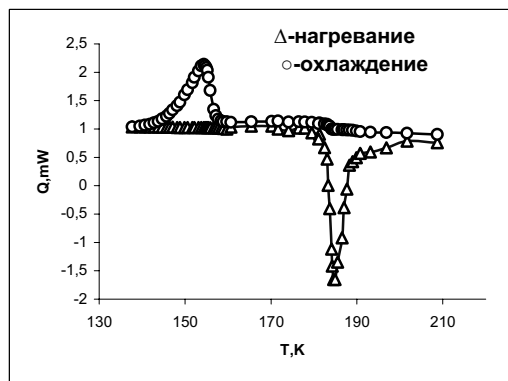
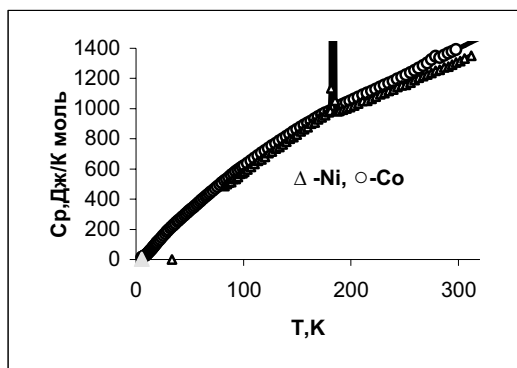
## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ БИЯДЕРНЫХ АКВАМОСТИКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)

К.С. Гавричев, А.В. Тюрин, М.А. Рюмин, И.Г. Фомина, Г.Г. Александров,  
Ж.В. Доброхотова, И.Л. Еременко

*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
tac@igic.ras.ru*

При практическом применении комплексов металлов в качестве молекулярных предшественников неорганических материалов многоцелевого назначения, кроме химических, механических, адсорбционных свойств этих веществ, очевидно, требуется знать температуры их фазовых и химических превращений, давления насыщенных паров

и т.д. Как правило, необходимые для определения таких технологических характеристик термодинамические данные отсутствуют. Биядерные аквамостиковые пивалатные комплексы 3d-металлов VIII группы  $M_2(\mu-H_2O)(\mu-OOCMe_3)_2L_4$ , (M-Co, Ni) хорошо растворимы в органических растворителях, а относительная простота их синтеза позволяет рассчитывать на достаточно широкое использование подобного рода веществ. Для прогнозирования возможных перспектив использования биядерных систем в процессах формирования пленок или наноразмерных покрытий важно знание термодинамических характеристик данных соединений. В настоящей работе выполнено исследование температурной зависимости теплоемкости для двух биядерных комплексов  $M_2(\mu-H_2O)(\mu-OOCMe_3)_2(OOCMe_3)_2(NOOCMe_3)_4$  (M-Co(1), Ni(2)) (1) методом адиабатической калориметрии.



Изучение температурной зависимости теплоемкости комплекса **1** показало наличие аномалии  $C_p$  в области 179–180 К. Методом ДСК обнаружен гистерезис в области данного перехода, характерный для переходов первого рода. Наличие фазового перехода подтверждено методом РСА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 08-03-00365-а, 08-03-00717-а, 07-03-00408-а, 07-03-12131-офи и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.*

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ САМАРИЯ И ГАДОЛИНИЯ

К.С. Гавричев<sup>1</sup>, А.В. Тюрин<sup>1</sup>, М.А. Рюмин<sup>1</sup>, И.Г. Фомина<sup>1</sup>, Ж.В. Доброхотова<sup>1</sup>,  
А.В. Столяров<sup>2</sup>, М.А. Быков<sup>2</sup>, И.А. Успенская<sup>2</sup>

*1 - Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, Москва, Россия*

*2 - Химический факультет МГУ, Москва, Россия  
gavrich@igic.ras.ru*

Активное использование карбоксилатных соединений РЗЭ в качестве прекурсоров новых функциональных материалов и исходного материала для изготовления OLED-устройств сдерживается отсутствием данных по их свойствам, в частности - термодинамическим.

Исследованные в работе кристаллические биядерные пивалатные комплексы  $Ln_2(\mu_2-OOCMe_3)_4(\eta^2-OOCMe_3)_2(NOOCMe_3)_6NOOCMe_3$  (Ln – Sm, Gd) охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и РФА. Изучение

теплоемкости биядерных пивалатов самария и гадолиния проведено в интервале температур 5–340 К методом адиабатической калориметрии с помощью калориметра БКТ–3 [1]. Сглаживание экспериментальных данных  $C_p(T)$  выполнено методом сплайн-аппроксимации по программе, являющейся частью математического обеспечения банка данных ИВТАНТЕРМО [2]. Сглаженные значения теплоемкости ( $C_p^0(T)$ ), энтропии ( $\Delta S^0(T)$ ), изменения энтальпии ( $H^0(T) - H^0(0)$ ) и приведенной энергии Гиббса  $\Phi^0(T) = -$

$[(H^0(T)-H^0(0))/T-\Delta S^0(T)]$  рассчитаны в низкотемпературном диапазоне по коэффициентам сплайна. На температурной зависимости теплоемкости обнаружены аномалии, связанные с фазовыми превращениями в изученных соединениях и определены их параметры.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 08-03-00717 и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

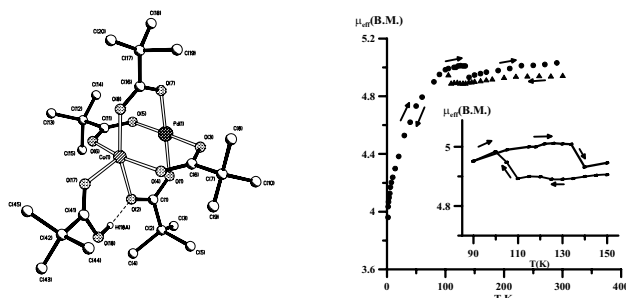
1. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn., 1997, vol. 29, p.623.
2. Иориш В.С., Толмач П.И. // Журн.физич.химии, 1986, т.60 №10, с.2583.

### КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГЕТЕРОБИЯДЕРНОМ ПИВАЛАТНОМ КОМПЛЕКСЕ ПАЛЛАДИЯ И КОБАЛЬТА

К.С. Гавричев, А.В. Тюрин, М.А. Рюмин, А.В. Хорошилов, Г.А. Шарпатая,  
Ж.В. Доброхотова, Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, В.Н. Икорский, М.Н. Варгафтик,  
И.И. Моисеев

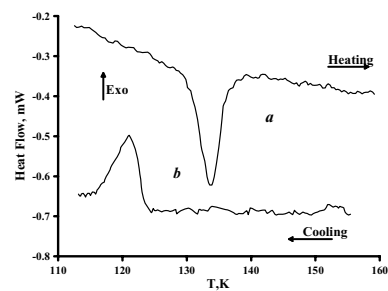
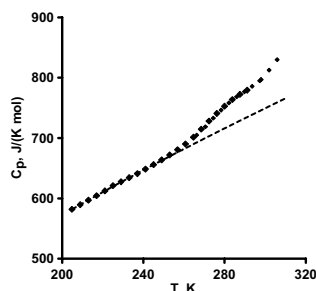
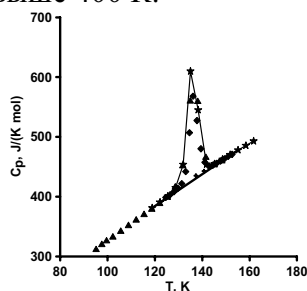
Учреждение Российской академии наук институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, Москва, Россия  
gavrich@igic.ras.ru

Ранее синтезированы биметаллические комплексы палладия(II) с 3d-, 4f- и 4-6s-металлами типа «китайского фонарика» – перспективные прекурсоры гетерометаллических наноматериалов и катализаторов. На примере комплекса  $Pd(Bu^tCOO)_4CoHOOCBu^t$  обнаружен гистерезис магнитной восприимчивости в области 100–140 К.



Изучение этого комплекса в области 5–305 К методом адиабатической калориметрии на установке БКТ-3 показало наличие аномалии теплоемкости в той же области температур, что и магнитная аномалия. Энтропия аномалии  $\Delta_{tr}S = 6.2$  Дж/(К моль) близка к значению, соответствующему удвоению числа возможных ориентаций.

Анализ температурной зависимости теплоемкости показал наличие второго аномального участка, начинающегося с 250 К и продолжающегося выше температурной границы измерений. Методом ДСК обнаружены гистерезис в области низкотемпературного перехода при отсутствии скрытой теплоты фазового перехода. В области повышенных температур выявлен экзотермический процесс в области 280–360 К с параметрами  $T_{\max} = 334$  К,  $\Delta_{tr}H = 9700$  Дж/(К моль), который предшествует процессу разложения вещества выше 400 К.



*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 08-03-00717, 08-03-01063, 08-03-90455, 08-03-01150, 09-03-00514) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-1733.2008.3.*

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ С ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

М.Е. Глазкова<sup>1</sup>, Т.А. Агеева<sup>1</sup>, О.И. Койфман<sup>2</sup>

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

*2 - Институт химии растворов РАН, г.Иваново, Россия*

*mega2010@mail.ru*

Все биологически важные процессы с участием металлопорфиринов (фотосинтез, ферментативный катализ и др.) протекают через стадию образования  $\pi$ -катион радикальных форм металлокомплексов. Установление особенностей их образования и закономерностей влияния структуры лиганда, природы металла и среды, в которой протекают эти реакции, является значимым как для выяснения механизмов протекания природных процессов, так и для разработки новых высокоэффективных иницирующих систем для синтеза полимеров.

В связи с этим исследована реакционная способность тетрафенилпорфирина, тетраметоксифенилпорфирина, тетрафенил-3-бутоксипорфирина, 5,15-бис(4'-трет-бутилфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра-*n*-бутил-порфирина, а также их Zn-, Fe-, Co-, Ti- и Mn-комплексов с пероксидом бензоила в растворах органических растворителей (хлороформе, толуоле, спиртах, этилацетате, тетрагидрофуране) и мономере - метилметакрилате.

Методом электронной спектроскопии изучена кинетика образования  $\pi$ -катион радикала металлопорфиринов. Установлено влияние природы растворителя на скорость образования  $\pi$ -катион радикала металлопорфиринов. Процесс активно протекает только в неполярных средах.

Особое внимание было уделено изучению взаимодействия пероксида бензоила, используемого в качестве инициатора при синтезе полимеров по методу радикальной полимеризации, с металлокомплексами 5,15-бис(4'-трет-бутилфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра-*n*-бутил-порфирина.

Для комплексов наблюдается образование катион-радикалов, причем Zn-комплексы окисляются быстрее, медленнее – Ti- и Mn-комплексы. Для Co-комплексов характерно двухстадийное окисление: переход Co (II) в Co (III) и дальнейшее образование  $\pi$ -катион радикала.

Представленные результаты исследований полезны для разработки эффективных регуляторов полимеризации виниловых мономеров.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-03-00818 и 07-03-12043.*

## **КОЛЛАПСИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОКРАУНЫ НА ОСНОВЕ ПИРИДИН-2- ГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ**

И.А. Голеня, И.О. Фрицкий, В.А. Калибабчук

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина*

*igolenya@ua.fm*

Гидроксаматсодержащие металлокраунные комплексы являются предметом интенсивного исследования в области химии полиядерных соединений на протяжении последних десяти лет. Способность ряда ионов металлов спонтанно организовываться с

функционализированными гидроксамовыми кислотами в высокоядерные комплексы, имеющие топологию краун-эфиров, может быть использована для селективного связывания определенных металлов, молекулярного распознавания небольших молекул, а также для получения молекулярных магнетиков с оригинальными свойствами. Несмотря на определенную устойчивость металлокраунного остова, комплексы данного типа, в отличие от классических краун-эфиров, могут претерпевать химические превращения, сопровождающиеся деструкцией макроциклического контура. В частности, до сих пор не удавалось выделить в кристаллическом состоянии пентаядерные 12-металлокрауны-4 на основе  $\alpha$ -функционализированных гидроксамовых кислот, содержащие 12 смежных 5-членных хелатных циклов, несмотря на то, что их образование в растворах неоднократно регистрировалось.

При исследовании комплексообразования меди(II) с пиридин-2-гидроксамовой кислотой (*o*-ПуМНА) нами были установлены пути деградации пентаядерных 12-металлокраунов-4, содержащих 12 смежных 5-членных хелатных циклов. С использованием методов ESI масс-спектрометрии и спектрофотометрического титрования в водных, метанольных, диметилформаидных и диметилсульфоксидных растворах нами было зафиксировано образование пентаядерных 12-металлокраунов-4 состава  $[\text{Cu}_5(\text{o-ПуМНА-2H})_4]^{2+}$ . Это четко подтверждается присутствием характерных изотопных паттернов в ESI масс-спектрах. При концентрировании растворов в масс-спектрах начинают появляться сигналы, соответствующие частицам состава 4:4.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов, выделенных их трех различных растворителей, подтвердил наличие в их молекулярных структурах идентичных тетрамерных фрагментов, состоящих из четырех ионов меди(II) и четырех остатков *o*-ПуМНА состава  $[\text{Cu}_4(\text{o-ПуМНА-H})_2(\text{o-ПуМНА-2H})_2]^{2+}$ . Тетраядерные комплексы имеют топологию коллапсированного металлокрауна (мотив олигомеризации, который ранее не наблюдался в гидроксаматных комплексах) и содержат 13 конденсированных 5- и 6-членных хелатных и пиридиновых циклов.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО ИСКАЖЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

О.А. Голубчиков

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

Обобщены данные о строении и свойствах пространственно искаженных порфиринов и металлопорфиринов. Искажение плоскостной структуры порфиринов приводит к резкому изменению их физико-химических и координационных свойств. Все полосы поглощения в ЭСП смещаются батохромно, что обусловлено опережающим ростом энергии ВЗМО по сравнению с НВМО. Уменьшается интенсивность макроциклического кольцевого тока, и в спектрах ПМР сигналы внутрициклических протонов смещаются в слабое поле, а периферических – в сильное.

Деформация макроцикла имеет следствием обособление пиррольных ядер, что ведет к увеличению основности порфиринов. Как ни странно кажется на первый взгляд, но кислотные свойства также увеличиваются. NH-протоны деформированных порфиринов более доступны для взаимодействия с основаниями.

Искажение плоскостной структуры порфиринового макроцикла оказывает сильнейшее влияние на координационные свойства порфиринов. За счет ее в электронодонорных растворителях скорость образования металлопорфиринов можно увеличить в тысячи раз, в электроноакцепторных – уменьшить в десятки тысяч.

Деформация порфиринового ядра создает определенные напряжения координационных связей M–N, поэтому по сравнению с плоскими аналогами комплексы деформированных порфиринов менее стабильны и со значительно большими скоростями подвергаются



диссоциации в протонодонорных средах. Различия в константах скоростей комплексов плоских и неплюских лигандов достигает трех – четырех порядков в зависимости от природы катиона металла.

Как уже отмечалось, деформация макроцикла ведет к обособлению составляющих его пиррольных фрагментов и увеличению эффективного отрицательного заряда на центральных атомах азота. В свою очередь, это сопровождается снижением эффективного положительного заряда на атоме-комплексобразователе. В результате его способность связывать дополнительные лиганды должна уменьшаться. Действительно, константы равновесия экстраординации при переходе от плоских к неплюским металлопорфиринам снижаются в несколько десятков раз.

В докладе описанные выше факты подробно объясняются с позиций предполагаемых механизмов реакций.

Заклучая, следует сделать вывод, что направленная деформация ароматического макроциклического тетрапиррольного ядра порфиринов представляет собой один из наиболее эффективных способов управления их физико-химическими и координационными свойствами.

## ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С НИКОТИНАМИДОМ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОЙ СРЕДЕ

К.В. Граждан, Г.А. Гамов, В.А. Шарнин, С.В. Душина  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
kax504@isuct.ru

Изучение влияния растворителя на процессы комплексообразования в растворе является одной из основных задач современной координационной химии.

Константы устойчивости никотинамидных комплексов железа(III) определены потенциометрически. Измерения потенциала проводились с точностью  $\pm 0,1$  мВ при ионной силе 0,25 (NaClO<sub>4</sub>) и температуре  $25,0 \pm 0,1$  °С в интервале состава смешанного растворителя 0,00 – 0,75 мольных долей ДМСО.

Тепловые эффекты комплексообразования никотинамида с железом(III) определялись калориметрическим методом. Измерения проводились на ампульном калориметре с изотермической оболочкой при температуре  $25,00 \pm 0,01$  °С и ионной силе 0,25 (NaClO<sub>4</sub>) в интервале 0,00 – 0,75 мольных долей ДМСО.

Таблица 1

Константы устойчивости  $FeL^{3+}$  и тепловые эффекты их образования в водно-диметилсульфоксидных смесях.

| $X_{\text{ДМСО}}$ , м.д.    | 0               | 0,1             | 0,3             | 0,5             | 0,75            |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\lg K_{FeL}$               | $4,17 \pm 0,08$ | $3,62 \pm 0,10$ | $2,72 \pm 0,08$ | $2,50 \pm 0,11$ | $2,03 \pm 0,07$ |
| $\Delta H \pm 1,0$ кДж/моль | -13,2           | -21,3           | -11,6           | -8,0            | -14,2           |

Изменение энтальпии реакции с ростом содержания ДМСО немонотонно. Тепловые эффекты проходят через минимум при содержании ДМСО 0,1 м.д. и через максимум при содержании 0,5 м.д. ДМСО.

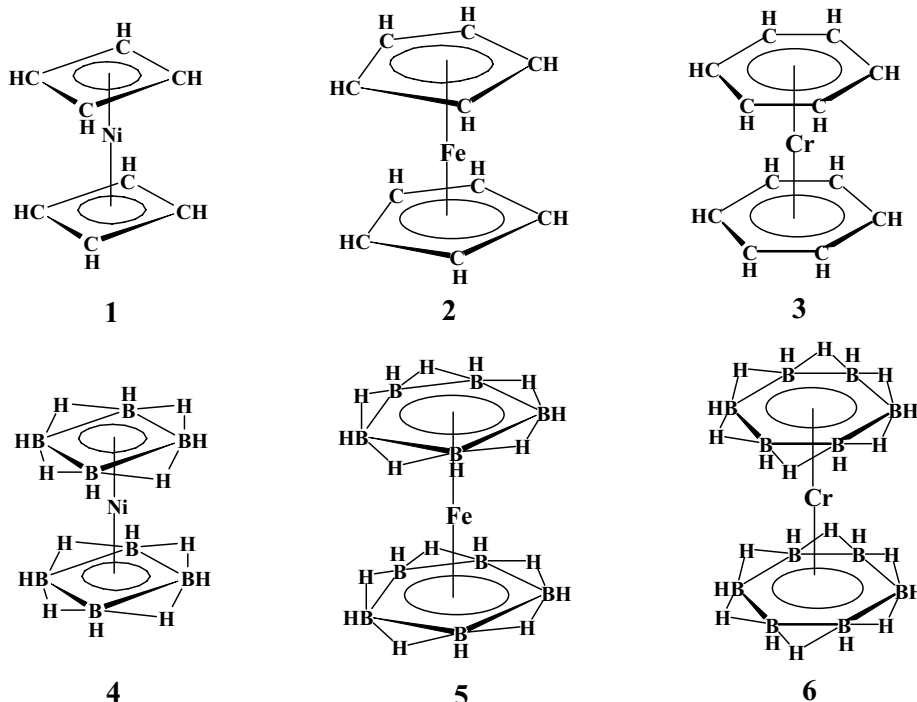
Устойчивость  $FeL^{3+}$  уменьшается с ростом содержания ДМСО в смешанном растворителе. Основной причиной снижения устойчивости комплексов является, вероятно, упрочнение сольватоккомплексов ионов железа с ростом содержания ДМСО, связанное с большей комплексообразующей способностью диметилсульфоксида по сравнению с водой. Вместе с тем, ион железа(III) выступает в качестве достаточно жёсткой кислоты Льюиса, в связи с чем увеличивается вероятность взаимодействия иона с атомом кислорода диметилсульфоксида, являющимся жёстким основанием Льюиса. Такое взаимодействие приводит к дополнительному упрочнению комплексов железо–диметилсульфоксид.

# СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕКЛАССИЧЕСКИХ КОНФОРМАЦИЙ БОРОВОДОРОДНЫХ ЦИКЛОВ В СЭНДВИЧЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Т.Н. Грибанова, Р.М. Миняев, В.И. Минкин

НИИ физической и органической химии Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия  
tn@ipoc.rsu.ru

В настоящей работе при помощи расчетов методом B3LYP/6-311+G(df,p) исследованы структура и устойчивость 18-электронных сэндвичевых соединений переходных металлов с углеводородными (1 – 3) и бороводородными (4 – 6) базальными циклами, изучены процессы внутреннего вращения базальных фрагментов в этих системах.



Как показали результаты расчетов, при переходе от углеводородных систем к изоэлектронным бороводородным производным наблюдается усиление взаимодействия между металлом и базальными фрагментами и повышение барьеров внутреннего вращения. Наличие металла обеспечивает стабилизацию неклассических плоских форм борных циклов, в то время как сэндвичевые соединения, сформированные на основе классических неплоских конформаций бороводородов, оказываются термодинамически менее устойчивыми.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF grant RUC1-2889-RO-07) и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (грант МД-5906.2008.3) и научных школ (грант НШ-363.2008.3).*

## ВЛИЯНИЕ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ И ТИПА КООРДИНАЦИИ МЕТАЛЛА НА ИК И КР СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni, Mn, Re И Fe

Т.П. Грязнова<sup>1</sup>, М.Ю. Филатов<sup>2</sup>, С.А. Кацюба<sup>1</sup>

1 - Учреждение РАН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Россия, Казань

2 - Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Groningen, Netherlands  
gryaznova1@iopc.knc.ru

Колебательные спектры комплексов переходных металлов традиционно используются для анализа их состава, а также для подтверждения комплексообразования. Значительно меньше изучено влияние на ИК и КР спектры типа координации металла при неизменном лигандном составе. В данной работе мы попытались выявить спектральные изменения, происходящие при вариации геометрии лигандного окружения, зарядового и спинового состояния металла. Нами исследовались моно- и биядерные комплексы Ni, Mn, Re, Fe с бипиридином, а также с 1,2-дифосфациклопентадиенид-анионами. Помимо регистрации экспериментальных ИК- и КР-спектров проводились квантово-химические расчеты геометрии и колебательных спектров комплексов при разных спиновых и зарядовых состояниях металла и для разных типов координации ( $\pi$ ,  $\sigma$ ).

В ходе исследований было выявлено, что спиновое, а также зарядовое состояния металла влияют на геометрию и колебательные спектры комплексов. При этом изменения в спектрах наблюдаются не только в низкочастотной области, относящейся к колебаниям металл-лиганд, но и в области колебаний самих лигандов. В случае комплексов Mn и Re с 1,2-дифосфациклопентадиенид-анионами нам удалось найти колебания лигандов, зависящие не столько от металла, сколько от  $\pi$ - или  $\sigma$ -типа его координации, что удобно использовать для аналитических приложений.

Детальный теоретический анализ спектров показал, что спектральные проявления изменения спинового состояния металла можно отделить от эффектов, вызванных соответствующим изменением геометрии комплексов. Это позволяет применять колебательную спектроскопию для диагностики спинового состояния переходных металлов в комплексах.

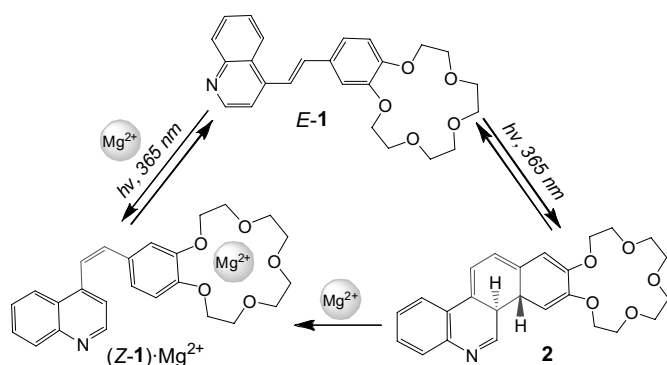
## КАТИОНЗАВИСИМЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ИЗОМЕРНЫХ СТИРИЛХИНОЛИНОВ

Е.Н. Гулакова, О.А. Федорова, Ю.В. Федоров

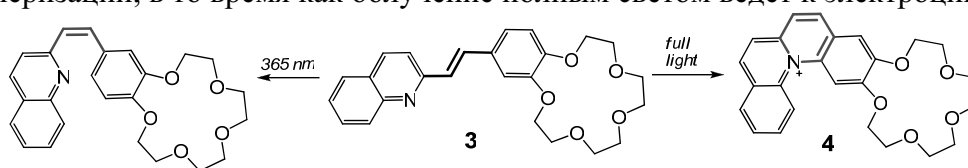
Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
РАН, Москва  
gulakova@ineos.ac.ru

К наиболее перспективным и разработанным к настоящему времени фотохромным соединениям относятся системы, претерпевающие электроциклические реакции под действием света. Так, широко изучена фотоциклизация производных стильбена и дигетарилэтенон. В данной работе исследованы фотохимические трансформации краунсодержащих 2- и 4-стирилхинолинов и влияние на их протекание катионов металлов.

Показано, что фотохимическое поведение краунсодержащего 4-стирилхинолина **1** зависит от присутствия катиона металла в растворе и включает в себя E,Z-фотоизомеризацию (в присутствии  $Mg^{2+}$ ) и фотоциклизацию с образованием устойчивого гидрированного продукта **2**. Добавление катионов  $Mg^{2+}$  к раствору **2** приводит к разрушению цикла и образованию Z-изомера **1**.



Направлением фотопревращения 2-стирилхинолина **3** можно управлять за счет вариации света: облучение светом с длиной волны 365 нм приводит к протеканию *E,Z*-фотоизомеризации, в то время как облучение полным светом ведет к электроциклизации.



Впервые показано, что внутримолекулярная электроциклизация 2-стирилхинолина протекает с образованием связи С-*N*. К настоящему времени это единственный пример подобной реакции в ряду стирилхинолинов, ранее было известно протекание электроциклической трансформации только с образованием С-С связи.

Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН и проекта РФФИ.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>

В.В. Гуржий<sup>1</sup>, В.М. Ковругин<sup>1</sup>, С.В. Кривовичев<sup>1</sup>, И.Г. Тананаев<sup>2</sup>, Б.Ф. Мясоедов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Санкт-Петербургский Государственный Университет, Кафедра Кристаллографии, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
vladgeo17@mail.ru

Монокристаллы (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (**1**) были получены методом испарения из водного раствора нитрата уранила, метиламина и селеновой кислоты (UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O : CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> = 1 : 3). Для структурного анализа был отобран кристалл и помещён на дифрактометр Stoe IPDS II, оснащённый плоским детектором типа Image Plate. Параметры элементарной ячейки были определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 28302 рефлексов с 2θ в пределах 2.58–49.28°. Ячейка имеет ромбическую симметрию, *a* = 31.510(2) Å, *b* = 10.3630(8) Å, *c* = 16.2408(15) Å, *V* = 5303.2(7) Å<sup>3</sup>. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу *Pca*2<sub>1</sub>. Поправка на поглощение была введена с учётом формы кристалла. Структура была решена прямыми методами и уточнена до *R*<sub>1</sub> = 0.0861 (*wR*<sub>2</sub> = 0.1894) для 5796 рефлексов с  $|F_o| \geq 4\sigma_F$ .

Основу структуры составляют слоистые комплексы состава [(UO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>6-</sup>, состоящие из координационных полиэдров урана и селена, объединённых через мостиковые атомы кислорода. Селенатуранилатные слои параллельны плоскости (001). В структуре присутствуют пять кристаллографически неэквивалентных атомов урана, каждый из которых образует связи U<sup>6+</sup>–O<sup>2-</sup>: две короткие (1.753 – 1.790 Å), формирующие уранильный катион [O<sup>2-</sup>=U<sup>6+</sup>=O<sup>2-</sup>]<sup>2+</sup> и пять более длинных (2.31 – 2.55 Å) в экваториальной плоскости, что ведёт к формированию пентагональной бипирамиды.

Тетраэдрически координированные селенатные тетраэдры  $\text{SeO}_4$  являются тридентантно-мостиковыми. Заряд неорганического слоя  $[(\text{UO}_2)_5(\text{SeO}_4)_8(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$  компенсируется протонированными молекулами метиламина и молекулами оксония, расположенными в межслоевом пространстве.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (грант РНП 2.1.1.3077), РФФИ (грант 06-03-32096) и Программы Президиума РАН №8.*

## **СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СЕЛЕНАТА УРАНИЛА ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ )**

В.В. Гуржий<sup>1</sup>, П.А. Михайленко<sup>1</sup>, С.В. Кривовичев<sup>1</sup>, И.Г. Тананаев<sup>2</sup>, Б.Ф. Мясоедов<sup>2</sup>

*1 - Санкт-Петербургский Государственный Университет, Кафедра Кристаллографии, Санкт-Петербург, Россия*

*2 - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
vladgeo17@mail.ru*

Монокристаллы  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$  (**1**) получены методом испарения из водного раствора нитрата уранила, селеновой кислоты и бутиламина  $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2) = 1 : 2)$ . Соединение **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии,  $a = 8.3908(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.3602(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.9150(13) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.567(10)^\circ$ ,  $V = 1109.0(2) \text{ \AA}^3$ . Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу  $P2_1$ . Поправка на поглощение была введена с учётом формы кристалла. Структура была решена прямыми методами и уточнена до  $R_1 = 0.0454$  ( $wR_2 = 0.1103$ ) для 4861 рефлексов с  $|F_o| \geq 4\sigma_F$ .

Основу структуры составляют слоистые комплексы состава  $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , параллельные плоскости (100) и состоящие из координационных полиэдров урана и селена, объединённых через мостиковые атомы кислорода. Заряд неорганического слоя  $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  компенсируется протонированными молекулами бутиламина и комплексами  $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ , расположенными в межслоевом пространстве. Слоистый комплекс состоит из четырех- и шестичленных колец. Шестичленные циклы связаны общими ребрами в цепочки, вытянутые вдоль направления [010]. Углеводородные части органических молекул ассоциируют с большими шестичленными циклами, тогда как аминные окончания молекул тяготеют к плотным четырехчленным циклам. Такой характер организации органических молекул в межслоевом пространстве является подтверждением принципа гидрофильных и гидрофобных зон [1].

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (грант РНП 2.1.1.3077), РФФИ (грант 06-03-32096) и Программы Президиума РАН №8.*

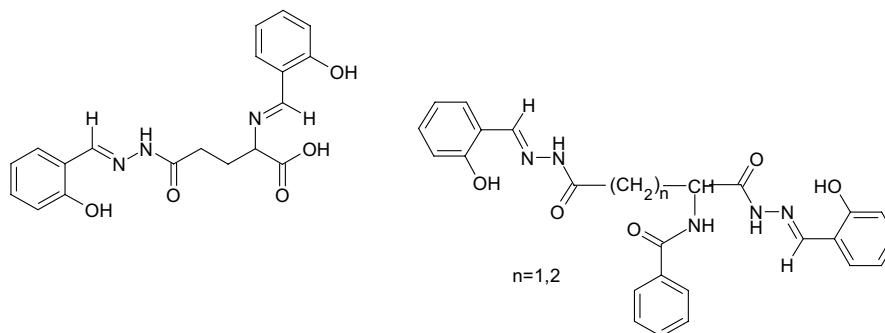
[1] Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Докл. РАН. 2006. Т. 409. С. 625-629.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С ГИДРАЗОНАМИ ДИКАРБОНОВЫХ АМИНОКИСЛОТ

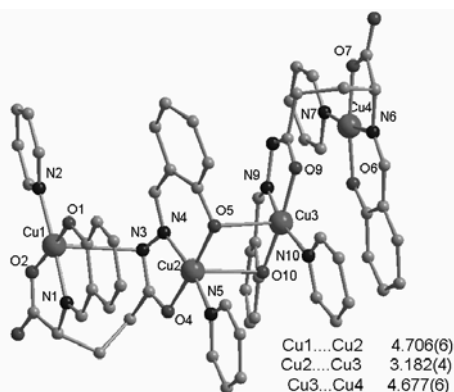
А.Н. Гусев, Е.А. Замниус, О.В. Конник, В.Ф. Шульгин

Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, кафедра общей химии, г. Симферополь,  
Украина  
galex0330@rambler.ru

Синтезированы и исследованы новые полиядерные комплексы меди(II) с продуктами конденсации салицилового альдегида и моно- и дигидразидов дикарбонových аминокислот.



Состав и строение полученных соединений установлены методами элементного, термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии. Молекулярное и кристаллическое строение комплекса с продуктом конденсации  $\gamma$ -глутамилгидразида и салицилового альдегида установлено прямым рентгеноструктурным анализом. По данным последнего, комплекс имеет четырехядерное строение, в котором два биядерных фрагмента



соединены феноксимостиками. Параметры кристаллической решетки - пространственная группа: P2(1),  $a = 13.0663$ ;  $b = 16.5553$ ;  $c = 17.7650$  Å;  $\beta = 97.9420^\circ$ ;  $Z = 4$ . Интересной особенностью молекулярной структуры является заслоненная конформация диметиленового мостика, которая является следствием слабой координации амидного атома азота гидразидного фрагмента лиганда.

В спектрах ЭПР медных комплексов с дигидразонами аминокислот наблюдается СТС из семи линий с «половинным» значением константы ( $g = 2,05$ ,  $A \sim 40Э$ ). Подобный вид спектра свидетельствует о реализации слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Спектр ЭПР комплекса на основе  $\gamma$ -глутамилгидразона содержит четыре линии СТС ( $g = 2,05$ ,  $A \sim 80Э$ ), что свидетельствует о независимом поведении катионов меди.

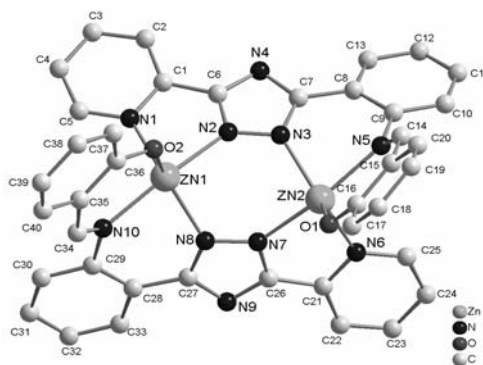
## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА С 3-ПИРИДИН-5-САЛИЦИЛИДЕНИМИНОФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

А.Н. Гусев<sup>1</sup>, В.Ф. Шульгин<sup>1</sup>, М.А. Кискин<sup>2</sup>, И.Л. Еременко<sup>2</sup>

1 - Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, кафедра общей химии, г. Симферополь, Украина

2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва  
Российская Федерация  
galex0330@rambler.ru

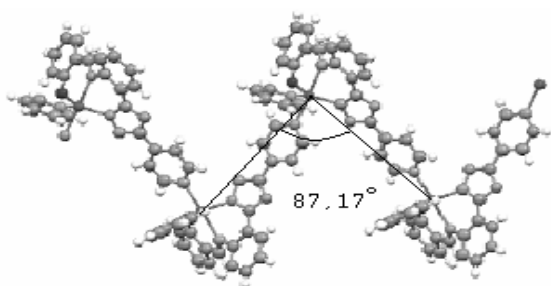
1,2,4-Триазол и его производные представляют собой удобный класс лигандов для молекулярного дизайна полиядерных комплексов, обладающих широким спектром магнитных и оптических свойств. В настоящей работе приводятся результаты синтеза и исследования координационных соединений меди(II) и цинка с 3-пиридин-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолами. Полученные комплексы исследованы методами элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК, ЯМР и ЭПР-спектроскопии. По данным анализов комплексы имеют молекулярное строение с соотношением металл – лиганд 1:1. Строение комплексов определено методом прямого рентгеноструктурного анализа. Установлено, что комплексы цинка и изоструктурный ему комплекс меди(II) с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиден-иминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом имеет дискретное молекулярное биядерное строение. Пространственная группа:  $C2/c$ ,  $a = 23,074$ ;  $b = 13,869$ ;  $c = 16,675$  Å;  $\beta = 119,664^\circ$ ;  $Z = 4$ .



Конформация центрального шестичленного металлоцикла  $Zn_2N_4$  – ванна, а внутримолекулярное расстояние  $Zn...Zn$  равно 4,038 Å.

Цинковый комплекс с 3-(пиридин-4-ил)-5-(2-салицилиденимино-фенил)-1Н-1,2,4-триазолом имеет полимерное строение. Пространственная группа:  $C2/c$ ,  $a = 8.8391$ ;  $b = 30.312$ ;  $c = 11.7601$  Å;  $\beta = 95.782^\circ$ ;  $Z = 4$ . Атом азота триазольного цикла не участвует в координации, что, в общем, для 1,2,4-триазолов является не типичным. Возможной

причиной этого является наличие дополнительной хелатоформной группы основания Шиффа, координация которой стабилизирует монодентатную координацию триазола.



Хорошая растворимость в малополярных растворителях, высокая термическая устойчивость, а также интенсивная люминесценция с максимумом излучения при 495 нм цинкового комплекса с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-фенил)-1Н-1,2,4-триазолом, позволяет предложить данное соединение в качестве эмиттера для электролюминесцентных устройств.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ D-ЭЛЕМЕНТОВ С ХЛОРОКСАМИАЗО Ф В ХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ

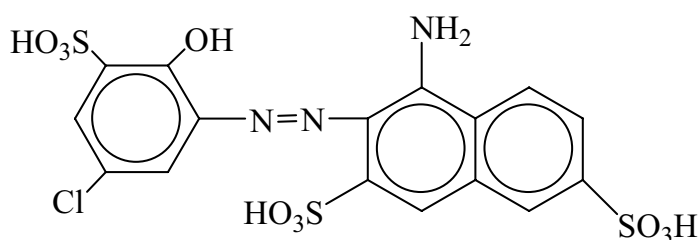
Ю.М. Дедков<sup>1</sup>, Н.В. Корсакова<sup>2</sup>, Д.Б. Петренко<sup>1</sup>, Е.С. Торопченнова<sup>2</sup>, Ю.К. Шаззо<sup>3</sup>

1 - Московский государственный областной университет

2 - Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

3 - Институт геологии, рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
j13021936@yandex.ru

*o,o'* Дигидроксиазосоединения (ГАС) известны как наиболее селективные реагенты для фотометрического определения палладия. Определению его мкг-количеств не мешают граммовые количества цветных металлов. Химизм этих цветных реакций неоднократно изучался, однако считать его окончательно установленным нельзя. В частности, неясно, почему высокая селективность реакций наблюдается только в серноокислых, а не солянокислых средах, а это наблюдение подчеркивает сложность систем «ГАС-Pd(II)-ион цветного металла». В этой связи в настоящей работе изучены цветные реакции реагента хлороксаминазо Ф



Хлороксаминазо Ф

(ХОА) с ионом Pd(II) в присутствии Cu<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>.

Найдено, что спектральные свойства бинарных комплексов «ион металла-ХОА» сильно зависят от центрального иона. При этом формы контуров суммарных полос поглощения комплексов металлов заметно отличаются.

Изучено влияние иона Cu<sup>2+</sup> на цветную реакцию Pd<sup>2+</sup> с ХОА в серно- и солянокислых средах. При увеличении концентрации иона Cl<sup>-</sup> наблюдается bathochromic сдвиг полос поглощения комплексного соединения, что свидетельствует о сложных процессах, протекающих в указанных системах, видимо с образованием разнометалльного комплекса Pd-Cu-R.

Установлено, что при нагревании на водяной бане при 60 °С в течение 10 мин. в присутствии хлорида олова(II) комплексное соединение палладия не разрушается, в отличие от реагента, разрушающегося с образованием неокрашенных продуктов. Обнаруженный эффект представляется перспективным для разработки фотометрических методик определения палладия.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 08-93-00272.

## ДИПИРРОЛИЛМЕТАНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ: ОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ И УСТОЙЧИВОСТЬ

А. Десоки<sup>1</sup>, Е.В. Румянцев<sup>1</sup>, Е.В. Антипина<sup>2</sup>, А.Г. Захаров<sup>2</sup>

1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра неорганической химии,  
Иваново, Россия

2 - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия  
evr@isuct.ru

Значительный интерес для получения новых функциональных материалов представляют комплексы РЗЭ с линейными олигопирролами – разнообразной группой полидентатных лигандов, хелатирующей единицей которых является дипирролилметен. В настоящей



работе представлены результаты исследования координационных взаимодействий солей лантанидов с алкилированным дипирролилметеном в ДМФА при 298.15 К. Анализ изменений электронных спектров растворов при различных соотношениях концентраций лиганда и соли РЗЭ свидетельствует об образовании одной металлокомплексной частицы –  $[ML_3]$ . Анализ полученных спектральных данных в сравнении с аналогичными для комплексов дипирролилметенов с *p*- и *d*-элементами показывает, что наименьшая величина батохромного смещения наблюдается для комплексов с РЗЭ, что указывает, прежде всего, на преобладание ионного характера координационных связей и подтверждается наличием зависимости  $\lg K^\circ$  образования комплексов  $[ML_3]$  от величины, обратной ионному радиусу РЗЭ(III). На зависимости  $\lg K^\circ - 1/r$  можно выделить два прямолинейных участка, пересечение которых дает предел допустимого радиуса иона РЗЭ ( $r_{\text{lim}} = 0.91 \text{ \AA}$ ), выше которого сила электростатического взаимодействия  $M^{3+}$  и аниона  $L^-$  практически не изменяется, и значения  $\lg K^\circ$  сохраняют постоянство. Образование комплексов  $[ML_3]$  характеризуется константами, которые на 8–13 порядков меньше соответствующих величин для комплексов *d*-элементов, что также является прямым следствием преимущественно ионного характера связи между центральным атомом РЗЭ и дипиррольным лигандом.

Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)» (проект № 2.1.1/827).

## СТРОЕНИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНИЛА

В.И. Дзюба<sup>1</sup>, Л.И. Коваль<sup>1</sup>, В.В. Бонь<sup>1</sup>, О.А. Мищук<sup>2</sup>, В.И. Пехньо<sup>1</sup>

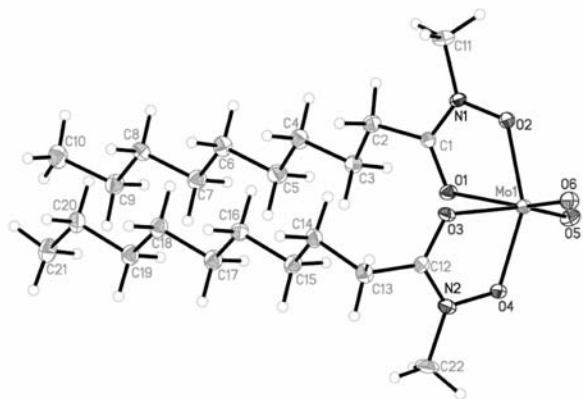
1 - Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

2 - УкрНИИ НП «МАСМА», Киев, Украина

dzyuba@ionc.kar.net

Комплексы био-металлов, в т. ч. молибдена (VI) с гидроксамовыми кислотами (биолиганды) привлекают внимание как перспективные многофункциональные присадки экологически безопасных смазочных композиций на основе возобновляемого сырья. Синтезированы новые комплексы: бис(деканогидроксамато)диоксомолибден(VI) (**1**), бис(N-метилдеканогидроксамато)диоксомолбден(VI) (**2**). Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК, <sup>1</sup>H ЯМР и РСА.

По данным РСА комплексы имеют строение искаженного октаэдра с цис-расположением донорных атомов кислорода хелатных колец (рис 1). При этом, несмотря на наличие при атоме азота заместителей, отличающихся по электронно-донорным свойствам, межатомные расстояния (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) координационного узла этих соединений (табл.) практически идентичны.



|                 |         | <b>1</b> | <b>2</b> |
|-----------------|---------|----------|----------|
| <i>d</i> , Å    | Mo1-O5  | 1.708    | 1.703    |
|                 | Mo1-O6  | 1.693    | 1.697    |
|                 | Mo1-O1  | 2.189    | 2.200    |
|                 | Mo1-O2  | 1.991    | 1.989    |
|                 | Mo1-O3  | 2.208    | 2.182    |
|                 | Mo1-O4  | 2.003    | 1.992    |
| $\omega$ , град | O5Mo1O6 | 105.80   | 103.89   |
|                 | O1Mo1O2 | 74.43    | 73.64    |
|                 | O3Mo1O4 | 73.98    | 73.78    |

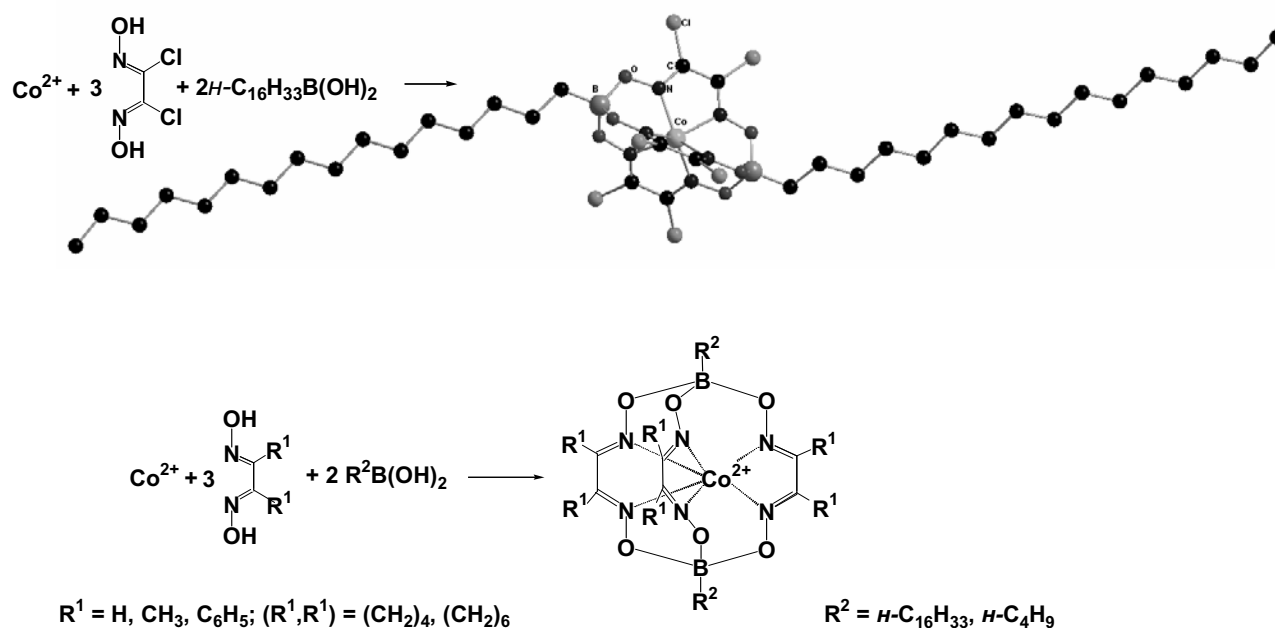
Рис. 1. Структура комплекса **2**

Трибологические свойства соединений **1** и **2** исследованы в составе модельных смазочных композиций на основе этиллаурата в соответствии с ASTM D 4172-94. Методом Оже-спектроскопии установлено проникновение в приповерхностные слои зон трения атомов молибдена на глубины 174 (0.6 ат. %) и 550 нм (1.1 ат. %) соответственно для **1** и **2**. Концентрация молибдена соизмерима с содержанием хрома, легирующего компонента стали ШХ 15, что свидетельствует о трибодиффузной модификации металлической матрицы под поверхностями трения действием исследуемых комплексов. Данный эффект открывает новые перспективы повышения надежности и долговечности узлов трения машин и механизмов.

## СИНТЕЗ, ПРОСТРАНСТВЕННОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И РЕДОКС-ХАРАКТЕРИСТИКИ АПИКАЛЬНО-ФУНКЦИОНИЛИРОВАННЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА (II)

А.В. Долганов, Я.З. Волошин, В.В. Новиков, А.Ю. Лебедев, А.В. Вологжанина  
 Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва  
 voloshin@ineos.ac.ru

Темплатная сшивка на матрице – ионе  $\text{Co}^{2+}$  трех молекул соответствующего  $\alpha$ -диоксима *n*-бутил- и *n*-гексадецилборными кислотами позволила получить ряд апикально-функционализированных клатрохелатов кобальта(II):



Полученные комплексы охарактеризованы данными элементного анализа,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, ЭПР, ЭСП, ИК спектроскопии, магнетохимии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии, а также методом PCA.

По данным спектроскопии ЭПР и магнетохимии при температурах ниже 100К, все полученные комплексы являются низкоспиновыми. В случае гексахлоридного клатрохелата при повышении температуры происходит постепенный спин-спиновый переход  $1/2 \leftrightarrow 3/2$ . Спектры ЯМР исследованных клатрохелатов кобальта(II) характеризуются значительными парамагнитными сдвигами, величина которых зависит от спинового состояния инкапсулированного парамагнитного иона  $\text{Co}^{2+}$ .

В ЦВА синтезированных соединений наблюдаются одноэлектронные волны в анодной и катодной областях, отнесенные к редокс-парам  $\text{Co}^{2+/3+}$  и  $\text{Co}^{+/2+}$ . Апикальные заместители практически не оказывают влияние на редокс-потенциалы этих переходов. Обнаружена

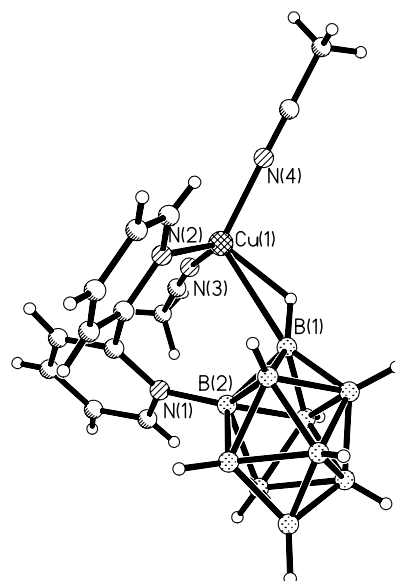
корреляция между электромерными эффектами заместителей в реберных фрагментах и редокс-характеристиками синтезированных клатрохелатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-03-00540, 09-03-90454 и 08-03-90107) и Российской академии наук (программы № 7 и 18).

## УНДЕКАГИДРОДЕКАБОРАТНЫЙ АНИОН В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

В.В. Дроздова, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия  
drozdova.barbara@mail.ru

Проведен синтез и установлено строение комплексного соединения меди(I) состава  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{bipy})]$ , полученного при взаимодействии солей  $\text{Cat}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  или  $\text{CatB}_{10}\text{H}_{11}$  с 2,2'-бипиридилем в присутствии солей меди(II). Строение соединения охарактеризовано методом РСА. В комплексе молекула бипиридила является заместителем в *клозо*-декаборатном анионе, образуя связь В-Н в положении 2. Окружение атома меди(I) образуют атомы азота молекулы бипиридила и двух молекул ацетонитрила, а также ВН-группы замещенного *клозо*-декаборатного аниона. Введение заместителя в борный остов существенно снижает дентатность ацидолиганда, что приводит к координации аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{bipy}^-$  к металлу ВН-группой при вершине В(1) путем образования 3ц2е-связи (МНВ): Cu-H(B) 1.85(3) Å, Cu-B(H) 2.601(3) Å, угол CuHB 123(2)°. Полученное соединение представляет собой комплекс меди(I) с однозарядным анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{bipy}^-$ . Следует отметить, что понижение заряда кластерного аниона бора (образование  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{X}^-$ ) затрудняет протекание реакции комплексообразования, и зачастую не приводит к образованию комплексов.



Таким образом, предложенные в работе методики синтеза позволяют получать комплексные соединения металлов с однозарядным замещенным *клозо*-декаборатным анионом в одну стадию, минуя предварительное получение замещенных анионов.

Работа выполнена в рамках Гранта поддержки ведущих научных школ НШ – 1518.2008.3 и гранта РФФИ 07-03-00637.

## ДИЗАЙН И СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ ГЕЛИКАТОВ ЦИНКА (II) С 3,3-БИС(ДИПИРРОЛИЛ)МЕТЕНАМИ

Н.А. Дудина, Е.В. Антипа, Г.Б. Гусева, М.Б. Березин, А.И. Вьюгин  
Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН  
nad@isc-ras.ru

В настоящее время активно ведется поиск новых флуорофорных материалов на основе олигопирролов для применения в качестве ограничителей интенсивного лазерного излучения, маркеров природных и синтетических соединений при изучении процессов биотранспорта, а также в ФДТ.

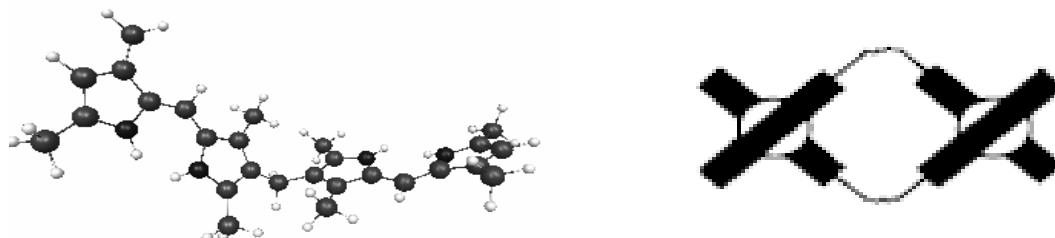
Нами показано, что интенсивная флуоресценция, наряду с BODIPY – дифторборидными производными дипирролилметенов, характерна для геликатов Zn(II) с 3,3'-бис(дипирролилметенами). В докладе обсуждаются особенности синтеза биядерных геликатов Zn(II) с рядом алкилзамещенных 3,3'-бис(дипирролилметенов). Результаты спектрофотометрического анализа показали, что ЭСП всех геликатов Zn(II) с 3,3'-бис(дипирролилметенами) однотипны и содержат одну интенсивную длинноволновую полосу и низко интенсивную коротковолновую полосу переноса заряда. Индивидуальность количественных характеристик спектров проявляется в существенных различиях в интенсивности поглощения и положении  $\lambda_{\max}$  длинноволновой полосы, которое изменяется от 507 до 530 нм в зависимости от особенностей алкилирования лиганда. В спектрах испускания комплексов величина Стоксова сдвига достигает 14–17 нм. Природа растворителя (бензол, хлороформ, этанол, ДМФА) оказывает сильное влияние на характеристики спектров испускания, в отличие от ЭСП. Максимальное увеличение Стоксова сдвига наблюдается в бензоле и может быть обусловлено  $\pi$ -стекинговыми взаимодействиями хромофор – растворитель. Полученные данные по низкой лабильности в протонодонорных средах, высокой фото- и термоустойчивости комплексов позволяют рассматривать синтезированные флуорофоры как перспективные соединения для создания на их основе чувствительных сенсоров полярности среды и флуоресцентных меток.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 18-П «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» Проект-2 «Модификация структуры комплексов линейных олигопирролов и порфиринов для оптимизации их электронно-оптических свойств» (2009 г.)

### СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 3,3'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ)

Н.А. Дудина, Е.В. Антина, Г.Б. Гусева, А.И. Вьюгин  
*Учреждение Институт химии растворов РАН*  
*nad@isc-ras.ru*

Среди линейных олигопиррольных соединений особый интерес представляют бис(дипирролилметены), молекулы которых построены из дипирролилметеновых доменов, соединенных 3,3'-метиленовым спейсером, что обеспечивает им устойчивую “ridge tile” конформацию. Тетраденатные геликанды 3,3'-бис(дипирролилметенов) структурно предорганизованны для формирования устойчивых биядерных ковалентных комплексов с *d*- и *p*-элементами.



Благодаря ярко выраженным хромофорным, флуоресцентным свойствам, высокой фото- и термоустойчивости лиганда и координационные соединения 3,3'-бис(дипирролилметенов) оказались весьма перспективными объектами для практического применения в качестве ограничителей жесткого лазерного излучения, аналитических агентов, флуоресцентных сенсоров и меток, противораковых препаратов.

Синтезированы и исследованы методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ , электронной спектроскопии поглощения и испускания, термического анализа дигидробромиды семи новых алкилзамещенных 3,3'-бис(дипирролилметенов) ( $\text{H}_2\text{L}\cdot 2\text{HBr}$ ) с варьируемым типом алкилирования. В докладе обсуждается влияние особенностей молекулярной структуры на положение полосы валентных колебаний связей N–H в ИК спектрах, сигналов протонов NH-групп в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , максимума интенсивной полосы в ЭСП и спектрах флуоресценции растворов соединений в органических растворителях; на константы равновесий сольволитической диссоциации и комплексообразования  $\text{H}_2\text{L}\cdot 2\text{HBr}$  с ацетатами ряда d-металлов, состав и оптические свойства геликатов, термическую устойчивость соединений в среде аргона и кислорода воздуха.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА(I) С НИКОТИНАМИДОМ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

С.В. Душина, В.А. Шарнин

*ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет  
kax504@isuct.ru*

Работа направлена на решение фундаментальной проблемы установления общих закономерностей влияния водно-органических растворителей на термодинамику комплексообразования и кислотно-основных равновесий в растворах биологически-активных соединений с целью разработки научных основ оптимизации транспортных характеристик лекарственных средств.

Потенциометрическим методом изучена устойчивость никотинамидных комплексов серебра (I) в широком интервале составов смешанных растворителей вода-этанол и вода-ДМСО ( $X_S = 0.0 - 0.9$ ).

Методом прецизионной калориметрии измерены тепловые эффекты процесса комплексообразования ионов  $\text{Ag}^+$  с амидом никотиновой кислоты в смешанных растворителях водно-этиловый спирт и вода-ДМСО ( $X_{\text{ДМСО}} = X_{\text{EtOH}} = 0.0 - 0.9$ ).

Показано, что эндогенный характер процесса переноса реакции комплексообразования в водно-диметилсульфоксидной среде связан с наблюдаемым соотношением  $|\Delta_{\text{tr}}S_r^\circ| > |\Delta_{\text{tr}}H_r^\circ|$ , которое является обратным для экзогенного процесса переноса реакции в водно-этанольном растворителе. При переходе от воды к рассматриваемым водно-органическим средам положительное влияние на процесс комплексообразования оказывает энтальпийная составляющая энергии Гиббса, а энтропийная составляющая – отрицательное.

Методом распределения  $\text{Ni}(\text{NH}_2)$  между несмешивающимися фазами (водно-органические растворители и гексан) и методом растворимости получены значения энергий Гиббса переноса  $\text{Ni}(\text{NH}_2)$  и  $\text{AgNi}(\text{NH}_2)^+$  из воды в растворители вода-EtOH и вода-ДМСО.

По результатам сольватационно-термодинамического анализа установлено преобладание вклада от центрального и комплексного ионов в энергию Гиббса переноса реакции над вкладом лиганда в системе вода-EtOH. В системе вода-ДМСО установлено преобладание вклада лиганда в энергию Гиббса переноса реакции над вкладом ионов.

Показана принципиальная возможность направленного регулирования при помощи водно-органических растворителей транспортных свойств биологически активных соединений на стадии их проникновения через биологические мембраны. На основании анализа сольватационных характеристик реагентов сделан вывод о том, что растворители вода-EtOH и вода-ДМСО могут выступать в качестве активаторов мембранного транспорта  $\text{Ni}(\text{NH}_2)$  и  $\text{AgNi}(\text{NH}_2)^+$  в интервале составов  $0.0 < X_S < 0.3$ .

# СООТНОШЕНИЯ ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ В ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ЯМР $^{13}\text{C}$ АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Е.М. Евстигнеева, М.Х. Эльхуссиен

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москва, Россия  
eme2003@list.ru

Установлена линейная корреляция экспериментальных значений химсдвигов ( $\delta$ ) ЯМР  $^{13}\text{C}$  незамещенного терминального атома углерода аллильного лиганда в  $[(1-\text{R}-\eta^3-\text{C}_3\text{H}_4)\text{PdCl}_2]$  (1),  $\text{Na}[(1-\text{R}-\eta^3-\text{C}_3\text{H}_4)\text{PdCl}_2]$  (2),  $[(1-\text{R}-\eta^3-\text{C}_3\text{H}_4)\text{Pd}]\text{NO}_3$  (3) ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{OMe}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{COMe}, \text{CHO}$ ) [1, 2] с модифицированными константами Гаммета  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$  и параметрами Свена-Лаптона  $\text{R}^+$ ,  $\text{R}^-$  и  $\text{F}$  [3]. В случае 3 ( $\text{R}=\text{Ph}$ ) наблюдается значительное отклонение от линейности, что связано с отличающимся механизмом передачи электронных эффектов. Методом функционала плотности (DFT) в приближении GIAO рассчитаны константы ядерного магнитного экранирования  $^{13}\text{C}$  для равновесных геометрий катионов  $[(1-\text{R}-\eta^3-\text{C}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{Me}_2\text{C}=\text{O})_2]^+$  и анионов  $[(1-\text{R}-\eta^3-\text{C}_3\text{H}_4)\text{PdCl}_2]^-$ , в последнем случае получено отличное соответствие теоретических и экспериментальных значений  $\delta$ . Экспериментальное значение  $\delta$  незамещенного терминального атома углерода линейно связано с рассчитанной длиной соответствующей связи Pd-C. Введение в аллильный лиганд 2-Ме заместителя не нарушает наблюдаемых для 2 закономерностей, которые распространяются на син- и анти- изомеры комплексов  $[(1-\text{R}-2-\text{Me}-\eta^3-\text{C}_3\text{H}_4)\text{PdCl}_2]^-$  (4).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00743).

1. Е.М. Евстигнеева, В.Р. Флид. *Известия РАН. Сер. Хим.*, 2008, 1171
2. Е.М. Евстигнеева, В.Р. Флид, Е.Н. Бобкова. *Известия РАН. Сер. Хим.*, 2009, №3, в печати
3. C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft. *Chem.Rev.* 1991, **91**, 165

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ $\text{Fe(III)}$ , $\text{Al(III)}$ И $\text{Co(II)}$ ПРИ СОВМЕСТНОМ ГИДРОЛИЗЕ В ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Т.В. Епимахов<sup>1</sup>, Л.Н. Москвин<sup>1</sup>, А.А. Ефимов<sup>2</sup>, О.Ю. Пыхтев<sup>2</sup>

1 - СПбГУ

2 - ФГУП НИТИ им. А.П. Александрова, г. Сосновый Бор  
timofey1974@yahoo.com

Целью работы было установление взаимного влияния ионов  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$  и  $\text{Co(II)}$  на состав продуктов гидролитической поликонденсации, образующихся при их совместном гидролизе в теплоносителях ядерных энергетических установок. Для моделирования процессов гидролитических превращений ионов металлов использовали их азотнокислые растворы, при частичной нейтрализации которых можно пренебречь влиянием анионного фона на гидролитические процессы.

Методами гель-хроматографии, атомно-абсорбционной спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлен молекулярно-массовый, элементный и структурный состав продуктов гидролиза, образующихся в двух- и трехкомпонентных смешанных системах  $\text{Fe(III)}+\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}+\text{Al(III)}$  и  $\text{Fe(III)}+\text{Al(III)}+\text{Co(II)}$  при их совместном присутствии в нитратных водных растворах. Изучены закономерности гетеро- и гомо- ядерной полимеризации в зависимости от pH,

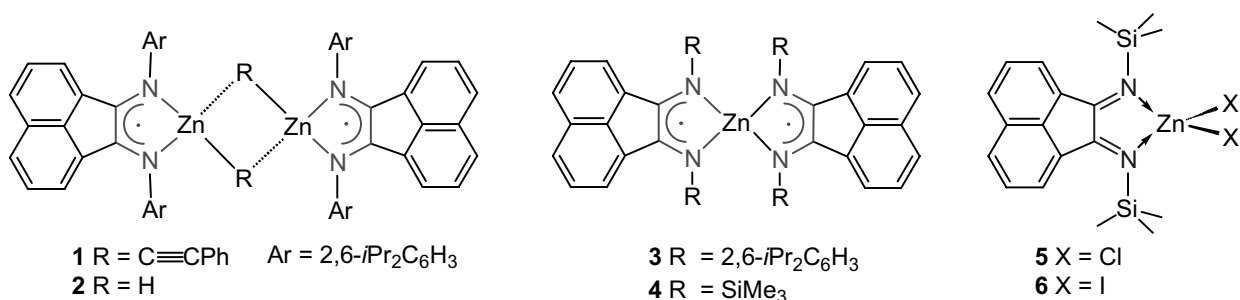
времени выдержки растворов ( $t$ ) и температуры синтеза ( $T$ ). Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе гидролиза систем  $\text{Fe(III):Co(II)} = 1:0.33$ ,  $\text{Fe(III):Co(II)} = 1:1$ ,  $\text{Fe(III):Al(III)} = 1:0.1$ ,  $\text{Fe(III):Al(III)} = 1:0.33$ ,  $\text{Fe(III):Al(III)} = 1:1$ ,  $\text{Fe(III):Al(III):Co(II)} = 1:0.1:0.1$ ,  $\text{Fe(III):Al(III):Co(II)} = 1:1:0.1$ ,  $\text{Fe(III):Al(III):Co(II)} = 1:0.33:0.33$ ,  $\text{Fe(III):Al(III):Co(II)} = 1:1:1$  и  $\text{Fe(III):Al(III):Co(II)} = 1:3:1$  образование полиядерных продуктов гидролиза происходит только с участием  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Al(III)}$ , что свидетельствует о перспективности применения добавок солей  $\text{Al(III)}$  в теплоносители  $1^{\text{мк}}$  контуров ядерных энергетических установок с целью снижения дозовых нагрузок на персонал от активированных продуктов коррозии, активность которых в первую очередь определяется содержанием  $\text{Co-60}$ .

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С НЕЙТРАЛЬНЫМИ И АНИОН-РАДИКАЛЬНЫМИ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

О.В. Еременко, А.А. Скатова, И.Л. Федюшкин

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
eremenko@iomc.ras.ru*

Использование в координационной химии редокс-активных лигандов, например,  $\alpha$ -дидиминов позволяет получать соединения с рядом уникальных свойств. Аценафтен-1,2-дидимины известны с начала 1960 годов, однако их широкое применение в качестве лигандов в координационной химии началось лишь в середине 1990-х.<sup>1</sup> В данной работе мы сообщаем о синтезе, строении и свойствах комплексов цинка с анион-радикалами 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена ( $\text{dpp-BIAN}$ ) и 1,2-бис(триметилсилилимино)аценафтена ( $\text{tms-BIAN}$ ),  $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})_2]$  (**1**),  $[(\text{dpp-BIAN})\text{Zn}(\mu\text{-H})_2]$  (**2**),<sup>2</sup>  $(\text{dpp-BIAN})_2\text{Zn}$  (**3**) и  $(\text{tms-BIAN})_2\text{Zn}$  (**4**), а также комплексах с нейтральным  $\text{tms-BIAN}$  лигандом –  $(\text{tms-BIAN})\text{ZnCl}_2$  (**5**) и  $(\text{tms-BIAN})\text{ZnI}_2$  (**6**). Электронная структура комплекса **2** рассчитана методом функционала плотности, молекулярные структуры всех соединений установлены методом РСА. Парамагнитные производные **1-4** исследованы методом ЭПР, диамагнитные **5** и **6** – методом ЯМР.



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 07-03-00545).*

1. N.J. Hill, I. Vargas-Baca, A.H. Cowley, *Dalton Trans.*, **2009**, 240.
2. И.Л. Федюшкин, О.В. Еременко, А.А. Скатова, А.В. Пискунов, Г.К. Фукин, С.Ю. Кетков, Э. Ирран, Г. Шуман, *Изв. АН. Сер. Хим.*, направлено в печать.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II) И ЖЕЛЕЗА(III) С КИСЛОРОДОМСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ТИОАМИНОКИСЛОТ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

А.В. Еремин<sup>1</sup>, Н.С. Панина<sup>1</sup>, А.В. Гарабаджиу<sup>2</sup>, В.Г. Антонов<sup>3</sup>, А.Н. Беляев<sup>1</sup>,  
С.А. Симанова<sup>1</sup>

*1 - СПбГТИ(ТУ), каф. неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия*

*2 - СПбГТИ(ТУ), каф. технологии микробиологического синтеза, Санкт-Петербург, Россия*

*3 - Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова, каф. биохимии, Санкт-Петербург, Россия  
ha9room@gmail.com*

Окислительно-восстановительная регуляция клеточных процессов живых организмов осуществляется через тиоловые группы группы цистеина в составе эволюционно-консервативных доменов сигнальных белков. Сигнальные процессы такого рода катализируются металлсодержащими ферментами.

В докладе обсуждаются каталитические системы на основе координационных соединений палладия(II) с остовом  $\text{Pd}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH})_2^{2+}$  и железа(III) с остовом  $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OAc})_6^+$  в реакции окисления цистеина пероксидом водорода. Предложены механизмы окисления тиолат-ионов: в зависимости от состояния окисления металла-комплексобразователя эти процессы протекают через опосредованное окисление ионом металла, предварительно окисленным пероксидом водорода, или прямое окисление ионом металла в высокой степени окисления.

Для подтверждения механизма окисления тиолат-ионов были проведены модельные квантово-химические DFT B3LYP/6-31G\*\* расчеты молекул реагентов и продуктов окисления простейшего тиолат-иона — метантиола  $\text{CH}_3\text{S}^-$ . Расчеты показали, что для рассматриваемых каталитических циклов характерно понижение полной энергии продуктов относительно реагентов как в газовой фазе, так и с учетом эффектов растворителя  $\text{H}_2\text{O}$ . Получены структуры промежуточных соединений, участвующих в каталитических циклах, для которых возможен внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс между ионами металлов и координированным с ними лигандами  $\text{SCH}_3^-$ .

Проведена оценка каталитической эффективности комплексов палладия(II) и железа(III) с кислородмостиковыми лигандами в реакции окисления глутатиона ( $\gamma$ -глутамил-цистеин-глицина) и терапевтической активности препаратов на основе окисленного глутатиона, содержащих ультрамалые количества этих комплексов.

## ПОЛИПИРИДИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II) И ОСМИЯ(II) КАК АНТЕННЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

А.Ю. Ершов

*Химический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург  
ayuershov@yandex.ru*

Для создания полядерных фотокаталитических систем важно, чтобы отдельные фрагменты супрамолекулы, выполняющие роль “антенны”, характеризовались высокой структурной и фотохимической устойчивостью, обладали интенсивными полосами поглощения в видимой области спектра и имели большие времена жизни электронно-возбужденных состояний (ЭВС). Подобное сочетание фотохимических и фотофизических свойств присуще некоторым моноядерным полипиридиновым комплексам рутения(II) и осмия(II). Эти комплексы имеют в видимой области спектра интенсивные полосы переноса заряда с металла на лиганд, их ЭВС характеризуются значительными временами жизни и квантовыми выходами люминесценции. В то же время комплексы рутения(II) имеют низколежащие ЭВС поля лигандов, термическое заселение которых может



приводить к фоторазложению комплексов или безызлучательной дезактивации энергии возбуждения, снижая тем самым эффективность фотопереноса электрона или энергии от “антенны”.

В докладе на основе результатов систематического исследования фотохимии двух рядов полипиридиновых комплексов рутения(II)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})\text{Cl}]^+$  {bpy= 2,2'-бипиридил; L=  $\text{NH}_3$ , 4-замещенные пиридины (py-Y, Y= H, Me, Ph,  $\text{NH}_2$ , CN, COOH), пиазин (pyz),  $\text{PR}_3$  (R= Et, Ph, OPh)} и  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{X})]^{n+}$  {L= 4,4'-бипиридил (4,4'-bpy) и  $\text{PPh}_3$ ; X= $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , MeCN} проанализированы факторы, влияющие на спектрально-кинетические характеристики и фотохимическое поведение соединений в ацетонитрильных растворах. Аналогичные комплексы осмия(II) характеризуются повышенной устойчивостью к фотозамещению лигандов L и X в растворах при стационарном облучении видимым светом.

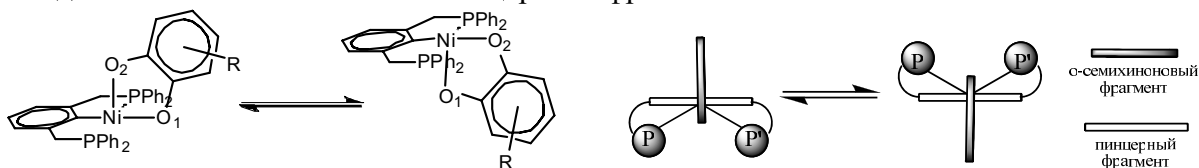
Рассмотрены данные о фотохимическом поведении симметричных и несимметричных биядерных комплексов рутения(II)  $[\text{Cl}(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{BL})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{X})]^{2+}$  (X=  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_2^-$ ) и осмия(II)  $[\text{Cl}(\text{bpy})_2\text{Os}(\text{BL})\text{M}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{2+}$  (M= Ru, Os) с мостиковыми лигандами BL= pyz, 4,4'-bpy, транс-1,2-бис(4-пиридил)этилен, транс-1,2-бис(4-пиридил)этан, транс-1,2-бис(дифенилфосфино)этилен и 1,2-бис(дифенилфосфино)этан. Установлено, что введение фосфиновых лигандов во внутреннюю сферу комплексов приводит к увеличению энергии синглетных и триплетных ЭВС переноса заряда  $\text{M}(\text{II}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$  и снижению скорости их безызлучательной дезактивации. Показано, что наиболее эффективны в качестве “антенн” супрамолекулярных систем комплексы рутения(II), содержащие полипиридиновые лиганды с донорными заместителями, цианолиганд и бис-дифенилдифосфиновые мостиковые лиганды.

## СПИН-МЕЧЕННЫЕ ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ: СТРУКТУРА И ДИНАМИКА КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ

Л.Ю. Ефремова, К.А. Кожанов, М.П. Бубнов, Н.Н. Вавилина, В.К. Черкасов,  
Г.А. Абакумов

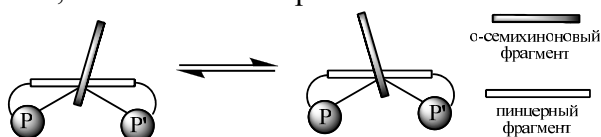
*Институт металлорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, 603950, ул. Тropicина 49, Нижний Новгород, Россия*  
lariska\_52@mail.ru

Для пятикоординационных фенильных PCP-пинцерных комплексов никеля с o-семихиноновыми лигандами  $(\text{Ph}_2\text{PCP})\text{Ni}(\text{SQ})$  известна уникальная динамика координационной сферы, связанная с «маятниковыми» колебаниями o-семихинонового лиганда относительно плоскости пинцерного фрагмента.



Чтобы исследовать факторы, влияющие на данную динамику, нами были получены и исследованы методом ЭПР в растворе новые пятикоординационные пинцерные комплексы никеля.

При замещении фенильных заместителей в  $(\text{Ph}_2\text{PCP})\text{Ni}(\text{SQ})$  на алкильные (Cy, i-Pr), появляется новая динамика, связанная с «веерными» колебаниями.



Возникновение таких колебаний является результатом отсутствия аксиальной симметрии вдоль связи углерод-фосфор у алкильных заместителей. Возможность «маятниковых»

колебаний связана с объемом заместителей. Эти колебания наблюдаются только для Ph и *i*-Pr заместителей и не наблюдаются для Су и *t*-Bu. Таким образом, в зависимости от природы заместителя, могут наблюдаться различные виды динамики координационной сферы – «веерная», «маятниковая» или их комбинация. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-03-00711-а) и Президента РФ (грант НШ-4182.2008.3).

## ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ (III) БИСБИПИРИДИЛСВИНЦА

М.Н. Жидкова<sup>1</sup>, А.Б. Илюхин<sup>2</sup>, В.Ю. Котов<sup>1</sup>

1 - ГОУ ВПО Московский городской педагогический университет  
2 - Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова  
KotovV@cbf.mgpi.ru

Взаимодействием водных растворов гексацианоферрата (III) калия, нитрата свинца и спиртового раствора 2,2'-бипиридина получен кристаллический комплекс  $[\text{PbBipy}_2]_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4\text{Bipy} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (1) с выходом 86% (Bipy = 2,2'-бипиридин). Состав и строение комплекса подтверждены методами элементного анализа, РСТА, ИК- и УФ-спектроскопии и термогравиметрии. По данным РСТА при описании структуры 1 можно выделить комплексные катионы  $[\text{PbBipy}_2]^{2+}$  и комплексные анионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . В структуре присутствуют по 6 кристаллографически независимых катионов и анионов. Все атомы свинца координируют атомы азота циано-групп анионов. В структуре 1 присутствуют два типа структурных единиц объединяющих катионы и анионы - четыре centrosymmetric фрагмента  $[\text{PbBipy}_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и одна бесконечная цепь  $\{[\text{PbBipy}_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]\}_n$ , (к.ч. Pb = 6). Во фрагментах  $[\text{PbBipy}_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  атомы свинца дополнительно координируют две или три молекулы воды (к.ч. Pb = 7 и 8). Кроме рассмотренных фрагментов в структуре содержится молекула свободного диимина и пять независимых молекул кристаллизационной воды.

Концентрация насыщенного раствора 1 отвечает  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л в пересчете на  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . При нагревании до 100°C комплекс теряет часть кристаллогидратной воды. Дальнейшее нагревание до 160°C не приводит к потере массы, что позволяет предложить 1 в качестве весовой формы при определении свинца. В условиях осаждения 1 другие двухвалентные металлы не мешают определению свинца. Переходные металлы и олово образуют нерастворимые осадки с гексацианоферрат-ионом в отсутствие 2,2'-бипиридина. Щелочноземельные металлы не образуют осадки и при добавлении 2,2'-бипиридина.

По данным измерения магнитной восприимчивости при комнатной температуре число неспаренных электронов в 1 лежит в интервале 3,6-4 в зависимости от напряженности магнитного поля. При понижении температуры не отмечено аномального поведения системы. По литературным данным аналогичный никелевый комплекс имеет кластерное строение и для него обнаружено магнитное упорядочение при 11 К.

## СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ФОРМ АДДУКТОВ ДИМЕТИЛДИТИОКАРБАМАТОВ ЦИНКА И МЕДИ(II) С ПИПЕРИДИНОМ

А.С. Заева, А.В. Иванов

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

Разнолигандные комплексы, включающие дитиокарбаматные лиганды и молекулы N-донорных оснований, обобщенно называемые аддуктами, представляют интерес как прекурсоры пленочных сульфидов переходных металлов.

Ранее для кристаллических аддуктов диметилдитиокарбаматных (Dtc) комплексов цинка и меди(II) с пиперидином (Pip) нами была установлена возможность существования изомерных форм [1]. В настоящей работе получены аддукты Dtc комплексов цинка и меди(II) с Pip, сольватированных толуолом:  $[M\{NH(CH_2)_5\}\{S_2CN(CH_3)_2\}_2] \cdot 2C_6H_5CH_3$  ( $M = {}^{63}Cu$  (I), Zn (II)). По данным РСА, совмещенного термического анализа (СТА) и ЭПР спектроскопии изучен их состав, строение и термические свойства.

В спектрах ЭПР I отмечается трехосная анизотропия  $g$ - и  $A^{Cu}$ -тензоров, присутствие квартетов разрешенной СТС от ядер  ${}^{63}Cu$  ( $I = 3/2$ ) во всех трех ориентациях и пиков дополнительного поглощения в высокопольной области, что свидетельствует о выраженной ромбичности симметрии ближайшего окружения меди(II). Параметры ЭПР уточнялись по результатам моделирования экспериментальных спектров во втором приближении теории возмущений.

По данным РСА в структуре II цинк координирует молекулу Pip и два структурно-эквивалентных Dtc лиганда ( $KЧ = 5$ ). Полиэдр металла – искаженная тригональная бипирамида, в экваториальной плоскости которой находятся атом азота Pip и два наиболее прочно связанных атома серы двух Dtc групп. Два менее прочно связанных атома серы занимают аксиальные положения.

Термическая деструкция соединения II включает десорбцию внешнесферных молекул толуола, координированных молекул пиперидина, а также дефрагментацию “дитиокарбаматной части” комплекса. Масса остатка соответствует преимущественному образованию сульфида цинка с примесью других продуктов пиролиза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-03-00068\_a), Президиума ДВО РАН (грант 09-III-B-04-103 по фундаментальным и прикладным исследованиям молодых ученых, 2009 г.).

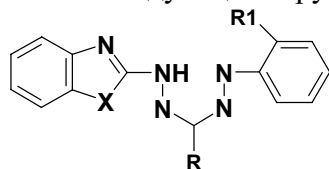
1. Иванов А.В., Заева А.С., Герасименко А.В., Родина Т.А. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 9. С. 696-705.

## ДИЗАЙН МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НИКЕЛЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ БЕНАЗОЛИЛФОРМАЗАНОВ

А.В. Зайдман, И.Г. Первова, З.Г. Резинских, И.Н. Липунов  
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия  
biosphera@usfeu.ru

Хелатирующие бензазолилформазаны представляют собой перспективный класс лигандов, поскольку изменение их дентатности легко достигается за счёт вводимых в молекулу формазана на стадии синтеза различных по природе заместителей.

В настоящей работе представлены данные по строению металлохелатов никеля на основе формазанов *I-III* следующей структуры:



*I-III*

- I*: X=NH, R=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>=COOH  
*II*: X=S, R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=OH  
*III*: X=S, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sub>1</sub>=Cl

Заместитель R<sub>1</sub>=COOH, OH в арильном фрагменте соединений *I* и *II* выполняет роль дополнительной координирующей группы и позволяет реализовываться металлокомплексам никеля димерной структуры (L<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>), в которых плоскоквадратный координационный узел металла NiN<sub>3</sub>O сформирован при участии координационно активного атома кислорода карбокси- или гидроксигруппы (рис., а). Присутствие атома хлора, введённого в *орто*-положение фенила (R<sub>1</sub>), позволило получить на основе бензазолилформазана *III* металлхелаты никеля состава L<sub>2</sub>Ni, координационный узел никеля NiN<sub>6</sub> имеет псевдооктаэдрическое строение (рис., б).

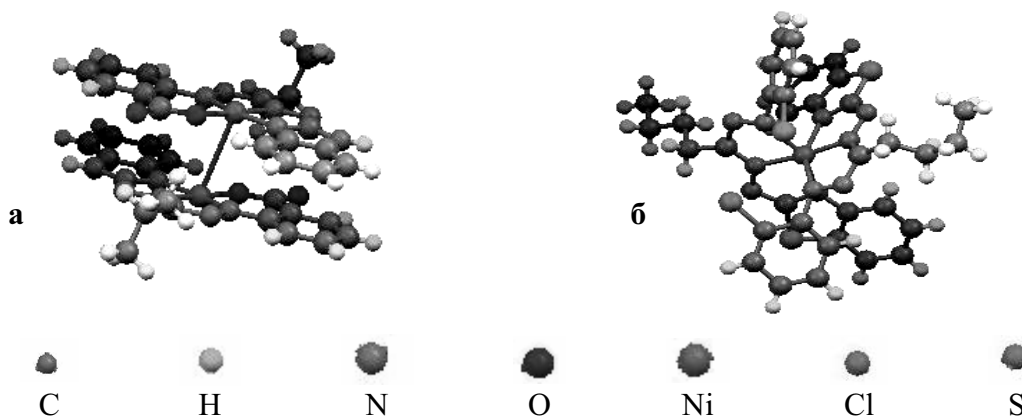


Рисунок. – Общий вид молекул 1-(2-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензамидазол-2-ил)формааната никеля (а) и 1-(2-хлорфенил)-3-бутил-5-(бензтиазол-2-ил)формааната никеля (б)

Таким образом, полидентатные бензазозилформазааны являются удобными моделями для исследования проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений.

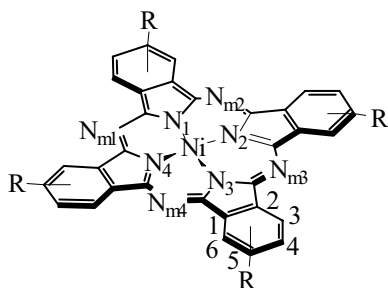
*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-03-12050офи и № 08-03-13512офи\_ц).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ (ТЕТРА- И (ОКТА-КАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТО)НИКЕЛЯ(II))

С.В. Зайцева, С.А. Зданович, Т.Н. Соколова, Т.Н. Ломова

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия  
svz@isc-ras.ru*

Квантово-химическим методом PM3 и спектрофотометрически изучено ступенчатое протонирование  $\text{NiPc}(\text{R})_n$  (формула) в газовой фазе и в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Получены геометрические и энергетические характеристики оптимизированных структур исходных молекул и их протонированных форм и спектральные характеристики последних в серной кислоте.



$\text{NiPc}(\text{R})_n$

$(\text{R})_n = (4\text{-COOH})_4$  или  
 $(3\text{-COOH})_4(5\text{-COOH})_4$

Структура молекулы  $\text{NiPc}(4\text{-COOH})_4$  практически плоская без торсионных искажений макроцикла. Присутствие заместителей в положениях 3 и 5 в  $\text{NiPc}(3\text{-COOH})_4(5\text{-COOH})_4$  приводит к возникновению торсионных и усилению плоскостных искажений. Ступенчатое присоединение протона к молекулам  $\text{NiPc}(\text{R})_n$  сопровождается изменением их электронной и геометрической структуры. Степень деформации макроцикла зависит от числа присоеди-

ненных протонов и места их локализации. С использованием расчетных характеристик установлено существование моно-, ди- и три- протонированных форм  $\text{NiPc}(\text{R})_n$  в газовой фазе с протонами при внешнециклических атомах азота и атомах кислорода карбокси-группы, подвергнутых конформационной низкоэнергетической изомерии. В случае  $\text{NiPc}(3\text{-COOH})_4(5\text{-COOH})_4$  наблюдается образование связей  $\text{N}_m \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$  и  $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$  с мостиковым протоном. В серной кислоте с концентрацией от 16 до 18 моль/л, где при

высоких температурах имеет место деструкция комплексов, существует по одной протонированной форме соединений.

*Работа поддержана грантами Программы фундаментальных исследований Президиума РАН номер 18, Программы Российской академии наук «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», № 1 ОХНМ РАН 2008г, и РФФИ, № 09-03-00736.*

## СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ДВОЙНЫХ ХЛОРИДОВ КАДМИЯ И РТУТИ

И.В. Замятин, Г.Л. Старова, М.Ю. Скрипкин  
Санкт-Петербургский государственный университет  
skripkin1965@yandex.ru

В сообщении представлены результаты исследования структуры двойных хлоридов  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **1**,  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **2**,  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **3**, и  $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **4**. Близкие значения  $K_{\text{уст}}$  хлорокомплексов меди и цинка в растворе определяют сходство структуры **1** и **2**: оба представляют собой гетероядерные ацидокомплексы. В **1** (пр. гр.  $P-1$ ,  $a=3.7967(9)$ ,  $b=7.0972(17)$ ,  $c=8.611(2)\text{Å}$ ,  $\alpha=87.490(5)^\circ$ ,  $\beta=82.644(4)^\circ$ ,  $\gamma=75.633(1)^\circ$ ,  $Z=1$ ) реализуется 2D-структура, состоящая из бесконечных цепей  $(-\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cd}-\text{Cl}-)_n$  ( $r(\text{Cu}-\text{Cl})$  2.28 Å,  $r(\text{Cd}-\text{Cl})$  2.66 Å), перпендикулярных цепям  $(-\text{Cd}-\text{Cl}-)_n$  (2.56 и 2.61 Å) и  $(-\text{Cu}-\text{Cl}-)_n$  (2.28 и 2.83 Å). Окружение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  – искаженное октаэдрическое. Молекулы воды неравноценны: две координированы ионом  $\text{Cu}^{2+}$  ( $r(\text{Cu}-\text{O})$  1.92 Å), а две связаны с соседними слоями водородными связями  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{H}-\text{Cl}$ . В **2** (пр. гр.  $P-1$ ,  $a=6.9638(16)$ ,  $b=7.5890(11)$ ,  $c=8.1164(17)\text{Å}$ ,  $\alpha=103.514(15)^\circ$ ,  $\beta=97.183(18)^\circ$ ,  $\gamma=105.995(16)^\circ$ ,  $Z=2$ )  $\text{Cd}^{2+}$  также входит в состав цепей  $(-\text{Cd}-\text{Cl}-)_n$  (2.59 – 2.61 Å), при этом октаэдрическое окружение достигается за счет двух  $\text{Cl}^-$ -ионов, являющихся мостиковыми с ионами цинка. Координационное число  $\text{Zn}^{2+}$  равно четырем (два хлоролиганда и две молекулы воды на расстоянии 2.22, 2.23 Å и 1.99, 2.01 Å, соответственно). Таким образом, в **2** реализуются цепи  $(\text{ZnCdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2)_n$ , в которых ионы кадмия расположены по центру, а ионы цинка – по краям.

Особенностью структуры двойных хлоридов ртути **3** (пр. гр.  $Ibmm$ ,  $a=7.790(5)$ ,  $b=8.092(5)$ ,  $c=15.555(5)\text{Å}$ ,  $Z=4$ ) и **4** (пр. гр.  $Cmcm$ ,  $a=8.3685(5)$ ,  $b=9.3445(6)$ ,  $c=15.9929(7)\text{Å}$ ,  $Z=4$ ), является сохранение в сложном соединении структурных фрагментов исходных солей с почти неизменными межатомными расстояниями: линейных фрагментов  $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$  с длиной связи 2.30 Å, искаженного октаэдра  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$  ( $r(\text{Co}-\text{O})$  2.06 и 2.10 Å,  $r(\text{Co}-\text{Cl})$  2.46 Å) (**3**). В **4**, как и в  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ , ионы  $\text{Zn}^{2+}$  неравноценны: часть из них находится в октаэдрическом окружении,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$  ( $\text{Cl}^-$ -ионы в *транс*-положении, 2.49 Å,  $r(\text{Zn}-\text{O})$  2.10 Å), а часть – в тетраэдрическом,  $\text{ZnCl}_4$  ( $r(\text{Zn}-\text{Cl})$  2.28 Å). Обобществление хлорид-ионов этими структурными фрагментами приводит к образованию цепей  $(-\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{Cl}-\text{ZnCl}_2-\text{Cl}-)_n$ . Ионы ртути связаны с хлорид-ионами, входящими в состав координационной сферы  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ), слабыми взаимодействиями ( $r(\text{Hg}-\text{Cl})$  3.09 Å, **3** и 3.04, 3.34 Å, **4**).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00755-а).*

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И КОНФОРМАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ МАКРОЦИКЛА ПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА НА ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

С.А. Зданович<sup>1</sup>, С.В. Зайцева<sup>1</sup>, О.И. Койфман<sup>2</sup>

*1 - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия*

*2 - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
saz@isc-ras.ru*

В рамках решения фундаментальной задачи создания эффективных катализаторов и сенсоров на малые органические молекулы изучены координационные свойства кобальтовых комплексов 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетраэтилпорфина ((Ac)CoP(I)) и 5,15-ди(орто-нитрофенил)-2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетрабутилпорфирина ((Ac)CoP(II)) в реакции с азотсодержащими основаниями в бензоле при 298К.

Методом компьютерного моделирования и спектрофотометрически определена структура молекулярного комплекса порфирина кобальта (I-II), образующегося в ходе реакции. Установлено влияние электронного и конформационного факторов макроцикла на спектральные и координационные свойства (Ac)CoP(I-II). Природа заместителей и степень деформации макроцикла вносят определяющий вклад в устойчивость самоорганизующихся систем. Отмечена взаимосвязь устойчивости комплексов и донорно-акцепторных свойств азотсодержащих оснований. Определены закономерности и особенности процесса образования самоорганизующихся систем на основе порфиринов кобальта (I-II).

Полуэмпирическим методом РМЗ оптимизирована структура (Ac)CoP(I-II) и самоорганизующихся систем на их основе. Получены геометрические и энергетические характеристики исследуемых соединений. Отмечено, что образование  $\sigma$ -связи атома кобальта с атомом азота основания сопровождается усилением деформации макроцикла молекулярного комплекса. Установлены корреляции между расчетными данными и устойчивостью самоорганизующихся систем.

*Работа поддержана программой Российской академии наук № 1 ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» 2009г, грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00736-а*

## НЕОБЫЧНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНСТРУКЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА N-МЕТИЛБИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ

Э.А. Зельбст<sup>1</sup>, А.А. Корлюков<sup>2</sup>, М.Ю. Антипин<sup>2</sup>, М.Г. Воронков<sup>3</sup>

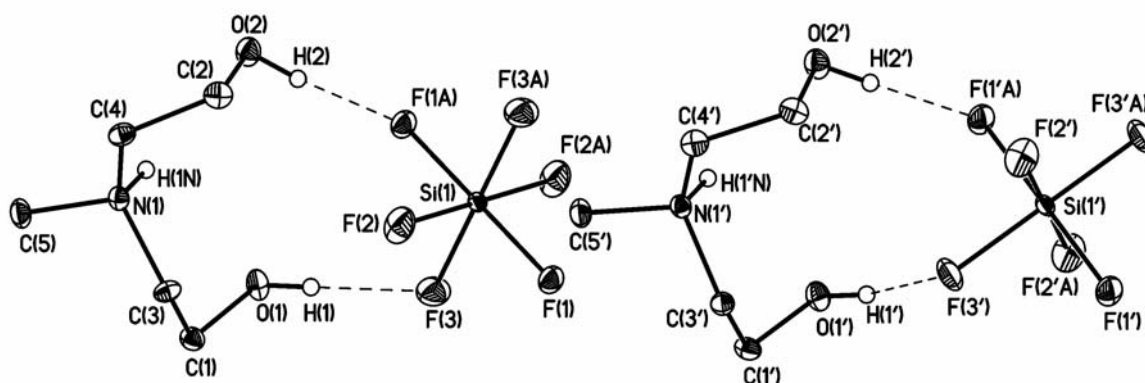
*1 - Государственный педагогический университет, Иркутск, Россия*

*2 - Институт элементоорганических соединений им А.Н.Несмеянова РАН, Москва*

*3 - Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН*

*zelbst@rambler.ru*

Установлена необычная молекулярная структура гексафторсиликата N-метилбис(2-гидроксиэтил)аммония  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}^+[\text{SiF}_6]^-$  (ГФСА). Эта соль выделена из продуктов гидролиза (1,1-дифтор5-метил)квасисилатрана  $\text{F}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  во влажном диметилформамиде. Этот комплекс также легко образуется при взаимодействии метилбис(2-гидроксиэтил)амин с  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Как известно, амины образуют с  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  гексафторсиликаты состава 2:1. Поэтому можно было ожидать, что гексафторсиликат метилбис(2-гидроксиэтил)аммония должен отвечать составу 2:1 -  $2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{HCH}_3[\text{SiF}_6]^{2-}$ . В действительности оказалось, что ГФСА неожиданно отвечает составу 1:1.



По данным рентгеновской дифракции в кристалле гексафторсиликата метилбис(2-гидроксиэтил)аммония  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}^+[\text{SiF}_6]^{2-}$  анион  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  и катион  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}^+\text{CH}_3$  объединены водородными связями  $\text{F}\dots\text{H}-\text{O}$ . Полиэдр атома кремния в анионе – тетрагональная бипирамида, координационный полиэдр атома азота в катионе – тетраэдр. В элементарной ячейке атомы кремния находятся в ее вершинах и центрах граней, образуя в монокристалле гранецентрированный мотив.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ

А.В. Зиминов, И.Г. Спиридонов, С.М. Рамш, Т.А. Юрре

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Кафедра химической технологии органических красителей и фототропных соединений, С-Петербург, Россия  
ziminov@inbox.ru*

Благодаря сочетанию уникальных физико-химических свойств фталоцианиновые комплексы широко исследуются в различных областях науки и техники. Особое внимание привлекают комплексные соединения фталоцианиновых лигандов (Pc) с лантаноидами (Ln), комплексы которых обладают интенсивной люминесценцией. Поэтому нами были синтезированы и исследованы спектральные характеристики ряда фталоцианиновых комплексов европия, а именно монофталоцианин европия  $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}$  (**1**), монотетранитрофталоцианин европия  $\text{Eu}(\text{acac})\text{Pc}(\text{NO}_2)_4$  (**2**), где в качестве аксиального лиганда выступает ацетилацетонат и гетеролептический тетранитродифталоцианин европия  $\text{Eu}(\text{Pc})(\text{Pc}(\text{NO}_2)_4)$  (**3**). Спектры поглощения и фотолюминесценции (He-Cd лазер с  $\lambda_{\text{возб}} = 325$  нм) снимались в растворах ДМФА,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Для спектров фотолюминесценции (ФЛ) раствора в ДМФА в области 600-800 нм наблюдаются интенсивные зеркально симметричные полосы, соответствующие переходам между основным и первым возбужденным синглетными уровнями молекулы ( $\lambda_{\text{max}} = 697, 714$  и  $678$  нм для комплексов **1**, **2** и **3**, соответственно). В области 450-500 нм наблюдаются уширенные и менее интенсивные полосы, соответствующие переходам  $S_2 \rightarrow S_0$  [1]. В спектрах ФЛ комплекса **2** происходит гипсохромный сдвиг полос при смене растворителя ДМФА  $\rightarrow$   $\text{CHCl}_3 \rightarrow$   $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\Delta\lambda = 29$  нм). Во всех полученных спектрах ФЛ отсутствуют полосы свечения, характерные для атомов европия. Для объяснения предложена энергетическая диаграмма уровней и механизм перераспределения энергии. Отсутствие полос люминесценции атомов европия объясняется несоответствием положения уровней органического лиганда и возбужденных уровней европия. Отмечено, что для появления полос ФЛ европия и, соответственно, переноса энергии на атом европия необходимо соотношение энергетического положения лигандов и центрального атома металла.

[1] K. Yoshino, S.B. Lee, T. Sonoda, H. Kawagishi, K. Nakayama, M. Ozaki, K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta, H. Shirai. Optical properties of substituted phthalocyanine rare-earth metal complexes// J. of Applied Physics. – 2000. – Vol. 88 (12). – P. 7137-7143

## БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ 1,4-ЦИКЛОГЕКСАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.Я. Зуб<sup>1</sup>, В.В. Минин<sup>2</sup>, В.Ф. Шульгин<sup>3</sup>, Ю.В. Труш<sup>3</sup>, О.В. Конник<sup>3</sup>, Э.Б. Русанов<sup>4</sup>

1 - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

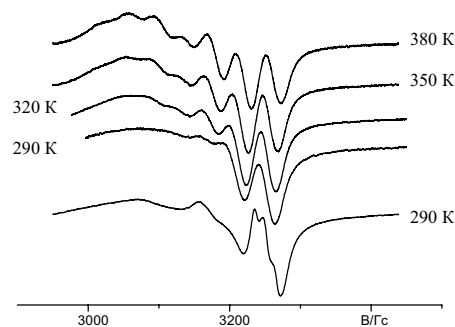
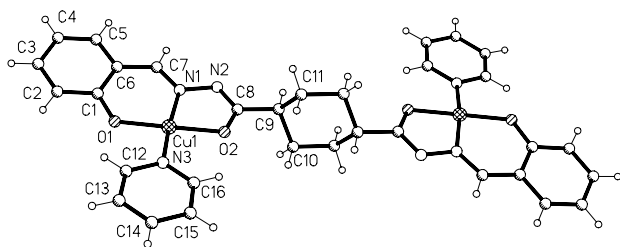
2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

3 - Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

4 - Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина

zubvera@univ.kiev.ua

Синтезированы и исследованы биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами 1,4-циклогександикарбонической кислоты и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона. Соединения изучены с применением методов химического и термogrавиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. Строение комплекса с бис(салицилиден)гидразоном 1,4-циклогександикарбонической кислоты (H<sub>4</sub>L) состава [Cu<sub>2</sub>L·2Py] изучено методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллы триклинные:  $a = 8,1852(4)$ ;  $b = 8,5157(5)$ ;  $c = 11,6553(7)$  Å;  $\alpha = 80,678(3)$ ;  $\beta = 70,041(4)$ ;  $\gamma = 74,803(3)^\circ$ . Пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ . Число симметрично независимых отражений 3053,  $R = 0,0395$ ;  $R_w = 0,0917$ . Комплекс содержит два эквивалентные атомы меди, расположенные на расстоянии 10,772 Å друг от друга. Координационные полиэдры имеют квадратную геометрию и принимают участие в межмолекулярном  $\pi/\pi$ -взаимодействии (стекинг). В спектрах ЭПР растворов исследуемых биядерных комплексов наблюдается изотропный сигнал из семи линий СТС ( $g = 2,113 - 2,118$ ,  $A_{Cu} \approx 38$  Гс), свидетельствующий о взаимодействии неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. Изучены температурные вариации спектров ЭПР исследуемых комплексов в пиридине в диапазоне 77 – 380 К. Проанализированы возможные каналы реализации обменных взаимодействий, проводимых через алифатический спейсер.





# ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ БЕНЗИЛДИОКСИМАТА КОБАЛЬТА(II) К ОКИСЛЕНИЮ ГАЛОГЕНАМИ

В.Е. Зубарева, М. Звягинцева

Институт химии Академии наук Молдовы, Кишинев, Молдова  
verzub@mail.ru

При взаимодействии в инертной атмосфере гексагидрата хлорида кобальта(II),  $\alpha$ -бензилдиоксима (DfgH<sub>2</sub>), тригидрата ацетата натрия и  $\gamma,\gamma$ -дипиридила (dipy), взятых в соотношении 1:2:2:1, нами был получен линейный полимер с формульной единицей [Co(DfgH)<sub>2</sub>dipy]. Для аналогичного соединения с диметилглиоксимом была установлена кристаллическая структура [1]. Она построена из линейных цепей чередующихся атомов Co(II) и молекул dipy. К атомам Co(II) координируют атомы азота двух анионов диметилглиоксима, образуя квадратно-плоскостной фрагмент, перпендикулярный плоскости цепи.

Нами было изучено отношение линейного полимера [Co(DfgH)<sub>2</sub>dipy]<sub>∞</sub> к таким сильным окислителям как молекулярные хлор, бром и йод. При взаимодействии полимера с бромом и иодом в эфире наблюдается изменение цвета, а отфильтрованные продукты имеют привес по массе, в случае брома соответствующий 3 атомам присоединившегося брома на один атом кобальта, в случае иода – 2. Данные элементного анализа также соответствуют соединениям состава {[Co(DfgH)<sub>2</sub>dipy](Br<sub>3</sub>)<sup>0</sup>]<sub>∞</sub> и {[Co(DfgH)<sub>2</sub>dipy](I<sub>2</sub>)<sup>0</sup>]<sub>∞</sub>. При помещении исходного линейного полимера в атмосферу хлора также наблюдаются изменение цвета (из желто-горчичного переходит в светло-зеленый) и привес по массе, соответствующий 2,5 атомам хлора. Вещество промывали эфиром. Данные анализа соответствуют веществу состава {[Co(DfgH)<sub>2</sub>dipy](Cl<sub>2,3</sub>)<sup>0</sup>]<sub>∞</sub>. Предполагается, что при взаимодействии с галогенами полимерная структура исходного [Co(DfgH)<sub>2</sub>dipy]<sub>∞</sub> сохраняется, т.е. продукты этих реакций также являются полимерами. Магнитный момент ( $\mu_{эфф}$ ) для продукта взаимодействия с хлором равен 2,03 МВ, что указывает на наличие парамагнитного иона, т.е. степень окисления кобальта не меняется. Предполагается, что галогены не меняя своей степени окисления, присоединяются по месту водородных O---H...O связей между двумя анионами  $\alpha$ -бензилдиоксима в квадратно-плоскостном фрагменте, как в случае мономерного комплекса [Fe<sup>III</sup>(DfgH)<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>]Cl·1,5Cl<sub>2</sub> [2].

[1]. Kubel F., Strahle, //J. Z.Naturforsch. B. 37. S. 272-275 (1982).

[2]. Булгак И.И., Зубарева В.Е., Туртэ К.И., Шафранский В.Н., Балан В. //Коорд. химия. Т. 16. № 5. С.650-653 (1990).

## СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИТИОФОСФАТНЫХ И ДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.В. Иванов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия  
alexander.v.ivanov@chemist.com

Дитиокарбаматы и дитиофосфаты находят практическое применение в самых различных областях, что определяет устойчивый интерес к этим соединениям. В настоящей работе получены гомологические ряды комплексов Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pt<sup>2+</sup> и Au<sup>3+</sup> с диалкилдитиофосфатными, <sup>-</sup>S<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub> (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-,*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-,*i*-,*s*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) и диалкилдитиокарбаматными лигандами, <sup>-</sup>S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-,*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-,*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O) [1-4]. Полученные соединения охарактеризованы по данным MAS ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>31</sup>P, <sup>113</sup>Cd, <sup>195</sup>Pt, <sup>207</sup>Pb спектроскопии, при использовании  $\delta_{iso}$ ,  $\delta_{aniso} = (\delta_{zz} - \delta_{iso})$  и  $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$ . Молекулярные структуры

многих комплексов были установлены методом РСА. Выполнено отнесение сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{113}\text{Cd}$  к положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах. Структурная систематизация показала, что моноядерные комплексы образуют  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$ , биядерные характерны для  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ , тетраядерные для  $\text{Zn}^{2+}$ , гексаядерные для  $\text{Ag}^+$ , полиядерные (с цепочечными и слоистыми структурами) для  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Au}^{3+}$ . Установлено, что структурное многообразие комплексов с дитиореагентами в основном определяется их способностью выполнять различные структурные функции: монодентатную, бидентатно-терминальную, бидентатно- и тридентатно-мостиковую и смешанную (терминально-мостиковую). Исследование поверхностных комплексов на образцах синтетического сфалерита и галенита позволило выявить различные способы закрепления дитиофосфатных групп на минеральной поверхности.

Для многих соединений характерно проявление изомерии. Конформационная изомерия отмечается наиболее часто: идентифицированы конформеры моноядерных комплексов никеля(II) и платины(II), биядерных комплексов кадмия. В цепях полиядерных комплексов  $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]_n$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ) обнаружено уникальное чередования по длине полимерных цепей конформационно различающихся («седло»-«кресло») восьмичленных металлоциклов  $[\text{Cd}_2\text{S}_4\text{P}_2]$ . В кристаллах  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\}_4][\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\}_2]$  и  $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4][\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$  отмечается чередование моноядерных и биядерных молекул, что можно классифицировать как проявление координационной полимерии.

Исследование термических свойств комплексов позволило установить характер протекания термодеструкции и идентифицировать промежуточные и конечные продукты: тонкодисперсные сульфиды, дитио-мета-фосфаты, фосфаты и металлы. Хемосорбционные свойства изучены в отношении катионов  $\text{Au}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , установлен механизм и формы связывания металлов (препаративно выделены соответствующие индивидуальные полиядерные и гетерополиядерные соединения).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 08-03-00068-а

#### Литература

1. A. V. Ivanov, O. N. Antzutkin, *Topics in Current Chem.* 2005, **246**, 271.
2. A. V. Ivanov, A. V. Gerasimenko, O. N. Antzutkin et al., *Inorg. Chim. Acta* 2004, **357**, 2510; 2005, **358**, 2585; 2006, **359**, 3855; 2007, **360**, 2897.
3. A.-C. Larsson, A. V. Ivanov, W. Forsling et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 2005, **127**, 2218.
4. A.-C. Larsson, A. V. Ivanov, O. N. Antzutkin, W. Forsling, *J. Coll. Interface Sci.* 2008, **327**, 370.

### ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАФЕ-НИЛСУРЬМЫ(V): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ , $^{31}\text{P}$ )

М.А. Иванов<sup>1</sup>, В.В. Шарутин<sup>2</sup>, А.В. Иванов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

<sup>2</sup> - Благовещенский государственный педагогический университет, г. Благовещенск, Россия  
maks@chemist.com

Стерическая экранированность сурьмы(V) в катионе  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$  моделирует структурное состояния металлических центров на минеральной поверхности антимонита. Поэтому изучение взаимодействия тетрафенилсурьмы(V) с диалкилдитиофосфат-ионами может представлять интерес для установления форм закрепления дитиофосфатных реагентов-собирателей на поверхности сульфидных минералов.

Ранее нами были изучены кристаллические диалкилдитиокарбаматные комплексы тетрафенилсурьмы(V),  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$ ) для которых установлено искаженно октаэдрическое молекулярное строение с  $S, S'$ -бидентатной координацией Dtc групп и способность к конформационной изомерии [1].

В настоящей работе получены *O,O'*-диалкилдитиофосфаты (**Dtph**) тетрафенилсурьмы(V) состава  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$  (**I** – R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, **II** – *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, **III** – *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, **IV** – *s*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, **V** – *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), а также сольватированная форма **II** – **VI**,  $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}] \bullet \text{SC}_6\text{H}_6$ , молекулярные структуры которых установлены методом РСА. Комплексы I–VI были детально охарактеризованы по данным MAS ЯМР (<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) спектроскопии при использовании изотропных хим.сдвигов <sup>31</sup>P – δ<sub>iso</sub>, анизотропии хим.сдвига – δ<sub>aniso</sub> = (δ<sub>zz</sub> – δ<sub>iso</sub>) и параметра асимметрии – η = (δ<sub>yy</sub> – δ<sub>xx</sub>)/(δ<sub>zz</sub> – δ<sub>iso</sub>).

Установлено, что, несмотря на близкий состав комплексов I–VI, форма и направленность их полных MAS ЯМР <sup>31</sup>P существенно различны. Для II–IV и VI спектры соответствуют аксиально-симметричному тензору хим.сдвига <sup>31</sup>P, для случая δ<sub>zz</sub> < δ<sub>yy</sub> ≈ δ<sub>xx</sub> (то есть, δ<sub>aniso</sub> имеет отрицательный знак). Тогда как спектры соединений I и V близки случаю ромбического тензора хим.сдвига <sup>31</sup>P: δ<sub>zz</sub> > δ<sub>yy</sub> > δ<sub>xx</sub>. Выявленные отличия отражают различный способ координации Dtph групп. Разрешенные молекулярные структуры и данные MAS ЯМР <sup>31</sup>P позволили установить *S,S'*-бидентатную (I, V) и редкую *S*-монодентатную (II–IV, VI) координацию дитиофосфатных групп. Поэтому для комплексов II–IV, VI и I, V характерны искаженные тригонально-бипирамидальные и октаэдрические молекулярные структуры, соответственно.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 08-03-00068-а).

1. Шарутин В.В., Иванов М.А., Герасименко А.В. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32, № 6. С. 403-412.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ NI НЕЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ОДНО- И МНОГОДЕТЕРМИНАНТНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Ю.В. Иванов<sup>1</sup>, Ю.А. Назина<sup>2</sup>

1 - Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет, институт прикладной биотехнологии, Владивосток, РФ

2 - Дальневосточный государственный университет, институт физики и информационных технологий, Владивосток, РФ  
iyuv@rambler.ru

Было произведено теоретическое исследование электронной структуры комплексов Ni(AA)<sub>2</sub>, Ni(SAA)<sub>2</sub><sup>trans</sup>, Ni(SAA)<sub>2</sub><sup>cis</sup> (ацетилацетоната и цис- и транс-изомеров моноацетилацетоната никеля) в основном и возбужденных энергетических состояниях и моделирование спектров поглощения этих соединений.

Целью данной работы является теоретический расчет электронной структуры бис-хелатов никеля в основном и возбужденных энергетических состояниях и моделирование спектров поглощения этих соединений. Было использовано как монодетерминантное приближение, так и многодетерминантный метод КВ (конфигурационного взаимодействия). Также установлена природа возбужденных состояний, энергии переходов и произведен теоретический расчет геометрии и распределения зарядов на атомах комплексов.

Согласно данным расчетов в одноэлектронном приближении в базисах DZ и STO 4-31G, электронное строение Ni(AA)<sub>2</sub> в приближении метода МО ЛКАО можно охарактеризовать набором валентных молекулярных орбиталей π<sub>1</sub>, π<sub>2</sub>, n<sub>+</sub>, n<sub>-</sub>, π<sub>3</sub>, π<sub>4</sub>, π<sub>4</sub> и d. Орбитали π<sub>3</sub> локализованы преимущественно на атомах O и C<sub>γ</sub>, n<sub>+</sub>, n<sub>-</sub>, π<sub>1</sub>, π<sub>2</sub> орбитали – на атомах кислорода. Таким образом, наибольшая электронная плотность комплекса сосредоточена близ атома-комплексообразователя. Расчеты независимо от базисного набора показывают довольно глубокое энергетическое расположение занятых d-орбиталей Ni(AA)<sub>2</sub> по сравнению с занятыми π<sub>1</sub>, π<sub>2</sub>, n<sub>+</sub>, n<sub>-</sub> и π<sub>3</sub>-орбиталями, а вакантная d-орбиталь имеет более высокую энергию по сравнению с вакантными π<sub>4</sub>, p<sub>Ni</sub>, s<sub>Ni</sub>.

Учет конфигурационного взаимодействия, согласно полученным данным, показывает, что в четыре первых возбужденных состояния доминирующий вклад дают конфигурации, возникающие в результате перехода электрона с занятых орбиталей с преимущественным вкладом d-орбиталей атома Ni на вакантную  $d_{xy} - \pi^*$  орбиталь. В пятое возбужденное состояние дают вклады переходы конфигурации  $\pi_3 - \pi_4$ . Таким образом, первая полоса в спектре поглощения Ni(AA)<sub>2</sub> должна соответствовать d - d\* переходам и лежать в области 1.50 – 1.28 эВ. Следующая полоса определяется  $\pi_3 - \pi_4$ , переходами в области 5.50 – 7.00эВ.

Принятие поправки теории возмущений Меллера-Плессета, приводит к завышению энергии переходов. Так, первая полоса в спектре Ni(AA)<sub>2</sub> определяется  $\pi_3 - \pi_4$  переходом, состояния, определяющиеся d - d\* переходами, в спектре отсутствуют.

## РАСЧЕТЫ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Ю.В. Иванов<sup>1</sup>, П.Р. Рябошлык<sup>2</sup>

1 - Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет, институт прикладной биотехнологии, Владивосток, РФ

2 - Дальневосточный государственный университет, институт физики и информационных технологий, Владивосток, РФ  
iyuv@rambler.ru

Методами функционала электронной плотности (DFT) в приближении Джилла, b3lyp и х- $\alpha$  были рассчитаны галогениды магния и бериллия MgCl<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> и BeCl<sub>2</sub>, а также никеля NiF<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> с целью установления особенностей и характера их фотоэлектронной ионизации.

Расчеты BeCl<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> и NiF<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> проводились с оптимизацией геометрии в приближении симметрии C<sub>s</sub> в валентно-расщепленном базисе STO-6-31G.

Из данных расчетов следует, что потенциал Джилла и Х- $\alpha$  приводят к одноэлектронной энергии значительно заниженной по отношению к энергии ионизации. Тем не менее, порядок следования значений рассчитанных потенциалов совпадает с экспериментально найденным. Из этих же данных видно, что наиболее близкие значения дают расчеты с использованием потенциала b3lyp. Однако и он занижает теоретические значения на 3-3,5 эВ. Аналогичные результаты получаются и при расчете фторида магния.

Между тем, расчеты в приближении RHF в том же базисе дают напротив завышенные на 3 эВ значения энергии ионизации. Один из возможных методов расчета первого потенциала ионизации – по разности между полной энергией нейтральной молекулы и ее катиона, как первого ионизованного состояния. Такая оценка применимо к первому ионизационному потенциалу дает почти количественное соответствие с экспериментом.

В случае галогенидов никеля d-орбитали центрального атома делокализованы в большей степени чем s- и p-орбитали. И для рассчитанных потенциалов ионизации d-орбиталей NiF<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> занижение одноэлектронной энергии по сравнению с экспериментом достигает 4 – 7 эВ, тогда как для лигандных орбиталей NiCl<sub>2</sub> это значение также как и в случае с галогенидами непереходных элементов не превышает 3 эВ. Для лигандных орбиталей NiF<sub>2</sub> расхождение с экспериментом более заметно и составляет 4 – 5 эВ.

Таким образом, результаты расчетов методами DFT в целом согласуются с экспериментальными данными и верно отражают порядок возбуждения молекул. Тем не менее, для всех методов характерно занижение значений ионизационных потенциалов. Энергии возбуждения, наиболее близкие к экспериментальным показывает метод DFT в приближении b3lyp.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ДИАЗАПОРФИРИНОВ С IN(III) И FE(III)

С.С. Иванова<sup>1</sup>, У. Корнелиссен<sup>2</sup>, С.Е. Нефёдов<sup>3</sup>, П.А. Стужин<sup>1</sup>, А. Уль-Хак<sup>1</sup>

*1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

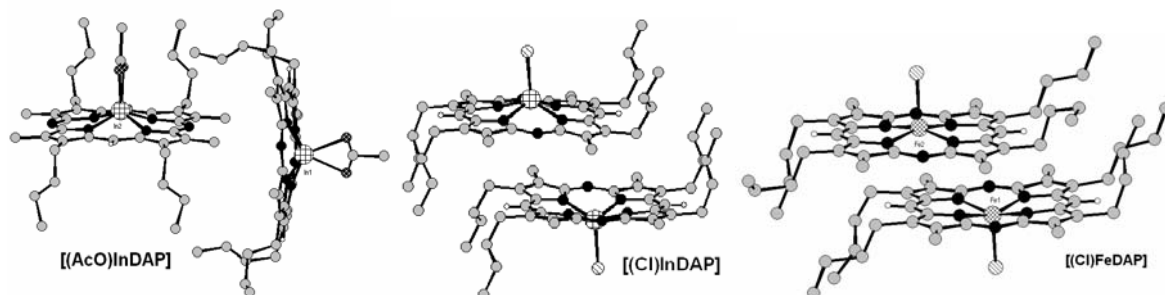
*2 - Институт неорганической химии, Киль, Германия*

*3 - Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия*

*svsiv@isuct.ru*

Проведен сравнительный анализ геометрического строения комплексов 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутил-5,15-диазпорфирина с In(III) (ацетатного [(AcO)InDAP] и ранее известного хлоридного [(Cl)InDAP] [1]) и с Fe(III), [(Cl)FeDAP], особенностей их кристаллической упаковки, а также спектральных свойств (ЭСП, <sup>1</sup>H ЯМР) в растворах.

Особенностью кристаллической структуры [(AcO)InDAP] является присутствие двух неэквивалентных молекул, различающихся конформацией бутильных групп – куполообразной и кресловидной с симметричной и несимметричной бидентатной координацией ацетат-иона, соответственно. В кресловидной конформации, которую имеют также хлоридные комплексы [(Cl)InDAP] и [(Cl)FeDAP], молекулы организованы в π-димеры.



В случае комплексов In(III) металл значительно выходит из плоскости координирующих атомов азота ( $\Delta N_4 = 0.68-0.70 \text{ \AA}$ ), вызывая существенное куполообразное искажение макроцикла. Для [(Cl)FeDAP] величина  $\Delta N_4$  значительно меньше (0.384  $\text{ \AA}$  для Fe1 и 0.285  $\text{ \AA}$  для Fe2) и типична для комплексов порфиринов с Fe(III) в промежуточном спиновом состоянии  $S = 3/2$ . О существенном вкладе этого состояния свидетельствуют также характерные направление и величина парамагнитных сдвигов сигналов протонов в <sup>1</sup>H ЯМР спектрах [(Cl)FeDAP] ( $\delta$ , м.д.: 51.3 ( $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 43.7 и 32.4 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), -6.6 (*мезо*-CH)) по сравнению с диамагнитным [(Cl)InDAP] (3.66, 4.05, 10.21 м.д., соответственно). Сильное взаимодействие заполненных 3d орбиталей Fe(III) с π- и σ-МО макроцикла определяет существенное различие электронных спектров поглощения [(Cl)FeDAP] и [(Cl)InDAP] и большую основность *мезо*-атомов азота в последнем ( $pK_1 = 1.2-1.3$  и 2.1, соответственно).

1. Stuzhin P.A., Goeldner M., Homborg H., Semeikin A.S., Migalova I.S., Wolowiec S. // Mend. Comm., 1999, 4, 134.

## ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ В ДИМЕРНЫХ ОКТААЛКИЛПОРФИРИНАХ НА ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ

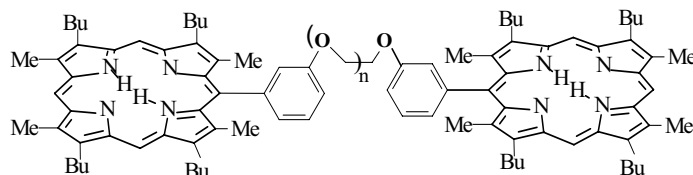
Ю.Б. Иванова, О.В. Мальцева, Ю.И. Чурахина

*Институт химии растворов, Иваново, Россия*

*ybi@isc-ras.ru*

Тетрапиррольные хромофоры, химически модифицированные полиэтиленоксидными фрагментами, кроме уникальных электронных свойств (электронные спектры поглощения, флуоресценции, фосфоресценции и др.), обладают собственной комплексообразующей способностью по отношению к катионам, что позволяет данному типу молекул выступать как в качестве рецептора, так и преобразователя первичного аналитического сигнала в оптический отклик молекулярного рецептора.

Осуществлен синтез **I** и **II**, в которых тетрапиррольные макроциклы связаны между собой одним полиэтиленоксидным мостиком различной длины - базовых соединений для селективных молекулярных рецепторов. Данные элементного анализа, ЭСП, ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектров полностью соответствуют предполагаемым структурам синтезированных порфиринов



$n = 4$  бис-[5-(3-оксифенил)-2,8,12,18-тетрабутил-3,7,13,17-тетраметилпорфиринил]-3,6,9-триоксиундекана-1,11(**I**)

$n = 5$  бис-[5-(3-оксифенил)-2,8,12,18-тетрабутил-3,7,13,17-тетраметилпорфиринил]-3,6,9,12-тетраокситетрадекана-1,14 (**II**)

Методом спектрофотометрического титрования и компьютерной химии (методом AM1, входящим в пакет программ «Nurchem 7.0») исследованы основные свойства **I**, **II** в системе этанол - серная кислота. Установлено, что процесс протонирования вышеуказанных соединений протекает по внутрициклическим атомам азота тетрапиррольного макроцикла в две ступени. Определены соответствующие им константы ионизации и концентрационные интервалы существования ди- и тетра-катионных форм изученных порфиринов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № № 08-03-00009, 08-03-90000-Бел и 09-03-97500- р\_центр\_а

## ВЛИЯНИЕ АЗА-ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАПИРРОЛЬНОГО МАКРОЦИКЛА

Ю.Б. Иванова, Ю.И. Чурахина

Институт химии растворов РАН

ybi@isc-ras.ru

Исследования последнего десятилетия показали, что тетрапиррольные хромофоры могут служить в качестве источника первичного аналитического сигнала молекулярного сенсора при определении и разделении субстратов различной природы. Ранее нами установлено, что протонированные формы тетрапиррольных соединений способны образовывать комплексы устойчивой стехиометрии с анионами органических и неорганических кислот. В настоящей работе, с целью увеличения чувствительности и расширения диапазона измеряемых концентраций анионов в растворах исследованы основные свойства 5-аза-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина (**I**), 5,15-диаза-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина (**II**), 2,7,12,17-тетра-*трет.*-бутил-тетрабензо-5,10,15-триазапорфирина (**III**) и 5,10,15,20-тетразапорфирина (**IV**) в системе этанол-серная кислота методом спектрофотометрического титрования. Установлено, что атомы азота в *мезо*-положениях макроцикла (внешнециклические) в случае **I** и **II** не участвуют в кислотно-основных взаимодействиях и протонирование происходит по внутрициклическим атомам азота. В случае **III** протонирование происходит последовательно по одному *мезо*-атому азота и двум внутрициклическим атомам азота. Соединение **IV** протонируется по одному *мезо*-атому азота. Каждая ступень протонирования сопровождается сильным откликом в видимой области спектра поглощения. Определены соответствующие константы ионизации и концентрационные интервалы существования моно-, ди- и три-катионных форм изученных тетрапиррольных

макроциклов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования изученных аза-замещенных тетрапиррольных макроциклов в качестве базовых соединений для создания *pH*-переключаемого молекулярного устройства для детектирования анионов в растворе.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № № 08-03-00009, 08-03-90000-Бел и 09-03-97500- р\_центр\_a

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ ХЛОРИДОВ МОЛИБДЕНА В РЕАКЦИИ ПЕНТАХЛОРИДА МОЛИБДЕНА С АЦЕТИЛЕНОМ

Е.Г. Ильин<sup>1</sup>, А.С. Паршаков<sup>1</sup>, А.В. Буряк<sup>2</sup>, Д.И. Кочубей<sup>3</sup>

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

*2 - Институт физической химии и электрохимии им. А. В. Фрумкина РАН, Москва*

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

*tant\_nb@list.ru*

Галогениды молибдена и вольфрама и их соединения являются эффективными катализаторами полимеризации [1] и циклической и линейной олигомеризации [2] алкинов, однако сведения относительно состава и строения каталитически активных комплексов ограничены.

В представленной работе изучено взаимодействие пентахлорида молибдена с ацетиленом в неполярных органических растворителях – бензоле и толуоле. Установлено, что продуктами этой реакции являются органо-неорганические композиты, представляющие собой наноразмерные кластеры молибдена в полиацетиленовой матрице.

Выделенные продукты, близкие по составу к  $\text{MoCl}_{1,9\pm 0,1}(\text{C}_{30\pm 1}\text{H}_{30\pm 1})$ , представляют собой нерастворимые в воде и основных органических растворителях, сильно парамагнитные, нестабильные на воздухе мелкодисперсные чёрные порошки. Вещества устойчивы в вакууме до 350°C и по данным РФА представляют собой неизвестные фазы. Наличие на дифрактограмме широкого максимума на малых углах позволяет предполагать либо аморфное, либо нанокристаллическое строение. По данным ИК-спектроскопии в веществе имеется система сопряжённых, неароматических двойных связей.

На основании результатов исследования полученных продуктов методами химического и физико-химического анализа – РФА, ЭПР, ИК-, масс-спектрометрии (MALDI – TOF – MS), атомно - силовой микроскопии и EXAFS-спектроскопии сделано заключение о том, что вещества представляют собой наноразмерные металлорганические кластеры молибдена состава  $[\text{Mo}_{13}\text{Cl}_{24}(\text{C}_{13}\text{H}_{10})]^-$  в полиацетиленовой матрице.

Предполагаемое строение кластера обсуждается.

### Литература

1. Masuda T., Hasegawa K. and Higashimura T., *Macromolecules*, 7, 728, 1974.
2. Masuda T., Yun-Xiang Deng and Higashimura T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 2798, 1983.

## СТРОЕНИЕ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С ДИГИДРОБЕНЗОКСАЗИНОМ В РАСТВОРЕ

Э.Л. Исаева<sup>1</sup>, М.Х. Шамсутдинова<sup>1</sup>, Н.Н. Буков<sup>2</sup>, В.Т. Панюшкин<sup>2</sup>, К.С. Пушкарёва<sup>2</sup>

*1 - Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия*

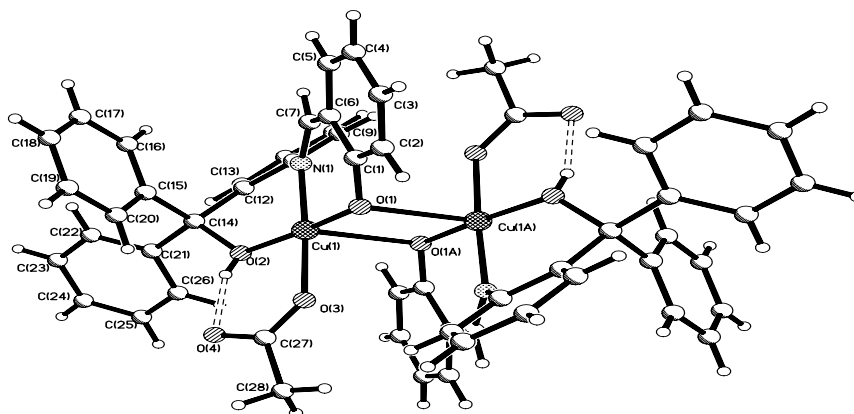
*2 - Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

*panyushkin@chem.kubsu.ru*

Известно, что бензоксазиновый цикл способен в определенных условиях раскрываться с образованием азометиновой формы (основание Шиффа). Наиболее ярко эта тенденция выражена у соединений, где альтернативная неопределённая структура стабилизирована

внутримолекулярной водородной связью. Другим стабилизирующим фактором является комплексообразование с переходными металлами с формированием различных хелатных циклов.

Ранее [1], было определено строение твердого комплекса ацетата меди(II) с 2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином.



Нами было проведено исследование строения координационного полиэдра комплекса в растворах этанола и хлороформа методами молекулярной спектроскопии. Установлено, что образование биядерных комплексов меди с бензоксазином происходит в растворе, а формирование кристаллической структуры твердого комплекса происходит за счет «шахматной» упаковки образованных структурных единиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а).

1. В.Т. Панюшкин и др. // Координационная химия. 2007. Т. 33. №9. С. 686-692.

## СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АМИДРАЗОНОВ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Э.Л. Исаева<sup>1</sup>, М.Х. Шамсутдинова<sup>1</sup>, Н.Н. Буков<sup>2</sup>, В.Т. Панюшкин<sup>2</sup>, А.Б. Фурсина<sup>3</sup>

*1 - Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия*

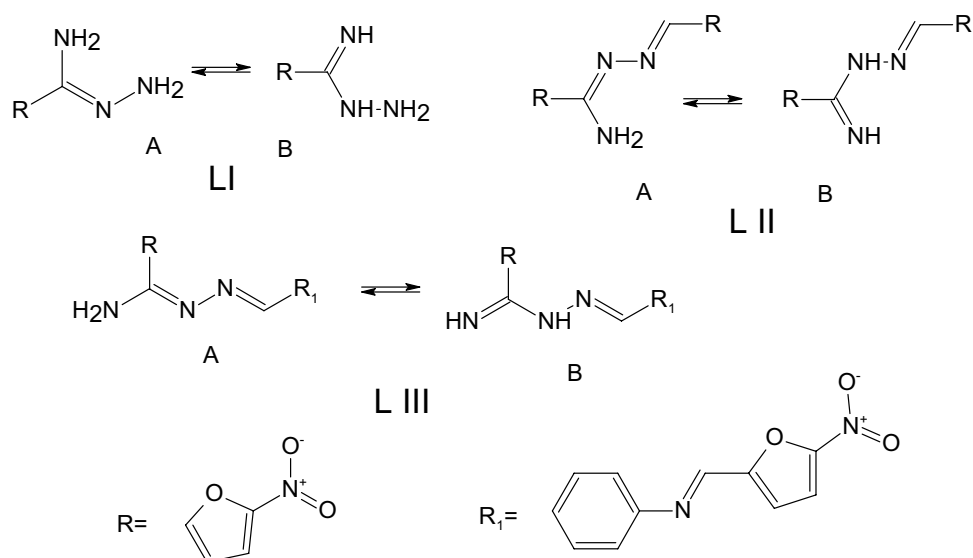
*2 - Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

*3 - Краснодарский военный институт, г. Краснодар, Россия*

*panyushkin@chem.kubsu.ru*

Известно, что производные амидразонов обладают широким спектром биологической активности [1, 2]. Этот факт наряду с высокой реакционной способностью этих соединений послужил одним из основных критериев для выбора их в качестве лигандов при исследовании механизмов комплексообразования с переходными металлами. Нами были выделены в твердом виде и изучены методами молекулярной спектроскопии комплексные соединения ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с соединениями LI-LIII.





Все выделенные комплексы были получены с хорошими выходами и представляют собой окрашенные мелкокристаллические вещества нерастворимые в воде. Определен их состав и по данным радио- (ЯМР  $^1\text{H}$  и ЭПР), колебательной (ИК и КР) и электронной спектроскопии предположено строение выделенных комплексов. Приведены результаты тестов на биологическую активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а).

1. А.Б. Фурсина и др. // Хим.-фарм. журнал. – 2004. – Т. 38. – № 6. – С. 29–30.

### ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СМЕШАННЫХ СЭНДВИЧЕВЫХ АНСА-КОМПЛЕКСОВ ХРОМА: ГАЗОФАЗНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Н.А. Исаченков<sup>1</sup>, С.Ю. Кетков<sup>1</sup>, Х. Брауншвайг<sup>2</sup>, Т. Купфер<sup>2</sup>

1 - Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им.Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ

2 - Institut fuer Anorganische Chemie, Bayerische Julius-Maximilians-Universitaet Wuerzburg, Germany  
i.nick@mail.ru

Впервые получены газофазные электронные спектры поглощения циклопентадиенилциклопентадиенильных анса-комплексов хрома с кремний- и германий-содержащими мостиками:  $(\eta^7, \eta^5\text{-C}_7\text{H}_6(\text{SiMe}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cr}$  (**1**),  $(\eta^7, \eta^5\text{-C}_7\text{H}_6(\text{GeMe}_2)\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cr}$  (**2**) и  $(\eta^7, \eta^5\text{-C}_7\text{H}_6(\text{SiMe}_2)\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cr}$  (**3**). В спектре соединения с мостиком  $\text{-(SiMe}_2)_2\text{-}$  обнаружены ридберговские полосы (Рис.1), обусловленные переходами с ВЗМО, локализованной на атоме хрома. Проведено полное отнесение наблюдаемых переходов. Ридберговские полосы исчезают при переходе от газовой фазы к раствору. Уменьшение длины гетероаннулярного мостика до  $\text{-(SiMe}_2\text{)-}$  ведет к размыванию ридберговской структуры в газофазных спектрах.

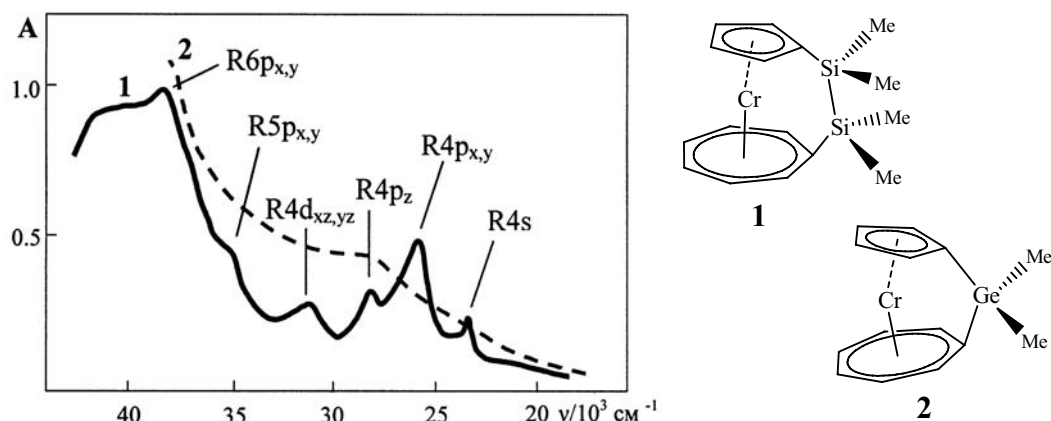


Рис.1. Электронные спектры поглощения комплексов **1** и **2** в газовой фазе. Проведены DFT-расчеты (B3PW91/TZVP и BPW91/TZVP) и исследовано распределение электронной плотности в нейтральных комплексах и соответствующих катионах. Установлено, что увеличение угла наклона карбоциклов при переходе от мостика – (SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- к –SiMe<sub>2</sub>- и –GeMe<sub>2</sub>- приводит к существенному изменению состава и энергии ВЗМО и ридберговских орбиталей. Делокализация ВЗМО в молекулах с мостиками – SiMe<sub>2</sub>- и –GeMe<sub>2</sub>- вызывает уширение ридберговских полос.

## КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ЛАНТАНОИДОВ В ОСНОВНОМ И ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ. РОЛЬ F-ОБОЛОЧКИ В КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ

В.П. Казаков, С.С. Остахов

УРАН Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия

kazakov@anrb.ru

Для координационной химии лантаноидов важным является вопрос о роли 4f-орбиталей в образовании химической связи. В докладе, на примере комплексообразования β-дикетоната Eu(fod)<sub>3</sub> (fod – гептафтордиметиллоктандион) в основном и возбужденном состоянии с рядом субстратов (алифатические и ароматические кетоны, сульфоксиды, сульфоны и амины), предполагается обсудить влияние возбуждения f-электронов Eu<sup>3+</sup> на координацию.

Параметры комплексообразования в основном и возбужденном состоянии Eu(fod)<sub>3</sub> определяли хемилюминесцентным [1] и люминесцентно-кинетическим [2,3] методом, соответственно. Возбуждение f-f переходов Eu(fod) кардинальным образом сказывается на образовании координационной связи, приводя к резкому (более чем на порядок) увеличению устойчивости комплексов. При исследовании влияния полярности растворителя (бензол, толуол, о-ксилол, н-С<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, ССl<sub>4</sub>, СНCl<sub>3</sub>, СН<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) на комплексообразование Eu(fod)<sub>3</sub> с адамантаном, наряду с ожидаемой корреляцией прочности комплексов с диэлектрической проницаемостью, обнаружена инверсия величин констант устойчивости в основном и электронно-возбужденном состоянии [4].

Таким образом, возбуждение f-f-переходов лантаноидов оказывает значительное влияние на процессы комплексообразования и сольватации в растворах, что отражает вклад именно 4f-орбиталей Eu<sup>3+</sup> в образовании координационной связи с нейтральными аддуктами и сольватационные взаимодействия с растворителем.

### Литература

1. Казаков В.П., Волошин А.И., Остахов С.С.//Кинетика и катализ. 1999. №2. С.201.
2. Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б.//Успехи химии. 1994. Т. 64. №11. С.962.
3. Казаков В.П., Остахов С.С., Волошин А.И., Алябьев А.С.//Коорд. химия. 2001. Т.27. №2. С.151.

4. Казаков В.П., Остахов С.С., Алябьев А.С., Фаррахова Г.Г // ДАН. 2004. Т.398. №2. С.207.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ № 08-03-00147-а и 08-03-99008-р\_офи, ОХНМ РАН (№ 1-ОХ).

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИОЛАМИ

Т.А. Казакова, Ю.М. Дедков

Московский государственный областной университет  
j13021936@yandex.ru

Давно известна способность борной кислоты образовывать с кислородсодержащими лигандами комплексные соединения. Установлено, что при этом с полиолами образуется комплексная кислота, отличающаяся значительно большей кислотностью (возможно даже ее кислотно-основное титрование). Считается, что в этом случае образуются циклические эфиры борной кислоты с вытеснением 2-х протонов и кислотный характер комплексной кислоты объясняется оставшейся ОН-группой борной кислоты [1, 2]. Однако прямых доказательств такого механизма реакции мы в литературе не нашли.

В настоящей работе исследовали взаимодействие  $H_3BO_3$  с этиленгликолем (I), глицерином (II), пентаэритритом (III), сорбитом (IV) и некоторыми другими ди- и полиолами. Изучали кислотные свойства образующихся борополиолоатов, отношение компонентов в комплексных соединениях, число замещаемых в ходе реакций в молекуле полиола протонов. Выяснение этих параметров важно для понимания структуры комплексов.

В случае отщепления 2-х протонов от молекулы гликоля единственным диссоциирующим протоном, является оставшийся протон борной кислоты. В этом случае кислотность комплексной кислоты не должна существенно зависеть от строения диола. Методом потенциометрического титрования найдено, что в случае I - IV образуются комплексные кислоты, величины  $pK_a$  которых 6,4; 5,9; 6,5; 5,2 равны, соответственно, то есть существенно различаются. Методом изомолярных серий (ИМС) показано, что в системе образуются комплексы с отношением компонентов  $H_3BO_3$ :диол = 1:1. Методом дифференциального кислотного титрования найдено, что во всех случаях в ходе реакции отщепляется один протон. Полученные результаты могут свидетельствовать, что диссоциирует *оставшаяся ОН - группа полиола, а не борной кислоты*. По величине отклонения экспериментальной кривой ИМС от теоретической найдено, что степень диссоциации комплекса  $\alpha$  при суммарной молекулярной концентрации компонентов 0,05М равна для сорбита примерно 0,3. Тогда условная  $K_{уст} \sim 6,5 \cdot 10^{-3}$ .

### Литература.

1. Шварц Е.М. Комплексные соединения бора с полиоксосоединениями. – Лат.ССР, Акад. Наук, 1967.
2. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. – М.: Дрофа, 2004.

# КОМПЛЕКСЫ КРАУН-ЭФИРОВ С ГАЛОГЕНО-, ГАЛОГЕНОДИПЕРОКСО-, ДИ- И ТРИХРОМАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Г.Л. Камалов<sup>1</sup>, С.А. Котляр<sup>1</sup>, О.В. Шишкин<sup>2</sup>

*1 - Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса*

*2 - ГНУ «Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» НАН Украины», Харьков, Украина*

*gerbert\_kamalov@ukr.net*

Светлой памяти академика А.В.Богатского (1929–1983) посвящается

Разработаны подходы к синтезу и исследована структура комплексов (более 80 соединений) разнообразных краун-эфиров (КЭ) с галогено-, галогенодипероксо-, моно-, ди- и трихроматами лития, натрия, калия, цезия, кальция, бария и аммония.

Сопоставление величин  $I(\text{K-O}_{\text{Crown}})_{\text{av}}$  и  $\Delta I = I(\text{K-O}_{\text{Crown}})_{\text{max}} - I(\text{K-O}_{\text{Crown}})_{\text{min}}$  позволило провести своеобразную классификацию (скрининг) изученных комплексов, ориентация катиона в кристаллической структуре которых, в заметной степени определяется конформационной лабильностью макроцикла исходного КЭ.

Обнаружена взаимосвязь величин  $I(\text{Cr-O})_{\text{av}}$ ,  $I(\text{K-OCr})_{\text{av}}$ ,  $I(\text{K-O}_{\text{Crown}})_{\text{av}}$ ,  $\Delta I$  и  $\delta(\text{K}^+ - [\text{nO}]_{\text{Crown}})$  – отклонение катиона от средней плоскости атомов кислорода КЭ. Показано, что изменение длины связей  $\text{Cr-O}$  и, как следствие – реакционная способность комплексов в окислении бензилового спирта (БС), происходит под влиянием таких взаимодополняющих факторов, как смещение катиона относительно средней плоскости и центра полости КЭ, а также длина связи  $\text{K-OCr}$  и межмолекулярные взаимодействия  $\text{Cr=O} \cdots \text{K}^+ \cdot \text{КЭ}$  и  $\text{Cr-Hal} \cdots \text{K}^+ \cdot \text{КЭ}$ .

Показано, что при окислении спиртов комплексами КЭ с галогено-, ди- и трихроматами калия и натрия, процесс селективен – с высокими выходами образуется соответствующий альдегид (кетон). В отличие от хлорохромата и дихромата пиридиния (реагенты Кори и Кори-Шмидта, соответственно), не требуется большого избытка окислителя и отсутствует смолообразование. В зависимости от состава аниона, природы катиона и характера КЭ, скорость реакции изменяется в пределах порядка.

Обнаружена тесная связь скорости окисления БС изученными комплексами с такими параметрами их структуры, как  $I(\text{Cr-O})_{\text{av}}$  (реакционный центр) и  $\delta(\text{K}^+ - [\text{nO}]_{\text{Crown}})$ . Проведена количественная оценка реакционной способности этих комплексов. Выявлено, что комплексы КЭ с галогенодипероксохроматами, как правило, менее активны, чем комплексы соответствующих галогенохроматов. Изучена кинетика разложения комплексов  $\text{КЭ} \cdot \text{KCrO}_5\text{Cl} \rightarrow \text{КЭ} \cdot \text{KCrO}_3\text{Cl} + \text{O}_2$ . Предложены схемы механизмов исследованных реакций.

На основании результатов 3D QSP(A)R-анализа выявлены структурные фрагменты т.н. "продуктивных конформаций" КЭ и основные факторы, определяющие их активность как катализаторов межфазного переноса в окислении БС хлорохроматом калия.

*Данная работа поддержана Фондом Фундаментальных Исследований (Проект F7/463-2001) и Национальной Академией Наук Украины.*

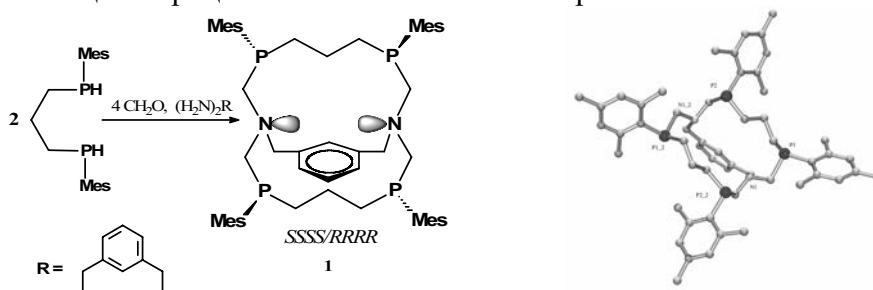
# ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА КРИПТАНДА, СОДЕРЖАЩЕГО ЧЕТЫРЕ АСИММЕТРИЧЕСКИХ ВНУТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФИНОГРУППЫ

К.Б. Канунников<sup>1</sup>, Р.Н. Наумов<sup>1</sup>, А.А. Карасик<sup>1</sup>, А.В. Козлов<sup>1</sup>, Ш.К. Латыпов<sup>1</sup>,  
О.Г. Синяшин<sup>1</sup>, С. Гомес-Руис<sup>2</sup>, Е. Хей-Хокинс<sup>2</sup>

1 - Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казанский научный центр Российской Академии наук; Казань, Россия

2 - Университет Лейпцига, Институт неорганической химии, Лейпциг, Германия  
kirillkan@mail.ru

Способность селективно связывать и прочно удерживать атомы щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов, а также лантаноидов является уникальным свойством криптандов. Благодаря этому на основе криптандов создаются эффективные сенсоры, катализаторы, органические электроды и люминисцентные материалы. Было показано, что взаимодействие бис(арилфосфино)пропанов, первичных аминов и формальдегида приводит к образованию нового класса макроциклических тетрафосфинов с хорошим выходом и отличной стереоселективностью. Высокая эффективность реакции обусловлена реализацией процесса ковалентной самосборки.



Нами обнаружен первый пример получения криптана в реакциях этого типа. Бициклический тетрафосфин был синтезирован в толуоле, с выходом 38 %, конденсацией диастереомерной смеси 1,3-бис(мезитилфосфино)пропана, формальдегида и м-ксилилендиамина. Образовался единственный, из пяти возможных стереоизомеров – рацемический *SSSS/RRRR*-изомер. Неподделенные электронные пары двух узловых атомов азота направлены внутрь макромолекулярной полости. У атомов фосфора в двух группах –CH<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>N– они направлены аксиально относительно 16-членного макроциклического остова.

1. R. N. Naumov, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, P. Lönnecke and E. Hey-Hawkins, Dalton Trans., 2004, 3, 357.
2. R. N. Naumov, A. A. Karasik, K. B. Kanunnikov, A. V. Kozlov, S. K. Latypov, K. V. Domasevitch, E. Hey-Hawkins and O. G. Sinyashin, Mendeleev. Comm., 2008, 18, 80.
3. A.A. Karasik, R.N. Naumov, Y.S. Spiridonova, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O. G. Sinyashin, Z. Anorg. Allg. Chem. 633, 2007, 205.

# КОМПЛЕКСЫ СКАНДИЯ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОЦИКЛА НА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

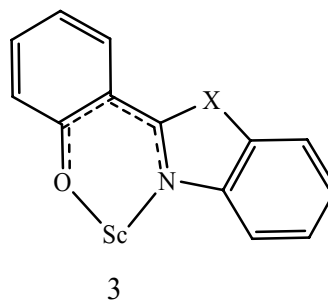
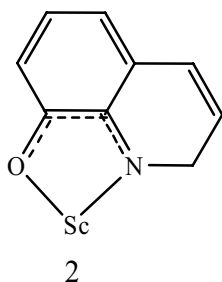
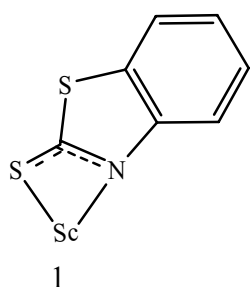
М.А. Каткова<sup>1</sup>, Н.С. Емельянова<sup>2</sup>, С.Ю. Кетков<sup>1</sup>, М.Н. Бочкарев<sup>1</sup>

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

*2 - Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

*marina@iomc.ras.ru*

Одним из центральных факторов направленного поиска высокоэффективных электролюминесцентных металл-органических комплексов является исследование структурных особенностей их внутренних металлоциклов, в которых распределение электронной плотности зависит от метал-лигандного взаимодействия. При этом слабое взаимодействие приводит к люминесценции комплекса за счет внутрелигандного (IL) перехода, сильное взаимодействие характеризуется образованием переходных состояний (MLCT или LMCT), которые могут обеспечивать высокоэффективную эмиссию комплекса. В настоящее время наименее изученным классом соединений, используемых для органических светоизлучающих диодов, являются комплексы с переносом заряда с лиганда на металл (LMCT). Нами выполнены расчеты и проведены электролюминесцентные исследования соединений скандия с четырех- (1), пяти- (2) и шестичленными (3) металлоциклами, которые являются удобной моделью для изучения внутрисистемных переходов этого класса благодаря простейшей  $d^0$  конфигурации иона  $Sc^{3+}$ .



Электролюминесцентные свойства исследованы на модельных простейших недопированных OLED устройствах конфигурации ITO\TPD\ScR<sub>3</sub>\Yb. Наблюдаемые смещения эмиссионных спектров согласуются с теоретическими расчетами распределения электронной плотности в металлоциклах.

*Работа проводится в рамках Программы Президиума РАН № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»*

## **СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4,-ТРИАЗОЛОВ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ЛАНТАНОИДАМИ, ИССЛЕДОВАННОЕ МЕТОДАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КИНЕТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Р.Р. Каюмова<sup>1</sup>, Е.Э. Клен<sup>1</sup>, С.А. Мещерякова<sup>1</sup>, Ф.А. Халиуллин<sup>1</sup>, А.В. Мамыкин<sup>2</sup>,  
С.С. Остахов<sup>2</sup>, В.П. Казаков<sup>2</sup>

*1 - Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия*

*2 - УРАН Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия*

*kazakov@anrb.ru*

Объектом исследования были 1,2,4-триазол и его тиетановые производные в неводных растворах.

Разработаны методы получения тиетанов на основе ксантина и бензимидазола. Они проявляют выраженное бронхолитическое, иммуномоделирующее действие и влияют на микросомальную активность печени и, следовательно, являются перспективными препаратами для фармации. Другая сторона их привлекательности состоит в усиливающемся интересе к полимерным комплексам с металлами, которые оказались эффективным материалом для электролюминесценции.

Исследовалась фотофизика растворов 1,2,4-триазолов и их тиетановых производных в неводных растворах солей лантаноидов (в основном европия (III)).

Обнаружено изменение как спектров поглощения в области разрешенного перехода европия, лежащего в ультрафиолетовой области, так и спектров возбуждения люминесценции. Изучено тушение ионов европия триазолами. Определены константы тушения. Обсуждается связь с комплексообразованием.

Методом кинетической люминесцентной спектроскопии исследована кинетика взаимодействия возбужденных хелатов европия с триазолами, которая обусловлена вхождением триазола в качестве четвертого лиганда и образованием смешаннолигандного комплекса.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ № 08-03-00147-а и 08-03-99008-р\_офи, ОХНМ РАН (№ 1-ОХ).

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ЛАЗЕРНОЙ ФОТОИОНИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

С.Ю. Кетков<sup>1</sup>, Х. Зельцле<sup>2</sup>, Э. Шлаг<sup>2</sup>

*1 - Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им.Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ*

*2 - Munich Technical University, Garching, Germany*

*sketkov@iomc.ras.ru*

Комплексы переходных металлов с карбоциклическими лигандами  $\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$  ( $n = 4 - 8$ ) и их замещенными производными до сих пор остаются одним из наиболее интересных классов металлоорганических и координационных соединений. Новые возможности для изучения их электронного строения открылись с появлением современных вариантов лазерной фотоионизационной спектроскопии – многофотонной резонансной фотоионизации (REMPI), спектроскопии фотоэлектронов нулевой кинетической энергии (ZEKE) и масс-селективной пороговой фотоионизации (MATI).

В данной работе обобщаются полученные в последние годы результаты исследований металлоценов, бис-ареновых комплексов и смешанных сэндвичевых производных переходных металлов методами REMPI и MATI спектроскопии. Охлаждение молекул металлокомплексов в сверхзвуковой струе и использование узких лазерных линий для

возбуждения и ионизации позволяют достичь уникальной точности в определении энергий электронных переходов, потенциалов ионизации и колебательных частот. Полученные данные относятся к свободным молекулам и могут служить основой для проверки достоверности результатов квантово-химических расчетов.

Высокое разрешение, достигаемое в лазерной спектроскопии, позволяет выявить новые свойства электронно-возбужденных молекул металлокомплексов (в частности, наличие эффекта Яна-Теллера), а также закономерности влияния заместителей (аддитивность и отклонения от нее для полизамещенных производных). С помощью МАТИ-спектроскопии впервые удалось идентифицировать индивидуальные вращательные изомеры метилзамещенных бис-ареновых комплексов хрома в газовой фазе и определить их потенциалы ионизации и колебательные частоты. Экспериментальные данные хорошо согласуются с квантово-химическими расчетами, выполненными в рамках теории функционала плотности.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1396.2008.3 (Поддержка ведущих научных школ), программ Президиума и ОХНМ РАН, а также Немецкого научного общества.*

## **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗШИХ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ БИС-АРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ**

С.Ю. Кетков, Н.А. Исаченков

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им.Г.А. Разуваева РАН,  
Нижегород, РФ  
sketkov@iomc.ras.ru*

Бис-ареновые комплексы ванадия привлекают внимание благодаря незамкнутой электронной оболочке с одним электроном на ВЗМО ( $a_{1g}$ ) орбитали, локализованной на атоме металла. d-d- переходы на эту МО могут проявляться в ближней ИК области. До сих пор спектры поглощения  $(\eta^6\text{-Arene})_2\text{V}$  в этом диапазоне не исследовались. Нами впервые были изучены спектры бис( $\eta^6$ -толуол)ванадия, бис( $\eta^6$ -о-ксилол)ванадия и бис( $\eta^6$ -мезитилен)ванадия в ближней ИК области. Параллельно были проведены квантово-химические расчеты с использованием теории функционала электронной плотности, включающей зависящий от времени формализм (TDDFT), которые позволили предложить новое отнесение и для более коротковолновых полос поглощения.

В спектрах поглощения растворов исследуемых соединений была зафиксирована полоса, соответствующая переходу  $e_{2g} \rightarrow a_{1g}$  (ВЗМО-1/ВЗМО-2  $\rightarrow$  ВЗМО), существование которой было предсказано на основании TDDFT расчета. При этом расхождение теоретических значений энергии перехода с полученными в эксперименте не превышало 0.2 эВ. Более коротковолновую полосу в области 450-470 нм в спектрах  $(\eta^6\text{-Arene})_2\text{V}$  традиционно относят к LMCT переходу  $e_{1u} \rightarrow a_{1g}$  [1]. Однако расчетные данные показывают, что она обусловлена MLCT переходом  $e_{2g} \rightarrow e_{2u}$ . Это согласуется с батохромным сдвигом полосы при введении донорных заместителей в ареновый лиганд, наблюдаемым в эксперименте. Величина сдвига для метильных групп хорошо описывается в рамках TDDFT расчетов.

1. M.P. Andrews, S.M. Mattar, G.A. Ozin // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 6. P. 1037.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1396.2008.3 (Поддержка ведущих научных школ), программ Президиума и ОХНМ РАН.*



## КОНЦЕПЦИЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ СОСТОЯНИЙ ОКИСЛЕНИЯ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ю.М. Киселёв

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
yu\_m@mail.ru

Представлено современное состояние концепции стабилизации состояний окисления на примере  $d$ - и  $f$ - переходных элементов. Кратко рассмотрены методы стабилизации [1], а также перспективы использования приёма «матричной стабилизации» для получения соединений, содержащих экстремально высокие состояния окисления ионов переходных элементов.

Предложена модель изменения окислительных состояний ионов переходных металлов при синтезе разнообразных матричных систем [2].

В этой модели предполагается, что движущей силой такого изменения выступает дальнедействующий кулоновский потенциал, формирующийся во время синтеза за счёт гетеровалентного замещения и появления компенсирующих заряд дефектов. В кристаллах с заряженными примесными ионами наличие подобной силы вызывает образование кластеров и их перемещение в неоднородном электростатическом поле, существующем внутри кристаллов. Наличие указанной силы не может не привести к изменению электронного состояния ионов примеси.

Так, при легировании полупроводников ионами  $3d$ - переходных металлов  $d$ -уровни этих ионов как бы привязаны к неким опорным электронным уровням матрицы (разность положения уровней внутриионных переходов равна разности энергий вершин валентной зоны). Кристаллическая решётка может реагировать на процесс перезарядки примесных центров, поляризуясь и экранируя в ионах примеси возможные осцилляции заряда, которые, в принципе, могут обуславливаться гетеровалентным замещением. Следствием этого может явиться возникновение в некой локальной области кристалла градиента потенциала, а при прохождении иона через этот градиент его зарядовое состояние может «подстроиться» под среднее состояние окисления атомов металла-хозяина решетки.

Обсуждаются также новые данные о высших состояниях окисления ртути в форме нейтрального  $\text{HgF}_4$  [3] и плутония (в виде  $\text{PuO}_4$ ), появившиеся в литературе в последнее время [4,5].

*Работа выполнялась при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 09-03-01041).*

### Литература

1. Киселёв Ю.М. //Журн. неорганической химии 2007.**52**(11). С.1826
2. Киселев Ю.М. // Успехи химии. **2009**. Т. 78(1). С.3
3. Wang X., Andrews L., Riedel S., Kaupp M. // Angew.Chem.Int. Ed. 2007.V.**46**. P.8371
4. Киселёв Ю.М., Никонов М.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Докл. РАН **2009**. Т.425(5) (в печати)
5. Киселёв Ю.М., Никонов М.В., Долженко В.Д., Ермилов А.Ю., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Докл. РАН **2009**. Т.426(1) (в печати)

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И МАРГАНЦА С 5,15-БИС(2'-ТИЕНИЛ)-3,7,13,17-ТЕТРАМЕТИЛ-2,8,12,18- ТЕТРАБУТИЛПОРФИНОМ

М.Е. Ключева, А.А. Никитин, А.С. Семейкин

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

Взаимодействием 2-тиенилкарбальдегида с 3,3'-дибутил-4,4'-диметил-2,2'-дипирролилметаном синтезирован 5,15-бис(2'-тиенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра-н-бутилпорфин (H<sub>2</sub>P). ЭСП  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 629 (3,68); 578 (3,87); 545 (3,92); 511 (4,19); 410 (5,30) (хлороформ). <sup>1</sup>H ЯМР  $\delta$  (м. д.): 10,24с (2H, мезо-H); 7,85д (2H, 3'H); 7,78д (2H, 5'H); 7,52т (2H, 4'H); 4,04т (8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,75с (12H,  $\beta$ -CH<sub>3</sub>); 2,21м (8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,78м (8H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,13т (12H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); -2,31уш. с. (2H, NH).

Комплексы CuP и (Cl)MnP получены реакцией Cu(АсО)<sub>2</sub>·Н<sub>2</sub>О и MnCl<sub>2</sub>·4Н<sub>2</sub>О с H<sub>2</sub>P в кипящем ДМФА. ЭСП  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): CuP 411 (4,69); 536 (3,57); 574 (3,78) (толуол); (Cl)MnP 369 (5,64); 480 (5,5); 574 (4,88) (толуол). Изучена кинетика диссоциации комплексов в смешанном растворителе АсОН-Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрациях серной кислоты 0,01÷0,07 моль/л (CuP) и 0,98÷3,23 моль/л ((Cl)MnP) в политермических условиях. Комплексы CuP и (Cl)MnP диссоциируют с выделением двукратно протонированного порфирина в соответствии с кинетическими уравнениями (1) и (2):

$$-dC_{\text{CuP}}/d\tau = k \cdot C_{\text{CuP}} \cdot (C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0)^2 \quad (1)$$

$$-dC_{(\text{Cl})\text{MnP}}/d\tau = k \cdot C_{(\text{Cl})\text{MnP}} \cdot h_0^2, \text{ где } h_0 - \text{общая кислотность растворителя} \quad (2).$$

Обоснован механизм диссоциации комплексов в смешанном растворителе АсОН-Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В докладе приводится сравнительный анализ устойчивости в растворах комплексов мезо-диарилзамещённых октаалкилпорфиринов.

*Работа выполнена при частичной поддержке Программы Президиума РАН № 18 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», Ведомственной целевой программы Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.2.1.1/2820 и гранта РФФИ № 09-03-97556.*

## ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ И ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОСУЛЬФАТ-ИОНА В СМЕСИ БРОМИДА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА И БРОМОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

М.А. Ковалева, Л.С. Баталина, А.М. Робов, В.А. Федоров

*ГОУ ВПО "Сибирский государственный технологический университет" г. Красноярск*  
Lera0727@yandex.ru

В предыдущих работах было показано, что замена одного электролита (NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>, MCl-HCl, M – Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) при постоянстве ионной силы раствора (I) приводит к уменьшению константы образования гидросульфат-иона в соответствии с уравнением:  $\lg \beta_{\text{HSO}_4^-} = \lg \beta_{\text{HSO}_4^-}^{\circ} - \alpha C_{\text{H}^+}$  где  $\beta_{\text{HSO}_4^-}$  - текущая константа,  $\beta_{\text{HSO}_4^-}^{\circ}$  - константа в чистом растворе инертной соли,  $\alpha$  - параметр неидеальности. Выбор HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> в качестве объекта исследования обусловлен тем обстоятельством, что в этой системе не образуются более сложные частицы (только HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>). И таким образом мы имеем только два эффекта: образование гидросульфат-иона и солевой (или вторичный) эффект среды.

В настоящем сообщении приведены результаты определения растворимости сульфата стронция при 25 °С в 1 молярных растворах (M,H)Br, где M – Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Ионная сила принимала значения 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0;

На рисунке для примера приведены данные по растворимости SrSO<sub>4</sub> (lgS) для ионных сил 0,5 и 4,0 в полулогарифмическом масштабе.

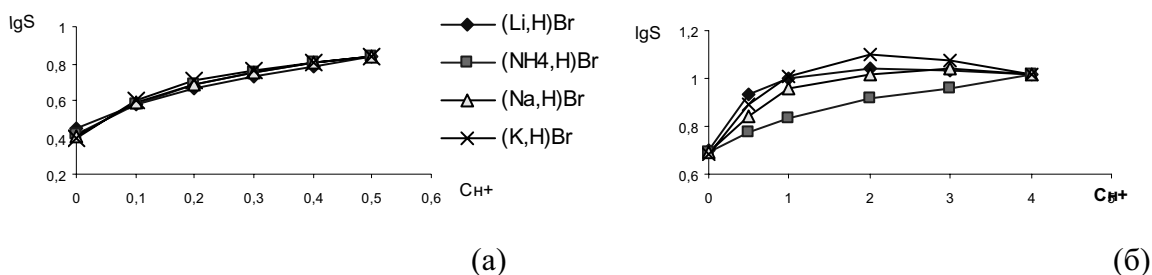


Рис. Зависимость lg S от Cn<sup>+</sup> при I=0.5(а),4,0(б).

При этом при малых ионных силах зависимости lg(S) – Cn<sup>+</sup> были практически линейными, т.е. в данном случае эффекты не проявляются. При высоких ионных силах они имеют экстремальный (с максимумом) характер, кроме NH<sub>4</sub>Br.

По предложенной ранее методике были рассчитаны  $\lg\beta^{\otimes}_{\text{HSO}_4^-}$  и  $\alpha$ . Параметр неидеальности ( $\alpha$ ) (эффект среды) оказался меньше, чем для соответствующих хлоридных систем. Значения  $\text{pPP}^{\otimes}_{\text{HSO}_4^-}$  и  $\lg\beta^{\otimes}$  пересчитаны на нулевую ионную силу и полученные значения этих величин при I→0 удовлетворительно согласуются с литературными данными:  $\text{pPP}^0=6,55\pm 0,02$ ;  $\lg\beta^0=1,78\pm 0,03$ .

## СТРУКТУРНЫЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕКСАГАЛОДИКУПРАТНЫХ(II) И ТЕТРАГАЛОКУПРАТНЫХ(II) КОМПЛЕКСОВ С ПРОТОНИРОВАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

О.В. Ковальчукова<sup>1</sup>, А.И. Сташ<sup>2</sup>, С.Б. Страшнова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup> - Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова, Москва, Россия

okovalchukova@mail.ru

Получен широкий набор анионных галогенидных (хлоридных, бромидных) комплексов меди(II), содержащих во внутренней или внешней сфере протонированные азотсодержащие органические основания карбоциклических и гетероциклических рядов. Установлены критерии образования гексагалодикупратных(II) и тетрагалодикупратных(II) комплексных анионов. На основании данных рентгеноструктурного анализа, ИК и электронной спектроскопии установлено, что в биядерных координационных соединениях типа (HL)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>X<sub>6</sub> (X = Cl, Br) координационная сфера аниона Cu<sub>2</sub>X<sub>6</sub><sup>2-</sup> может достраиваться электронодонорными фрагментами органических катионов или молекулами воды. Особенностью строения тетрагалодикупратных(II) комплексов является отсутствие координационных связей органических катионов с металлом-комплексобразователем. Стабилизация соединений осуществляется за счет формирования системы водородных связей АН...Х (А = О, N, С), объединяющих отдельные ионы в слои и формирующих межслоевое взаимодействие.

Обобщение литературных данных в совокупности с полученными авторами работы экспериментальных результатов позволили установить, что степень искажения CuX<sub>4</sub><sup>2-</sup> (X = Cl, Br) определяется типом органического катиона и практически одинакова для полиэдров CuBr<sub>4</sub><sup>2-</sup> и CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, параметры водородных связей (длины связей и углы между ними) определяются степенью искажения координационных полиэдров центрального

иона. Показано, что степени искажения координационного полиэдра  $\text{CuX}_4^{2-}$  определяются величинами констант протонирования органических катионов. Выявлены линейные зависимости частот полос поглощения d-d переходов и полос переноса заряда в электронных спектрах анионных галогенидных комплексов меди(II) от степени искажения координационного полиэдра и характера обменных магнитных взаимодействий в кристаллах. Получены эмпирические уравнения, связывающие степень искажения  $\text{CuX}_4^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) и положение полосы переноса заряда  $\text{Cu} \leftarrow \text{X}$  ( $\nu_{\text{ПЗЛМ}}$ ).

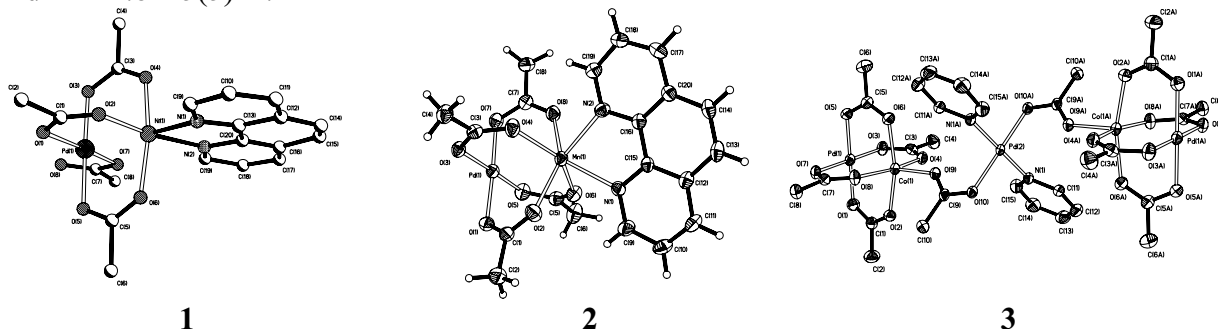
Построение корреляций структура – свойство показало перспективность оценки строения и магнитных свойств металлокомплексов по их физическим и физико-химическим характеристикам.

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

Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, И.А. Якушев, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев  
 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
 nkoz@jgic.ras.ru

Изучены химические 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, 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 пентаднерным 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  $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4\text{M}^{\text{II}}(\text{HOOCBu}^t)_n$  ( $n = 1-2$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№№ 08-03-01063, 08-03-90455, 08-03-01150 и 09-03-00514), Фонда Президента РФ (НШ-1733.2008.3) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 8).

1. Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, Ж.В. Доброхотова, В.Н. Икорский, И.П. Столяров, М.Н.Варгафтик, И.И. Моисеев, *Росс. нанотехнологии* **3–4** (2008) 100–114.

2. S.E. Nefedov, I.A. Yakushev, N.Yu. Kozitsyna, Z.V. Dobrokhotova, V.N. Ikorsky, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, *Inorg. Chem. Commun.* **10** (2007) 948–951.
3. S.E. Nefedov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, *Inorg. Chim. Comm.* **9** (2006) 755.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛЮТЕЦИЯ (III) И ЭРБИЯ (III) С АРИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНАМИ В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ

Е.А. Кокарева, Н.Г. Никитина, О.Г. Хелевина

ГОУВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет", г. Иваново, Россия  
kokareva\_el@inbox.ru

Исследовано состояние комплексов лютеция (III) октафенилтетрапиразинопорфиразина (1) и октапиридилтетрапиразинопорфиразина (2), а также комплекса эрбия (III) октафенилтетрапиразинопорфиразина (3) в протондонорных средах дихлорметан – трифторуксусная кислота и уксусная кислота – серная кислота.

На основании спектральных исследований в работе установлено, что в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  –  $\text{CF}_3\text{COOH}$  для комплексов (1) и (3) наблюдаются две стадии кислотно-основного взаимодействия. На первой стадии предполагается протонирование мезо-атомов азота макроцикла, на второй – атомов азота пиразиновых фрагментов. Определены величины  $pK$  образующихся кислотных свойств:

Для соединения (1)  $pK_1 = 2.59 \pm 0.04$ ;  $pK_2 = 0.7 \pm 0.07$ . Для соединения (3)  $pK_1 = 3.1 \pm 0.04$ ;  $pK_2 = 0.95 \pm 0.01$ .

Сравнение значений величин  $pK_1$  и  $pK_2$  показало, что комплекс эрбия (3) более основен, чем комплекс лютеция (1), что обусловлено большим ковалентным радиусом эрбия, и, как следствие, большим выходом его из плоскости макроцикла.

Кислотно-основные взаимодействия комплекса (2) в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  –  $\text{CF}_3\text{COOH}$  проходят в три стадии. Предполагается, что протонируются атомы азота пиридиновых фрагментов или атомы азота пиразиновых фрагментов. Определены константы кислотности образующихся форм:  $pK_1 = 2.57 \pm 0.01$ ;  $pK_2 = 1.85 \pm 0.05$ . На третьей стадии кислотно-основных взаимодействий наблюдается батохромное смещение Q-полосы, что свидетельствует о протонировании мезо-атомов азота. Величина  $pK_3 = 0.36 \pm 0.008$ .

Изучены процессы кислотно-основных взаимодействий в среде  $\text{CH}_3\text{COOH}$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сделано предположение о строении образующихся кислотных форм и определены константы их устойчивости.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА С ДИТОПНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
kokunov@igic.ras.ru

Координационные соединения одновалентного серебра  $\text{Ag}^+$  с дитопными N-содержащими лигандами дают широкое разнообразие одно-, двух- и трехмерных координационных полимеров. На самосборку таких соединений могут влиять различные факторы: координационные свойства металлов, природа мостиковых N-содержащих групп и противоионов, а также кислотность и состав используемых растворителей. С целью выявления конкретных факторов, влияющих на формирование молекулярных ансамблей, синтезированы и изучены кристаллические структуры ряда соединений  $\text{Ag}^+$  с различными N-содержащими лигандами.

Показано, что в структуре  $[\text{AgCF}_3\text{CO}_2(2,3\text{-Et}_2\text{Pyz})]$  (1) карбоксилатный димер серебра сохраняется и участвует в формировании бесконечных колонок из двоярных цепочек.

Характерной особенностью структуры является наличие каналов, внутрь которых ориентированы Et<sub>2</sub>- и CF<sub>3</sub>-группы. Сильная донорная способность и протяженность лиганда Bpeta, по сравнению с пиразинами, приводит к разрушению карбоксилатного мостика серебра в структуре [Ag CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (Bpeta)] (2) и самосборке супрамолекулярных слоев за счет слабого π – π-стэкинг взаимодействия. В структуре [Ag(Bpp)](CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), (3) молекула Bpp образует с атомами серебра волнообразные цепочки -Ag-Bpp-Ag-Bpp-, попарно переплетенные в двойную спираль, подобно двум спиральям в молекуле ДНК. Сдвоенные спирали удерживаются вместе за счет аргенто-фильности (взаимодействия Ag...Ag 3.278 Å). В структуре [Ag(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>CN) NO<sub>3</sub>] (4) реализуется 2D-полимер из зигзагообразных цепочек, объединенных координированными анионами NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в слое. Молекулы 2-пиримидинкарбонитрила в цепочках ориентированы карбонитрильными группами внутрь каналов и являются акцепторами протонов в водородных связях C-H...N. Для структуры [Ag(Me<sub>4</sub>Pyz)]PF<sub>6</sub> (5) и [Ag<sub>2</sub>(Me<sub>4</sub>Pyz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (6) показано, что увеличение отношения лиганд : металл при некоординированных анионах (PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) приводит к усложнению структурного мотива катиона от 1-D полимерно-цепочечного в 5 до 2-D слоистого из сопряженных шестичленных колец в 6. При взаимодействии молекул Me<sub>4</sub>Pyz с ионами Ag<sup>+</sup> в структуре [Ag(Me<sub>4</sub>Pyz)]NO<sub>3</sub> (7) образуются зигзагообразные цепочки, вытянутые во взаимно перпендикулярных направлениях. Взаимодействие Pyz с ионами Ag<sup>+</sup> в структуре [Ag (Pyz)]NO<sub>3</sub> (8) приводит к образованию линейных бесконечных цепочек -Pyz-Ag-Pyz-, объединенных слабосвязанными анионами NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в трехмерный каркас. Следует отметить, что для ряда структур характерно наличие пустот наноразмерного порядка, что приводит к формированию пористых супрамолекулярных ансамблей и открывает перспективы для создания материалов на их основе.

## КОМПЛЕКСЫ CO(2+), NI(2+) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ. РОЛЬ КООДИНИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ФОРМИРОВАНИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

Ю.В. Кокунов, В.В. Ковалев, Ю.Е. Горбунова  
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
kokunov@igic.ras.ru*

Синтезированы комплексы [CoL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I), [NiQ<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (II) и [NiZ<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] (III), где L, Q и Z = 2-метилпиразин, 4,4-диаминодифенилметан, 3,5-лутидин, соответственно, и определена их структура. Общей особенностью структур I и II является то, что L и Q проявляют по отношению к центральным атомам монодентатную функцию, а вторым атомом азота образуют водородную связь с координированными молекулами воды соседних комплексов. В I ион Co<sup>2+</sup> координирован по вершинам искаженного октаэдра двумя атомами азота L в транс-положении друг к другу и четырьмя атомами кислорода молекул воды. Длина связей Co-N 2,180, Co-O<sub>w</sub>ср. 2,079. В структуре образуются супрамолекулярные псевдо-металлоциклы за счет водородных связей Ow-H...N между координированными молекулами воды и концевыми атомами азота L. В результате реализуются супрамолекулярные слои, объединенные NO<sub>3</sub>-группами в трехмерный каркас. Подобным образом в структуре II образуются бесконечные цепочки. При этом в экваториальной плоскости искаженного октаэдрического комплекса Ni<sup>2+</sup> располагаются атомы кислорода двух монодентатных NO<sub>3</sub>-групп и двух молекул воды. Длины связей Ni-N 2,119, Ni-O 2,122, Ni-O(w) 2,047.

Структура III состоит из дискретных октаэдрических молекулярных комплексов. Ион Ni<sup>2+</sup> координирует два лиганда Z (Ni-N 2,093 Å), две молекулы воды (Ni-O 2,103 Å) и два ацетат-иона (Ni-O 2,048 Å), образующих слабо искаженный октаэдр. Взаимодействие между комплексами осуществляется посредством водородных связей, где донорами

протонов являются молекулы воды, акцепторами - некоординированные атомы кислорода ацетатных групп. В результате формируется супрамолекулярный каркас с большими пустотами.

## **ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

С.В. Корнев<sup>1</sup>, Ю.В. Шубин<sup>1</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1</sup>, С.А. Мартынова<sup>1</sup>, П.В. Снытников<sup>2</sup>

1 - ИХХ СО РАН

2 - ИК СО РАН

korenev@che.nsk.su

Синтез соединений, содержащих в своем составе несколько различных металлов, давно привлекает исследователей, как способ приготовления новых стартовых объектов для получения современных функциональных материалов. Двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в качестве основных составляющих заряженные координационные частицы, чрезвычайно удобны для создания таких предшественников. Изначально близкое расположение ионов различных металлов в кристаллической решетке ДКС позволяет получать при их превращениях (восстановление, термолиз) металлические и металлсодержащие системы, которые недоступны при использовании традиционных методов. Это обстоятельство особенно важно, когда речь заходит о металлах платиновой группы.

За последние годы сотрудниками Лаборатории химии редких платиновых металлов ИХХ СО РАН, разработаны эффективные способы синтеза более 130 новых ДКС. Для большинства полученных соединений установлено строение и проведено изучение основных физико-химических характеристик, в первую очередь исследованы превращения этих ДКС при нагревании в различных газовых атмосферах и проведено подробное исследование металлических и металлсодержащих фаз, образующихся в этих условиях.

В докладе рассмотрены особенности получения ДКС при использовании различных типов координационных ионов. Синтезированные ДКС имеют островное строение, геометрия элементарных ячеек определяется типом координационных полиэдров, составляющих соединения. Анализ всего массива полученных данных позволил выявить основные закономерности изменения параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) в изоструктурных рядах ДКС. Путем кристаллизации в составе ДКС удалось охарактеризовать некоторые комплексные ионы, строение которых ранее не было известно. На основе подробного изучения термических свойств ДКС, построены ряды устойчивости этих соединений и установлены основные закономерности, определяющие фазовый состав продуктов разложения. Разработаны низкотемпературные способы получения различных металлических твердых растворов, интерметаллидов и нанесенных биметаллических катализаторов.

*Работа выполнена при частичной поддержке междисциплинарного интеграционного проекта №112 СО РАН.*

## СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ DFT РАСЧЕТЫ НОВОГО АЦЕТАТА НИКЕЛЯ(II) ФОНАРИКОВОГО ТИПА С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

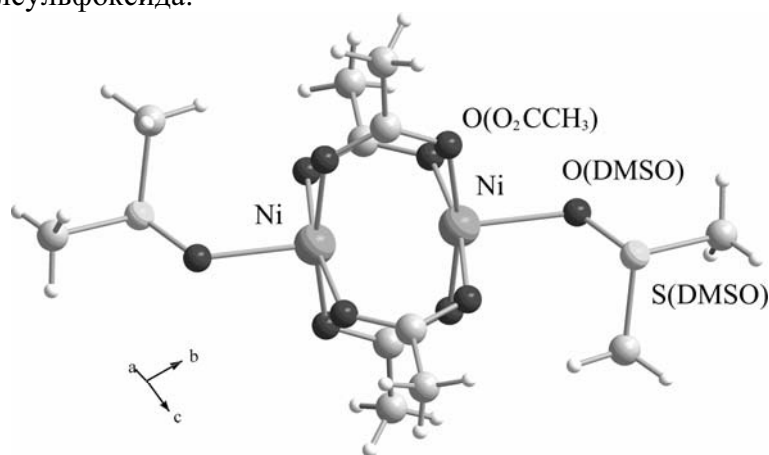
Т.М. Корнюхина<sup>1</sup>, А.В. Еремин<sup>1</sup>, Н.С. Панина<sup>1</sup>, В.Е. Заводник<sup>2</sup>, А.Н. Беляев<sup>1</sup>,  
С.А. Симанова<sup>1</sup>

1 - СПбГТИ(ТУ), каф. неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия

2 - НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, Россия

tanukori@yandex.ru

Синтезирован и исследован методами рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК-, электронной спектроскопии и элементного анализа новый комплекс никеля  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})_4(\text{O-DMSO})_2]$  с двумя молекулами диметилсульфоксида (DMSO), координированными в терминальных положениях через атом кислорода. Соединение образуется при кипячении оксида никеля(II) в уксусной кислоте с последующим добавлением диметилсульфоксида.



По данным РСА комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой P-1. Параметры элементарной ячейки, Å:  $a = 8.243$ ,  $b = 9.279$ ,  $c = 14.248$  Å,  $\alpha = 80.99^\circ$ ,  $\beta = 89.38^\circ$ ,  $\gamma = 88.39^\circ$ ,  $V = 1075.9 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $R = 3.8\%$ .

Усредненные межатомные расстояния в комплексе составляют: Ni...Ni 2.610, Ni...O( $\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3$ ) 1,965, Ni...O(DMSO) 2,140, O(DMSO)-S(DMSO) 1,507 Å

Методом DFT B3LYP в 6-31G\*\* базе проведены квантово-химические расчеты высокоспинового комплекса  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})_4(\text{O-DMSO})_2]$ . Получена оптимизированная структура комплекса в газовой фазе симметрии  $C_i$ , для которой анализ частот нормальных колебаний показал, что она соответствует минимумам на поверхности потенциальной энергии. Проанализировано распределение электронной и спиновой плотности. На базе полученных силовых полей, построены колебательные спектры соединений, проведено отнесение полос и сопоставление с экспериментальными данными.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

И.В. Королькова<sup>1</sup>, Г.В. Бурмакина<sup>1</sup>, Н.Г. Максимов<sup>1</sup>, Н.И. Павленко<sup>1</sup>, А.И. Рубайло<sup>2</sup>

1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск

pni@icct.ru

Электрохимическими и спектроскопическими методами изучены биядерные комплексы платины и палладия с моно- и бидентатными фосфорсодержащими лигандами:  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$  (1);  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnM}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{LL}'$ , где  $\text{M} = \text{Pt}$ ,  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{L}' =$



$P(OPr-i)_3$  (**2**);  $L = CO$ ,  $L' = PPh_3$  (**3**);  $L, L' = P(OPh)_3$  (**4**);  $L, L' = P(OPr-i)_3$  (**5**);  $L = P(OPr-i)_3$ ,  $L' = PPh_3$  (**6**);  $L, L' = PPh_3$  (**7**);  $M = Pd$ ,  $L, L' = PPh_3$  (**8**);  $M = Pt$ ,  $P-P = Ph_2P(CH_2)_n PPh_2$ ,  $n = 1$  ( $dppm$ ) (**9**),  $2$  ( $dprpe$ ) (**10**),  $3$  ( $dpppp$ ) (**11**);  $M = Pd$ ,  $P-P = dprpe$  (**12**),  $dpppp$  (**13**).

Все исследуемые гетероядерные комплексы восстанавливаются в одноэлектронную стадию. В ряду комплексов  $3 > 2 > 7 \geq 4 > 6 > 5$  наблюдается сдвиг потенциалов восстановления в отрицательную область. Эта зависимость в основном отражает увеличение суммарного донорного эффекта лигандов  $L$  и  $L'$  у атома  $Pt$  в данном ряду. Значения редокс потенциалов **6** и **7**, содержащих лиганд  $PPh_3$  в цис-положении к связи  $Mn-Pt$ , выпадают из общей закономерности, и эти комплексы восстанавливаются легче, чем соединения с более акцепторными фосфитными лигандами. В УФ спектрах наблюдается уменьшение длины волны  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода в этом же ряду. В ИК спектрах в области валентных колебаний карбонильных групп фрагмента наблюдаются две полосы поглощения различной интенсивности (терминальная  $CO_T$  и полумостиковая  $CO_{PM}$ ). В ряду комплексов **1-7** происходит понижение частоты  $\nu(CO_{PM})$  и увеличение разности  $\Delta\nu = \nu(CO_T) - \nu(CO_{PM})$ . Причиной данного поведения является более сильное в молекулах **6** и **7** по сравнению с **4** и **5**, взаимодействие между атомом  $Pt$  и одним из лигандов  $CO$  при атоме  $Mn$ , которое приводит к увеличению электрофильного характера атома  $Pt$  в этих соединениях.

Замещение терминальных фосфорсодержащих лигандов  $LL'$  при атоме  $Pt$  в **2-7** на хелатные дифосфиновые  $P-P = dppm, dprpe, dpppp$  по данным рентгеноструктурного анализа приводит к образованию мостиковой  $CO$  группы, что проявляется в обратимости одноэлектронного восстановления комплексов **9-11** и большем смещении полосы  $CO_{PM}$  в низкочастотную область.

Плавный переход терминальной – полумостиковой – мостиковой координации одной из  $CO$  групп фрагмента  $Cr(CO)_2Mn$  в комплексах  $Cr(CO)_2MnM(\mu-C=CHPh)LL'$  ( $M = Pt, Pd$ ) отражается в закономерном изменении электрохимических и спектроскопических характеристик.

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ КАРБОНИЛФОСФИНОВЫХ ЖЕЛЕЗО-ПЛАТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

И.В. Королькова<sup>1</sup>, Г.В. Бурмакина<sup>1</sup>, Н.Г. Максимов<sup>1</sup>, Н.И. Павленко<sup>1</sup>, А.И. Рубайло<sup>2</sup>

*1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

*2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск*

*pni@icct.ru*

Настоящая работа посвящена исследованию влияния строения металлоциклических железо-платиновых комплексов с моно- и бидентатными фосфорсодержащими лигандами:  $Fe_3(CO)_{12}$  (**1**),  $(PPh_3)(L)PtFe_2(CO)_8$ , где  $L = CO$  (**2**),  $PPh_3$  (**3**),  $AsPh_3$  (**4**),  $SbPh_3$  (**5**),  $P(OEt)_3$  (**6**),  $P(OPh)_3$  (**7**),  $(dprpe)PtFe_2(CO)_8$  (**8**) на их физико-химические свойства.

Известно, что электронодонорная способность лигандов  $L$  возрастает в ряду  $L = CO < P(OPh)_3 < P(OEt)_3 < SbPh_3 \approx AsPh_3 < PPh_3$ , и, как правило, коррелирует со значениями редокс потенциалов, с частотами  $CO$  колебаний и характеристиками электронных переходов в УФ спектрах. Однако комплексы **3-5** с фосфиновым, арсиновым и стибинным лигандами восстанавливаются легче, чем комплексы **6-7**, содержащие более акцепторные фосфитные лиганды. В электронных спектрах поглощения комплексов **3-5** также имеются изменения положения полос переходов, обусловленных металлоциклом, по сравнению с комплексами **2, 6-7**. Это свидетельствует об изменении делокализации электронной плотности в связях  $Fe-Fe$  и  $Pt-Fe$ . В ИК спектрах комплексов **2-7** присутствуют полосы, относящиеся только к колебаниям  $CO_T$  терминальных и  $CO_{PM}$  полумостиковых групп, в отличие от комплекса **1**, в котором наряду с  $CO_T$  содержатся и  $CO_M$  мостиковые группы. Замена одной из вершин  $[Fe(CO)_4]$  в молекуле  $Fe_3(CO)_{12}$  на более электронодонорный фрагмент  $Pt(L)(PPh_3)$ , включающий атом  $Pt$ , обладающий более

высокой основностью по сравнению с Fe, и более электронодонорные фосфорсодержащие лиганды по сравнению с CO, приводит к увеличению электронной плотности на металлоостове, в результате чего возрастает энергия кластерной НВМО, на которую поступают электроны при восстановлении. Комплекс **8** с хелатным дрре лигандом в отличие от комплексов **2-7** восстанавливается с обратимым присоединением двух электронов. В этом комплексе согласно данным ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, имеются CO группы более близкие к мостиковой координации Pt...CO(Fe). Таким образом, проведенные исследования представленных трехъядерных комплексов показали, что введение электронодонорных лигандов или металлсодержащего фрагмента меняет электронные свойства кластеров и их строение. Полученные закономерности позволяют без применения рентгеноструктурного анализа указать на наличие определенных структурных особенностей.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ДИОКСИМАТОВ КОБАЛЬТА С ШЕСТИАЗОТНЫМ КООРДИНАЦИОННЫМ УЗЛОМ

Э.Б. Коропчану<sup>1</sup>, П.Н. Боурош<sup>2</sup>, А.П. Риж<sup>1</sup>, И.И. Булхак<sup>1</sup>, О.А. Болога<sup>1</sup>, Я. Липковский<sup>3</sup>

*1 - Институт химии АНМ, Кишинев, Республика Молдова*

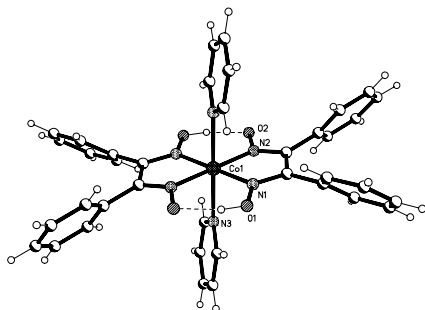
*2 - Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Республика Молдова*

*3 - Институт физической химии ПАН, Варшава, Польша*

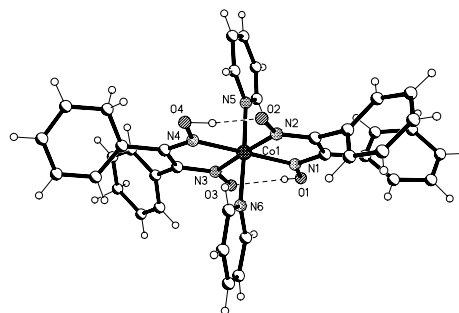
*ecoropceanu@yahoo.com*

Синтезированы координационные соединения  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{DfgH})_2(\text{Py})_2]$  (**1**),  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{DfgH})_2(\text{Py})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) и  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{MEgH})_2(\text{Py})_2][\text{BF}_4] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (**3**), где DfgH<sup>-</sup> и MEgH<sup>-</sup> – моноанионы α-бензилдиоксима и метилэтилглиоксима, соответственно. Изучены ИК-спектры, методом РСА установлены их молекулярные и кристаллические структуры.

Комплексы кобальта в **1–3** имеют октаэдрическое строение: экваториальная плоскость образована двумя моноанионами диоксима, объединенными двумя внутримолекулярными связями O–H...O (в ИК спектрах ~1740 см<sup>-1</sup>), образуя псевдомacroцикл, а две молекулы Py занимают аксиальную координату, располагаясь практически перпендикулярно ей. Так как в **1** и **2** кобальт находится в степени окисления +2, а в **3** – +3, рассматриваются особенности организации координационного узла CoN<sub>6</sub>. В центросимметричном комплексе **1** четко прослеживаются тетрагональные искажения в октаэдре, что выражается в существенном различии экваториальных и аксиальных межатомных расстояний Co–N (1.900 и 2.233 Å соответственно). При этом в **2** расстояния Co–N<sub>(оксим)</sub> и Co–N<sub>(py)</sub> в комплексе находятся в более узком интервале значений (средн. 1.919 и 1.957 Å). Вероятно, такие различия связаны как с упаковкой молекул в кристалле, так и системой водородных связей образованных в них.



Строение комплекса в **1**



Строение комплекса в **2**

В **3** в двух независимых комплексных катиона  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{MEgH})_2(\text{Py})_2]^+$  значения межатомные расстояния Co–N<sub>(оксим)</sub> и Co–N<sub>(py)</sub> имеют средние значения 1.880 и 1.951 Å. Катионы в кристалле вовлечены в образовании сложной системы водородных связей с анионами  $[\text{BF}_4]^-$  и молекулами воды.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ТЕРМОЛИЗА АЦЕТАМИДАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ, СОДЕРЖАЩИХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИН

П.С. Коротеев, Т.Н. Федотова, Г.Н. Кузнецова, Ж.В. Доброхотова, И.Л. Еременко

*ИОНХ РАН*

*pskoroteev@list.ru*

Развитие координационной химии благородных металлов по-прежнему характеризуется необычайной интенсивностью, при этом практическое применение результатов исследований оказывается плодотворным и разнообразным. Ранее нами было выполнено исследование твердофазного термолита ряда полиядерных ацетамидатных комплексов Pt(III) и Pt(II) известного строения и "синей" состава  $Pt(NHCOCH_3)_2 \cdot H_2O$  и  $Pt(bipy)(NHCOCH_3)_2(NO_3)$ , анализ полученных результатов позволил предположить строение последних. В работе мы исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа разложение в инертной атмосфере тетраядерного ацетамидата Pt известного строения  $[(phen)Pt(\mu-NHCOCH_3)Pt(phen)]_2(NO_3)_4$  (I), диамина Pt(II)  $[Pt(phen)Cl_2]$  (II) и трех "синей" состава  $Pt(phen)(NHCOCH_3)_2X$  ( $X = NO_3^-$  (III),  $CF_3SO_3^-$  (IV),  $Cl^-$  (V)), содержащих 1,10-фенантролин (phen), являющийся более объемным и жестким лигандом, чем 2,2'-Bipy и имеющий значительно более высокую температуру кипения. Исследование термолита I и II показало необычный характер разложения: при окислительно-восстановительном удалении анионных лигандов имеет место формирование структуры металлической платины, которая, вероятно, является катализатором деструкции 1,10-фенантролина без удаления его из конечного твердого продукта разложения. Наличие металлической Pt и графитоподобных структур в продукте термолита подтверждено методом РФА. Разложение трех "синей" имеет идентичный характер. На начальной стадии отмечается удаление одного ацетамидатного лиганда, затем, вероятно, формирование новой структуры с изменением координации оставшегося ацетамидатного лиганда и, далее, окислительно-восстановительное удаление анионного лиганда (деструкция в случае трифлатного аниона), формирование металлической Pt и каталитическая деструкция 1,10-фенантролина. Массовая доля твердого продукта разложения в пределах погрешности эксперимента для всех комплексов отвечает формальному содержанию в них Pt и 1,10-фенантролина. Полученные результаты позволяют предполагать безмостиковое строение комплексов III – V.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 08-03-00365, 07-03-12131 и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НОВЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И АКТИНИДАМИ

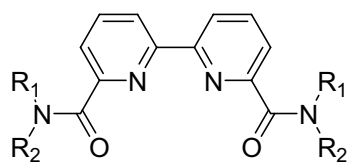
А.А. Костин<sup>1</sup>, Н.Е. Борисова<sup>1</sup>, В.В. Герасимчук<sup>1</sup>, И.И. Елисеев<sup>2</sup>

*1 - МГУ им. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

*2 - ФГУП «НПО "Радиовый институт им. В.Г.Хлопина"», С-Петербург, Россия*

*andrey.a.kostin@gmail.com*

Производные ароматических  $\pi$ -донорных азотистых гетероциклов находятся в фокусе исследований в различных областях современной химии, медицины и материаловедения благодаря своей способности связывать и прочно удерживать ионы металлов, в том числе и редкоземельных элементов. Для изучения распознавания и комплексообразования РЗЭ с полиядерными гетероароматическими лигандами нами был синтезирован ряд амидов полициклических гетероароматических дикислот бипиридила (I) и фенантролина (II).

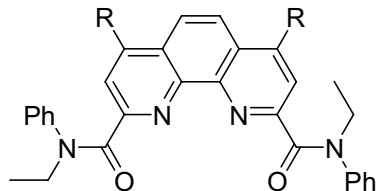


(I)

a)  $R_1=R_2=n\text{-Bu}$

b)  $R_1=R_2=n\text{-Oct}$

c)  $R_1=\text{Et}, R_2=\text{Ph}$



(II)

a)  $R = \text{O-n-Pentyl}$

b)  $R = \text{Ph}$

По данным рентгеноструктурного анализа соединения **Ic** обнаружено, что в кристалле молекулы претерпевают значительное упорядочение за счет стекинг-взаимодействия. Сканирование поверхности потенциальной энергии с использованием метода DFT показало, что рассчитанные барьеры внутримолекулярного вращения вокруг CO–N связи амидной группы хорошо согласуются с данными, экспериментально измеренными в растворе с помощью метода ДЯМР.

Было изучено комплексообразование полученных лигандов с РЗЭ и синтезированы комплексы с нитратами лантана, европия и тербия. Полученные соединения были охарактеризованы данными ЯМР и масс-спектрологии. Строение комплексов было предложено на основании квантовомеханических расчетов методом DFT (PBE, Tz).

Для комплексов **I** с нитратом лантана с различным соотношением металл – лиганд (1:1, 1:2 и 1:3) методом ДЯМР была определена энергия активации конформационного вращения вокруг CO – N связи в амидной группировке. Характер зависимости энергии активации от соотношения металл – лиганд с выраженным минимумом для комплекса состава 1:1 позволил сделать вывод о том, что с ростом лигандного числа снижается степень участия атомов кислорода карбоксильных групп в координации с ионом металла. Экстракционные свойства амидов **I** были исследованы на примере пары америций – европий в растворах азотной кислоты. Полученные данные свидетельствуют о том, что амиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты являются эффективными и селективными экстрагентами для РЗЭ и актинидов.

Кроме того, комплексы амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с европием и тербием обнаруживают весьма интересные фотофизические свойства.

Таким образом, получена серия новых полиядерных гетероароматических лигандов и их комплексов, представляющих интерес как потенциальные селективные экстрагенты, сорбенты, а также новые люминесцентные материалы.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ И АМИНОСПИРТАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

И.В. Котенева, И.А. Котлярова

*Московский государственный строительный университет, кафедра Общей химии, Москва, Россия  
sudeykina@mail.ru*

Для исследования мы использовали  $\text{H}_3\text{BO}_3$  марки хч, моноэтаноламин марки осч и диэтаноламин марки осч. Реакции проводили при комнатной температуре в водной среде.

Спектры продуктов реакций регистрировались на ИК-фурье-спектрометре Nicolet Magna-750.

В ИК-спектрах продуктов обеих реакций наблюдается некоторое сходство. Во-первых, отмечаются пики частотой  $\sim 3100$  см, что согласно с [1] служит подтверждением факта образования координационной связи  $B \leftarrow N$ . В то же время поглощение при 1200-1100 см характеризует валентные колебания  $B \leftarrow N$  в тетраэдре. Полоса поглощения при 1340 см в обоих спектрах связана с наличием связи  $B-O-C$  [1], что является подтверждением образования эфира между борной кислотой и аминспиртами. О наличии свободных гидроксильных групп у атома В, можно судить по пикам ИК-спектров с частотой 3530-3200 см, которые присутствуют в обоих случаях. Причем в спектре продуктов реакции между борной кислотой и диэтаноломином интенсивность этого пика в 2 раза ниже, чем в спектре продуктов реакции борной кислоты и моноэтанолamina. В связи с этим можно предложить следующие схемы взаимодействия, рис. 1 и 2.

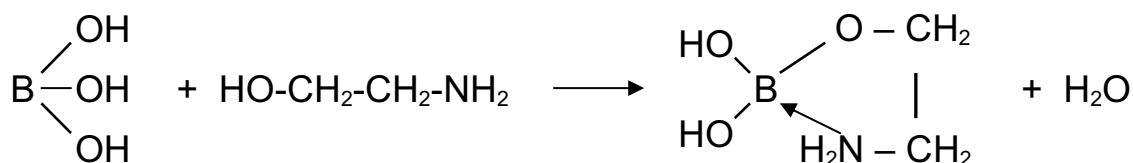


рисунок 1. Схема взаимодействия борной кислоты с моноэтаноломином

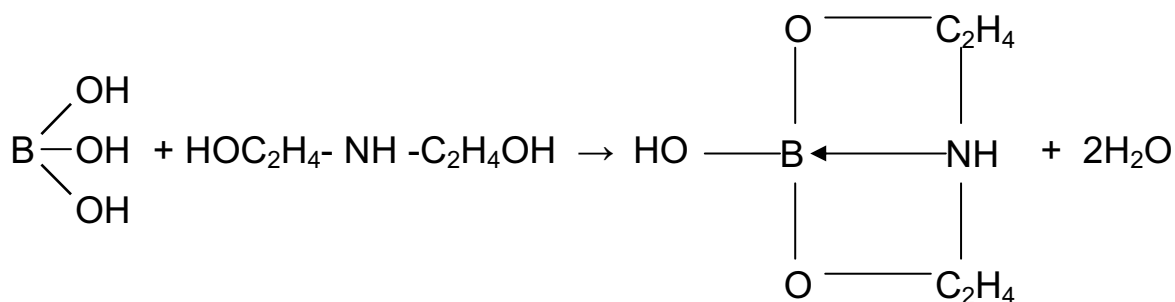


рисунок 2. Схема взаимодействия борной кислоты с диэтаноломином

[1] Алекперов Э.Р., Резник А.М. Комплексообразование бора с азот- и кислородсодержащими лигандами // Координационная химия, 1993., т. 19, №1, с.5-14.

## СОСТАВ 5-СУЛЬФОСАЛИЦИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) И КИНЕТИКА ИХ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НА РТУТНОМ КАПАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ

В.И. Кравцов, Р.К. Астахова, С.Р. Балущкина, Ю.М. Демьянчук  
СПбГУ, химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
kravtsov\_ech\_spb@mail.ru

Исследования кислотно-основных равновесий комплексов родия(III) с анионами 5-сульфосалициловой кислоты  $H_3L$  и их электровосстановления показали, что координированные анионы  $L^{3-}$  лабилизируют молекулы воды в комплексах вида  $RhL(H_2O)_4$ . В работе использовали длительно выдержанные растворы  $HClO_4$  (2.7M) с отношениями общих концентраций  $q = c_L / c_{Rh}$  от 1 до 200. Из них готовили растворы с pH от 2 до 4.5, содержавшие  $NaClO_4$ . Раствор (А) -  $5 \cdot 10^{-4}$  или  $10^{-3}M$  Rh(III), при  $q = 1$ ,  $1M$   $NaClO_4$ , pH 4.0 титровали со стеклянным электродом раствором (В) –  $0.05M$   $Na_2HL$ ,  $0.9M$   $NaClO_4$ , pH 4.0. На первом этапе титрования pH практически не изменялся, а на втором этапе он уменьшался до 3.83-3.86. Это объяснено взаимодействием вводимых в раствор (А) анионов  $HSSa^{2-}$  на первом этапе с комплексами вида  $RhOH^{2+}$  и  $RhLOH^-$ , из которых получались комплексы  $RhL$  и  $RhL_2^{3-}$ . На втором этапе титрования протекала реакция



согласно которой  $[\Delta\text{RhL}_2^{3-}] = [\Delta\text{H}^+]$ , где  $[\Delta\text{H}^+]$  и  $[\Delta\text{RhL}_2^{3-}]$  – концентрации, ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{RhL}_2^{3-}$ , образовавшихся в результате реакции (1). Значения рН от 4.0 до 3.83 устанавливались на втором этапе титрования сразу после введения добавки раствора (В) в раствор (А). Это свидетельствовало о высокой подвижности внутрисферных молекул воды, замещаемых в комплексе  $\text{RhL}(\text{H}_2\text{O})_4$  лигандом  $\text{L}^{3-}$ , и быстром отщеплении протона от  $\text{HL}^{2-}$  при протекании реакции (1). Предполагая, что после первого этапа титрования  $[\text{RhL}] = [\text{RhL}_2^{3-}]$ , с использованием значений  $[\Delta\text{H}^+]$  и рН были рассчитаны равновесные концентрации участвующих в реакции (1) частиц и ее константа равновесия  $K_{\text{eq}} = 0.18 \pm 0.05$ , а также ступенчатая константа устойчивости комплекса  $\text{RhL}_2^{3-}$   $\lg K_2 = 10.72$ .

При электровосстановлении на ртутном каплюющем электроде комплексов  $\text{RhL}_2^{3-}$  ( $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ), преобладавших в растворах 0.01-0.1M  $\text{HL}^{2-}$ , рН 4.5, 0.2M  $\text{NaClO}_4$  и в сходных растворах с рН 4.0 и 1M  $\text{NaClO}_4$  получено две постоянноточковые волны. Диффузионный предельный ток первой волны не зависит от  $[\text{HL}^{2-}]$ , а ее потенциал полуволны с увеличением  $[\text{HL}^{2-}]$  смещается в сторону более отрицательных значений. Из полярограмм установлен коэффициент  $b_k \approx 140 \text{mV}$ , свидетельствующий об участии в медленной электрохимической стадии комплексов  $\text{RhL}$ , образующихся в обратимых условиях из комплексов  $\text{RhL}_2^{3-}$ . В области второй волны  $\text{Rh(III)}$  восстанавливался до  $\text{Rh(0)}$  и выделялся водород.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНА И ИХ СО(II) КОМПЛЕКСОВ

Е.М. Кувшинова, А.С. Семейкин, С.А. Сырбу, О.А. Голубчиков

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

Исследована кинетика образования и диссоциации кобальтовых комплексов мезо-фенильных производных октаметилпорфина: 5-фенилоктаметилпорфина (I); 5,10,15-трифенилоктаметилпорфина (II); 5,10,15,20-тетрафенилоктаметилпорфина (III); 5,10-бис-(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфина (IV); 5,15-бис(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)-октаметилпорфина (V); 5,10,15-трис(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфина (VI); 5,10,15,20-тетракис(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфина (VII) в уксусной кислоте и пиридине.

Данные, полученные при исследовании кинетики образования комплексов кобальта с порфиринами (I-VII) в пиридине и диссоциации их в уксусной кислоте с добавками  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , показывают, что по мере нарастания степени деформации порфиринового макроцикла наблюдается увеличение констант скорости реакций диссоциации и констант реакций комплексообразования, при этом энергия активации уменьшается. Самыми реакционноспособными в реакциях диссоциации и образования кобальтовых комплексов оказались порфирины (III и VII), деформация ароматического макроцикла у которых максимальна благодаря наличию в мезо-положениях четырех фенильных групп.

Иная картина наблюдается при исследовании реакции комплексообразования порфиринов с ацетатом кобальта в уксусной кислоте. Нарастание деформации тетрапиррольного лиганда при переходе от (V) к (VII) вызывает уменьшение значения константы скорости, предэкспоненты и незначительный рост энергии активации.

Противоположную зависимость кинетических параметров порфиринов в уксусной кислоте можно объяснить тем, что она образует прочные водородные связи с третичными атомами азота макроцикла, которые препятствуют атаке сольватоккомплекса  $\text{Co}^{2+}$  на реакционный центр. Наиболее деформированный порфирин (VII) легко протонируется и реакция протекает с низкой скоростью из-за ничтожного количества свободного порфина.

Введение в 3,5-положения фенильных колец *трет*-бутильных заместителей приводит к увеличению устойчивости металлокомплексов и уменьшению скорости комплексообразования вследствие экранирования их реакционных центров.

## ТИОКАРБАМИДНЫЙ КОМПЛЕКС ОСМИЯ(IV)

Е.К. Култышкина<sup>1</sup>, О.В. Рудницкая<sup>1</sup>, В.С. Сергиенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup> - Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия  
ekultyshkina@rambler.ru

Важное место среди соединений осмия занимают тиокарбамидные комплексы. Известно, что в кислых растворах в присутствии избытка Thio образуются красные комплексы осмия(III). В литературе отсутствуют данные о существовании галогенотиокарбамидных комплексов осмия(IV), несмотря на то что степень окисления +4 является одной из наиболее характерных для этого элемента. Не описаны такие комплексы и для других редких платиновых металлов.

Установлено, что при взаимодействии  $K_2[OsO_2(OH)_4]$  с тиокарбамидом в растворах HCl с концентрацией 4 – 6 моль/л образуются фиолетовые растворы, из которых выпадают синие кристаллы состава  $[Os^{IV}Thio_2Cl_4] \cdot 2H_2O$ . Условия – невысокая концентрация осмия ( $n \cdot 10^{-3}$  моль/л) и соотношение Os:Thio = 1:3–1:5.

Данный комплекс был получен и взаимодействием тиокарбамидных комплексов осмия(III)  $[OsThio_6]Cl_3 \cdot H_2O$  или  $[OsThio_5Cl]Cl_2$  с конц. HCl.

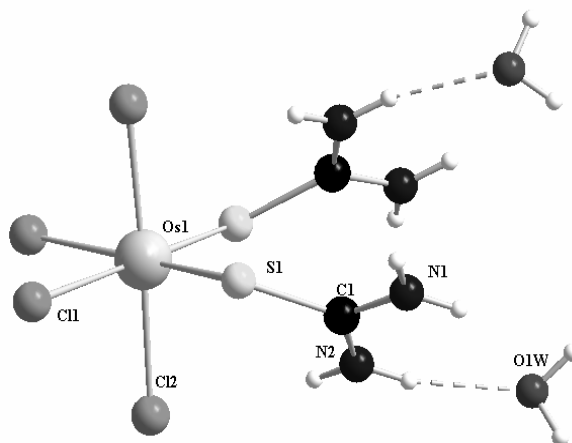
Соединение нерастворимо в воде и спирте, заметно растворяется в ацетоне, хорошо в ДМФА с образованием растворов зеленого цвета. В ИК спектре кроме полос, характерных для координированного Thio, присутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей Os–Cl ( $297\text{см}^{-1}$ ), Os–S ( $260\text{см}^{-1}$ ), OH молекул воды ( $3518\text{см}^{-1}$ ).

По данным РЭ исследования значение  $E_{\text{св. } 4f_{7/2}}$  электронов осмия в комплексе составляет 54,1 эВ, что характерно для соединений Os(IV). Энергия связи 2р электронов хлора (199,3 эВ) соответствует внутрисферному положению атомов хлора.

Строение комплекса  $[OsThio_2Cl_4] \cdot 2H_2O$  установлено методом РСА. Кристаллы относятся к тетрагональной сингонии. Параметры ячейки:  $a = 8.563(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 9.279(1)\text{ \AA}$ ,  $V = 680.4(1)\text{ \AA}^3$ . Пр.гр.  $P\bar{4}$ ,  $Z = 2$ . Координационный полиэдр осмия представляет собой искаженный октаэдр с *цис*-расположенными атомами серы тиокарбамида (рисунок). Следует отметить, что тиокарбамидные комплексы *цис*-конфигурации в литературе почти не описаны.

Расстояния Os–Cl составляют 2,36 и 2,43 Å для атомов хлора, находящихся в *цис*- и *транс*-положениях к тиокарбамиду соответственно. Тиокарбамид является лигандом, обладающим сильным статическим трансвлинием, что объясняет различие в длинах связей Os–Cl. В свою очередь, расстояния Os–S (2,307 Å) значительно меньше, чем в комплексе  $[OsThio_6]Vr_3 \cdot H_2O$  (2,39–2,40 Å) [1]. Атомы хлора и молекулы воды образуют водородные связи с  $NH_2$ -группами тиокарбамида.

[1] Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Венковский Н.У., Сташ А.И. Кристаллография, 2007, 52, 242.



# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЯДА АМИНОКИСЛОТ С ИОНОМ КАЛЬЦИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В.Ю. Курочкин, В.В. Черников, А.И. Лыткин  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
ram27@mail.ru

Аминокислоты представляют собой класс органических соединений, молекулы которых содержат как карбоксильные, так и amino-группы. Представителями аминокислот являются аспарагин ( $\text{HAsn}^{\pm}$ ), глутамин ( $\text{HGlu}^{\pm}$ ) и лейцин ( $\text{HLeu}^{\pm}$ ).

Данные аминокислоты относятся к «фундаментальным», т.е. участвуют в построении белков. Ионы кальция присутствуют во многих живых организмах и как следствие оказывают влияние на процессы, протекающие в клетках, а также активируют действие многих ферментов. В связи с этим большое значение имеет всестороннее исследование комплексных соединений этих аминокислот с ионом кальция.

В настоящей работе потенциометрическим методом исследовано комплексообразование L-аспарагина, L-глутамина, L-лейцина с ионом кальция в области  $\text{pH} = 3 \div 10$  при 295,15 К и нескольких значениях ионной силы ( $I = 0,5, 1,0, 1,5 \text{ KNO}_3$ ). Соотношение  $\text{Ca} : \text{L}$  ( $\text{L} = \text{Asn}^{\pm}, \text{Glu}^{\pm}, \text{Leu}^{\pm}$ ) менялось от 1:1 до 1:2. Для определения равновесных концентраций ионов кальция измеряли ЭДС цепи, состоящей из индикаторного Ca-ионоселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. В результате математической обработки экспериментальных данных было выявлено наличие в растворе комплексных частиц состава  $\text{CaL}^+$  и  $\text{CaHL}^{2+}$ . По уравнению с одним индивидуальным параметром рассчитаны величины термодинамических констант устойчивости образующихся комплексных соединений.

Как видно из таблицы величины констант незначительно изменяются с увеличением концентрации фонового электролита. Устойчивость комплексных соединений возрастает в ряду  $\text{Leu}^{\pm} > \text{Asn}^{\pm} > \text{Glu}^{\pm}$ . С увеличением цепи функциональной группы в молекуле аминокислоты константы комплексообразования  $\text{CaL}^+$ ,  $\text{CaHL}^{2+}$  уменьшаются.

Логарифмы констант устойчивости в системе  $\text{Ca}^{2+} - \text{HL}^{\pm}$

| Процесс   | Ионная сила |           |           |           |
|---|-------------|-----------|-----------|-----------|
|   | 0.0         | 0.5       | 1.0       | 1.5       |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{Asn}^{\pm} = \text{CaAsn}^{\pm}$  | 2.88±0.05   | 2.31±0.03 | 2.32±0.03 | 2.36±0.03 |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{HAsn}^{\pm} = \text{CaHAsn}^{2+}$ | 1.95±0.05   | 1.97±0.03 | 1.99±0.03 | 2.01±0.03 |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{Glu}^{\pm} = \text{CaGlu}^{\pm}$  | 2.63±0.05   | 2.07±0.03 | 2.08±0.03 | 2.14±0.03 |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{HGlu}^{\pm} = \text{CaHGlu}^{2+}$ | 1.47±0.05   | 1.49±0.03 | 1.51±0.03 | 1.53±0.03 |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{Leu}^{\pm} = \text{CaLeu}^{\pm}$  | 3.07±0.07   | 2.55±0.04 | 2.63±0.04 | 2.71±0.04 |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{HLeu}^{\pm} = \text{CaHLeu}^{2+}$ | 2.10±0.05   | 2.06±0.03 | 2.02±0.03 | 1.98±0.03 |

## НОВЫЕ ГРУППЫ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И ЦИНКА, ОБЛАДАЮЩИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

С.В. Ларионов  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
lar@che.nsk.su

Синтез люминесцирующих соединений относится к числу актуальных направлений координационной химии. Известно большое число комплексов лантаноидов (Ln) и цинка, обладающих люминесценцией. Вместе с тем, в последние годы поиск новых люминесцирующих комплексов этих металлов расширяется.



Сотрудниками ИНХ СО РАН и НИОХ СО РАН получены 3 группы комплексов, проявивших в твердом состоянии фотолуминесценцию (ФЛМ) ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{возб.}} = 365 \text{ nm}$ ).

1. Комплексы Ln, содержащие группу  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$  и N-гетероциклы 2,2'-bipy, phen:  $\text{LnL}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)$  ( $L = 2,2'\text{-bipy, phen}$ ),  $\text{Ln}(\text{phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$ ).

2. Комплексы Ln, имеющие перфторароматическую группу  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$ :  $\text{Ln}(\text{phen})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu, Tb}$ ) и  $\text{Ln}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu, Tb, Nd}$ ,  $n = 1-3$ ).

3. Соединения  $\text{ZnL}^{1(2)}\text{Cl}_2$  и  $\text{ZnL}^3\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , содержащие N-гетероциклы с различными гетероциклическими фрагментами: ахиральный пиразолилхинолин  $L^1$  и хиральные пиразолилхинолины  $L^2, L^3$ -производные монотерпеноида (+)-3-карена.

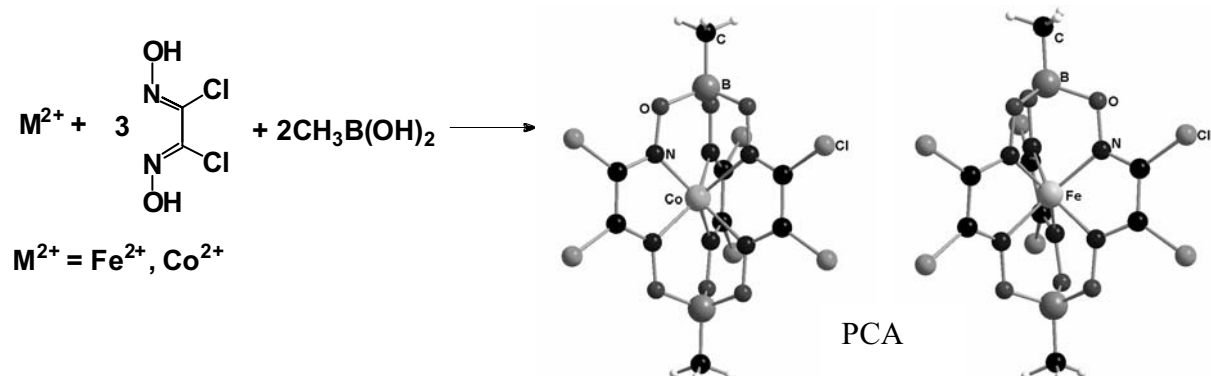
Методом РСА определены структуры моноядерных комплексов  $\text{Nd}(\text{phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$  (КЧ = 7),  $\text{ZnL}^1\text{Cl}_2$ ,  $\text{ZnL}^2\text{Cl}_2$ ,  $\text{ZnL}^3\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (КЧ = 4), биядерных комплексов  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (КЧ = 9),  $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6]$  (КЧ = 9) и его изомера в составе супрамолекулярного соединения  $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$  (КЧ = 9).

В спектрах ФЛМ комплексов Nd(III) наблюдаются линии в области длин волн 860–940, 1100–1100 нм. Комплексы Tb(III) обладают зелёной ФЛМ. Наибольшую интенсивность имеет линия при 545 нм, соответствующая переходу  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  в ионе  $\text{Tb}^{3+}$ . Для комплексов Eu(III) основной вклад в красную ФЛМ вносит переход  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  при 613–615 нм. Наибольшей интенсивностью ФЛМ среди комплексов Ln обладают комплексы Eu(III), содержащие phen, что свидетельствует о сенсibiliзирующем эффекте phen. Комплекс Zn(II) с ахиральным  $L^1$  обладает яркой ФЛМ в синей области спектра (400–420 нм), а в спектре яркой ФЛМ соединения Zn(II) с хиральным  $L^2$  имеется широкая полоса с  $\lambda_{\text{max}} \sim 490 \text{ nm}$ . Сильное батохромное смещение полосы ФЛМ указывает на влияние топологии N-гетероциклов и структуры комплексов Zn(II) на характер ФЛМ.

## СИНТЕЗ, ПРЕЦИЗИОННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТИЛБОРАТНЫХ ГЕКСАХЛОРИДНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА(II)

А.Ю. Лебедев, Я.З. Волошин, В.В. Новиков, А.В. Долганов, К.А. Лысенко  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва  
*andrej-lebedev1983@yandex.ru*

Темплатная сшивка трех молекул дихлорглюксима метилборной кислотой на матрицах – ионах железа и кобальта(II) привела к метилборатным гексахлоридным клатрохелатам с инкапсулированными ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ .



Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса  $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BCH}_3)_2$  свидетельствует о спин-спиновом переходе  $1/2 \leftrightarrow 3/2$ . Многотемпературное РД исследование его монокристалла показало, что с ростом температуры наблюдается увеличение анизотропии тепловых колебаний иона  $\text{Co}^{2+}$ , что свидетельствует о температурно-зависимой разупорядоченности, обусловленной суперпозицией низкоспинового и высокоспинового состояния этого клатрохелата. При 100К наблюдается

неэквивалентность связей Co – N, две из которых существенно длиннее четырех остальных. Характер связывания и роль Cl...N взаимодействий в стабилизации ян-теллеровских конфигураций были изучены путем топологического анализа функции распределения электронной плотности.

ЭПР спектр клатрохелата  $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VCH}_3)_2$  при 30 К характерен для низкоспинового комплекса кобальта(II), описывается ромбическим g-тензором и характеризуется хорошо разрешенным в слабopольной области спектра восьмикомпонентным расщеплением, обусловленным взаимодействием с ядром  $^{59}\text{Co}$  ( $I_{\text{Co}} = 7/2$ ), а также дополнительным сверхтонким расщеплением на донорных атомах азота.

По данным ЦВА оба комплекса квазиобратимо окисляются. В катодной области для клатрохелатов  $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VCH}_3)_2$  и  $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VCH}_3)_2$  наблюдаются, квазиобратимая и обратимая волны восстановления, соответственно.

Это исследование поддержано грантами РФФИ № 08-03-90107 и 09-03-00540.

## ПЕРОКСОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ В РЕАКЦИЯХ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Е.А. Легурова<sup>1</sup>, П.В. Приходченко<sup>1</sup>, М.А. Федотов<sup>2</sup>, Д.Ф. Хабибулин<sup>2</sup>, Т.А. Трипольская<sup>1</sup>, В.М. Новоторцев<sup>1</sup>

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

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

legurova@yandex.ru

Интерес к изучению водно-пероксидных систем соединений непереходных элементов обусловлен большим практическим значением выделяемых из данных систем твердых пероксосоединений. Обнаруженный ранее процесс полимеризации гидроксосоединений олова(IV) и теллура(VI) под действием растворов пероксида водорода, вероятно, является общим свойством для соединений непереходных элементов, в том числе и для соединений кремния.

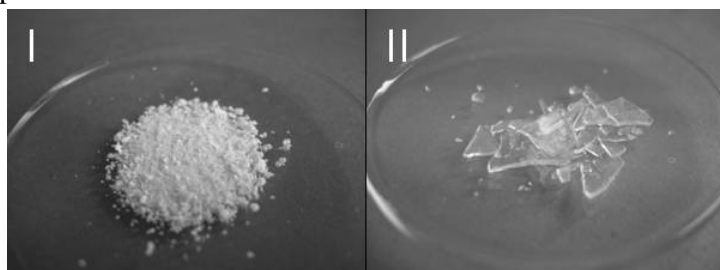


Рис.1. Фотографии образцов соединений (I) и (II).

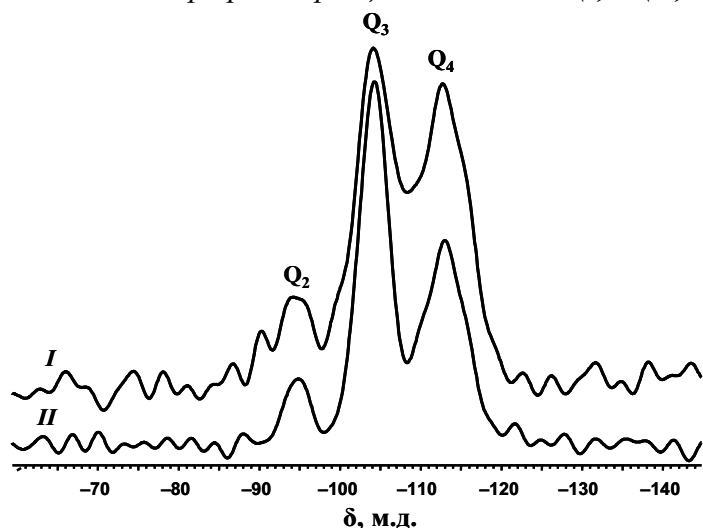


Рис.2. Спектры  $^{29}\text{Si}$  MAS ЯМР порошков соединений (I) и (II).

Взаимодействием избытка 99.7% пероксида водорода и тетрахлорида кремния  $\text{SiCl}_4$ , а также 99.7% пероксида водорода с тетраэтоксисиланом в этаноле синтезированы образцы пероксосоединений кремния (рис.1) с содержанием активного кислорода 35(мас.%) (I) и 23(мас.%) (II) соответственно.

Оба соединения рентгеноаморфны и относительно стабильны (не разлагаются в процессе хранения при 0°C в течение года).

По данным ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) исследования растворов тетраэтоксисилана и  $^{29}\text{Si}$  MAS ЯМР спектроскопии твердых образцов пероксосоединений, взаимодействие пероксида водорода с тетраэтоксисиланом в этаноле приводит к замещению этоксигрупп молекулами пероксида водорода с

последующей полимеризацией и образованием пероксомостиковых разветвленных цепей. Использование реакций полимеризации соединений непереходных элементов позволяет получить новые пероксосоединения с рекордным содержанием активного кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-00537), ОФИ (грант 07-03-12199), 09-03-92476-МНКС и Федерального агентства по науке и инновациям РФ.

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА(III) С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОРФИРИНАМИ

А.А. Лобановская, В.В. Васильев, И.А. Блинова

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, кафедра неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия  
velveeta@mail.ru*

Координационные соединения переходных металлов с синтетическими водорастворимыми порфиринами обладают многими уникальными свойствами, что позволяет использовать их в различных областях химических технологий, биологии, медицины. На основе водорастворимых металлопорфиринов возможно создание модельных каталитических систем для фотохимического восстановления воды. Особый интерес представляют комплексы металлов платиновой группы и золота, для которых вероятность заселения фотоактивного триплетного возбужденного состояния близка к единице.

В настоящей работе были синтезированы координационные соединения золота(III) с тремя водорастворимыми порфиринами: *мезо*-тетракис(4-сульфонатофенил) порфирином ( $H_2TSPP^{4+}$ ), *мезо*-тетракис(4-N-метилпиридил) порфирином ( $H_2TMPyP^{4+}$ ) и *мезо*-тетракис(4-N,N,N-триметиламинофенил) порфирином ( $H_2TTMAPP^{4+}$ ). Комплекс  $[Au(TTMAPP)]^{5+}$  синтезирован впервые.

Установлено, что катионные комплексы:  $[Au(TMPyP)]^{5+}$  и  $[Au(TTMAPP)]^{5+}$  существуют в водных растворах в мономерной форме, а комплекс  $[Au(TSPP)]^{3-}$  димеризуется при увеличении его концентрации или ионной силы раствора.

Установлено, что изученные комплексы золота(III) фосфоресцируют при 77К в замороженных растворах. Определены основные характеристики комплексов в низшем триплетном возбужденном состоянии (квантовый выход и время жизни фосфоресценции). Детально изучены процессы фотовосстановления  $[Au(TMPyP)]^{5+}$  и  $[Au(TTMAPP)]^{5+}$  необратимо разрушающимся донором электрона – динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Определены продукты фотохимической реакции (флорин-анион и хлорин) и предложен возможный механизм процессов фотовосстановления. Показано, что в присутствии подходящего гетерогенного катализатора (коллоидной платины) образующийся в отсутствие кислорода флорин-анион способен восстанавливать воду до водорода.

# ХЕМОСОРБЦИЯ ЗОЛОТА ДИ-ИЗО-БУТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ КАДМИЯ: ФОРМЫ ФИКСАЦИИ $Au^{3+}$ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-КАДМИЯ И ЗОЛОТА(III)

О.В. Лосева, А.В. Иванов

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

Для извлечения и концентрирования благородных металлов из разбавленных технологических растворов необходим поиск новых высокоэффективных хемосорбентов. Ранее нами сообщалось о способности диалкилдитиокарбаматов кадмия к хемосорбции меди(II) из растворов [1].

В настоящей работе изучены сорбционные свойства и формы связывания золота(III) биядерным ди-изо-бутилдитиокарбаматом кадмия (сорбент I). Показано, что I обнаруживает высокую эффективность связывания золота(III) в широком интервале концентраций. Установлено, что в области малых концентраций  $Au^{3+}$  хемосорбция сопровождается образованием гетерополиядерного комплекса золота(III)-кадмия состава  $[Au\{S_2CN(i-C_4H_9)_2\}_2]_2n[CdCl_4]_n$  (соединение II). При высоких концентрациях вследствие ионного обмена образуется полиядерный комплекс золота(III),  $[Au\{S_2CN(i-C_4H_9)_2\}_2]_n[AuCl_4]_n$  (соединение III). Структуры II и III разрешены по данным РСА. В каждом из соединений II и III катионная часть представлена плоско-квадратными (что соответствует  $dsp^2$ -гибридному состоянию золота) комплексными ионами  $[Au\{S_2CN(i-C_4H_9)_2\}_2]^+$ , в которых золото(III) S,S'-бидентатно координирует два Dtc лиганда. За счет взаимодействий невалентного типа комплексные катионы участвуют в построении полимерных цепей, по длине которых отмечается чередование трех (II) или двух (III) структурно неэквивалентных катионов. Комплексные анионы локализованы сбоку полимерных цепей. В анионах соединений II и III комплексообразователи находятся, соответственно, в тетраэдрическом и плоско-квадратном окружении  $[Cl_4]$ .

Для определения оптимальных условий выделения сорбированного золота термические свойства II и III были изучены методом совмещенного термического анализа. Установлено, что в обоих случаях конечным продуктом термолита является восстановленное металлическое золото.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00068-а) и ДВО РАН (грант 09-III-B-04-102 по фундаментальным и прикладным исследованиям молодых ученых, 2009 г.).

1. Иванов А.В., Лосева О.В., Герасименко А.В. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 6. С. 421.

## ДИГАЛЛАН (DPP-BIAN)GA-GA(DPP-BIAN) И ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (DPP-BIAN = 1,2-БИС[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕН)

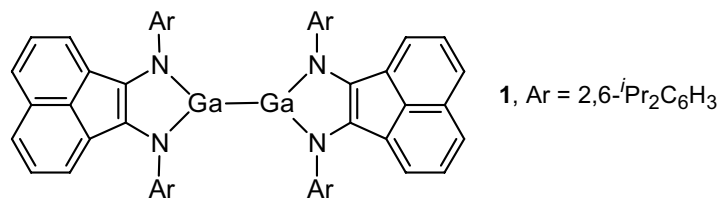
А.Н. Лукоянов, И.Л. Федюшкин, С.Ю. Кетков

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород,  
anton\_lukoyanov@mail.ru*

Галлиевый аналог карбенов Ардуэнго – анион  $[:Ga\{N^t(Bu)C_2H_2N^t(Bu)\}]^-$  был впервые получен группой Шмидбауэра в 1999 г. [J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 9758]. Далее химия этого, и ему подобных галленов, получила развитие в работах Джонса с сотр. [Dalton Trans., 2002, 3844]. Было показано, что галлены образуют комплексы с различными металлами. Недавно Конченко и Роэски были синтезированы аддукты

бисциклопентадиенидов щелочно- и редкоземельных металлов с  $\text{Cp}^*\text{Ga}$ , соединения  $\text{Cp}^*_2\text{M}-\text{GaCp}^*$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ) [Chem. Commun., 2007, 927; Organometallics, 2007, 26, 4846]

В последние годы нами получен ряд аценафтен-1,2-дииминовых производных металлов XIII группы. В 2007 году синтезирован дигаллан  $(\text{dpp-BIAN})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{dpp-BIAN})$  (1). [Chem. Eur. J. 2007, 13, 7050]. Формальная степень окисления галлия в 1 равна двум.



Установлено, что при действии на соединение 1 как окислителей, так и восстановителей в большинстве случаев происходит разрыв связи металл-металл. Основными направлениями реакций соединения 1 являются следующие:

1. разрыв связи металл-металл и восстановление галлия до степени окисления +1 с образованием анионного галлена  $[\text{:Ga}(\text{dpp-BIAN})]^-$ ;
2. разрыв связи металл-металл и окисление галлия до степени окисления +3;
3. сохранение связи металл-металл и окисление не галлия, но дианиона  $\text{dpp-BIAN}$  до анион-радикала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 07-03-00545).

## ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ В КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНИДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ЛИГАНДОВ

К.А. Лысенко<sup>1</sup>, Л.Н. Пунтус<sup>2</sup>, М.Ю. Антипин<sup>1</sup>

*1 - ИНЭОС РАН, ЦРСИ, Москва, Россия*

*2 - ИРЭ РАН, Москва, Россия*

*kostya@xray.ineos.ac.ru*

Для направленного дизайна материалов, обладающих высокой яркостью, необходима информация об электронном строении лиганда (энергия нижнего триплетного и синглетного состояния), энергии взаимодействия лиганд-металл, а также о взаимном влиянии лигандов друга на друга. Кроме того, необходимо принимать во внимание и роль межмолекулярных взаимодействий, которые, как было показано [1], могут приводить к появлению дополнительных возбужденных состояний и, следовательно, влиять на процессы переноса возбуждения в комплексах редкоземельных элементов.

Для решения указанных выше задач нами разработан оригинальный подход, основанный на комбинации трех методов исследования: прецизионные рентгенодифракционные исследования распределения электронной плотности в кристалле, оптическая спектроскопия (анализ спектров люминесценции, спектров возбуждения люминесценции, измерение времен жизни возбужденных состояний) и квантово-химические расчеты (DFT расчеты основного и триплетного состояния и TD-DFT).

В данной работе будут представлены результаты исследования для серии хлоридов и нитратов лантанидов с 1,10-фенантралином и 2,2'-бипиридилем, а также для ряда трифлатов  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Nd}$ ) и комплекса лютеция с циклопентадиенильным лигандом.

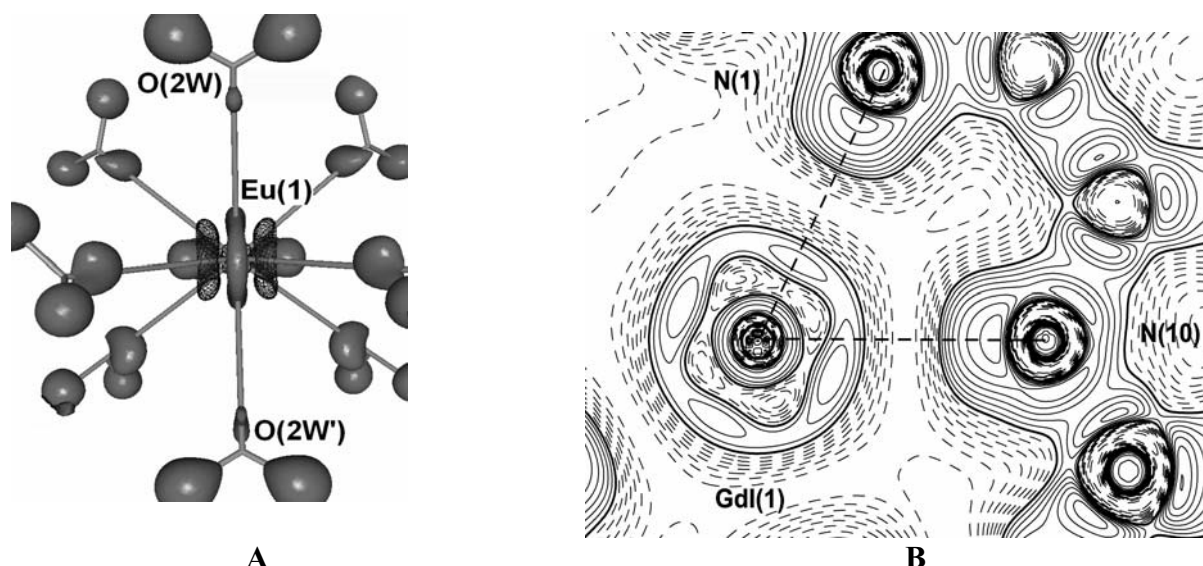


Рисунок 1. Распределение экспериментальной деформационной электронной плотности в  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  (А) и ELF в  $[\text{GdCl}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$  (В)

## НОВЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЩЗЭ С ФТОРИРОВАННЫМИ БЕТА-ДИКЕТОНАМИ И ПОЛИГЛИМАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЛЕТУЧЕСТЬ

А.М. Макаревич<sup>1</sup>, Д.М. Цымбаренко<sup>1</sup>, К.А. Лысенко<sup>2</sup>, И.П. Малкерова<sup>3</sup>, А.С. Алиханян<sup>3</sup>, П.П. Семянников<sup>4</sup>, Н.П. Кузьмина<sup>5</sup>

*1 - Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ*

*2 - Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ*

*3 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

*4 - Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ*

*5 - Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ*

*makarevich@inorg.chem.msu.ru*

Изучение и модифицирование летучести  $\beta$ -дикетонатов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ, М) представляет фундаментальный и практический интерес. Установление взаимосвязи между составом, строением и летучестью  $\beta$ -дикетонатов ЩЗЭ вносит вклад в развитие координационной химии этих элементов. Потребности газофазных методов химического осаждения тонких пленок неорганических материалов в летучих прекурсорах инициируют синтез новых летучих и легкоплавких  $\beta$ -дикетонатов ЩЗЭ, изучение их строения и процессов парообразования.

В данной работе на примере разнолигандных комплексов  $\beta$ -дикетонатов ЩЗЭ с полиглимами  $[\text{M}(\text{dik})_2(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3)]$  [ $\text{Hdik} = \beta$ -дикетон,  $n \geq 2$ ] сформулированы основные принципы модифицирования термической устойчивости, плавления и летучести соединений этого класса. Синтезированы новые разнолигандные комплексы состава  $[\text{M}(\text{hfa})_2(\text{diglyme})(\text{H}_2\text{O})]$  [ $\text{Hhfa} = 1,1,1,5,5,5$ -гексафторо-пентан-2,4-дион,  $\text{diglyme} = 2,5,8$ -триокса-нонан],  $\text{M} = \text{Ca}$  (I),  $\text{Sr}$  (II),  $[\text{Ba}(\text{hfa})_2(\text{diglyme})_2]$  (III),  $[\text{M}(\text{dfhd})_2(\text{tetraglyme})]$  [ $\text{Hdfhd} = 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7$ -декафторо-гептан-3,5-дион,  $\text{M} = \text{Ba}$  (IV),  $\text{Sr}$  (V)]. Определена кристаллическая структура I-IV и выявлены факторы, влияющие на плавкость этих соединений. Методом масс-спектрометрии электронного удара изучен состав газовой фазы над I-V и определены термодинамические параметры процессов их парообразования. Процессы термораспада и пиролиз гидролиза комплекса I изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Выявлена роль молекул воды в схеме термораспада I, что важно для практического использования этого соединения для осаждения тонких пленок фторида кальция.

## ФТОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ(III) С КАТИОНАМИ АМИНОКИСЛОТ

Н.В. Макаренко, А.А. Удовенко, Л.А. Земнухова, Е.В. Ковалева, Р.Л. Давидович

*Институт химии ДВО РАН*

*makarenko@ich.dvo.ru*

В продолжение работ [1, 2] по синтезу и исследованию комплексных фторидов сурьмы(III) с протонированными катионами алифатических аминокислот, проводимых с целью выявления новых веществ с ценными свойствами, впервые получены комплексные фториды сурьмы(III) с катионами аминокислот D,L-серина и L-лейцина состава  $(C_3H_8NO_3)SbF_4$  и  $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$  и исследованы их кристаллические структуры. Строение вновь синтезированных соединений сопоставлено со структурами ранее синтезированных и исследованных комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами глицина,  $(C_2H_6NO_2)SbF_4$  [1] и  $\beta$ -аланиния - моногидрата  $(C_3H_8NO_2)SbF_4 \cdot H_2O$  и безводного соединения  $(C_3H_8NO_2)SbF_4$  [2].

Соединения  $(C_3H_8NO_3)SbF_4$  и  $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$  синтезировали взаимодействием в водном растворе D,L-серина и L-лейцина и  $SbF_3$  при мольных соотношениях компонентов, равных соответственно 1:1 и 0.5:1. Для синтеза комплексного фторида сурьмы(III) с D,L-серином водный раствор подкисляли раствором плавиковой кислоты до pH=1. Необходимые для рентгеноструктурного исследования монокристаллы синтезированных соединений выращивали путем медленной кристаллизации водного раствора вещества при комнатной температуре. Рентгеновский эксперимент выполнен с ограниченных монокристаллов на дифрактометре SMART-1000 CCD фирмы Bruker.

В таблице приведены рентгенографические характеристики синтезированных комплексных фторидов сурьмы(III) с протонированными катионами аминокислот. Проведено обсуждение кристаллических структур синтезированных соединений.

Таблица Рентгенографические характеристики тетрафторантимонатов(III) с катионами аминокислот

| № | Соединение          | Сингония | Простран. группа | Параметры элементарной ячейки |           |            |            | Z | $\rho_{\text{выч}}^3$<br>г/см <sup>3</sup> | Литература |
|---|---------------------|----------|------------------|-------------------------------|-----------|------------|------------|---|--|------------|
|   |                     |          |                  | a, Å                          | b, Å      | c, Å       | Угол, град |   |  |            |
| 1 | $(C_3H_8NO_3)Sb$    | монокл.  | $P2_1/c$         | 14.630(13)                    | 6.245(6)  | 9.070(8)   | 104.88     | 4 | 2.520                                      | Н.р.*      |
| 2 | $(C_6H_{14}NO_2)Sb$ | ромбич.  | $P2_12_12_1$     | 6.1459(6)                     | 14.994(1) | 24.789(2)  |            | 8 | 1.919                                      | Н.р.       |
| 3 | $(C_3H_8NO_2)Sb$    | монокл.  | $P2_1/c$         | 12.1580(5)                    | 7.4167(4) | 10.1540(5) | 108.222(2) | 4 | 2.336                                      | [2]        |
| 4 | $(C_3H_8NO_2)Sb$    | монокл.  | $P2_1/c$         | 10.483(1)                     | 7.5906(8) | 9.4237(9)  | 90.548(2)  | 4 | 2.550                                      | [2]        |
| 5 | $(C_2H_6NO_2)Sb$    | монокл.  | $P2_1/b$         | 8.563                         | 8.916     | 9.520      | 112.85     | 4 | 2.71                                       | [1]        |

\*Н.р. - настоящая работа

Литература

1. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А. и др. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 10. С. 1342-1348.
2. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 4. С. 243-247.

# СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ХРОМА С КОНФОРМАЦИОННО-ЖЕСТКИМИ И ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

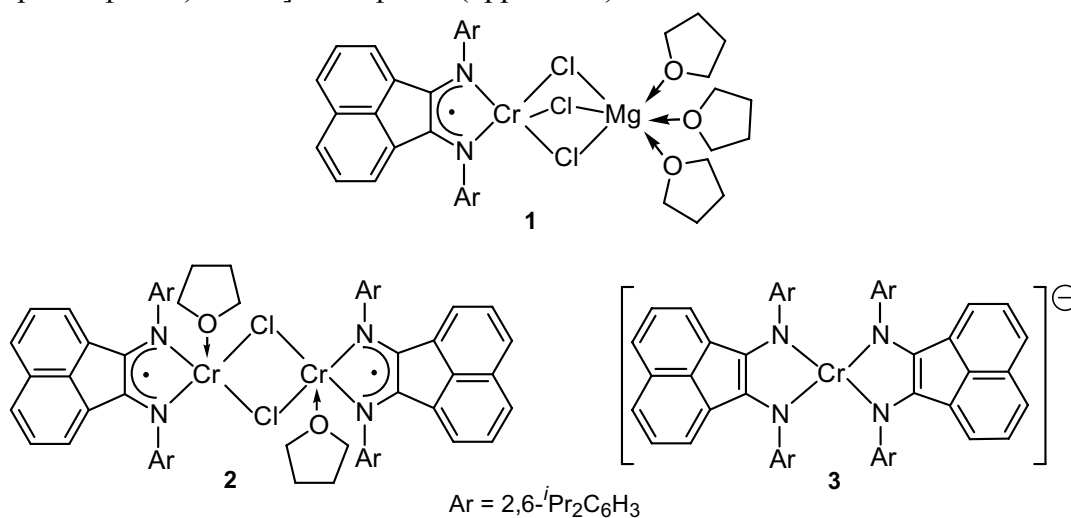
В.М. Макаров<sup>1</sup>, В.Г. Соколов<sup>1</sup>, Г.К. Фукин<sup>2</sup>, И.Л. Федюшкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Нижегородский государственный педагогический университет

<sup>2</sup> - Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А.Разуваева  
chemical@nnspu.ru

$\alpha$ -Дииминовые лиганды являются удобным инструментом тонкой настройки реакционной способности металлокомплексов. В этой связи 1,2-бис(имино)аценафтены (BIAN) привлекают особое внимание в последние годы. Хотя 1,2-бис(имино)аценафтены известны с начала 1960-х годов, в качестве лигандов они стали использоваться только в середине 1990-х. К настоящему времени известно около 100 комплексов переходных металлов с лигандами BIAN. Многие из них являются катализаторами ряда важных реакций органического синтеза, в том числе полимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов. Одна из особенностей 1,2-бис(имино)аценафтенов – способность обратимо восстанавливаться до моно-, ди-, три- и тетра-анионов. Комплексы непереходных металлов с различными восстановленными формами BIAN в настоящее время известны, тогда как во всех описанных производных переходных металлов 1,2-бис(имино)аценафтены выступают в качестве нейтральных хелатирующих лигандов.

Здесь мы сообщаем о получении первых комплексов переходных металлов, а именно хрома, с анион-радикалом и дианионом 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-BIAN).



Строение соединений 1-3 установлено методом РСА. Для идентификации соединений использованы методы ИК- и электронной спектроскопии. Значения магнитных моментов определены в растворе методом Эванса.

## ВТОРИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЛЯХ И КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА И АМИНОГУАНИДИНОМ

Е.А. Малинина, В.В. Дроздова, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов

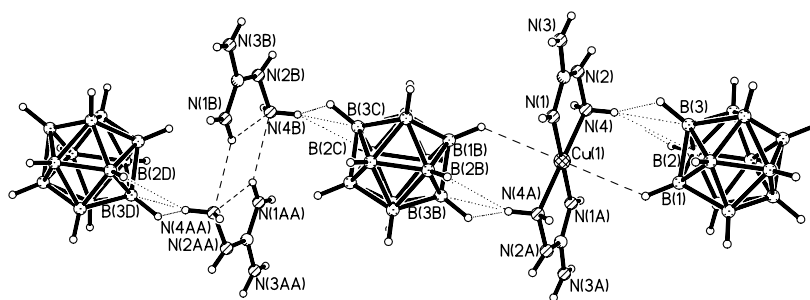
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

malinina@igic.ras.ru

Кластерные анионы бора в силу особенностями их строения наряду с основными донорно-акцепторными связями склонны к образованию вторичных взаимодействий. Исследование строения *клозо*-боратов аминугуанидиния (Ag<sub>n</sub>H)<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>n</sub> (n = 6, 10, 12) методом ИК-спектроскопии показало наличие катион-анионных взаимодействий, что было



подтверждено методом РСА для  $(\text{AguH})_2\text{B}_6\text{H}_6$  и  $(\text{AguH})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ . При изучении реакций комплексообразования  $(\text{AguH})_2\text{B}_n\text{H}_n$  в присутствии меди(II) в водном растворе было установлено, что состав и строение образующихся комплексов зависит от исходного ацидолиганда. Так, анионы  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$  и  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  приводят к протеканию окислительно-восстановительной реакции, что не наблюдается в случае аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ . В результате исследований были выделены комплексы  $[\text{Cu}(\text{HAgu})\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  и  $[(\text{HAgu})_2\text{Cu}(\text{Agu})_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_2]$ , строение последнего установлено методом РСА. Кристаллы соединения образованы чередованием комплекса  $[\text{Cu}(\text{Agu})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  и соли  $(\text{HAgu})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , что является результатом изоморфного замещения двух ионов водорода на ион  $\text{Cu}^{2+}$ . В свою очередь, это подразумевает изоструктурность комплекса  $[(\text{HAgu})_2\text{Cu}(\text{Agu})_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_2]$  и соли  $(\text{HAgu})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , что и было доказано методом РСА при 160 К. В структуре комплексные катионы  $[\text{CuAgu}_2]^{2+}$  и анионы  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  объединены взаимодействиями  $\text{Cu}\dots\text{H}(1)$  в цепочки. В 0.388(1) части ячеек кристалла, где атом  $\text{Cu}$  отсутствует, в общей позиции расположен протон  $\text{H}(13)$ , связанный с атомом азота молекулы аминоксидина, при этом цепочки сохраняются благодаря вторичным взаимодействиям. Таким образом, установлено, что вторичные взаимодействия  $\text{BH}\dots\text{HN}$ , наблюдаемые в *клизо*-боратах, сохраняются и в катион-содержащих комплексах металлов с кластерными анионами бора, внося вклад в формирование элементарной ячейки.



Работа выполнена в рамках Гранта поддержки ведущих научных школ НШ – 1518.2008.3 и гранта РФФИ 07-03-00637.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАЛИКС[4]ПИРРОЛ-ПОРФИРИНОВЫХ КОНЬЮГАТОВ

Н.Ж. Мамардашвили, О.И. Койфман  
 Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия  
 ngm@isc-ras.ru

Учитывая важную роль анионов в процессах протекающих в живых системах, важной задачей химии и наук о материалах является синтез рецепторов обладающих по отношению к ним высоким сродством и селективностью. Среди макрогетероциклических соединений, которые могут быть использованы при дизайне полифункциональных молекул *хозяев*, каликс[4]пирролы обладают двумя неоспоримыми преимуществами: 1) они относятся к доступным соединениям, т.к. могут быть с высоким выходом (до 75%) получены путем одноступенчатой конденсации пиррола с ацетоном в присутствии каталитических количеств кислоты; 2) обладают способностью эффективно связывать анионы различной природы в среде органических растворителей.

После того, как в литературе была впервые отмечена способность каликс[4]пирролов селективно связывать анионы, были предприняты многочисленные попытки химической

модификации тетрапиррольного макроцикла с целью увеличения его комплексообразующей способности. С нашей точки зрения несомненный интерес представляет функционализация макроцикла порфириновыми фрагментами, обладающими собственной комплексообразующей способностью по отношению к ионам и нейтральным молекулам. Наличие же в каликс[4]пиррол-порфириновой супрамолекуле тетрапиррольного хромофора создает условия для использования данных соединений в качестве преобразователя первичного отклика в легко идентифицируемый аналитический сигнал сенсора. Таким образом, одна и та же молекула может совмещать в себе функции рецептора и преобразователя, что позволяет существенно упростить схему синтеза полифункционального молекулярного рецептора под определенный тип субстрата.

В настоящей работе представлен синтез первых циклофановых каликс[4]пиррол-биспорфириновых конъюгатов и приведены результаты исследования процессов их комплексообразования с галогенид-ионами и двух-центровыми азот-содержащими основаниями методами спектрофотометрического титрования и ЯМР  $^1\text{H}$ . Показана возможность влияния на комплексообразующие свойства каликс[4]пиррол-биспорфириноватного конъюгата по отношению к диаминам за счёт взаимодействия его каликс[4]пиррольного фрагмента с анионами.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 08-03-00009, 08-03-90000-Бел и 09-03-97500- р\_центр\_a)*

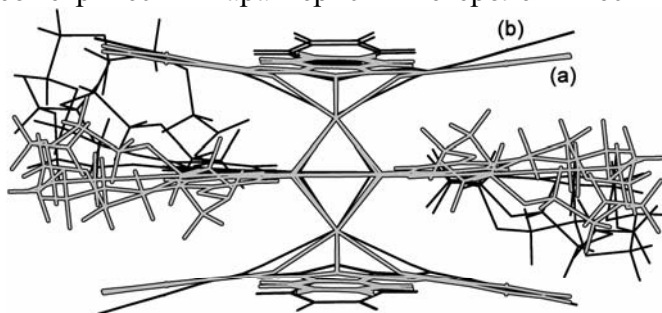
## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ ТРЕХПАЛУБНЫХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ РЗЭ(III) В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

А.Г. Мартынов<sup>1</sup>, С.Г. Сахаров<sup>2</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

*1 - Учреждение Российской Академии Наук Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

*2 - Учреждение Российской Академии Наук Институт Общей и Неорганической Химии им Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
yulia@igic.ras.ru*

Изучение магнитно-дипольной составляющей лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в спектрах ЯМР комплексов парамагнитных ионов РЗЭ дает уникальную возможность исследования структурных характеристик координационных и супрамолекулярных соединений лантанидов в растворе. Данный подход был использован нами для изучения геометрических характеристик гетеролептических краунфталоцианинатов РЗЭ в растворе.



**Рис. 1** Сравнение структуры комплекса  $(\text{Pc})\text{Sm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Sm}(\text{Pc})$ , полученной на основании данных PCA (a) и рассчитанной на основании данных спектроскопии ЯМР (b) в растворе и в кристалле (Рис.1).

В качестве объектов исследования были выбраны серии изомерных комплексов  $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})^1$  и  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})\text{M}(\text{Pc})^2$ , где  $\text{Pc}^{2-}$  - фталоцианинат-дианион,  $(15\text{C}5)$  – 15-краун-5, M - парамагнитные Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Tm и в качестве диамагнитного стандарта – Y. Сравнение геометрических характеристик, полученных на основании анализа ЛИС и данных PCA, позволило впервые сопоставить структуру комплексов

Проведенные исследования позволили разработать подходы к полному отнесению спектров ЯМР комплексов лантанидов, для которых невозможно использование

стандартных 2D-методик. Установление спектрально-структурных корреляций для данных соединений позволит анализировать структуру супрамолекулярных агрегатов, образуемых ими в присутствии катионов щелочных металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №08-03-00835) и Российской академии наук.*

1. Martynov A.G. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 30, 4800-4807
2. Martynov A.G. et al. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362(1), 11-18

## **СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ АЛКИЛИРОВАННЫХ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ**

Ю.С. Марфин<sup>1</sup>, Е.В. Румянцев<sup>1</sup>, Е.В. Антина<sup>2</sup>

*1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра неорганической химии, Иваново, Россия*

*2 - Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
evr@isuct.ru*

Металлохелаты дипирролилметенов вследствие поляризации ароматической системы лиганда под действием металлического центра координации имеют спектральные и фотофизические характеристики, обеспечивающие перспективность их использования в качестве ограничителей жесткого лазерного излучения, флуоресцентных меток и сенсоров, фотосенсибилизаторов и др. Таким образом, разработка и совершенствование методов синтеза, выделения и очистки дипирролилметенов является актуальным и перспективным направлением современной координационной химии.

Нами синтезированы, очищены и идентифицированы комплексы алкилированных дипирролилметенов. Выявлено, что в условиях синтеза комплексы меди(II) подвергаются окислению с образованием макроциклических продуктов. Обнаружено образование промежуточного продукта при синтезе борфторидных комплексов дипирролилметенов – донорно-акцепторного интермедиата, достаточно устойчивого для выделения его в твердом состоянии.

В рамках физико-химического исследования полученных металлокомплексов, определены их спектральные и фотофизические характеристики (ЭСП, спектры и квантовые выходы флуоресценции) в органических растворителях различной природы. Проведен анализ изменений спектральных характеристик молекул в зависимости от природы катиона металла, сольватирующей среды и периферийного окружения гетероциклического лиганда. Проведены спектральные исследования по изучению возможности использования синтезированных комплексов в качестве хромогенных и флуоресцентных меток на природные и синтетические полимеры.

Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)» (проекты № 2.1.1/827 и 2.2.1.1/6088).

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ ЛАНТАНИДОВ С НОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ФОСФОРИЛНАФТИРИДИНОВОГО ТИПА

А.Г. Матвеева, П.С. Лемпорт, А.В. Вологжанина, С.В. Матвеев, Э.Е. Нифантьев

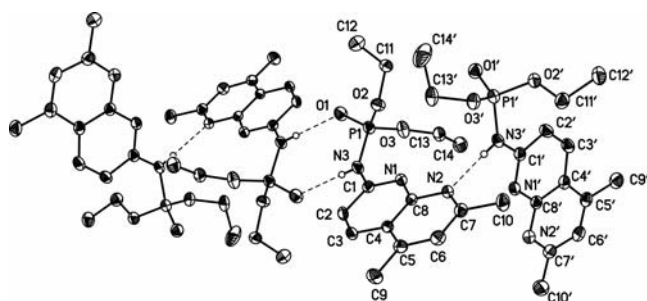
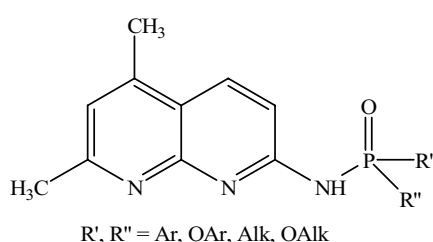
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия

phoc@ineos.ac.ru

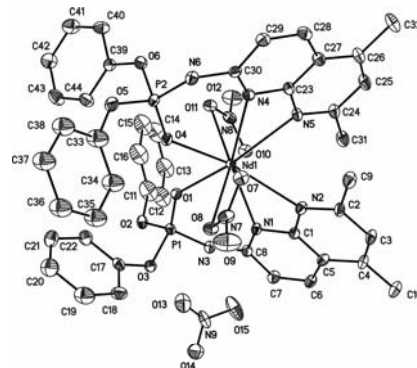
Производные 1,8-нафтиридинов и их комплексы активно изучаются в координационной, биомедицинской химии и катализе [1, 2]. Благодаря обнаружению необычных фотофизических и экстракционных [3] свойств соединений этого класса, число исследований в последние несколько лет стремительно возросло. При этом все чаще исследуются нафтиридиновые системы, имеющие amino- и амидо-фрагменты, как в качестве заместителей в ароматическом ядре, так и в боковой цепи. В процессе дизайна новых нафтиридиновых лигандов нами были синтезированы фосфорсодержащие аминанафтиридины, с различными заместителями при фосфорильной группе [3].

Координационные свойства этих лигандов исследованы на примере комплексообразования с нитратами лантанидов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Lu}$ ). Строение лигандов и их комплексов состава  $\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3$  изучены методами ИК, КР, ЯМР спектроскопии и РСА. Во всех исследованных моноядерных комплексах молекулы тридентатного лиганда координированы к катиону металла кислородом фосфорильной группы и атомами азота нафтиридинового ядра.

Начато изучение фотофизических свойств синтезированных комплексов. Проведена корреляция между строением лигандов и координационных соединений на их основе.



L



$[\text{NdL}_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$

1. V.P. Litvinov, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2006**, 91, 189.
2. В.П. Литвинов, *Успехи химии*, **2004**, 73, 692.
3. П.С. Лемпорт, Е.И. Горюнов, И.Б. Горюнова, Л.М. Летюшев, А.М. Сафиулина,
4. И.Г. Тананаев, Э.Е. Нифантьев, Б.Ф. Мясоедов, *ДАН*, **2009**, в печати.

## ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ 1,8-НАФТИРИДИНОВ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЛАНТАНИДОВ(III)

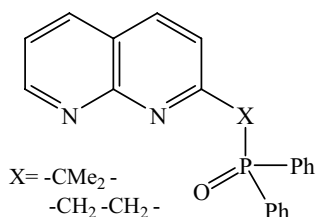
А.Г. Матвеева, П.С. Лемпорт, А.С. Перегудов, С.В. Матвеев, Э.Е. Нифантьев

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

phoc@ineos.ac.ru

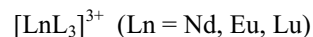
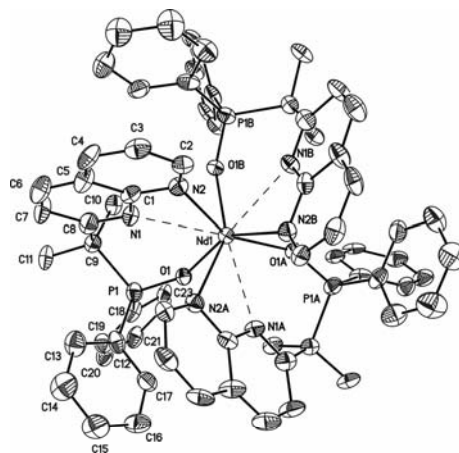
Гетерофункциональные соединения на основе азотсодержащих гетероциклов широко используются для химического конструирования разнообразных металлокомплексов. Среди них особый интерес представляют лиганды, в которых атомы азота образуют один координационный байт. Так, комплексы функционализированных лигандов на основе 1,8-нафтиридинов обладают ценными физико-химическими свойствами, позволяющими применять их в качестве катализаторов, для создания люминесцентных материалов, аналитических реагентов; для некоторых из них обнаружена высокая биологическая активность<sup>1</sup>. К перспективным лигандам этого класса относятся мультидентатные лиганды, содержащие фосфорильный и диазотный сайты координации, что позволяет варьировать в широком диапазоне длину и природу линкера и заместителей, как у атома фосфора, так и в нафтиридиновом фрагменте. Для дизайна соединений данного класса на примере фосфорилзамещенных нафтиридинов с алкиленовыми линкерами разной длины проведено многостороннее исследование их координационных свойств по отношению к нитратам лантанидов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Lu}$ ).

Строение соответствующих комплексов разного состава в твердом виде и в растворах



исследовано методами колебательной (ИК, КР), УФ-ВИД, ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N) спектроскопии, рентгеноструктурного, седимента-ционного и конформационного

анализа, а также масс-спектрометрии (ионизация электрораспылением). Установлено существенное влияние длины линкера ONN-тридентатного лиганда на строение, возможность образования кристаллов и динамическое поведение Ln-комплексов в растворах.



1. V.P. Litvinov, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2006**, *91*, 189.

## КОМПЛЕКСЫ N-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ-N'-Н-ОКТИЛМОЧЕВИНЫ С f-ЭЛЕМЕНТАМИ

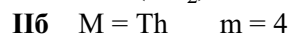
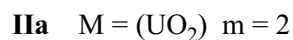
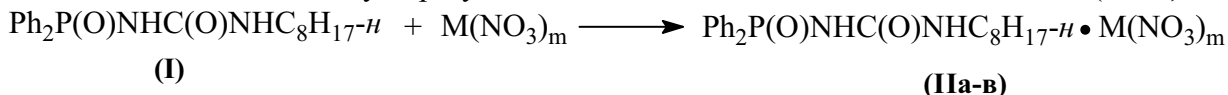
Е.И. Матросов, Е.И. Горюнов, Т.В. Баулина, И.Б. Горюнова, П.В. Петровский, Э.Е. Нифантьев

Учреждение российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
zaq@ineos.ac.ru

Недавно нами было установлено, что N-дифенилфосфорил-N'-n-алкил(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)мочевина способны извлекать из азотнокислых сред актиниды и лантаниды с высокими коэффициентами распределения, причем наилучшие результаты были продемонстрированы N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевинной (**I**).

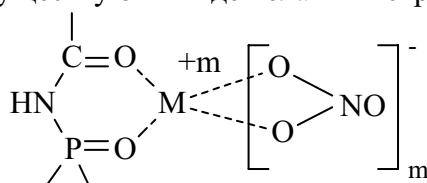
Цель данной работы - синтез комплексов мочевины (**I**) с f-элементами, исследование свойств полученных комплексов и определение их строения. При взаимодействии

эквимольярных количеств этой мочевины с  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  с выходом близким к количественному образуются комплексы состава металл - лиганд 1:1 (**IIa-в**).



Все полученные комплексы представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества, строение которых было подтверждено элементным анализом и данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Имеющиеся спектральные данные позволяют полагать, что в комплексах (**IIa-в**) в координации с катионом металла принимают участие атомы кислорода как P=O, так и C=O фрагментов N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины (I). При этом и в твердом виде и в растворе эти комплексы существуют в виде хелатных структур:



Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 8 фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

### САМООРГАНИЗАЦИЯ ЦИКЛОПАЛЛАДИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ (LPDCL) С ОБРАЗОВАНИЕМ ТРИМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ

А.В. Медведько<sup>1</sup>, С.З. Вацадзе<sup>1</sup>, Н.В. Зык<sup>1</sup>, А.Л. Максимов<sup>1</sup>, С.А. Курзеев<sup>1</sup>,  
Г.М. Казанков<sup>1</sup>, К.А. Лысенко<sup>2</sup>

1 - Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

2 - Институт Элементоорганических Соединений РАН, Москва, Россия  
lexeyt@rambler.ru

Нами были синтезированы уникальные тримерные палладациклы  $[\text{LPdCl}]_3$ , где L – остаток вторичного оптически активного бензиламина. Их необычное строение было изучено с помощью метода топологического анализа функции электронной плотности, полученной из экспериментальных данных по дифракции рентгеновских лучей. Обнаружено, что существование тримеров, невыгодных с точки зрения энтропии, обусловлено слабыми вторичными взаимодействиями между атомами C-H...Cl (1,4-2,1 ккал/моль), N-H...л (1,1-1,6 ккал/моль), Me...Me (1,0-1,2 ккал/моль) (рис. 1).

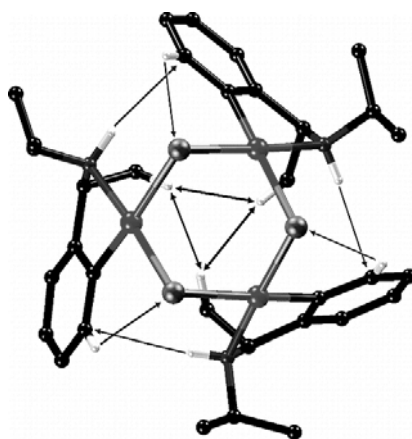


Рис. 1. Молекулярная структура три- $\mu$ -хлоро-трис[*N*-изопропил-(1*R*)-1-фенилэтиламин-<sup>2</sup>C,*N*]трипалладия (атомы *H* не показаны, атомы *Pd* обозначены красным цветом, *C* - зеленым, *N* - синим). Стрелками обозначены внутримолекулярные взаимодействия, стабилизирующие тримерную структуру.

Результаты экспериментов MS-ESI и динамического <sup>1</sup>H-ЯМР показали наличие в растворе циклопалладированных комплексов равновесия между тримерными, *цис*-/*транс*-димерными и мономерными циклопалладированными частицами.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (грант № 06-03-33077).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АНИОНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И В РАСТВОРЕ

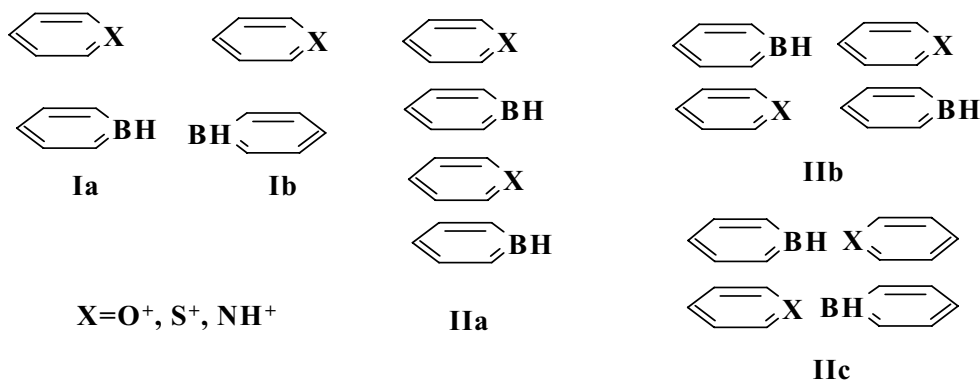
А.А. Милов<sup>1</sup>, М.К. Гридин<sup>2</sup>, Р.М. Миняев<sup>2</sup>

1 - ЮНЦ РАН, ФОХ, Ростов-на-Дону, Россия

2 - ЮФУ, НИИФОХ, Ростов-на-Дону, Россия

*c-si-ge@mail.ru*

При помощи квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности B3LYP/6-311++G\*\* были исследованы би- и тетрамолекулярные комплексы I и II.



Показано, что в газовой фазе и в полярных растворах (на примере DMSO) формируются комплексы с достаточно большими значениями дипольных моментов (~6D), при этом искажение ароматических колец невелико, а наиболее устойчивы «орто»-координированные системы **Ia** (см. рис.).

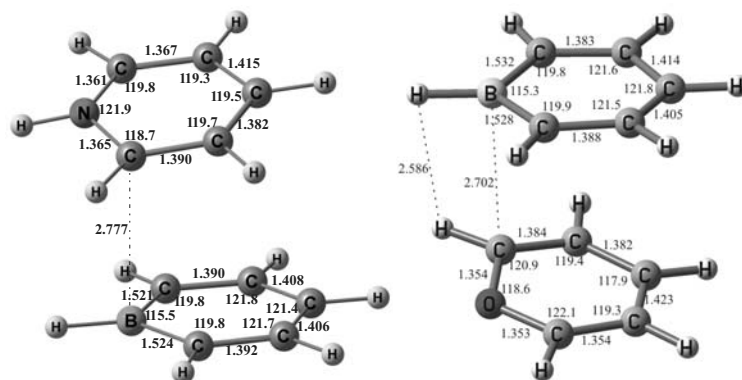


Рис. 1. Наиболее устойчивая в газовой фазе структура **Ia** (X=O и X=NH)

По данным NBO-анализа стабилизация комплексов происходит преимущественно за счет донорно-акцепторного взаимодействия р-орбиталей атома бора и ближайшего к нему углеродного центра кольца-противоиона. Анализ значений индексов ароматичности NICS, полученных при помощи расчетов NMR-спектра, показывает, что при формировании структур **I-II** полностью свой ароматический характер сохраняет лишь анион, в то время как катионы теряют его достаточно сильно.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант МК-3536.2008.3).

## ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ ТРИМЕЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.В. Минин<sup>1</sup>, В.Я. Зуб<sup>2</sup>, В.Ф. Шульгин<sup>3</sup>, О.В. Конник<sup>3</sup>, Э.Б. Русанов<sup>4</sup>

1 - Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, г. Москва, Россия

2 - Киевский национальный университет им. Т.Г.Шевченко, г. Киев, Украина

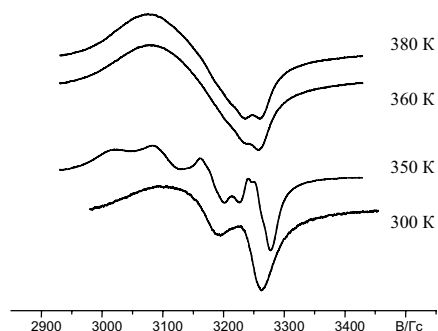
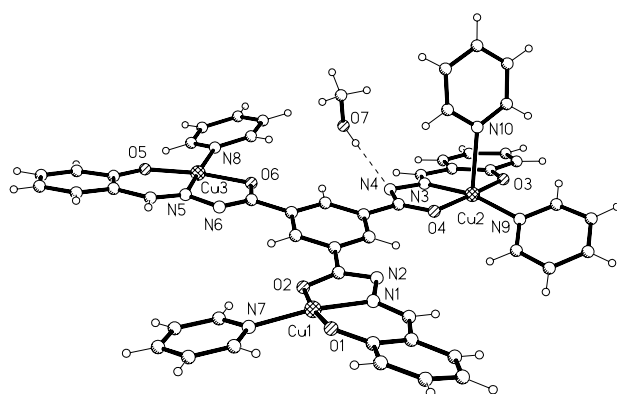
3 - Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, г. Симферополь, АР Крым, Украина

4 - Институт органической химии НАН Украины, г. Киев, Украина

minin@igic.ras.ru

Синтезированы и исследованы трехъядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами тримезиновой кислоты и некоторых бифункциональных карбонильных соединений (ацетилацетон, салициловый альдегид, 2-гидроксиацетофенон). Строение комплекса меди(II) с трис(салицилиденгидразоном) тримезиновой кислоты ( $H_6L$ ) состава  $[Cu_3L \cdot 4Py] \cdot CH_3OH$  (**I**) установлено по данным рентгеноструктурного анализа. Кристаллы триклинные:  $a = 11,7940(4)$ ,  $b = 13,7241(5)$ ,  $c = 15,8993(6)$  Å,  $\alpha = 107,4120(10)$ ,  $\beta = 94,2900(10)$ ,  $\gamma = 105,5650(10)$  пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Число симметрично независимых отражений  $c 2\sigma(1) > 2$  7636,  $R = 0,0465$ ;  $R_w = 0,1198$ . Установлено, что исследуемое соединение имеет трехъядерное строение и содержит в элементарной ячейке две молекулы  $[Cu_3L \cdot 4Py]$ , связанные в димер за счет феноксильных мостиков. Атомы меди структурно неэквивалентны и пространственно разделены. Расстояния между ними составляют 9,414, 9,371 и 9,667 Å, соответственно. Изучены температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса **I** в пиридине. Обнаружено, что при 360 – 380 К в спектре наблюдается плохо разрешенная СТС, моделирование которой при условии взаимодействия неспаренных электронов с тремя эквивалентными ядрами меди приводит к удовлетворительному результату при следующих параметрах спинового гамильтониана:  $g = 2,105$ ;  $a_{Cu} = 23,5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>.





## СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ЖЕЛЕЗА(III) С L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ

Е.А. Михалёва<sup>1</sup>, С.В. Колотилов<sup>1</sup>, М.А. Кискин<sup>2</sup>, В.М. Новоторцев<sup>2</sup>, И.Л. Еременко<sup>2</sup>,  
В.В. Павлицук<sup>1</sup>

*1 - Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев*

*2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва  
lem001@mail.ru*

Актуальность исследования хиральных координационных соединений обусловлена возможностью их применения для определения и селективного выделения оптических изомеров.

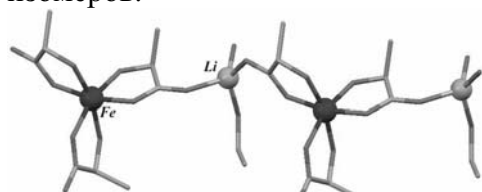


Рис. 1. Фрагмент 1D цепочки в **1**

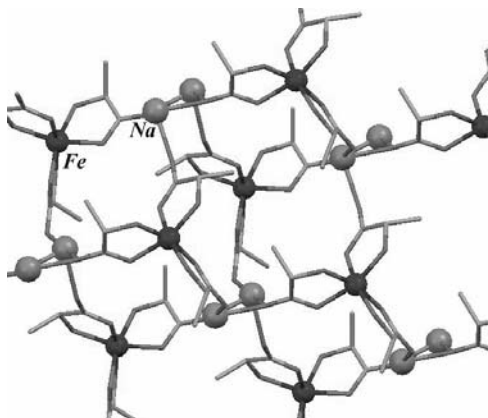


Рис. 2. Фрагмент 2D слоя в **2**

Цель данной работы заключалась в изучении влияния структуры хиральных координационных полимеров на их сорбционные свойства. Получены два координационных полимера железа(III) с L-молочной кислотой ( $H_2Lact$ ) –  $LiFeLact(HLact)_2(H_2O)(C_2H_5OH)$  (**1**) и  $NaFeLact(HLact)_2(H_2O)_2$  (**2**). Соединения построены из хиральных фрагментов  $FeLact(LactH)_2^-$ , связанных ионами щелочного металла в 1D цепочки или 2D слои соответственно. В обоих комплексах фрагменты  $FeLact(LactH)_2^-$  имеют  $\Lambda$  конфигурацию. Найдено, что соединения **1** и **2** сорбируют метанол из газовой фазы при 295 К в количествах 1,6 и 0,3  $см^3/г$  соответственно (при  $p/p_s = 0,93$ ), что сравнимо с сорбционной емкостью мезопористых кремнеземных сорбентов. По виду изотерм адсорбции можно предположить наличие "эффекта дыхания" – обратимого раздвижения структурных элементов координационных полимеров при заполнении пустот метанолом.

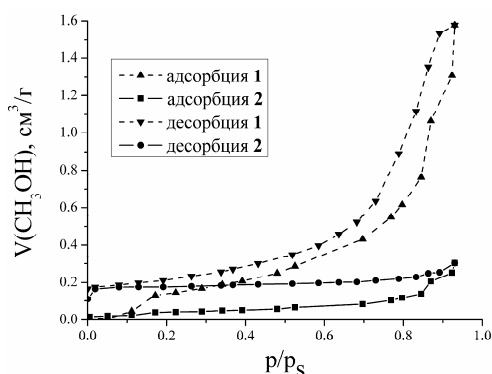


Рис. 3. Изотермы адсорбции и десорбции метанола соединениями 1 и 2

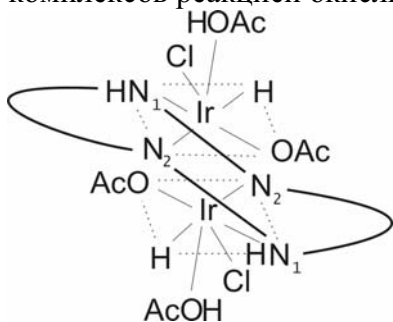
Разработанный подход позволяет получать хиральные координационные соединения, которые могут рассматриваться как потенциальные сорбенты различных молекул.

## СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(I) И ИРИДИЯ(III) С 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ21Н,23Н-ПОРФИНОМ И 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ21Н,23Н-ПОРФИН-ДИАНИОНОМ

Е.Г. Можжухина, Т.Н. Ломова

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Российская Федерация  
 teu@isc-ras.ru

Представлены результаты исследования одностадийного совместного синтеза двух порфириновых комплексов иридия - SAT комплекса (sitting a top complex)  $\mu$ -(5,10,15,20-тетрафенилпорфин)-*бис*-хлороиридия(I)  $\mu$ -TRPP[ $\text{IrCl}(\text{H}_2\text{O})_2$ ] $_2$  и (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)хлороиридия(III)  $(\text{Cl})\text{IrTRPP}$  по реакции свободного порфирина и хлороиридиевой кислоты  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{IrCl}_6$  в среде кипящего фенола. Структура комплексов подтверждена методами спектроскопии УФ, видимой, ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР, атомно-адсорбционной и ТСХ. SAT комплекс иридия(III) с гидридным лигандом в первой координационной сфере -  $\mu$ -(5,10,15,20-тетрафенилпорфин)-*бис*-(ацетато)гидридохлороиридий(III)  $\mu$ -TRPP[ $\text{IrHCl}(\text{AcO})(\text{AcOH})$ ] $_2$  получен весьма редкой для порфириновых комплексов реакцией окислительного присоединения.



Термодинамическая и кинетическая устойчивость комплексов в среде кислот изучена методами спектрофотометрического титрования и химической кинетики. Константы равновесия присоединения  $\text{AcOH}$  составляют  $151 \text{ л}^2/\text{моль}^2$  и  $3.27, 2.50 \text{ л}/\text{моль}$  соответственно для реакции окислительного присоединения двух первых молекул  $\text{AcOH}$  и двух последовательных реакций присоединения молекулярного лиганда  $\text{AcOH}$ . Комплекс с дианионным порфирином  $(\text{Cl})\text{IrTRPP}$  не разрушается в среде

$\text{AcOH}$  и сильных кислот, образуя в них окисленную по макроциклу  $\pi$ -катион-радикальную форму. В среде уксусной кислоты окисленная форма образуется медленно, с измеримой скоростью. Константа скорости формального первого порядка при  $298 \text{ K}$  равна  $(3,5 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Выполнено при частичной поддержке грантов Президиума РАН по Программе фундаментальных исследований № 18 и РФФИ, грант № 07-03-00639.

## НОВЫЕ СОЛИ НИТРОЗОНИЯ И НИТРОНИЯ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ НИТРОЗИРОВАНИЯ И НИТРОВАНИЯ

И.В. Морозов, Е.Б. Деева, А.С. Прядченко, М.И. Саидаминов, А.Ю. Гаврилова,  
О.Б. Бондаренко, С.И. Троянов

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
niv448@mail.ru*

С использованием нового синтетического подхода получен ряд солей нитрозония  $\text{NOReO}_4$  (I),  $(\text{NO})_2[\text{Re}_6\text{O}_{22}]$  (II),  $\text{NO}[\text{CF}_3\text{COOSO}_3]$  (III), 3,5-динитро-4-метилбензолсульфонат нитрозония  $(\text{NO})\text{DNTs}$  (IV), а также солей нитрония  $(\text{NO}_2)\text{HS}_2\text{O}_7$  (V)  $(\text{NO}_2)[\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (VI). Синтез заключался в выдерживании в вакуумированном эксикаторе над фосфорным ангидридом азотнокислых растворов до полного удаления жидкой фазы. В качестве исходных веществ для приготовления этих растворов использовали металлический Re (для получения I и II), смесь  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (III и V), *para*-толуолсульфокислоту (IV),  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (VI).  $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$  (VII) получали взаимодействием раствора  $\text{SnCl}_4$  в дихлорметане с газообразным  $\text{NOCl}$ .

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) впервые определена кристаллическая структура I-VII. Все изученные структуры состоят из катионов  $\text{NO}^+$  ( $\text{NO}_2^+$ ) и анионов различного состава. Структура I изотипна  $\text{RbReO}_4$ , а VII – одной из полиморфных модификаций  $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ , что свидетельствует о близости эффективного ионного радиуса катиона  $\text{NO}^+$  катионам  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$ . В структурах II, III, IV присутствуют ранее неизвестные (структурно не описанные) анионы, образование которых стало возможным благодаря особым условиям, создаваемым в реакционной системе. Так, структура II содержит ранее неизвестные циклические гексаядерные анионы  $[\text{Re}_6\text{O}_{22}]^{2-}$ , построенные из двух атомов  $\text{Re(VII)}$ , координированных атомами O октаэдрически и четырех – тетраэдрически. За счет мостиковых атомов O образуется цикл, состоящий из двух тетраэдров  $[\text{ReO}_4]$  и двух октаэдров  $[\text{ReO}_6]$ , чередующихся между собой, кроме того, каждый октаэдр связан с еще одним тетраэдром, не входящим в цикл.

В системе, содержащей смесь  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  сформировалась соль нитрозония с ранее неизвестным анионом  $[\text{CF}_3\text{COOSO}_3]^-$  (III), который можно рассматривать как смешанный ангидрид серной и трифторуксусной кислоты. Из этого же раствора была выделена соль нитрония с редкого встречающимся анионом  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  (V). В структуре V анионы  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  за счет водородных связей образуют бесконечные цепи. Перекристаллизацией IV из водного раствора выделены кристаллы  $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{DNTs}$  и также изучены методом РСА. Полученные результаты подтвердили состав и строение аниона:  $\text{DNTs}^-$ , образующегося из *para*-толуолсульфокислоты в ходе выдерживания ее азотнокислого раствора в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Изучена нитрующая и нитрозирующая активность полученных веществ в ряде модельных реакций. Обсуждается взаимосвязь кристаллического строения полученных веществ и их активности и селективности в реакциях нитрозирования и нитрования.

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 07-03-01142.*

## СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ НИТРАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ NI И CU С ПРОТЯЖЕННЫМИ СТРУКТУРАМИ

И.В. Морозов<sup>1</sup>, Е.Н. Лапшева<sup>1</sup>, А.А. Федорова<sup>1</sup>, С.И. Троянов<sup>1</sup>, В.В. Шутов<sup>2</sup>,  
О.С. Волкова<sup>2</sup>, А.Н. Васильев<sup>2</sup>

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

*2 - МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия*

*morozov@inorg.chem.msu.ru*

В работе впервые исследованы магнитные свойства нитратов с протяженной структурой  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (**I**),  $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$  (**II**),  $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$  (**III**) и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**IV**) и впервые получен и рентгеноструктурно изучен  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{HNO}_3$  (**V**) с цепочечной структурой. Кристаллы **I-III** и **V** получены путем выдерживания азотнокислых растворов нитратов ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Кристаллы **IV** получены охлаждением теплого раствора **III** в безводной  $\text{HNO}_3$ .

В структурах **I**, **II** и **V** катионы  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ) образуют октаэдрические кислородные полиэдры. В каркасной структуре **I** такие полиэдры включают шесть атомов O шести мостиковых  $\text{NO}_3$ -групп. В **II** каждый атом Ni координирует одну концевую бидентатную и четыре монодентатных  $\text{NO}_3$ -группы, три из которых являются мостиковыми и связывают атомы Ni в бесконечные ленты. В **V** окружение атома Ni образовано одной бидентатной и четырьмя монодентатными  $\text{NO}_3$ -группами, две из которых являются мостиковыми и соединяют октаэдры  $[\text{NiO}_6]$  в цепи. В структурах **III** и **IV** ближайшее координационное окружение катионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) образовано четырьмя атомами O, расположенными в вершинах квадрата. Квадраты  $[\text{CuO}_4]$  с помощью двух мостиковых  $\text{NO}_3$ -групп объединяются в бесконечные цепи, которые за счет дополнительных связей Cu-O соединяются в слои. Координацию атома Cu в **III** можно описать как тетрагонально вытянутую октаэдрическую (4+2), а в **IV** – как тетрагонально-пирамидальную (4+1).

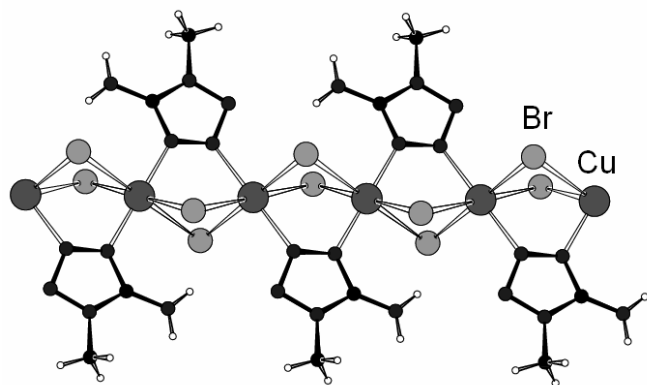
Измерения температурных зависимостей термодинамических свойств соединений **I – IV** в интервале 2 – 300 К в полях до 15 Т показали, что в указанном семействе низкоразмерных магнетиков реализуется весь спектр основных состояний. В **IV** наблюдается формирование дальнего антиферромагнитного упорядочения ниже  $T_N = 3.4$  К. В **I** ниже  $T_C = 7$  К магнитная подсистема упорядочивается ферромагнитным образом. И, наконец, температурные зависимости намагниченности **III** и **II** демонстрируют широкие максимумы при температурах  $T_{M1} = 11$  К и  $T_{M2} = 108$  К, ниже которых намагниченность практически обращается в ноль.

## НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ КОМПЛЕКСОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАЗОЛОВ С МОСТИКОВОЙ КООРДИНАЦИЕЙ ЧЕРЕЗ ТЕТРАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ

А.П. Мосалкова, А.С. Ляхов, Л.С. Ивашкевич, М.М. Дегтярик, П.Н. Гапоник,  
О.А. Ивашкевич

*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь  
lyakhov@bsu.by*

В работах [1, 2] нами показано, что в кристаллической структуре комплексов 1,5-дизамещенных тетразолов может реализовываться мостиковая координация через тетразольный цикл. В настоящей работе синтезированы новые представители соединений этого класса – бромидные комплексы меди(II) состава  $\text{CuBr}_2\text{L}$  с 1,5-диметилтетразолом (комплекс **I**) и 1-метил-5-аминотетразолом (комплекс **II**). Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов (**I**) и порошковой дифрактометрии (**II**) изучена кристаллическая структура комплексов.



Фрагмент полимерной цепи  
в кристаллической структуре комплекса II.

Комплексы I и II кристаллизуются в триклинной сингонии (пр. гр.  $P^1$ ) с близкими параметрами элементарных ячеек и близкой структурой. Асимметричная ячейка содержит два атома меди (в центре симметрии), которые октаэдрически окружены четырьмя атомами брома и двумя атомами азота молекул лигандов. Один атом меди координирует только атомы  $N^3$ , другой – только атомы  $N^4$  тетразольного цикла.

Изученные комплексы являются координационными полимерами цепочечного типа. В полимерной цепи два соседних атома меди связаны двумя атомами брома и мостиком  $N^3-N^4$  тетразольного цикла.

Выполнено при поддержке Фонда Фундаментальных Исследований Республики Беларусь (грант № X08–139).

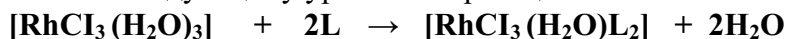
[1] Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Gaponik P.N., Degtyarik M.M., Ivashkevich O.A., Tiutiunnikov S.I., Efimov V.V. // Acta Cryst. 2006. V. C62. P. m607.

[2] Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Mosalkova A.P., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. // Acta Cryst. 2009. V. E65. P. m236.

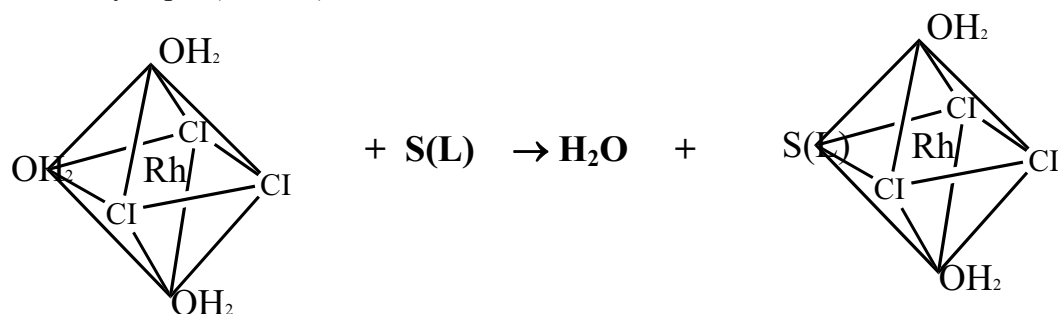
## ЭКСТРАКЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС РОДИЯ(III) С 1,3-ДИАМИЛ-2-ИМИДАЗОЛИДИНТИОНОМ

Ю.И. Муринов, Н.Г. Афзалетдинова  
Институт органической химии УНЦ РАН  
hisam@anrb.ru

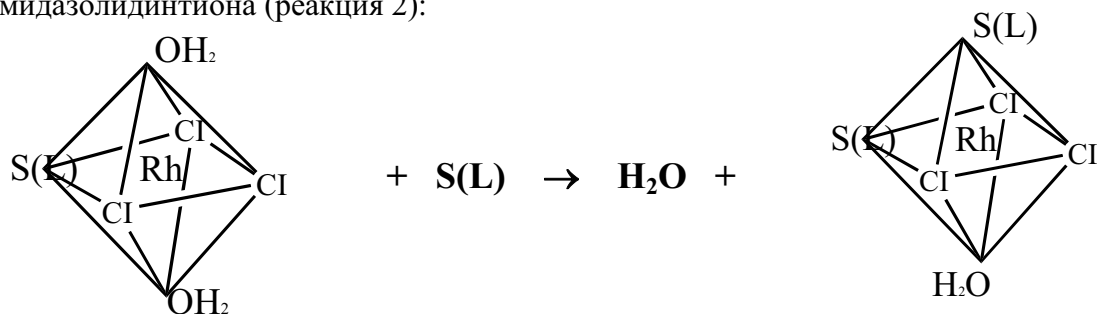
Экстракционный комплекс родия(III) с 1,3-диамил-2-имидазолидинтионом (L) был получен при извлечении хлорокомплекса родия(III) из солянокислого раствора с  $C_{HCl}=0.5$  моль/л и  $C_{Rh(III)}=0.01$  моль/л (свежеприготовленный раствор) при  $t_{\text{конт.}} = 3$  ч. и  $T=25^\circ\text{C}$ . Органическая фаза содержала 0.05 моль/л экстрагента в п-ксилоле. Реакция экстракции протекала по следующему уравнению реакции:



Ион хлора в  $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , по аналогии с рядом транс-влияния лигандов для комплексов платины(II), обладая большим транс-влиянием чем молекула воды, будут способствовать разрыхлению связи ионов родия(III) с молекулой воды по ординате Cl-Rh-OH<sub>2</sub> и замещению одной из молекул воды на молекулу экстрагента с координацией по атому серы (схема I):



По аналогии с рядом *cis*-влияния лигандов для комплексов платины, можно предположить, что внедрившаяся во внутреннюю координационную сферу иона родия(III) молекула экстрагента, обладая большим *cis*-влиянием на молекулу воды, чем ион хлора, будет способствовать замещению следующей молекулы воды на молекулу 1,3-диамил-2-имидазолидинтиона (реакция 2):



Согласно расчетным данным эффективных зарядов на атомах S и N 1,3-диамил-2-имидазолидинтиона выполненных по программе Gaussian-98 в приближении DFT методом MP2 (5-31 g(d), донорные свойства должны проявляться у атома серы в большей степени, чем у атомов азота.

Для подтверждения образования ЭДА связи между атомом родия(III) и атомом серы экстрагента, были зарегистрированы ЭСП, ЯМР<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ИК - спектры. Интерпретация спектроскопических характеристик экстракционного комплекса подтвердила мер-конфигурацию выделенного соединения и наличие связи Rh-S.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН ОХНМ - 5

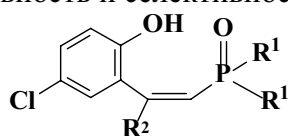
### МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ – ЭКОЛОГИЧНЫЙ МЕТОД ПРЕДКОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

А.Р. Мустафина, Ю.Г. Елистратова, Д.А. Татаринев, В.Ф. Миронов, С.Е. Соловьева,  
И.С. Антипин, А.И. Коновалов

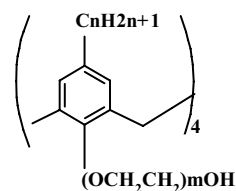
*Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова, Казань, Россия*  
*asiyamust@mail.ru*

Проблема утилизации радиоактивных отходов и мониторинга содержания радиоактивных ионов в районах их захоронения является актуальной проблемой. Это связано с тем, что развитие атомной энергетики расширяет масштабы переработки отработанного ядерного топлива и требует решения проблемы экологически безопасной утилизации и хранения радиоактивных отходов. Основным способом их переработки является удаление ионов актинидов из кислых высокоактивных отходов сложного солевого состава с последующим концентрированием. На сегодняшний день удаление радиоактивных ионов из водных сред осуществляют методом жидкостной экстракции. Использование для этой цели больших объемов органических растворителей делает процесс экстракции взрыво- и экологически небезопасным. Следует также отметить, что дальнейшее концентрирование радиоактивных ионов требует выпаривания в больших масштабах органических растворителей. Поэтому остается перспективным поиск альтернативных методик экологически безопасного экстракционного выделения ионов актинидов. В рамках данной работы найдены условия и изучены закономерности мицеллярной экстракции 4f-ионов производными фосфиноксида (I) из сильно-кислых сред и оксиэтильными производными каликс[4]арена (II) из слабо-кислых растворов с использованием методики «в точке

помутнения», основанной на температурно-индуцированном разделении водной и мицеллярной псевдофаз. Получены стехиометрия и константы мицеллярной экстракции ионов лантанидов при использовании обоих типов хелатирующих агентов, изучено влияние различных факторов, важнейшим из которых является кислотность водных сред, на эффективность и селективность мицеллярной экстракции в ряду ионов лантанидов.



I



II

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ D-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИЕНО[2,3-В]-ПИРИДИНОВ

М.Х. Мутузова<sup>1</sup>, Х.З. Бисиева<sup>1</sup>, М.Х. Шамсутдинова<sup>1</sup>, В.Т. Панюшкин<sup>2</sup>, Ф.А. Колоколов<sup>2</sup>,  
К.С. Пушкарева<sup>2</sup>

1 - Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия  
2 - Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
panyushkin@chem.kubsu.ru

Производные тиено[2,3-в]-пиридинов проявляют высокую биологическую активность, которая может проявляться в иммуномоделирующем, противовоспалительном, противовирусном, нейротропном, анальгетическом, антиаллергическом, противоопухолевом, противомикробном, антибактериальном или рострегулирующем действии. Высокая реакционная способность, большой синтетический потенциал, а также возможность практического использования в качестве биологически активных препаратов позволяет широко использовать данные соединения как лиганды в синтезе координационных соединений переходных металлов.

Нами получены комплексные соединения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с 3-амино-4,6-диметилтиено[2,3-в]пиридин-2-карбоксамидом, 3-амино-4-(метоксиметил)-6-метилтиено[2,3-в]пиридин-2-карбоксамидом, (3-амино-4,6-диметилтиено[2,3-в]пиридин-2)(фенил)метаноном и [3-амино-4-(метоксиметил)-6-метилтиено[2,3-в]пиридин-2](фенил)метаноном. В зависимости от условий синтеза выделены комплексные соединения различного состава. По данным ИК, КР, ЯМР, ЭПР, электронных спектров определено строение выделенных соединений. На основании проведенных исследований установлена зависимость состава и строения получаемых комплексов от условий синтеза.

Для комплексных соединений меди(II) проведены тесты на биологическую активность.

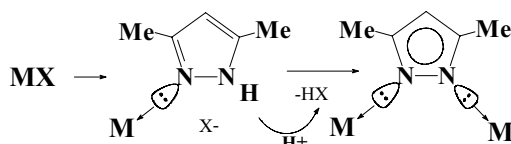
*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а).*

# ПИРАЗОЛАТ-МОСТИКОВЫЕ БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И КЛАСТЕРЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С.Е. Нефедов

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
snef@igic.ras.ru

Обсуждаются закономерности формирования пиразолат мостиковых биядерных комплексов и кластеров переходных металлов в результате депротонирования координированного 3,5-диметилпиразола (Hdmpz):



Показано, что строение образующихся соединений определяется природой переходного металла, аниона X и условиями проводимой реакции.

Так, реакции водных ацетатов цинка, кобальта и меди с Hdmpz в кипящем толуоле приводят к кластерам  $M_3(\mu\text{-dmpz})_6(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCMe})_2$  ( $M=\text{Zn}, \text{Co}$ ) и биядерному комплексу  $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{Hdmpz})_2$ , термолит которого с последующей экстракцией THF дает  $\text{Cu}_8(\mu\text{-dmpz})_8(\mu\text{-OH})_8$ . Для ацетата палладия в аналогичных условиях получен моноядерный  $\text{Pd}(\text{Hdmpz})_4(\text{OOCMe})_2$ .

В случае более основных пивалат-анионов, в мягких условиях выделены пиразолат-мостиговые димеры  $M_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCBu}^t)_2$  ( $M=\text{Zn}, \text{Co}$ ) и димер  $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{Hdmpz})_2$ , нагревание монокристаллов которого до 170С приводит к образованию пивалат-пиразолат мостигового полимера, реакция которого с Hdmpz дает комплекс  $\text{Cu}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCBu}^t)_2$ . В комплексе никеля,  $\text{Ni}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{Hdmpz})_2$  отсутствуют внутримолекулярные водородные связи и в результате его термического разложения при 200С получен  $\text{Ni}_7(\mu_3\text{-OH})_6(\eta\text{-OOCBu}^t)_6(\mu_3\text{-OOCBu}^t)_2(\text{Hdmpz})_6$ , не содержащий депротонированных молекул пиразола[1].

Использование карбониллов молибдена и вольфрама в реакциях с Hdmpz дает  $M(\text{CO})_4(\text{Hdmpz})_2$  в которых координированный пиразол не депротонируется на воздухе в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ , а в реакциях с  $\text{Cr}_2\text{Cr}$ , в зависимости от соотношения реагентов, получены  $\text{Cr}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-dmpz})_2$  и  $\text{Cr}_2\text{Cr}_3(\mu\text{-dmpz})_4$ .

Обсуждаются синтетические подходы к получению гетерометаллических би- трехядерных пиразолат-мостиговых кластеров исходя из  $\text{Pd}(\text{Hdmpz})_4(\text{OOCR})_2$  ( $R=\text{Me}, \text{Bu}^t, \text{Ph}$ ) и моно-, биядерных ацетатов, пивалатов и бензоатов цинка, меди, никеля и кобальта.

1. S.E.Nefedov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2006, V51, Suppl. 1, p.S49-S94  
Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ (пр.№1 и №8) и РФФИ (08-03-01063, 08-03-90455).

## СОСТАВ ГЛИЦИНАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ И КИНЕТИКА ИХ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ

Т.Г. Никифорова, В.И. Кравцов

СПбГУ, химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
TN1329@mail.ru

Реакции образования глицинатно-хлоридных комплексов палладия(II) из двухглицинатных комплексов палладия(II) изучали потенциометрическим методом по изменению рН раствора после введения в него добавки соляной кислоты. Исходные



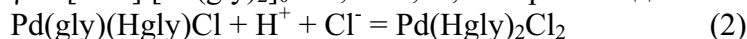
растворы содержали  $1 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{Pd}(\text{gly})_2$ , такую же концентрацию свободных молекул глицина  $\text{Hgly}$ , избыток хлорид-ионов (0,5 или 1М  $\text{NaCl}$ ) и имели рН 6,2 – 6,5.

При малых добавках ионов водорода  $[\text{H}^+]_0 < [\text{Pd}(\text{gly})_2]_0$  (знаком 0 обозначены начальные концентрации) образовывались смешанные комплексы по реакции



равновесие которой достигалось при рН  $\sim 5 - 6$ . Принимая, для этих растворов  $[\Delta\text{H}^+] = [\text{Pd}(\text{gly})(\text{Hgly})\text{Cl}]$ , где  $[\Delta\text{H}^+]$  – величина, на которую понижалась концентрация ионов  $\text{H}^+$ , была получена концентрационная константа равновесия реакции(1)  $K_{\text{eq}}^{(1)} = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ M}^{-2}$  [1].

При больших добавках ионов водорода  $[\text{H}^+]_0 > [\text{Pd}(\text{gly})_2]_0$ , когда рН растворов при установлении равновесия возрастал от 3,6ч3,8 до 4,2ч4,8, были получены значения  $\gamma = [\Delta\text{H}^+]/[\text{Pd}(\text{gly})_2]_0 = 1,07$ ч1,66, которые свидетельствовали о протекании реакции



Принимая для этих растворов  $[\Delta\text{H}^+] = [\text{Pd}(\text{gly})(\text{Hgly})\text{Cl}] + 2[\text{Pd}(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Pd}(\text{gly})_2] = 0$ , при значениях  $\gamma = 1,31$  ч 1,66 была получена константа равновесия реакции(2)  $K_{\text{aq}}^{(2)} = (3,9 \pm 1,8) \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}$ .

При восстановлении глицинатно-хлоридных комплексов палладия(II) ( $1 \cdot 10^{-3}$ М) на вращающемся дисковом палладиевом электроде в деаэрированных растворах с рН 3 при  $10^{-2}$ М  $\text{Hgly}$ ,  $x$ М  $\text{NaCl}$  ( $1-x$ )М  $\text{NaClO}_4$  ( $x=0,2-1,0$ ) наблюдалась одна волна с диффузионным предельным током, который не зависел от  $[\text{Cl}^-]$ . Этот результат согласуется с величинами констант равновесия реакций (1) и (2), из которых следует, что в указанных равновесных растворах с рН 3 присутствовали лишь комплексы  $\text{Pd}(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2$ . Потенциал полуволны при увеличении  $[\text{Cl}^-]$  от 0,2 до 1,0М смещался в сторону менее положительных значений на величину, близкую к коэффициенту  $b_k$  (45 - 55мВ). Это объяснено участием в медленной двухэлектронной стадии комплексов  $\text{Pd}(\text{Hgly})_2\text{Cl}^+$ , которые образовывались в обратимых условиях из комплексов  $\text{Pd}(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2$

[1] Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. Электрохимия. 2008. Т.44. С.286

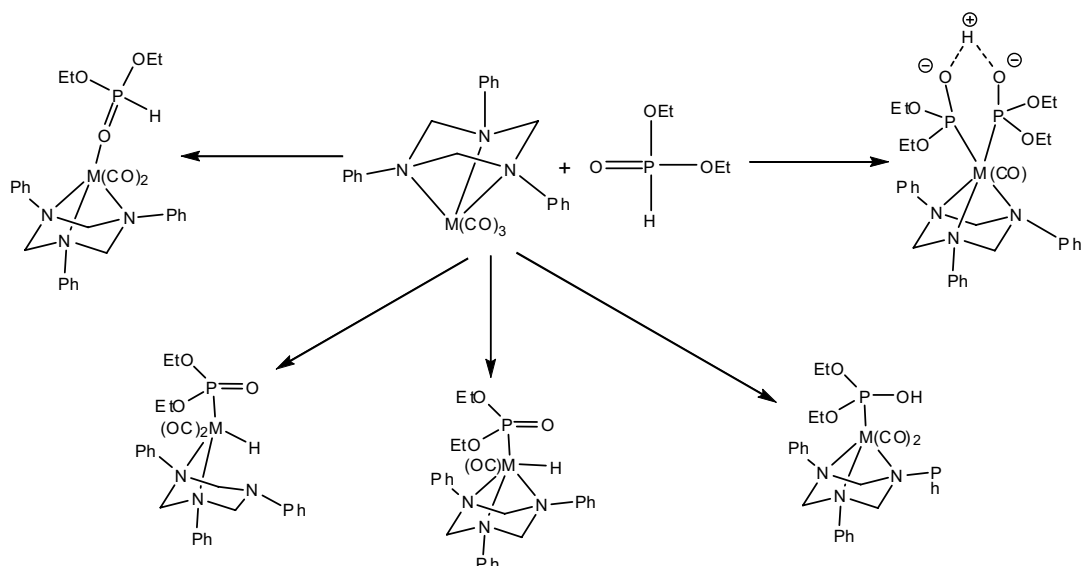
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ С ТРИАЗИНАНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА

А.А. Николаев, М.В. Пак, Е.В. Колпакова, М.В. Зималиев, Д.В. Милордов,  
А.И. Курамшин, Р.А. Черкасов

*Казанский Государственный Университет, Химический Институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия  
mjelnir@yandex.ru*

В настоящий момент, мы заняты изучением взаимодействия диалкилфосфитов с комплексами молибдена(0) и вольфрама(0), содержащими (1,3,5-арил)-1,3,5-триазациклогексан (триазиан). Как теоретическое, так и экспериментальное исследование этой реакции указывает на влияние природы металла-комплексообразователя на строение продукта.

Методом функционала плотности (DFT), (B3LYP/LANL2Z) изучено четыре возможных пути взаимодействия диалкилфосфита с  $\eta^3$ -[(1,3,5-фенил)-1,3,5-триазациклогексан]трикарбонилмолибденом(0) и -вольфрамом(0).



Для комплекса молибдена выгодным является процесс окислительного присоединения связи Р–Н фосфита к металлоцентру, протекающий как через диссоциацию двух карбонильных лигандов, так и через диссоциацию одного карбонильного лиганда и изменение гаптовости связывания триазианового лиганда. Для комплексов вольфрама, напротив, все без исключения реакции присоединения Р–Н фосфита к металлоцентру оказываются невыгодными, благоприятными же являются процессы стабилизации металлоцентром ОН-таутомерной формы диалкилфосфит. Наиболее выгодным направлением реакции в этом случае является координация с металлом двух молекул фосфита, реализующуюся с одновременным изменением гаптовости связывания триазианового лиганда  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ .

Экспериментальное исследование этих реакций подтверждает различие в химическом поведении комплексов молибдена и вольфрама. Продукт взаимодействия  $\eta^3$ -[(1,3,5-фенил)-1,3,5-триазабиклогексан]трикарбонилмолибдена(0) с диэтилфосфитом неустойчив; согласно данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и ИК, полученное соединение представляет собой продукт присоединения Р–Н связи фосфита к металлокомплексу, образующийся через вытеснение из координационной сферы металла двух карбонильных лигандов.

Продукт взаимодействия  $\eta^3$ -[(1,3,5-фенил)-1,3,5-триазабиклогексан]трикарбонилвольфрама (0) с диалкилфосфитами напротив весьма устойчив, спектральные исследования показывают, что в этом случае фосфорорганическое соединение вытесняет из координационной сферы металла не карбонильные лиганды, а триазиан.

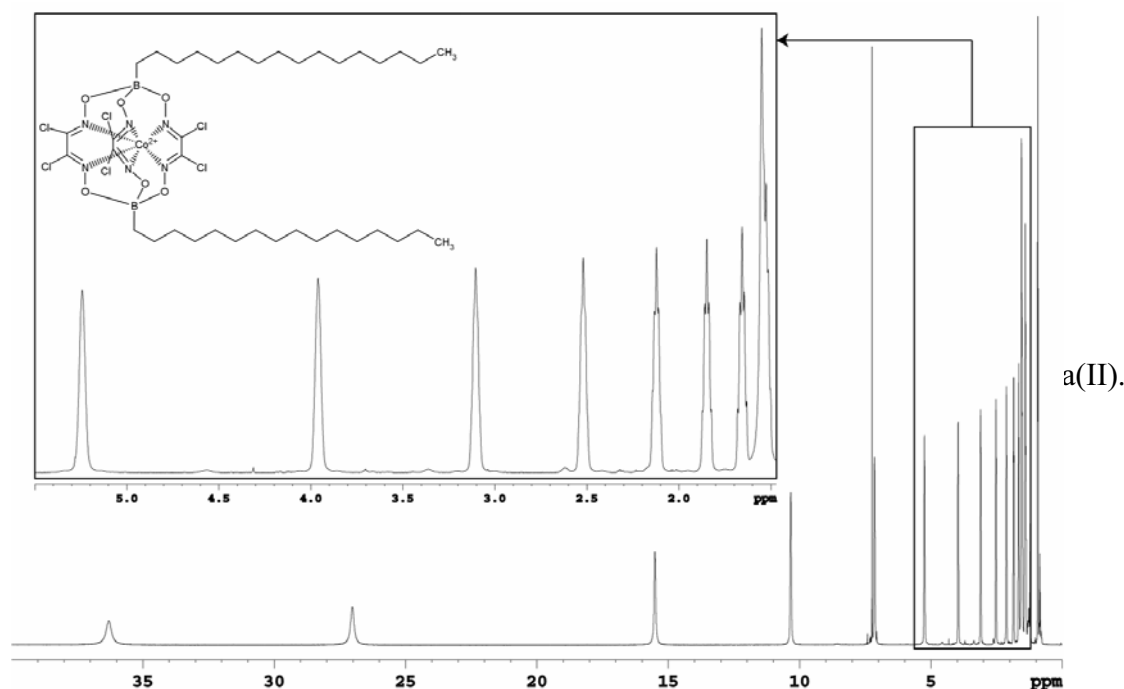
В настоящий момент мы изучаем аналогичные комплексы молибдена и вольфрама с другими ароматическими заместителями при азотах триазианового кольца.

# ПАРАМАГНИТНЫЙ СДВИГ В СПЕКТРАХ ЯМР МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИС-ДИОКСИМАТОВ КОБАЛЬТА(II): РАЗДЕЛЕНИЕ КОНТАКТНОГО И ПСЕВДОКОНТАКТНОГО ВКЛАДА В ВЕЛИЧИНУ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА

В.В. Новиков, А.Ю. Лебедев, А.С. Белов, Я.З. Волошин

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,  
Россия, Москва  
voloshin@ineos.ac.ru

В большинстве случаев присутствие парамагнитных ионов металлов в составе изучаемого соединения затрудняет регистрацию и интерпретацию спектров ЯМР. Однако в некоторых случаях парамагнетизм координирующего иона металла позволяет получить дополнительную информацию о структуре и динамике молекулы. Эти особенности парамагнитных ионов металлов в последние годы активно используются при разработке новых спиновых зондов и агентов парамагнитного сдвига для изучения структуры биологических сложных систем. Парамагнитные комплексы должны отвечать ряду требований: устойчивость в изучаемых средах при различных рН и незначительный физический размер (большие зондовые молекулы неизбежно будут влиять на геометрию изучаемой системы и осложнять анализ данных). Этим требованиям отвечают клеточные комплексы переходных металлов, в частности, макробициклические трис-диоксиматы с инкапсулированным ионом кобальта(II). Будут рассмотрены особенности спектров ЯМР, наблюдаемых для ряда высокоспиновых клатрохелатов с инкапсулированным ионом кобальта(II), который влияет на химические сдвиги протонов и ядер углерода, удаленных от парамагнитного центра более чем на 20 Å (Рис.). Возможности использования указанных эффектов в новых перспективных парамагнитных метках для исследования сложных биологических структур будут обсуждены.



Работа выполнена при поддержке Международного благотворительного научного фонда имени К.И. Замараева.

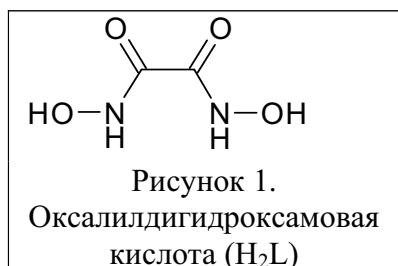
# СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С ОКСАЛИЛДИГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТОЙ

И.А. Одарич<sup>1</sup>, В.А. Калибачук<sup>1</sup>, Т.С. Искендеров<sup>2</sup>, И.О. Фрицкий<sup>2</sup>

*1 - Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, кафедра медицинской и общей химии, Киев, Украина*

*2 - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет, Киев, Украина  
odarich\_irina@ukr.net*

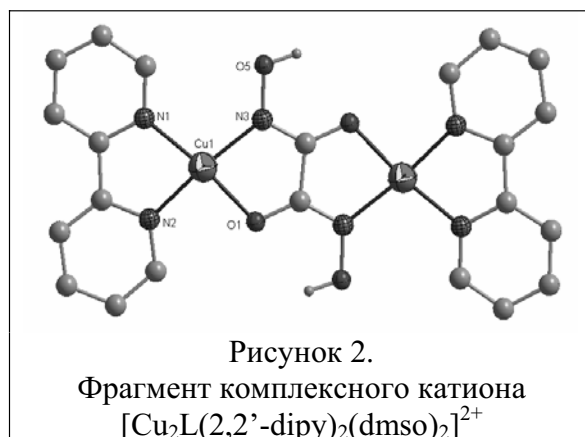
На фоне современных темпов развития и усовершенствования технологий в области электроники и информационных систем актуальной является разработка новых материалов с заданными свойствами и функциями (оптических, сверхпроводящих, магнитных материалов). В этом контексте перспективны синтез и изучение полиядерных координационных соединений парамагнитных ионов металлов.



Данная работа посвящена получению и исследованию свойств координационных соединений меди(II) на основе оксалилдигидрооксаметовой кислоты. (H<sub>2</sub>L, рис. 1). При взаимодействии лиганда с солями меди(II) в присутствии 2,2'-дипиридила получено комплексное соединение состава [Cu<sub>2</sub>L(2,2'-dipy)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Синтезированный комплекс охарактеризован методами ЭПР, UV-Vis и ИК-спектроскопии.

Способ координации лиганда и молекулярное строение синтезированного комплекса установлены при помощи рентгеноструктурного анализа.

Плоская конфигурация катиона [Cu<sub>2</sub>L(2,2'-dipy)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, ненасыщенное координационное окружение ионов меди и вакантные гидроксаматные атомы кислорода дают возможность использовать полученное соединение в качестве конструкционного блока в направленном моделировании координационных полимеров с заданными магнитными свойствами.



## КОРРЕЛЯЦИЯ ДАННЫХ ЭСП, РФС, ЯМР, РСА В ИССЛЕДОВАНИИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) С ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КАРБОТИОАМИДА

С.И. Орысык, В.И. Пехньо, С.В. Волков, В.В. Бонь, Л.Н. Рыбачук, В.В. Орысык

*ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев  
orysyk@ionc.kiev.ua*

В синтетическом аспекте интерес к функционально замещенным карботиоамидным лигандным системам обусловлен наличием в составе их молекул ряда нуклеофильных центров и функциональных групп, геометрия размещения которых в сочетании с электронной конфигурацией металла-комплексобразователя может влиять на образование моно-, би- или полиядерных комплексов с различным способом координации лигандов. Как и для всех амбидентных лигандных систем, для них характерно наличие конкурентной координации, что усиливает научный интерес к исследованию взаимодействия их с металлами, в частности с Pd(II), для которого характерно формирование плоскоквадратного координационного узла.

В качестве лигандов нами были использованы аллил-, морфолин-, пиридин-, пиримидин- и тиенопиримидинзамещенные карботиоамиды, представляющие интерес в медицине. В результате исследования взаимодействия их с Pd(II) была проведена полная корреляция данных методов ЭСП→РФС→ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ )→РСА, в результате чего было продемонстрировано влияние условий синтеза и природы лиганда не только на формирование соответственных металлоциклов и форму координации лигандов, но и на возможность внутрелигандной циклизации при комплексообразовании.

Нами было показано, что в определенных условиях синтеза металлокомплексов Pd(II) с 2-(2-гидроксibenzoил)-N-метилгидразинкарботиоамидом происходит образование триазольного цикла, в котором один из атомов азота принимает участие в формировании металлоцикла с ионом Pd(II). При отсутствии внутрелигандной циклизации, две молекулы данного карботиоамида координируются к иону Pd(II) по разному: одна молекула - тридентатноциклически в тионной форме атомами кислорода депротонированной (ОН) группы, азота аминогруппы и серы карботиоамида, другая - монодентатно в тиольной форме атомом серы карботиоамидного фрагмента.

При взаимодействии Pd(II) с 2-(2-гидроксиазометин)-N-аллилгидразинкарботиоамидом в определенных условиях синтеза происходит циклизация аллильного фрагмента лиганда в тригидродиазиновый цикл. При отсутствии внутрелигандной циклизации координация карботиоамида происходит по классической схеме через «мягкие» атомы азота аминогруппы и тионной серы. Данный реагент проявил избирательные свойства к ПМ, поэтому мы использовали его как аналитический реагент для разделения Ru, Rh и Pd в присутствии других цветных металлов (Co, Ni, Cr, Fe).

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГОМО- И ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ БЕНЗОАТОВ 3D-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В.В. Павлищук<sup>1</sup>, К.С. Гавриленко<sup>1</sup>, Л. Уаб<sup>2</sup>

*1 - Институт физической химии имени Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина*

*2 - Laboratoire Sciences Chimiques de Rennes, CNRS-Universite de Rennes 1, Campus de Beaulieu, France  
shchuk@inphyschem-nas.kiev.ua*

Разработаны подходы к получению ряда гомо- и гетерометалльных полиядерных комплексов марганца, кобальта, никеля и цинка, в координационных каркасах которых в качестве мостиковых лигандов выступают бензоат-анионы. Синтезированы координационные полимеры  $\{\text{Co}(\text{PhCOO})_2\}_n$  и  $\{\text{CoM}(\text{PhCOO})_4\}_n$  (где M= Mn, Zn). Молекулярные структуры полученных соединений охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что увеличение полярности растворителя в котором проводился синтез полиядерных бензоатов приводит, к уменьшению числа атомов металла в координационных каркасах.

Изучено магнитное поведение полиядерных бензоатных комплексов, определены константы обменных взаимодействий. При исследовании магнитных характеристик двух полиморфных форм координационного полимера  $\{\text{Co}(\text{PhCOO})_2\}_n$  обнаружено существование ферромагнитного обмена между атомами кобальта. Показано, что орторомбическая модификация  $\{\text{Co}(\text{PhCOO})_2\}_n$  претерпевает спонтанное ферромагнитное упорядочение при  $T_C = 3.7$  К, в то время как для моноклинной формы подобный эффект не наблюдается вплоть до 0.5 К. Найдено, что отличия в магнитных свойствах полиморфных форм  $\{\text{Co}(\text{PhCOO})_2\}_n$  определяются различным типом магнитной анизотропии в этих координационных полимерах.

При исследовании магнитного поведения  $\{\text{CoMn}(\text{PhCOO})_4\}_n$  обнаружено существование ферримагнитных взаимодействий.

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С ОРТО- И ПАРА-(АМИНОКАРБОНИЛ)ФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

С.Д. Падалка<sup>1</sup>, Д.В. Колечко<sup>1</sup>, Ф.А. Колоколов<sup>1</sup>, И.Е. Михайлов<sup>2</sup>, Г.А. Душенко<sup>2</sup>

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

*2 - Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*

*kolokolov@chem.kubsu.ru*

Синтезированы комплексные соединения  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  с 2-[(аминокарбонил)феноксид]уксусной (HL1) и 4-[(аминокарбонил)феноксид]уксусной (HL2) кислотами. Состав полученных соединений отвечает общей формуле  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=0-3$ .

У всех синтезированных комплексных соединений с данными лигандами наблюдается люминесценция, соответствующая иону лантаноида, при этом фосфоресценция органического лиганда практически отсутствует, что говорит о хорошей передаче энергии от лиганда иону лантаноида. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для комплексных соединений  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Одинаковый характер полос испускания и их положения в спектрах люминесценции комплексов с данными лигандами свидетельствует об одинаковой симметрии центров люминесценции, следовательно, об одинаковой структуре координационного узла имеющего тригональную симметрию.

Одной из основных задач при исследовании люминесцентных материалов является определение их эффективности, мерой которой служит квантовый выход, который определяется относительно известных устойчивых люминофоров. Квантовая эффективность комплексных соединений относительно катиона  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  с областью интегрирования в видимом диапазоне представлена в таблице ниже:

| Металл \ Лиганд | Sm(III) | Eu(III) | Tb(III) | Dy(III) |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| HL1             | 4.35    | 23.8    | 126.6   | 8.4     |
| HL2             | 3.8     | 40.0    | 163     | 5.3     |

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а) и Минобрнауки (проект РнП 2.1.1.2371).

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ БИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II) И РЕНИЯ(I) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: 2,2'-АЗОПИРИДИНОМ, 3,6-БИС(2-ПИРИДИЛ)-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОМ, 2,2'-БИПИРИМИДИНОМ

В.В. Пакальнис, Н.В. Иванова, С.П. Туник, О.В. Сизова

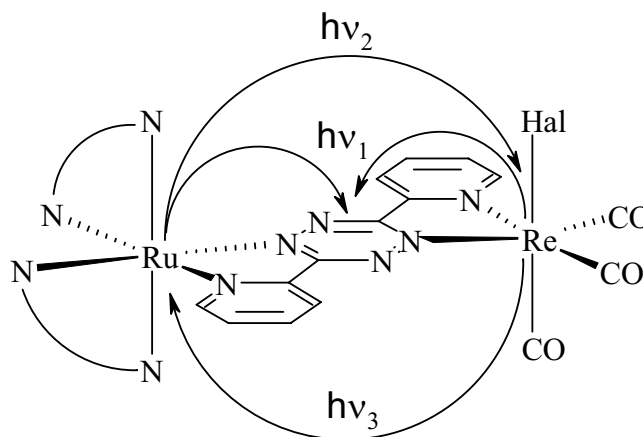
*Санкт-Петербургский государственный университет*

*pvchik@mail.ru*

Методом DFT (B3LYP/Lanl2DZ, с учетом растворителя в рамках модели поляризуемого континуума ( $\text{H}_2\text{O}$ )) оптимизирована геометрия и изучено электронное строение биядерных гетерометаллических комплексов  $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\mu\text{-LL})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Br})]^{2+}$ , LL: 2,2'-азопиридин (abpy), 3,6-бис(2-пиридил)-1,2,4,5-тетразин (bptz), 2,2'-бипиридин (bpy). Методом TDDFT рассчитаны и интерпретированы электронные спектры поглощения исследуемых соединений в интервале 0,9 – 4,0 эВ. Анализ электронного строения и

рассчитанных спектральных характеристик лигандов и комплексов базировался на сопоставлении энергетических диаграмм молекулярных орбиталей, состава молекулярных орбиталей, эффективных зарядов на атомах, порядков связей.

Установлена корреляция между энергией неподеленной электронной пары координирующего атома азота и величиной  $pK_{BH}^+$  мостиковых лигандов. Донорная способность LL уменьшается в ряду  $bpm > bptz > abpu$ . Акцепторные свойства лигандов возрастают в той же последовательности, на что указывают энергии НСМО и  $E_{red}$  LL. Меньшие, по сравнению с мостиковыми лигандами, акцепторные способности терминальных bpm определяют направленность низкоэнергетических электронных переходов с переносом заряда по оси Ru–LL–Re. Асимметричность биядерных соединений, возникающая вследствие различной природы координированных металлофрагментов, обуславливает перенос заряда не только с центральных атомов на лиганд LL ( $h\nu_1$ ), но и между металлоцентрами ( $h\nu_2, h\nu_3$ ).



Перенос электронной плотности в комплексе  $[(bpy)_2Ru(\mu bptz)Re(CO)_3(Br)]^{2+}$

Асимметричность биядерных соединений, возникающая вследствие различной природы координированных металлофрагментов, обуславливает перенос заряда не только с центральных атомов на лиганд LL ( $h\nu_1$ ), но и между металлоцентрами ( $h\nu_2, h\nu_3$ ).

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНО-, БИС-, И ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) С МОСТИКОВЫМ 4,4'-БИПИРИДИЛОМ, ПИРИДИНОМ И ПЕРИФЕРИЙНЫМИ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ

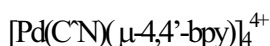
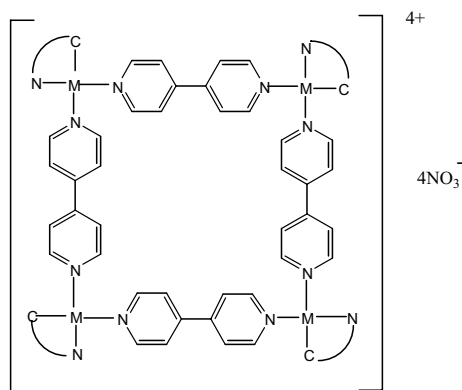
А.Г. Панова, К.П. Балашев

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена  
agp-13@inbox.ru

Новый класс катионных полиядерных комплексов платиновых металлов является интересным звеном семейства наноразмерных ансамблей, характеризующейся долгоживущими ЭВС и обратимыми процессами переноса электрона и энергии [1]. Бидентатные мостиковые лиганды, такие как 4,4'-бипридин и другие пиридил производные используются для сборки би-, три-, тетраядерных супрамолекул [2]. Интеграция фотолуминесцентных, электрохимически-активных полипиридиновых компонентов с люминофорами (циклометаллированные платиновые металлы), представляет собой образование уникальных систем, являющихся потенциальными молекулярными рецепторами.

В работе представлены результаты по синтезу, идентификации, спектроскопическим и электрохимическим свойствам координационно-ненасыщенных моно- и биядерных  $[Pd(C^{\cdot}N)(py)_2]^+$  и  $[(C^{\cdot}N)(NO_3)Pd]_2(\mu-4,4'-bpy)$  комплексам, а также макроциклической тетраядерной металлокомплексной системе  $[Pd(C^{\cdot}N)(\mu-4,4'-bpy)]_4^{4+}$ , где  $C^{\cdot}N^{\cdot-}$  - депротонированные формы периферийных лигандов 2-(2'-тиенил)пиридина, 2-фенилпиридина, фенилбензотиозола, 4,4'-bpy – 4,4'-бипиридил мостиковый лиганд, py – пиридин.

Состав и строение комплексов исследовано методом ЯМР  $^1H$  спектроскопии, отражающей характер изменения электронной плотности карбоанионной и пиридиновой части периферийного, мостикового 4,4'-бипиридила и пиридина в результате донорно-акцепторного взаимодействия с палладием. Так, в отличие от биядерных комплексов в спектрах тетраядерных систем наблюдается сильное экранирование не только



карбоанионной части, но и пиридиновой части периферийных лигандов, отнесенное по аналогии с одноядерными комплексами  $[\text{Pd}(\text{C}^{\text{N}})(\text{py})_2]^+$  к анизотропному влиянию пиридиновых колец мостикового лиганда. Результаты ЯМР спектроскопии, указывающие на ортогональное расположение пиридиновых колец мостикового 4,4'-бипиридилного лиганда относительно координационной плоскости, подтверждены данными рентгеноструктурного анализа биядерного комплекса.

В рамках модели локализованных молекулярных орбиталей проведено отнесение электронных спектров поглощения, люминесценции и одноэлектронных волн восстановления комплексов. Показано, что длинноволновые полосы поглощения и колебательно-структурированные спектры люминесценции комплексов обусловлены спин-разрешенными и спин-запрещенными оптическими переходами, локализованными на  $\{\text{Pd}(\text{C}^{\text{N}})\}$  металлокомплексном фрагменте, тогда как первая волна восстановления связана с переносом электрона на  $\pi^*$ -орбиталь 4,4'-bpy, py.

#### Литература

1. Siu-Wai Lai, Michael C.E. *Organometallics* 1999, 18, 3991-3997
2. Peter J., Stang and Danh H. Cao *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4981-4982

Авторы выражают признательность Протс Ю. за определение структуры биядерного комплекса в институте Макса Планка (г. Дрезден, Германия).

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ 2-АМИНО-5-(П-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛЕН)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Н.А. Парпиев, Н.Т. Алиева, К.Т. Сиддикова, Ш.А. Кадирова

*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека кафедра неорганической и аналитической химии*

*muqaddas30@inbox.ru*

Инфракрасная спектроскопия является одной из наиболее удобных и доступных физических спектральных методов в изучении строения гетероциклических органических соединений. На протяжении многих лет на кафедре неорганической химии НУУз проводятся исследования строения молекул гетероциклических соединений на основе производных оксадиазола спектроскопическими методами, включая ИК-спектроскопию. Интерес к этому классу соединений обусловлен тем, что они в составе молекул имеют донорные атомы способные образовывать с ионами металлов донорно-акцепторные связи, тем самым, образуя комплексные соединения.

В настоящей работе представлены результаты, полученные при использовании ИК-спектроскопии в идентификации функциональных групп, содержащихся в молекуле гетероциклического соединения 2-амино-5-(п-N,N-диметиламинофенилен)-1,3,4-оксадиазола-L (АДАФО). В ИК-спектре соединения АДАФО в среднечастотной области наблюдается интенсивная характеристичная полоса поглощения при  $1100 \text{ см}^{-1}$  отнесенная к симметричным валентным колебаниям С-О связи и менее интенсивная полоса при  $1220 \text{ см}^{-1}$  отнесенная к ассиметричным валентным колебаниям карбонильной группы. В этой же области при  $1430$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения характеристичных



симметричных и ассиметричных валентных колебаний связи C=N гетероцикла. В ИК-спектре L обнаружены симметричные и ассиметричные валентные колебания =N-N= связи гетероцикла при 950 и 1130 см<sup>-1</sup> соответственно. В области низких частот проявляются полосы поглощения со средней интенсивностью при 485, 600 см<sup>-1</sup> отнесенные к веерным и маятниковым колебаниям CH<sub>3</sub>-заместителя. Симметричные и ассиметричные деформационные колебания CH<sub>3</sub>- групп проявляются при 800 и 850 см<sup>-1</sup> соответственно. Характеристичные валентные (s) и (as) колебания CH<sub>3</sub>- наблюдаются в области высоких частот при 2780-2950 см<sup>-1</sup>. Характеристичные валентные колебания замещенной аминогруппы проявляются в области высоких частот уширенной полосой средней интенсивности с центром при 3390 см<sup>-1</sup>.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГАРМАЛИНА ТЕТРАХЛОРОЦИНКАТА

Н.А. Парпиев<sup>1</sup>, З.Ч. Кадирова<sup>2</sup>, С.А. Чепульский<sup>1</sup>, О.В. Стойко<sup>1</sup>, С.А. Талипов<sup>3</sup>

1 - Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Химический факультет, Ташкент, Узбекистан

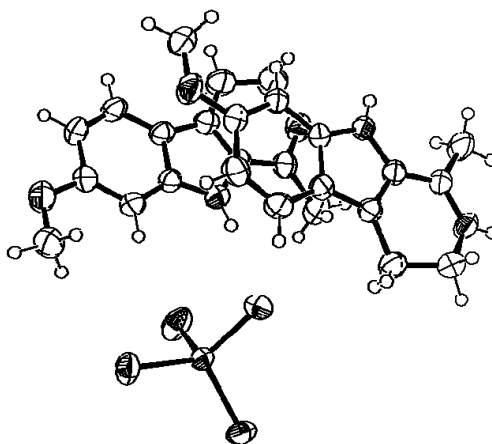
2 - Ташкентский химико-технологический институт, Факультет технологии неорганических соединений, Ташкент, Узбекистан

3 - Институт биоорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан  
zuhra\_kadirova@yahoo.com

Производные карболиновых алкалоидов и их комплексы с различными биометаллами играют важную роль в биологических системах и обладают разнообразной физиологической активностью (антимикробной, противоопухолевой и др.)

Кристаллическая структура тетрахлороцинката алкалоида гармалина из *Peganum Harmala*, расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении до R=0.05. Кристаллы моноклинные, a= 11.235 Å, b= 19.173 Å, c= 13.616 Å, β = 106.97°, Z= 4, пространственная группа P2<sub>1</sub>/c.

Изучены спектральные и термохимические свойства стабильных на воздухе кристаллов, полученных из спиртового раствора. Кристаллы построены из органических катионов и хлоридных анионов, которые связаны системой водородных связей. Сравнение геометрических, стереохимических, электронных и спектроскопических характеристик однозначно свидетельствуют о протонированной форме молекулы алкалоида. Протон локализуется на атоме азота в дигидропиридинового цикла. Ионы цинка являются анионами [ZnCl<sub>4</sub>]- с искаженной тетрагональной конфигурацией.



Водородные связи образуются только между индольными и дигидропиридиновыми протонами атомов азота органического катиона и атомами хлора. Длины связей и углы не отличаются от нормальных значений. Результаты расшифровки кристаллической

структуры находятся в соответствии с данными полученными спектральными методами (ИК, электронная спектроскопия) и подтверждают друг друга.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МЕХАНИЗМА ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ В КОМПЛЕКСАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С 2-БЕНЗОИЛПИРИДИНОМ И 2,2'-БИПИРИДИЛОМ

И.С. Пекарева, Л.Н. Пунтус

*Фрязинское отделение института радиотехники и электроники РАН  
pekareva\_ira225@mail.ru*

Дизайн ярко люминесцирующих соединений для использования в качестве активаторов в различных матрицах, а также в качестве люминесцентных зондов является актуальной проблемой современного материаловедения.

В качестве объектов исследования выбраны комплексы лантанидов Eu, Tb, Gd и Nd с двумя типами лигандов. Лиганды первого типа - 2-бензоилпиридин (**bp**) и 2,2'-бипиридил (**bpy**), обеспечивают реализацию “антенного эффекта”, а вариация энергии состояний переноса заряда лиганд→металл (LMCT) достигается за счет лигандов второго типа - нитрата и хлорида, обладающих различным стерическим объемом и электроотрицательностью.

Все синтезированные комплексы охарактеризованы набором физико-химических методов, включающих элементный анализ и рентгенодифракционные исследования монокристаллов. Особенности люминесцентных характеристик комплексов изучены методами оптической спектроскопии, включающих анализ спектров люминесценции, спектров возбуждения люминесценции, а также измерения времен жизни возбужденных состояний и оценку интенсивности люминесценции. Моноэкспоненциальное затухание люминесценции в полученных комплексах указывает на присутствие только одного типа центра люминесценции. Относительно долгое время жизни возбужденного  $^5D_0$  состояния (0.8 мс) свидетельствует об отсутствии О-Н осцилляторов (молекул воды) в координационной сфере европия в комплексе нитрата с **bp**. Выполненный сравнительный анализ эффективности сенсбилизации люминесценции европия для **bp** и **bpy** лигандов с привлечением данных о внутреннем и абсолютном квантовом выходе люминесценции позволил оценить участие дополнительных возбужденных состояний в процессах миграции энергии.

Авторы выражают свою благодарность за финансовую поддержку в рамках работы по гранту Президента РФ (МК-6026.2008.9), а также проф. Золину В. Ф. за предоставленные реактивы и инициирование проекта.

## НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ БЕНАЗОЛИЛФОРМАЗАНОВ

И.Г. Первова<sup>1</sup>, И.Н. Липунов<sup>1</sup>, Г.И. Сигейкин<sup>2</sup>, Г.Н. Липунова<sup>3</sup>

*1 - Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия*

*2 - Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, Москва, Россия*

*3 - Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
biosphera@usfeu.ru*

Современный этап развития координационной химии характеризуется тем, что «слепой» перебор компонентов и эмпирическое изучение структур металлокомплексных соединений постепенно заменяется дизайном и синтезом органических лигандов, которые в силу своей химической природы активно и специфично участвуют в формировании свойств и характеристик новых материалов.

В этом плане перспективно использование полидентатных бензазолформазанов, поскольку их молекулы являются конформационно и таутомерно подвижными, а метод синтеза этих хелатирующих органических лигандов предоставляет широкие возможности варьирования природы и количества координационно активных атомов, входящих в их структуру.

В сообщении представлены разработанные нами подходы к получению моно- и биядерных комплексов d-элементов при взаимодействии с три- и тетрадентатными бензазолформазанами; найденные в отдельных рядах зависимости «структура – свойство»; предпосылки для создания веществ с заданными свойствами. Синтезированные металлохелаты, имеющие координационный узел  $MN_4$ ,  $MN_6$  или  $MN_xO_y$ , являются хорошими моделями для изучения проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений благодаря специфическому действию их окружения на стереохимию полиэдров и модификацию магнитных свойств. Кроме того, обладая целым рядом практически полезных свойств, они представляют интерес в качестве высокоактивных катализаторов, фото- и термочувствительных элементов, молекулярных магнетиков, компонентов оптических сред.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-03-12050офи и № 08-03-13512офи\_ц).*

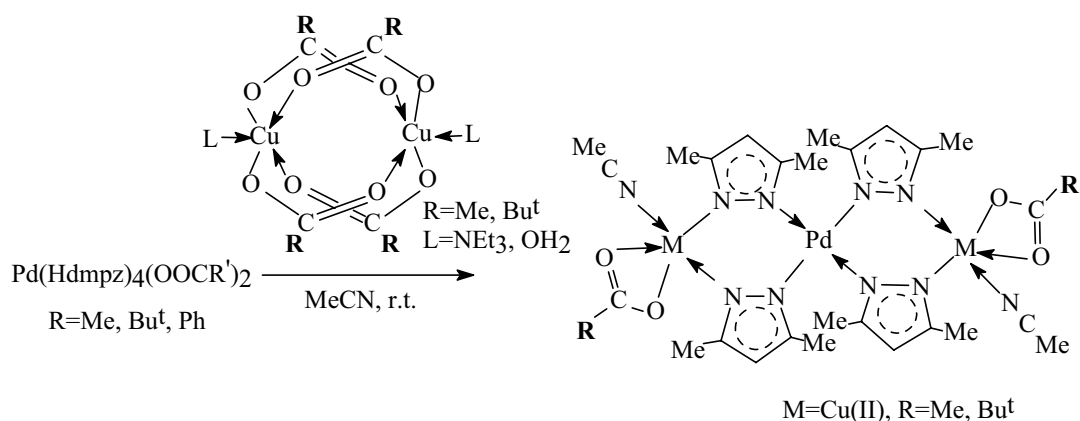
### ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ КООРДИНИРОВАННОГО НА АТОМЕ ПАЛЛАДИЯ(II) 3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА КАРБОКСИЛАТ-МОСТИКОВЫМИ БИЯДЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МЕДИ И ЦИНКА

Е.В. Перова, С.Е. Нефедов

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
snef@igic.ras.ru*

Исследованы реакции депротонирования координированного 3,5-диметилпиразола (Hdmpz) в присутствии биядерных карбоксилат-мостиковых димеров-«фонариков» в зависимости от природы переходного металла ( $Zn^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$ ).

Показано, что взаимодействие биядерных ацетатов и пивалатов меди с моноядерным комплексом  $Pd^{II}(1)$  приводит к депротонированию координированного Hdmpz с образованием, независимо от природы заместителя R карбоксилат-аниона в (1), трехядерных гетерометаллических пиразолат-мостиковых комплексов, в которых атом меди координирован молекулой MeCN и  $\eta^2$ -концевым ацетат- или пивалат-анионом соотв. Лабильная молекула MeCN может быть заменена на молекулу пиридина в мягких условиях. Проведение реакции в бензоле дает гетерометаллический биядерный комплекс  $PdCu(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCR)_2$ , причем для никеля подобный комплекс образуется даже в MeCN. В аналогичной реакции с пивалатами Co и Zn удалось выделить изоструктурные комплексы, в которых в отличие от соединения меди, присутствует концевая молекула координированного Hdmpz.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-03-01063, 08-03-90455) и Российской академии наук (программы «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» и «Направленный синтез неорганических веществ и создание функциональных материалов».).

## ВЫБОР СПИН-ГАМИЛЬТОНИАНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II)

М.М. Петрова<sup>1</sup>, Е.М. Зуева<sup>1</sup>, R. Herchel<sup>2</sup>, Z. Travnicek<sup>2</sup>, А.М. Кузнецов<sup>1</sup>, J.E. McGrady<sup>3</sup>  
*1 - Казанский Государственный Технологический Университет, кафедра неорганической химии, Казань, Россия*

*2 - Palacky University, Olomouc, Czech Republic*

*3 - University of Glasgow, Glasgow, UK  
petrova-2002@yandex.ru*

В данном сообщении представлены результаты квантово-химического моделирования электронной структуры и магнитных свойств гексаядерного комплекса  $[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-pz})_6(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_3]^-$ , в котором два треугольных фрагмента  $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})$  располагаются друг над другом, образуя тригональную призму. В рамках UB3LYP-BS вычислительной процедуры оценены параметры изотропного обмена ( $J_{ij}$ ) между всеми возможными парами парамагнитных центров. На основании полученных данных предложен наиболее простой изотропный спин-гамильтониан (с минимальным числом параметров), который может быть использован для описания магнитных свойств рассматриваемого комплекса и нахождения оптимальных значений параметров по данным магнетохимического эксперимента.

Установлено, что в рассматриваемом комплексе преобладают антиферромагнитные взаимодействия, причем значения  $J_{ij}$  внутри треугольных фрагментов достигают  $\sim -600 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что обмен внутри треугольных фрагментов чрезвычайно чувствителен к положению кислородного центра относительно плоскости  $\text{Cu}_3$ . Энергетический спектр спиновых уровней комплекса имеет «зонную» структуру, которую можно объяснить в рамках теории возмущения, позволяющей связать спиновые функции гексаядерного кластера с функциями, возникающими в результате взаимодействия между спиновыми состояниями двух треугольных фрагментов.

Вычисленные значения  $J_{ij}$  были использованы в качестве стартовых при нахождении оптимальных значений параметров, наилучшим образом описывающих экспериментальные кривые. Построенные теоретические кривые хорошо согласуются с данными магнетохимического эксперимента в интервале температур от комнатной до 10 К. Наилучшее согласие (во всем интервале температур) достигается при учете антисимметричного обмена.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1-АМИНОЭТИЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ КОМПЛЕКСА С ПАЛЛАДИЕМ(II)

В.И. Пехньо, А.В. Дудко, В.В. Бонь, А.Н. Козачкова, Н.В. Царик

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, отдел химии комплексных соединений, г. Киев, Украина  
pekhyo@ionc.car.net*

Химия фосфорорганических комплексов является одним из интенсивно развиваемых научных направлений, что обусловлено, как их индивидуальными свойствами, так и возможностью образования большого количества разнообразных координационных соединений. В свою очередь перспективным является применение комплексных

соединений Pd(II) в качестве противоопухолевых препаратов, эффективность которых в значительной мере зависит от геометрического строения.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты (АЭДФ) и ее комплекса с Pd(II). Комплекс охарактеризован методами элементного химического анализа, ИК-, ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ - спектроскопии. Кристаллическая структура исследована методом рентгеноструктурного анализа.

Кристаллы соединения  $\text{C}_2\text{H}_9\text{NO}_6\text{P}_2$  (рис.1) триклинные, пространственная группа P-1,  $a = 7.2373(2)$ ,  $b = 8.8846(2)$ ,  $c = 11.3536(3)$  Å,  $\alpha = 80.059(2)^\circ$ ,  $\beta = 89.972(2)^\circ$ ,  $\gamma = 86.397(2)^\circ$ .  $V = 717.62(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ . Доказано, что АЭДФ в кристаллическом состоянии существует в виде цвиттер-иона. В кристалле соединения установлено наличие разветвленной трехмерной сети водородных связей (O-H $\cdots$ O) и (N-H $\cdots$ O).

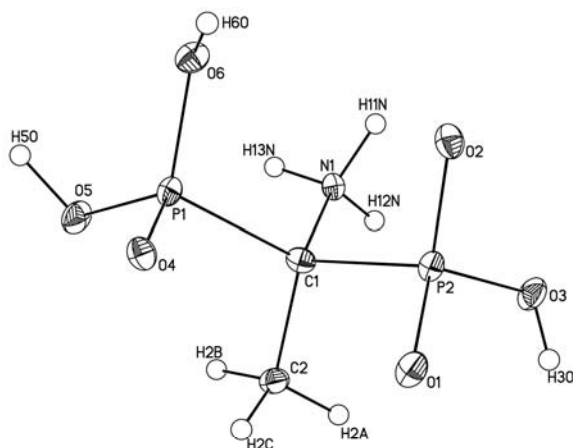


Рис. 1. Структура АЭДФ.

Синтезировано новое соединение палладия(II) с АЭДФ, выводы о строении которого сделаны на основании данных электронной-, ИК-, ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ - спектроскопии. Кристаллы исследованы методом рентгеноструктурного анализа.

Кристаллы соединения  $\text{C}_4\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Pd}$  (рис.2) орторомбические, пространственная группа  $\text{Pca}2_1$ ,  $a = 9.9412(2)$ ,  $b = 9.0941(2)$ ,  $c = 19.9004(3)$  Å,  $V = 1799.12(6)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ .

Установлено образование комплекса цис-строения в виде искаженного плоского квадрата с координацией к атому Pd(II) двух молекул лиганда атомами азота аминогрупп и атомами кислорода фосфоновых групп. В кристалле соединения обнаружена разветвленная трехмерная сеть водородных связей (O-H $\cdots$ O).

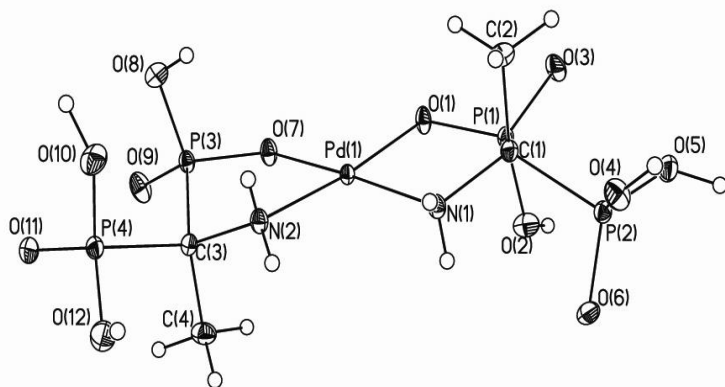


Рис. 2. Структура соединения  $\text{C}_4\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Pd}$ .

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II) С РЯДОМ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

В.И. Пехньо, А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, А.В. Дудко

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, отдел химии комплексных соединений, г. Киев, Украина  
pekhtnyo@ionc.kiev.ua*

Одной из причин, обуславливающих научную актуальность исследований в области химии простых и координационных соединений благородных металлов, является возможность создания на их основе нового поколения эффективных, адресного действия, малотоксичных противоопухолевых препаратов. Такими терапевтическими свойствами могут обладать координационные соединения, объединяющие в своем составе цитотоксическую группу с биологически активными молекулами, потенциально обеспечивающими доставку цитостатика в место локализации опухоли. В этом плане перспективны новые соединения Pd(II) с рядом фосфоновых кислот.

В ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины проведены исследования продуктов взаимодействия  $K_2PdCl_4$  и цис- $Pd(NH_3)_2Cl_2$  с оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновой (НТМФ), 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой (АЭДФ) и 3-амино-1-гидроксипропилиден-1,1-дифосфоновой (АГПДФ) кислотами. На основании рН-потенциометрии, спектофотометрии и ЯМР  $^{31}P$  и  $^1H$  установлено образование в растворе эквимольных комплексов с координацией ОЭДФ и АГПДФ к Pd(II) двумя атомами кислорода фосфоновых групп и с координацией НТМФ и АЭДФ атомом азота аминогруппы и атомом кислорода фосфоновой группы. Показано, что в комплексах, образующихся при взаимодействии  $K_2PdCl_4$  с данными лигандами, два оставшихся места в координационной сфере Pd(II) занимают анионы хлора. При взаимодействии цис- $Pd(NH_3)_2Cl_2$  с ОЭДФ и АГПДФ образуются комплексы, в состав координационной сферы которых входят два атома кислорода фосфоновых групп лигандов и две молекулы аммиака, а при взаимодействии с НТМФ и АЭДФ координационная сфера комплексов включает атом азота аминогруппы и атом кислорода фосфоновой группы лигандов, молекулу аммиака и анион хлора. Координационное соединение Pd(II) с АЭДФ состава 1:2 выделено в кристаллическом виде. Установлено что в бислигандном комплексе строения ион Pd(II) окружен по вершинам искаженного квадрата двумя атомами азота аминогрупп и двумя атомами кислорода фосфоновых групп. Для ряда полученных соединений установлена сопоставимая с цисплатином цитотоксическая активность относительно карциномы Ерлиха и лимфолейкоза L1210 при значительно меньшей токсичности и избирательном накоплении Pd(II) в костях животных.

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ ТЕТРАБРОМОАУРАТ-ИОН

П.Е. Плюснин<sup>1</sup>, Е.Ю. Семитут<sup>2</sup>, И.А. Байдина<sup>1</sup>, Ю.В. Шубин<sup>1</sup>, С.В. Коренев<sup>1</sup>

*1 - Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН*

*2 - Новосибирский государственный университет*

*plus@che.nsk.su*

Двойные комплексные соли (ДКС) являются перспективными предшественниками для получения высокодисперсных металлических систем. Термолиз таких соединений, протекающий при достаточно низких температурах, позволяет получать порошки метастабильных твердых растворов в системах Au-Ir, Au-Rh с высоким содержанием золота [1].

Разработаны методы синтеза ДКС следующих составов:  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{AuBr}_4]\text{NO}_3$ , где  $\text{M}=\text{Ir}, \text{Rh}$ . Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии, элементного и термического анализа.

ДКС  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  изоструктурны между собой и кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр.  $P-1$ ,  $Z=4$ . Кристаллографические данные для  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $a=8,2855(2) \text{ \AA}$ ,  $b=15,2881(3) \text{ \AA}$ ,  $c=17,4053(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=73,0150(10)^\circ$ ,  $\beta=88,9130(10)^\circ$ ,  $\gamma=86,2670(10)^\circ$ ,  $V=2104,08(8) \text{ \AA}^3$ ,  $R=0,0480$ ; для  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $a=8,2982(3) \text{ \AA}$ ,  $b=15,3045(4) \text{ \AA}$ ,  $c=17,4378(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=73,0640(10)^\circ$ ,  $\beta=88,9380(10)^\circ$ ,  $\gamma=86,2210(10)^\circ$ ,  $V=2113,95(12) \text{ \AA}^3$ ,  $R=0,0469$ .

ДКС  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{AuBr}_4]\text{NO}_3$  кристаллизуется в ромбической сингонии. Кристаллографические данные:  $a=11,860(3) \text{ \AA}$ ,  $b=7,9657(2) \text{ \AA}$ ,  $c=17,0253(5) \text{ \AA}$ ,  $V=1611,96 \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $Pnma$ ,  $Z=4$ ,  $R=0,0301$ . По данным РФА ДКС  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{AuBr}_4]\text{NO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ir}, \text{Rh}$ ) изоструктурны.

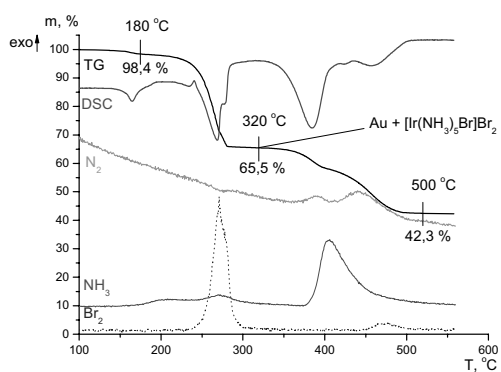


Рис.1.

Изучены процессы термического разложения для всех полученных ДКС в различных газовых атмосферах (воздух, гелий, водород). На основании данных синхронного термического анализа (рис.1), РФА и ИК-спектроскопии предложены схемы разложения ДКС в инертной атмосфере. Методом ДСК проведена оценка величины теплового эффекта дегидратации двойных комплексных солей.

Проведено исследование свойств металлических порошков – конечных продуктов восстановления ДКС в различных условиях.

1. П.Е. Плюснин, И.А. Байдина, Ю.В. Шубин, С.В. Корнев // ЖНХ, – 2005. – Т. 50. № 12. – С. 1959–1965.

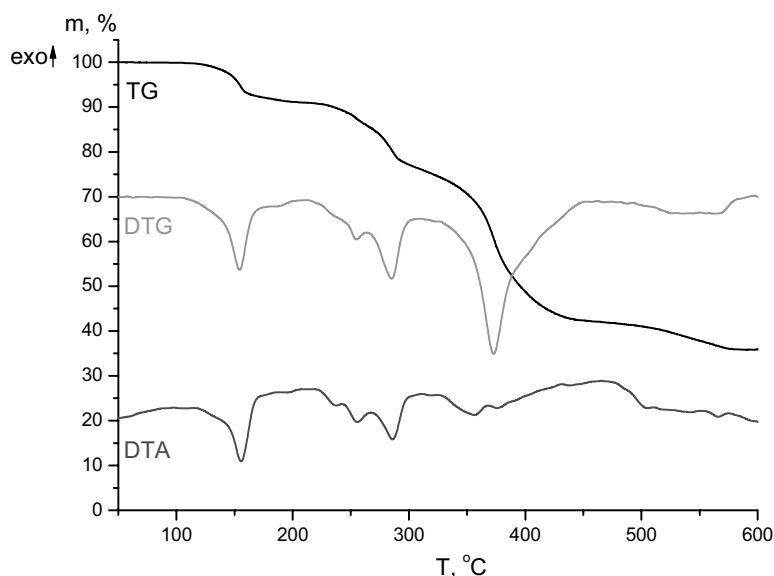
## СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ДИГИДРАТА ТЕТРАХЛОРИДА-ТЕТРАХЛОРОПАЛЛАДАТА БИС-(АКВАТЕТРААММИННИТРОЗОРУТЕНИЯ)

О.А. Плюснина, В.А. Емельянов, С.А. Громилов, И.А. Байдина, П.Е. Плюснин  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
chem-plus@ya.ru

Биметаллические системы Pd-Ru показывают высокую каталитическую активность в процессе электровосстановления пероксида водорода, а также при электроокислении этанола в топливных элементах со щелочным электролитом. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию некоторых свойств двойной комплексной соли (ДКС), являющейся предшественником биметаллического порошка с соотношением  $\text{Ru}:\text{Pd} = 2:1$ .

ДКС  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{PdCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получена взаимодействием растворов *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$  и  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  в 6М  $\text{HCl}$  (выход  $\sim 97\%$ ). ИК спектр содержит следующие полосы ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 3390 ( $\nu_{\text{H}_2\text{O}}\text{крисст}$ ); 3242, 3088 ( $\nu_{\text{NH}}$ ); 1917 ( $\nu_{\text{NO}}$ ); 1576, 1344, 1319, 1305 ( $\delta_{\text{NH}}$ ); 1629, 1125, 1063, 932, 696, 573 ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ); 858 ( $\rho_{\text{r}}\text{NH}$ ); 619 ( $\nu_{\text{Ru-NO}}$ ); 480 ( $\nu_{\text{Ru-NH}_3}$ ). Строение полученной соли исследовано методом РСА (пр. гр.  $P2_1/n$ ;  $a=6,6370$ ,  $b=15,5209$ ,  $c=12,2439 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90,42^\circ$ ,  $V/Z=1261,2 \text{ \AA}^3$ ).

Изучены термические свойства ДКС в различных газовых атмосферах (воздух, гелий, водород). Термолиз в инертной атмосфере в интервале температур 125-600 °C протекает в несколько стадий (см. рис.). Промежуточные и конечные продукты исследованы комплексом физико-химических методов.



Конечный продукт термолитза в атмосфере гелия представляет собой смесь твердого раствора на основе рутения ( $a=2,718$ ,  $c=4,337$ ) и  $RuO_2$ . В атмосфере водорода - двухфазную смесь металлических твердых растворов на основе рутения и палладия.

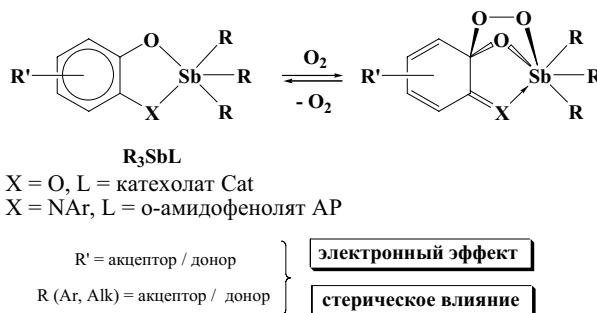
### КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ(V) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ. ОБРАТИМОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА. СТЕРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

А.И. Поддельский, Н.Н. Вавилина, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов

Учреждение Российской Академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
aip@iomc.ras.ru

Четыре года назад в нашей лаборатории на примере комплексов сурьмы обнаружена способность соединений непереходных элементов с редокс-активными *o*-амидофенолятными и катехолатными лигандами обратимо связывать молекулярный кислород [1]. Уникальная реакционная способность таких комплексов обеспечивается сочетанием способного к координации кислорода непереходного элемента - сурьмы - с редокс-активным лигандом (*o*-амидофенолят - AP или катехолат - Cat), изменяющим свое валентное состояние при присоединении кислорода. Одноэлектронное окисление дианионного AP/Cat лиганда в анион-радикальный кислородом является первой стадией механизма присоединения  $O_2$ .

Изменение строения и свойств данных соединений возможно за счет варьирования окислительно-восстановительных свойств катехолатного лиганда путем введения различных по природе акцепторных и донорных групп. С другой стороны, важное влияние на свойства оказывают электронные эффекты и стерические свойства арильных или алкильных заместителей у сурьмы. В случае биядерных бис-катехолатов возможно влияние на их свойства путем применения различных мостиковых групп. Четвертое – замена гетероатома в металлоцикле. Речь идет об *o*-амидофенолятах – как с различными алкил-замещенными арильными заместителями при атоме азота, так и имеющих дополнительные функциональные группы.





В настоящем докладе приводятся сведения по новым замещенным катехолатам и о-амидофенолятам триарил/триалкилсурьмы(V), обсуждаются их строение и реакционная способность в реакции связывания молекулярного кислорода.

[1] G. A. Abakumov, A. I. Poddel'sky, E. V. Grunova, V. K. Cherkasov et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44*, 2767–2771.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00819-а, 07-03-00711-а), Президента РФ (грант НШ-4182.2008.3), Фонда содействия отечественной науке.

## НИТРОЗИЛКАРБОКСИЛАТЫ ПАЛЛАДИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Р.Е. Подобедов<sup>1</sup>, Т.А. Стромнова<sup>2</sup>, В.Р. Флид<sup>1</sup>, И.А. Ефименко<sup>2</sup>, А.В. Чураков<sup>2</sup>

*1 - Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
bambryounger@gmail.com*

Превращения оксидов азота, катализируемые соединениями платиновых металлов, представляют интерес как с теоретической, так и прикладной точек зрения. Сюда относятся и экологически важные процессы очистки отходящих газов, использование оксидов азота в качестве мягких окислителей или источников гетероатома при синтезе органических соединений. Исследование строения и свойств полиядерных нитрозилкарбоксилатных комплексов палладия – вероятных интермедиатов этих процессов - важный этап в изучении их механизмов.

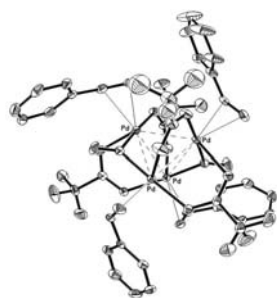
На сегодняшний день структурно охарактеризованы два типа полиядерных нитрозилкарбоксилатных комплексов палладия: четырехъядерные комплексы с плоским циклическим металлоостовом Pd<sub>4</sub>(μ-NO)<sub>2</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (R=Me (**1**), CMe<sub>3</sub> (**2**)) и трехъядерные кластеры с линейным металлоостовом Pd<sub>3</sub>(NO)<sub>2</sub>(μ-RCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X)<sub>2</sub> (R=CF<sub>3</sub>, X=Me (**3**) и R=CCl<sub>3</sub>, X=H (**4**)). Задача данной работы заключалась в разработке методов синтеза новых нитрозильных комплексов Pd с целью изучения их реакционной способности. Взаимодействие карбоксилатов палладия с NO выбрано как достаточно простой прямой метод синтеза полиядерных (в том числе и кластерных) нитрозильных комплексов.

Установлено, что взаимодействие Pd<sub>3</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, где R=CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub> с NO приводит к образованию комплексов состава Pd<sub>4</sub>(NO)<sub>4</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, которые способны деградировать в растворе ароматических соединений (бензола или толуола) с образованием комплексов **3** и **4**. В свою очередь, действие NO на Pd<sub>3</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, где R=CH<sub>2</sub>Cl, Ph, Me, CMe<sub>3</sub>, цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> протекает с образованием Pd<sub>4</sub>(NO)<sub>2</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.

Линейное строение **3** и **4**, а также наличие η<sup>2</sup>-координированных молекул аренов, которые являются лабильными нейтральными лигандами, позволяло надеяться на их активность в реакциях с участием C=C и C-H связей ненасыщенных соединений.

Показано, что взаимодействие **3** с незамещенными алкенами (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) приводит к восстановлению кластера до Pd(0) и образованию продуктов окисления олефинов. Реакция **3** с алкенами *L*, содержащими заместители при двойной связи (*L*=PhCH<sub>2</sub>CH; *транс*-PhCHCHPh; CMe<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>), или сопряженными диенами *L'* (*L'*=1,3-цикло-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>; 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>) протекает как замещение аренового лиганда с образованием комплексов состава Pd<sub>3</sub>(NO)<sub>2</sub>(μ-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(*L*)<sub>2</sub> (**5**) и Pd<sub>3</sub>(NO)<sub>2</sub>(μ-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(*L'*)<sub>2</sub>·2*L'* (**6**), соответственно. В случае стирола комплекс **5** превращается в четырехъядерный кластер Pd<sub>4</sub>(μ-NO)<sub>2</sub>(μ-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>CHPh)<sub>4</sub> (**7**) – новый тип нитрозилкарбоксилатных кластеров Pd.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00682)*



## КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ NNN- ДОНОРНЫМ ЛИГАНДОМ - 1-ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОНОМ 2- АЦЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА

Л.Д. Попов<sup>1</sup>, С.И. Левченков<sup>2</sup>, И.Н. Щербаков<sup>1</sup>, А.Н. Морозов<sup>1</sup>, В.А. Коган<sup>1</sup>, В.В. Минин<sup>3</sup>

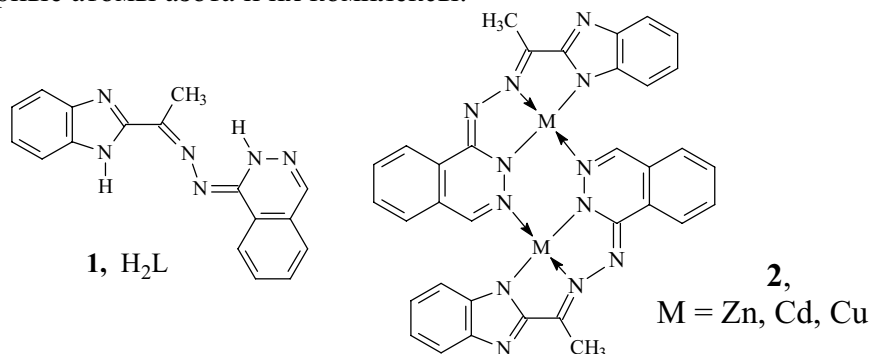
<sup>1</sup> - Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> - Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> - ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

*physchem@yandex.ru*

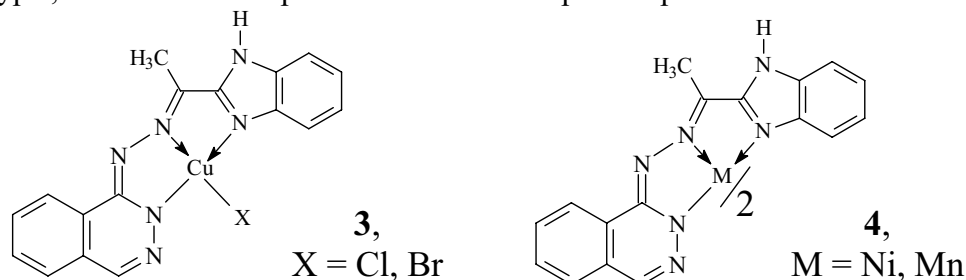
Конденсацией 2-ацетилбензимидазола с гидрохлоридом 1-гидразинофталазина получен гидразон **1**; выбор был обусловлен желанием получить лигандные системы, содержащие только донорные атомы азота и их комплексы.



Гидразон **1** был идентифицирован с помощью элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии. Взаимодействием гидразона **1** с ацетатами Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) и галогенидами Cu(II) были получены комплексные соединения **2–5**. Состав и строение выделенных комплексов установлены методами ПМР, ИК и ЭПР спектроскопии, магнетохимии, ТГ/ДТА.

Результаты ИК и ПМР спектроскопии, элементного анализа и ТГ/ДТА комплексов цинка и кадмия указывают на то, что в их состав входит только дважды депротонированный остаток гидразона. Мы предполагаем, что в данном случае образуются димерные комплексы типа **2**. Аналогичное строение, по-видимому, имеет и комплекс на основе **1** и ацетата Cu(II). Димерный характер комплекса подтверждается наличием в нём сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия ( $2J = -289 \text{ см}^{-1}$ ).

С галогенидами меди(II) гидразон **1** координируется в монодепротонированной форме.  $\mu_{\text{эфф}}$  комплексов составляют соответственно 1,78 и 1,90 М.Б. и практически не зависят от температуры, что позволяет приписать им мономерное строение **3**:



Комплексы на основе ацетатов Ni(II) и Mn(II), согласно данным ИК спектроскопии, также содержат монодепротонированные остатки гидразона **1**. Их  $\mu_{\text{эфф}}$  составляют 2,83 и 5,85 М.Б. соответственно для комплексов Ni и Mn и не зависят от температуры. В данном случае наиболее вероятным нам представляется мономерное октаэдрическое строение типа **4**.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-91316-ИНД\_а).*

## СОСТОЯНИЕ ИОНА ОКСОВАНАДИЯ(IV) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, Е.С. Бажина, Е.Н. Копылов  
*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия*  
tvporova@marsu.ru

Высокая электрофильность атома ванадия в степени окисления +4 обеспечивает эффективные комплексообразующие свойства иона ванадила. Почти все комплексные соединения оксованадий(IV)-иона являются биологически активными, оказывая прямое воздействие на внутриклеточные ферменты, связанное с переносом фосфоновых групп за счет координации нуклеотидов ионами оксованадия(IV) через атомы кислорода. Реакции комплексообразования иона оксованадия(IV) с фосфонатными лигандами можно рассматривать как модельные системы, изучение которых очень важно для понимания биохимической роли ионов  $VO^{2+}$ .

Состав комплексных частиц, образующихся в водном растворе  $VOCl_2$  в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты (Oedph), зависит как от исходного мольного соотношения компонентов и исходной концентрации  $VOCl_2$ , так и от pH растворов. Многообразии процессов взаимодействия  $VOCl_2$  с Oedph, происходящих при постепенном уменьшении кислотности растворов, доказано установлением границ водородной конкуренции, соответствующих интервалам pH комплексообразования и оптимальным областям pH нахождения комплексов в растворе. До pH 5,5 зарегистрировано образование комплексных частиц с мольным отношением 2:1, 1:1 и 2:5. Показано, что сначала происходит образование биядерной частицы 2:1, которая при насыщении системы лигандом переходит через мооядерный комплекс в биядерный с мольным соотношением 2:5. Термодинамическая выгодность биядерной комплексной частицы 2:5, образование которой происходит как при подщелачивании сильнокислого раствора, содержащего оксованадий(IV) и избыток Oedph, так и при подкислении растворов, содержащих Oedph-комплексы оксованадия(IV) с отношением 2:1 и 1:1, подтверждается высоким численным значением константы устойчивости ( $\lg \beta = 17,23$ ). Координация комплексообразователей в биядерном ассоциате 2:5, вероятнее всего, происходит через двухзарядный анион Oedph, выполняющий роль мостика, связывающего два  $VO^{2+}$ -иона в один координационный узел. К каждому оксованадий(IV)-иону мостиковый лиганд присоединяется ионизированным атомом кислорода и атомом кислорода кратной связи  $P=O$  одной фосфоновой группы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант 07-03-96603)*

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННЫХ ДИКЕТОНАТОВ КАЛЬЦИЯ С КРАУН-ЭФИРАМИ

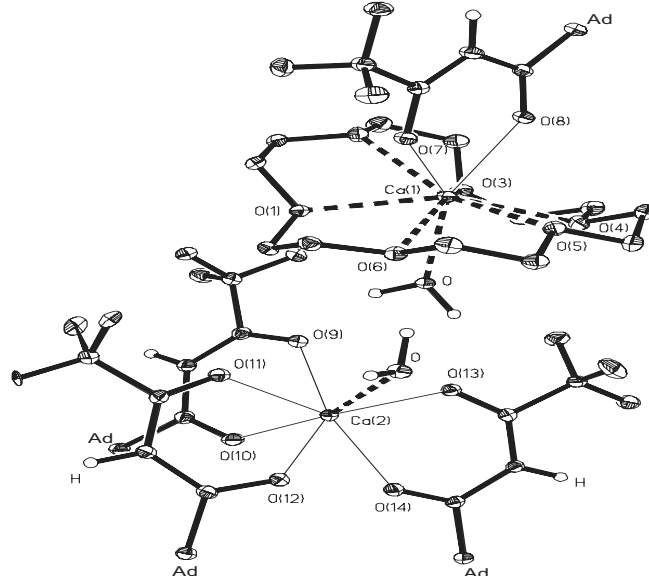
Т.С. Почекутова, В.К. Хамылов, Б.И. Петров  
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*  
khamylov@iomc.ras.ru

Нами синтезирован ряд мооядерных комплексов фторированных  $\beta$ -дикетонатов кальция с 15-crown-5 и 18-crown-6. Мономерные комплексы  $[Ca(R^1COCHCOR^2)_2(15\text{-crown-5})]$ , где  $R^1 = t\text{-Bu}$ ,  $R^2 = CF_3$  (**1**);  $R^1 = Ph$ ,  $R^2 = CF_3$  (**2**);  $R^1 = \text{thenyl}$ ,  $R^2 = CF_3$  (**3**);  $R^1 = t\text{-Bu}$ ,  $R^2 = C_3F_7$  (**4**);  $R^1 = Ad$ ,  $R^2 = CF_3$  (**5**) получены по реакции этоксида кальция с соответствующим  $\beta$ -дикетоном в толуоле и выделены в виде безводных, устойчивых при длительном хранении кристаллических продуктов. Состав и строение соединений (**1-5**) идентифицированы методами элементного анализа, ИК-,  $^1H$ -ЯМР-спектроскопии и РСА. Показано, что изменения в способе выделения продуктов приводит к получению аддуктов более сложного стехиометрического состава. При перекристаллизации (**4**) из водно-спиртового

раствора выделен смешаннолигандный аддукт состава

[Ca(t-BuCOCHCOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(15-crown-5)(H<sub>2</sub>O)](15-crown-5) (6).

Впервые получен биядерный β-дикетонатный комплекс кальция с 18-crown-6 [Ca<sub>2</sub>(AdCOCHCOCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(18-crown-6)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (7) содержащий ротаксаноподобный катион [Ca(AdCOCHCOCF<sub>3</sub>)(18-crown-6)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (Рис.1).



Показано, что увеличение объема заместителя R<sup>1</sup> приводит к увеличению летучести комплексов и незначительно влияет на их термостабильность.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

С.Г. Пуховская, О.А. Голубчиков

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
puhovskaya@isuct.ru*

Обобщены собственные и литературные данные по структуре, физико-химическим и координационным свойствам порфиринов, которые в качестве периферических заместителей макрокольца имеют объемные фрагменты, способные экранировать координационный центр молекулы. Среди них особый интерес вызывают пространственно затрудненные порфирины, которые имеют перепоясывающие фрагменты недостаточной длины. Это приводит не только к изменению распределения эффективного заряда в координационном N<sub>4</sub> – центре за счет электронных эффектов заместителей, его экранированию, но и к значительному искажению плоскостной структуры ароматического полиамина. Деформация тетрапиррольного макроцикла оказывает заметное влияние на координационные свойства порфиринов. Из-за понижения ароматичности макроциклического лиганда происходит обособление пиррольных фрагментов и существенно увеличивается основность порфиринов. Выполнены исследования реакционной способности двух серий пространственно затрудненных порфиринов: «в шапке» и «перепоясанного» типов. Скорость их координации солями переходных металлов в растворителях основного и нейтрального характера уменьшается по сравнению с незатрудненными аналогами. Очевидно, мостиковые группы создают определенные пространственные помехи сольватации протонов, покидающих реакционный центр порфиринов в переходном состоянии. В слабокислых средах (уксусная кислота), картина осложняется из-за блокирования координационного центра молекулами уксусной кислоты, образующими водородные связи с третичными атомами азота. А реакционная способность наиболее деформированных порфиринов резко падает. Скорость диссоциации металлокомплексов пространственно затрудненных порфиринов в

протонодонорных средах обусловлена эффектами экранирования реакционного центра и искажения порфиринового макроцикла. Действие этих факторов, как и в случае комплексообразования противоположно.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТОВ КОБАЛЬТА(III) С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ

А.П. Риж<sup>1</sup>, П.Н. Боурош<sup>2</sup>, Э.Б. Коропчану<sup>1</sup>, О.А. Болога<sup>1</sup>, А.В. Вологжанина<sup>3</sup>,  
И.И. Булхак<sup>1</sup>, Ю.А. Симонов<sup>2</sup>

1 - Институт химии АНМ, Кишинев, Республика Молдова

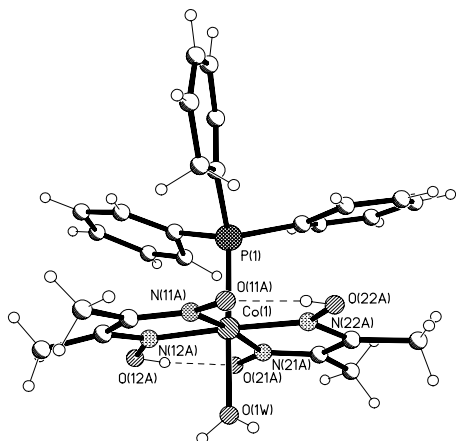
2 - Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Республика Молдова

3 - ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

andreirija@yahoo.com

Из системы  $\text{CoX} \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 2\text{DH}_2 - \text{PPh}_3$ , где  $\text{DH}_2$  – диметилглиоксим,  $\text{PPh}_3$  – трифенилфосфин, а  $\text{X}^-$  –  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  или  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  получены комплексы  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ZrF}_6] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) и  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{TiF}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Соединения исследованы методом РСА, ИК и ЯМР-спектроскопии. Полоса поглощения в ИК-спектрах в области  $1240\text{--}1245\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{N-O})$ ) указывает на координацию моноанионов диметилглиоксима. Полосы поглощения в области  $1580\text{--}1590\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$ ) подтверждают присутствие трифенилфосфина в комплексах. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах наблюдаются сигналы при 2.40 (**1**) и 2.39 (**2**) м.д.  $(\text{CH}_3)_{\text{DH}}$ , мультиплеты в диапазоне 7.65–8.00 м.д.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_{\text{PPh}_3}$ . При интегрировании спектров, соотношение  $\text{DH}:\text{PPh}_3$  составляет 2:1. В  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектрах наблюдается синглет при -14.23 м.д. ( $\delta[\text{ZrF}_6]^{2-}$ ) и 72.23 м.д. ( $\delta[\text{TiF}_6]^{2-}$ ). В обоих комплексах анион устойчив в растворе.

По данным РСА установлено, что оба соединения относятся к ионному типу и построены из катионов  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ , анионов  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  (**1**) или  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  (**2**) и сольватных молекул воды. Координационный полиэдр катиона  $\text{Co(III)}$  образован четырьмя атомами азота двух монодепротонированных остатков диметилглиоксима, атомом фосфора молекулы трифенилфосфина и атомом кислорода координированной молекулы воды. В экваториальной плоскости комплексного катиона два остатка  $\text{DH}^-$  объединены между собой двумя внутримолекулярными  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  связями. При этом в нем установлены внутримолекулярными  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между фенильным и металлоциклом.



Строение  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$  в **1**

Компоненты в кристаллах **1** и **2** образуют сложную систему водородных связей.

**Acknowledgements:** This work was supported by the grant 08.819.05.06A (CSSDT); WFS national scholarship.

# СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТАЛЛИЯ(I) С БИДЕНТАТНЫМИ ДИТИОЛИГАНДАМИ ПО ДАННЫМ РСА И MAS ЯМР (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>31</sup>P) СПЕКТРОСКОПИИ

Т.А. Родина<sup>1</sup>, А.В. Иванов<sup>2</sup>

*1 - Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия*

*2 - Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия*

*t-rodina@yandex.ru*

В диалкилдитиокарбаматных (Dtc) и диалкилдитиофосфатных (Dtph) комплексах таллий(I) характеризуется высокими КЧ (5–7) и поэтому координационное насыщение металла-комплексобразователя достигается за счет формирования полиядерных структур с различными типами организации.

В настоящей работе методами РСА и мультиядерной (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>31</sup>P) MAS ЯМР спектроскопии исследовано строение полиядерных комплексов таллия(I) с N,N-циклопентаметилдитиокарбаматным и O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатным лигандами.

По данным MAS ЯМР (<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) спектроскопии установлено, что полиядерный (O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфато)таллий(I) существует в двух кристаллических модификациях, которые охарактеризованы при использовании параметров анизотропии хим.сдвига <sup>31</sup>P ( $\delta_{\text{aniso}}$  и  $\eta$ ). Полимерная структура одной из модификаций разрешена методом РСА. В ее основе лежат два типа структурно-неэквивалентных нецентросимметричных биядерных молекул  $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$ , чередующихся по длине зигзагообразных цепей. Полиэдры таллия (КЧ = 4) имеют строение искаженной тетрагональной пирамиды с вершинным расположением металла, координирующим 4 атома серы от трех различных терминально-мостиковых Dtph групп.

Для (N,N-цикло-пентаметилдитиокарбамато)таллий(I) по данным MAS ЯМР (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N) установлен более сложный характер структурной организации за счет присутствия 4 групп структурно-неэквивалентных Dtc лигандов. По данным РСА основной структурной единицей комплекса являются биядерные молекулы  $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]$  искаженно-октаэдрического строения. В вершинах октаэдров локализованы атомы таллия, каждый из которых координирует все 4 атома серы двух мостиковых Dtc лигандов. Три группы структурно-неэквивалентных биядерных молекул выполняют различные структурные функции. Две из них, центросимметричные, участвуют в построении бесконечных полимерных цепей, чередуясь по их длине. Структурная функция третьих, нецентросимметричных, связана с объединением полимерных цепей в двумерные слои. Самоорганизация биядерных молекул в сложную полиядерную структуру осуществляется за счет дополнительных относительно слабых связей Tl–S, что приводит к повышению КЧ таллия до 5 и 6. Координационные полиэдры металла аппроксимированы искаженной тригональной призмой (КЧ = 6) и искаженной тетрагональной пирамидой (КЧ = 5).

## ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВАНАДИЙ(V) – МАЛОНОВАЯ КИСЛОТА

П.А. Ромодановский, Н.Г. Дмитриева, С.Н. Гридчин, П.Н. Воробьев, Т.Д. Орлова

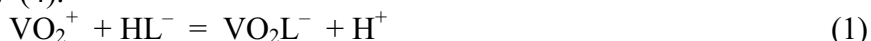
*Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра аналитической химии,*

*Иваново, Россия*

*sergei\_gridchin@mail.ru*

Представлены результаты исследования процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с участием малоновой кислоты и ванадия(V) при 298.15K в интервале значений ионной силы 0.5 – 2.0 моль/л (NaClO<sub>4</sub>). Прямым калориметрическим методом измерены энтальпии смешения растворов окситрихлорида ванадия(V) и хлорной кислоты с растворами малоновой кислоты, а также соответствующие энтальпии

разведения в растворах “фонового” электролита. Определены термодинамические характеристики реакций (1)–(4).



Полученные концентрационные тепловые эффекты исследованных равновесий экстраполированы на нулевое значение ионной силы раствора в соответствии с рекомендациями [1]. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакций (1)–(4). В частности, для реакции (1)  $\lg K^\circ = -0.50 \pm 0.04$ ,  $\Delta_r G^\circ = 3025 \pm 228$  Дж/моль,  $\Delta_r H^\circ = -6505 \pm 140$  Дж/моль,  $\Delta_r S^\circ = -32.0 \pm 0.9$  Дж/моль·К.

Измерены тепловые эффекты растворения кристаллической малоновой кислоты в растворах хлорной кислоты при 298.15К и нескольких значениях ионной силы, создаваемой перхлоратом натрия. Рассчитаны стандартные энтальпии образования малоновой кислоты и продуктов реакций ее диссоциации и комплексообразования с ванадием(V) в водном растворе.

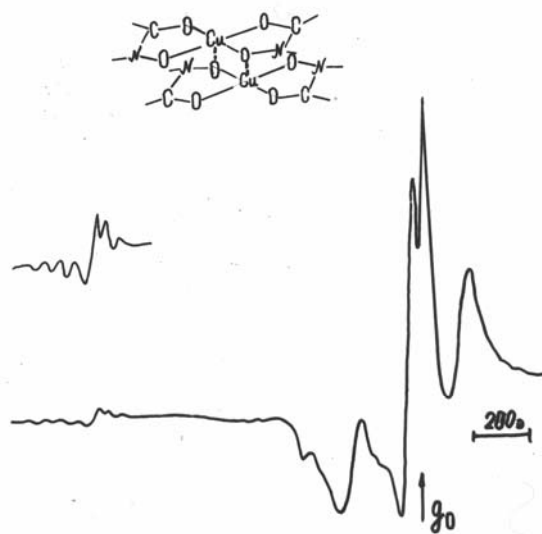
[1] Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.

## ВЛИЯНИЕ УДАЛЕННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ЛИГАНДАХ НА ДИМЕРИЗАЦИЮ ЦИС-ИЗОМЕРОВ ГИДРОКСАМАТОВ МЕДИ(II)

А.В. Ротов, В.В. Минин

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Российская Федерация  
abey@igic.ras.ru*

В работе приведены результаты исследования ЭПР комплексов  $\text{CuL}_2$ , где  $\text{HL} =$  N-замещенные гидроксамовые кислоты  $\text{R}_1\text{NOHCO}_2$ ,  $\text{R}_1 =$  фенил, 2,4,6-триметиларил;  $\text{R}_2 =$  метил. Для лучшего разрешения спектров использованы образцы с  $^{63}\text{Cu}$ . Спектры комплексов получены в растворах хлористого метилена при комнатной температуре и в низкотемпературных стеклах. При комнатной температуре спектры комплексов представляют собой суперпозицию сигналов *цис*- и *транс*-изомеров мономерных комплексов. В низкотемпературных стеклах для арил-замещенного комплекса также наблюдаются две мономерных формы *цис*- и *транс*-изомеров. А для фенил-замещенного регистрируется сигнал от мономерной формы *транс*-изомера и линии, отнесенные к димерной форме *цис*-изомера. В низкополевой области спектра наблюдается запрещенный переход  $m_s = \pm 2$  с хорошо разрешенной семикомпонентной сверхтонкой структурой ( $a_{\text{Cu}} = 71$  Э) от двух эквивалентных атомов меди. Кроме того, в области  $g = 2$  имеются две линии тонкой структуры (переходы «перпендикулярной» ориентации), отвечающие начальному расщеплению  $D - 3E = 540$  Э). В работе обсуждается механизм влияния строения удаленных заместителей, приводящий к образованию обменно-связанных димеров *цис*-изомеров гидроксаматов меди.



## ПОВЕДЕНИЕ ГЕКСАБРОМООСМАТА(IV) КАЛИЯ В РАСТВОРАХ HBr

О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина, А.А. Глухова, В.С. Новикова  
 Российский университет дружбы народов, Москва, Россия  
 orudnitskaya@rambler.ru

Галогенокомплексы являются одними из наиболее изученных соединений осмия(IV), однако в большей степени это относится к хлорокомплексам. Сведения о поведении бромосоединений осмия в растворах HBr нами в литературе не найдены, поэтому целью работы было исследование поведения гексабромосмия(IV) калия ( $C_{Os} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в растворах бромоводородной кислоты ( $C_{HBr} = 0,5-7$  моль/л) при комнатной температуре и установление химических форм существования осмия в этих растворах.

В качестве основного метода исследования был выбран метод электронной абсорбционной спектроскопии. Обработку ЭСП проводили путем их математического разложения на компоненты, основанного на аддитивности величины поглощения. Для уточнения и подтверждения результатов использовали методы электрофореза и ионного обмена.

Растворы  $K_2[OsBr_6]$  в бромоводородной кислоте с  $C_{HBr} \geq 4$  моль/л содержат только  $[OsBr_6]^{2-}$ . В кислоте с концентрацией 2 моль/л во времени образуется ~ 15% моноакватированной формы  $[OsBr_5(H_2O)]^-$ . Затем состав растворов не меняется по крайней мере в течение 1,5 лет (таблица).

Химические формы осмия в растворах  $K_2[OsBr_6]$  в бромоводородной кислоте ( $C_{Os} = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

| $C_{HBr}$ , моль/л | Время выдержки       |   |   |
|--------------------|----------------------|---|---|
|                    | 2–5 минут            | 2 недели                                      | 1,5 года                                      |
| $\geq 4$           | 100% $[OsBr_6]^{2-}$ | 100% $[OsBr_6]^{2-}$                          | 100% $[OsBr_6]^{2-}$                          |
| 2                  | 100% $[OsBr_6]^{2-}$ | 85% $[OsBr_6]^{2-}$<br>15% $[OsBr_5(H_2O)]^-$ | 85% $[OsBr_6]^{2-}$<br>15% $[OsBr_5(H_2O)]^-$ |
| 0,5                | 100% $[OsBr_6]^{2-}$ | 75% $[OsBr_6]^{2-}$<br>25% $[OsBr_5(H_2O)]^-$ | 5% $[OsBr_6]^{2-}$<br>95% $[OsBr_4(H_2O)_2]$  |



В 0,5 моль/л HBr в течение первого месяца взаимодействия ЭСП растворов проходят через несколько изобестических точек и отвечают суммарному поглощению осмия в формах  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$  и  $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ . Доля последней формы во времени увеличивается.

В дальнейшем происходит более глубокая аквагатация с образованием электронейтральной формы желто-зеленого цвета, поглощающей при 260 и 420 нм (рисунок), вероятно, являющейся  $[\text{OsBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Ее доля в течение 1,5 лет достигает 95%.

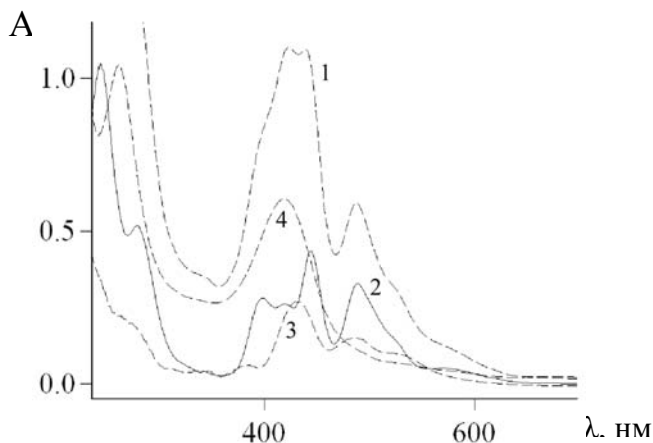


Рисунок. Разложение на компоненты ЭСП раствора  $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$  в 0,5 моль/л HBr, выдержанного 3,5 месяца (кривая 1): 2–30%  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ , 3–25%  $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ , 4–45%  $[\text{OsBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

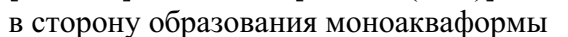
## ПОВЕДЕНИЕ ОСМИЯ(VI) В РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ

О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина, И.В. Линько, Р.Р. Гаязова, Т.А. Оганесян  
 Российский университет дружбы народов, Москва, Россия  
 ivlinko@yandex.ru

Галогеноводородные кислоты, особенно соляная, широко используются в препаративной и аналитической химии осмия, а  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$  часто применяется в качестве исходного препарата при синтезе различных координационных соединений осмия. Однако сведения о поведении  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$  в кислотах немногочисленны и в ряде случаев противоречивы. Отсутствуют данные о кинетике происходящих процессов.

Целью работы являлось изучение поведения  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$  в растворах хлороводородной и бромоводородной кислот.

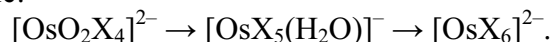
Показано, что в свежеприготовленных растворах с  $C_{\text{HCl}} \leq 5$  моль/л и  $C_{\text{HBr}} \leq 2$  моль/л осмий сохраняет степень окисления +6 и присутствует в форме галогенокомплексов –  $[\text{OsO}_2\text{X}_4]^{2-}$  и  $[\text{OsO}_2\text{X}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ). Уменьшение концентрации кислоты смещает существующее в растворах равновесие

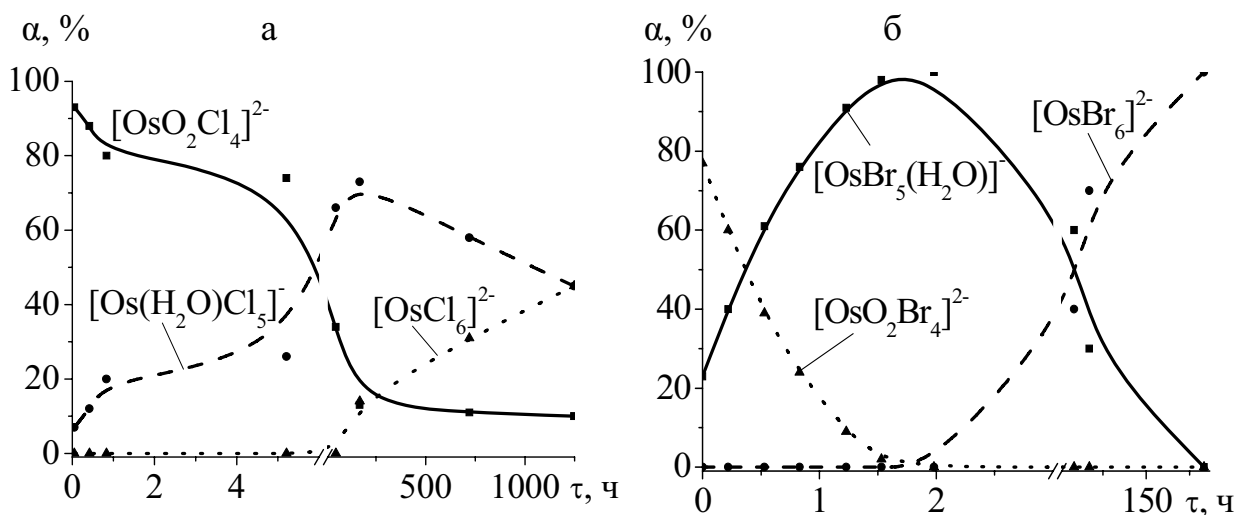


в сторону образования моноакваформы

Спектры растворов в HCl практически не менялись во времени, а выдержка растворов в HBr приводила к медленному восстановлению осмия до с.о.+4 (в течение года в 2 моль/л HBr восстанавливается около 40% осмия(VI) и ~25% в 0,5 моль/л HBr)

При  $C_{\text{HCl}} \geq 6$  моль/л и  $C_{\text{HBr}} \geq 4$  моль/л наблюдалось достаточно быстрое восстановление Os(VI) до Os(IV) по схеме:





Изменение состава растворов  $K_2[OsO_2(OH)_4]$  в 10 моль/л HCl (а) и 4 моль/л HBr (б) во времени.

Результаты анализа спектров, математическое разложение их на составляющие компоненты и расчеты содержания присутствующих в растворах форм осмия в зависимости от времени выдержки представлены кинетическими кривыми (рисунок), которые наглядно отображают процесс взаимодействия.

Скорость восстановления зависит от природы кислоты и увеличивается с ростом ее концентрации. Так, увеличение концентрации HBr до 7 моль/л приводит к полному восстановлению Os(VI) уже в свежеприготовленном растворе с образованием ~95%  $[OsBr_5(H_2O)]^-$  и 5%  $[OsBr_6]^{2-}$ . Количественное образование  $[OsBr_6]^{2-}$  происходит через 5 дней в 7 моль/л HBr и 12 дней в 4 моль/л HBr.

### КОМПЛЕКСЫ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ: ФАКТОРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.В. Румянцев<sup>1</sup>, Е.В. Антипа<sup>2</sup>, А. Десоки<sup>1</sup>

1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра неорганической химии, Иваново, Россия

2 - Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
evr@isuct.ru

Работа обобщает результаты последних исследований, выполненных коллективом авторов, и отражает последние тенденции в исследовании координационных соединений дипирролилметенов. Дипирролилметены представляют собой пример молекул, удачно сочетающих способность к формированию шестичленного металлоцикла и высокую подвижность ароматической системы. Это открывает возможности развития координационной химии данных соединений в прикладном аспекте. По результатам спектральных исследований реакций комплексообразования дипирролилметенов в растворах выявлены и обоснованы основные факторы стабилизации металлокомплексов дипирролилметенов. В частности, показано, что присоединение первого лиганда дипирролилметена определяется сродством к электрону ионов-комплексообразователей, в то время как формированию гомолептических комплексов препятствуют стерические факторы. Установлена возможность получения гетеролептических комплексов дипирролилметенов, координационную сферу которых образуют два хелатных металлоцикла, один из которых образован анионом аминокислоты. Выявлено, что наряду со способностью к сольволитической диссоциации аминокислотного комплекса, основное влияние на формирование смешанной координационной сферы оказывает стерический

фактор, определяемый строением бокового радикала аминокислоты. На примере гетеролептического комплекса Ni(II) изучена кинетика реакции образования комплексов дипирролилметенов. Установлено, что взаимодействие дипирролилметенов с солями редкоземельных элементов приводит к образованию *трис*(дипирролилметеновых) комплексов. Совокупность полученных к настоящему времени данных позволяет провести анализ природы связей M–L в комплексах дипирролилметенов с *p*-, *d*- и *f*-элементами и отнести исследуемые гетероциклические лиганды к зондам, высокочувствительным к изменениям соотношения между ионным и ковалентным вкладом в координационные взаимодействия. В докладе обсуждаются данные, отражающие результаты исследования возможности использования металлокомплексов дипирролилметенов в качестве хромогенных и флуоресцентных лигандов на синтетические и природные полимеры.

Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)» (проект № 2.1.1/827).

### ИЗОМЕРНАЯ ФОРМА И ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПРОТОНА В БРОМИДЕ 9(E)-ФЕНАНТРЕН-9,10-ДИОН[(1Z)-3,3-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИН-1(2H)-ИЛИДЕН]ГИДРАЗОНА

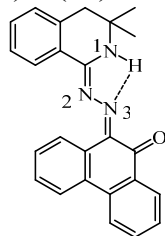
Н.В. Рычагина<sup>1</sup>, В.И. Сокол<sup>2</sup>, В.В. Давыдов<sup>1</sup>, Р.В. Линко<sup>1</sup>, М.А. Рябов<sup>1</sup>, В.С. Сергиенко<sup>2</sup>, Ю.В. Шкляев<sup>3</sup>

*1 - Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

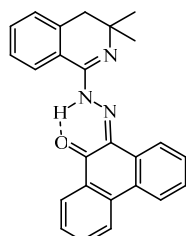
*2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

*3 - Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь  
rychagina.n@mail.ru*

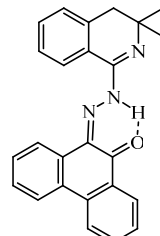
Реакцией 9(E)-фенантрен-9,10-дион[(1Z)-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден]гидразона и кристаллогидратов бромидов кобальта (II) или никеля (II) (1:1, смесь CH<sub>3</sub>CN и *iso*-PrOH) был синтезирован бромид (9E)-фенантрен-9,10-дион[(1Z)-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден]гидразония (LH)Br. Проведен квантовохимический расчет моделей протонированных форм катиона LH<sup>+</sup> и выполнена оценка их относительной стабильности. Методом РСА определена кристаллическая структура (LH)Br. Установлено, что образование катиона LH<sup>+</sup>, как и в описанном ранее соединении (LH)[CuBr<sub>2</sub>], происходит за счет протонирования молекулы L по экзоциклическому атому азота. При этом молекула L переходит из изомерной формы *a* (*цис*, *транс*) в форму *b* (*s-цис*, *цис*), стабилизированную двумя внутримолекулярными водородными связями. π-Электронная плотность локализована по кратным связям N(1)–C(1) 1.292(4) и N(3)–C(12) 1.294(4) Å.



**a** (*цис*, *транс*)



**b** (*s-цис*, *цис*)



**b** (*s-транс*, *цис*)

Получены спектроскопические (ИК и электронные спектры поглощения) характеристики (LH)Br.

Обсуждаются детали строения полученного соединения.

## ИЗМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ УСЛОЖНЕНИИ СОСТАВА ОРТОФОСФАТОВ

М.А. Рюмин, Л.Н. Комиссарова

*МГУ им. М.В.Ломоносова*

*Ryumin@igic.ras.ru*

Создание новых материалов часто связано с усложнением состава исходных соединений. Так, фосфаты редкоземельных элементов уже используются как люминофоры, компоненты для лазеров. Усложнение состава ортофосфатов до недавнего времени достигали путем сочетания катионов одной и той же или различной валентности. Были получены двойные и тройные по катиону соединения. Но не менее интересно варьирование состава и анионной части. В последнее время были синтезированы несколько групп сложных фосфатов такого типа и их аналогов.

Ортофосфаты редкоземельных элементов  $REEO_4$  образуются по всему ряду РЗЭ и кристаллизуются в структурных типах монацита ( $REE=La-Dy$ ) и ксенотима ( $REE=Tb-Lu, Y$ ). Оба структурных типа относятся к соединениям с каркасным строением. Каркас образован из цепочек полиэдров  $REEO_9$  и  $REEO_8$  –полиэдров, располагающихся по двум направлениям и прочно связанных между собой. Дополнительную прочность каркасу придают тетраэдры  $PO_4$  которые находятся в пустотах каркаса.

При усложнении состава  $REEO_4$  путем введения однозарядного катиона, образуются двойные фосфаты с островным характером расположения полиэдров РЗЭ в их структуре, каждый из таких полиэдров окружен шестью или более тетраэдрами  $PO_4$ .

При введении в состав соединений других тетраэдрических групп, например  $MoO_4$ , наблюдается иная картина разрыхления исходного каркаса. Часть цепочек исходной структуры  $REEO_4$  разрываются и остаются параллельные слои, которые состоят из параллельных цепочек  $REEO_8$ -полиэдров, соединенных между собой ребрами  $PO_4$ -тетраэдров. Между ними располагаются прослойки из атомов щелочных металлов и  $MoO_4$ -тетраэдры. Такое разрыхление каркаса приводит к существенному уменьшению его прочности. В частности, значительно понижается термическая устойчивость ( $REEO_4 \approx 2000^\circ C$ ,  $Na_2REE(MoO_4)(PO_4) \approx 850^\circ C$ ).

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

С.Б. Саввин<sup>1</sup>, В.В. Минин<sup>2</sup>, В.М. Амирханов<sup>3</sup>, Г.А. Зверева<sup>2</sup>, Ю.В. Ермоленко<sup>4</sup>,  
А.В. Михайлова<sup>1</sup>

*1 - ГЕОХИ РАН, лаборатория органических реагентов, Москва, Россия*

*2 - ИОНХ РАН, ЦКП ФМИ, Москва, Россия*

*3 - КНУ им. Т.Шевченко, кафедра неорганической химии, Киев, Украина*

*4 - РХТУ им. Д.И.Менделеева, кафедра аналитической химии, Москва, Россия*

*savvin@geokhi.ru*

Поиск новых сорбционных материалов способствует развитию химии координационных соединений, строением и свойствами которых возможно варьировать согласно возникающим требованиям [1]. Перспективными в этом плане, на наш взгляд, оказались реагенты класса карбациламидофосфатов [2], синтез и комплексообразование которых с медью(II), ванадием(IV) и гадолинием методом ЭПР-спектроскопии изучены в данной работе. В качестве реагентов использовали бис( $n, n'$ -морфолидо)-[( $n''$ -морфолидо)-карбоксамидо]фосфат и бис(2-метоксиэтил)фенилсульфониламидофосфат. Спектры ЭПР снимали на приборе ELEXSYS E680 фирмы Bruker (Германия). Выполняли синтез комплексов и их экстракцию в хлороформ. Обсуждены особенности синтеза реагентов и комплексов, возможность иммобилизации реагентов на носителях разного типа и их практического применения для целей аналитической химии.

1. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю. и др. Координационная химия. М.: ИКЦ "Академкнига". 2007. 487 с.
2. Амирханов В.М. Координационная химия карбациламинофосфатов. Автореф. .... д.х.н. Киев: КНУ. 2002. 34 с.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00043) и программы президиума РАН (№ 20).*

## **К ВОПРОСУ РАСЧЕТА КОЛЕБАНИЙ АММИАКАТА МЕДИ**

Д.В. Савчик, А.В. Белик, В.П. Балыкин

*Челябинский государственный университет, химический факультет  
dmitriy-savchik@yandex.ru*

Расчет колебаний молекул осуществляется обычно либо в естественных, либо в декартовых координатах. В случае использования естественных координат помимо расчета колебаний имеется также возможность анализа силовых постоянных химических связей. Соответствующий анализ при использовании декартовых координат требует осуществления дополнительных преобразований. Однако, естественные координаты, в отличие от декартовых, не могут быть универсальными, поскольку их использование для расчетов колебаний сложных молекул, а также неклассических и комплексных соединений наталкивается на ряд трудностей. В качестве альтернативы и естественным и декартовым координатам для расчетов колебаний молекул могут использоваться координаты  $X_{\delta}^0$  [1]. Эти координаты являются компонентами смещений векторов связей относительно равновесной конфигурации в своих (для каждого вектора связи) декартовых системах координат. Поскольку связь в данном случае может пониматься не только в химическом, но и в геометрическом смысле слова, данные координаты могут без затруднений использоваться для расчетов колебаний неклассических и комплексных соединений. Кроме того, координаты  $X_{\delta}^0$  легко программируются, и при их использовании сохраняется возможность анализа силовых постоянных связей без осуществления дополнительных преобразований.

На основе  $X_{\delta}^0$  координат и разработанного нами алгоритма их ориентации был осуществлен расчет колебаний иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Частоты колебаний, полученные в результате соответствующих расчетов, полностью совпадают с частотами, полученными при расчетах в декартовых координатах, и имеют удовлетворительное согласие с экспериментом. Кроме того, при использовании  $X_{\delta}^0$  координат нами были получены значения силовых постоянных связей Cu-N и N-H иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Так для связи Cu-N, силовая постоянная составила 1.103 мдин/Å, что не противоречит литературным данным [2].

Литература:

1. *Mayants L. S., Shaltuper G. B., General methods of analysing molecular vibrations //Journal of Molecular Structure, 24 (1975) P. 409-431.*
2. *Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений., М.: Мир, 1991.*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТИОКАРБАМИДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ

Т.В. Самофалова, А.В. Наумов, В.Н. Семенов, И.В. Нечаев  
*Воронежский Государственный Университет, химический факультет, Воронеж, Россия*  
statvlad@list.ru

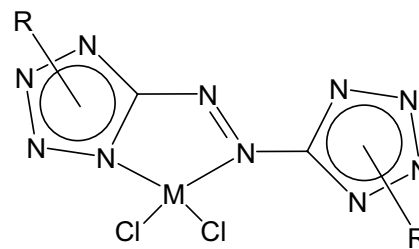
Тиокарбамид  $SC(NH_2)_2$  (thio) является широко известным сульфидизирующим агентом, применяемым для получения полупроводниковых сульфидов металлов. Установлено, что промежуточным продуктом, приводящим к осаждению сульфида, является координационное соединение (КС) металла с тиокарбамидом, причем состав и строение КС влияет на структуру сульфида. Для выяснения механизма этого влияния необходимы подробные сведения о строении и свойствах самих координационных прекурсоров. В настоящей работе проведено квантово-химическое моделирование структуры иона  $[Cd(thio)_4]^{2+}$  (1) и соединений  $[Cd(thio)_2Cl_2]$  (2),  $[Cd(thio)_2(CH_3COO)_2]$  (3), являющихся прекурсорами при синтезе сульфида кадмия. Рассчитаны равновесная геометрия, колебательные частоты, зарядовое распределение, а также сделана оценка энергий диссоциации этих соединений в вакууме и в водных растворах. Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP с помощью программного пакета GAUSSIAN 03. Для поиска энергии гидратации исследуемые частицы окружались непрерывной диэлектрической средой с диэлектрической проницаемостью, соответствующей проницаемости в объеме воды. Малликовенский заряд на атоме Cd увеличивается в ряду (1)–(2)–(3) от 0,50 до 0,80  $e$ , что вызвано увеличением электроотрицательности атомов, связанных с атомом кадмия. Энергии отщепления лигандов в водном растворе (для полной диссоциации они составляют 636,7; 644,9 и 758,5 кДж/моль соответственно) значительно снижаются по сравнению с вакуумом вследствие гидратации, но остаются существенно большими, чем энергии разрыва связи C–S. Известно, что это определяет выделение сульфида металла при термической деструкции тиокарбамидных КС. В координационном ионе (1) атом кадмия имеет правильное тетраэдрическое окружение четырьмя атомами серы координированных молекул тиокарбамида, тогда как в соединениях (2) и (3) ближайшее окружение представляет собой искаженный тетраэдр и описывается точечными группами  $C_{2v}$  – для фрагмента  $CdS_2Cl_2$  и  $C_2$  – для фрагмента  $CdS_2O_2$  соответственно. Наличие искаженных тетраэдрических фрагментов и стерически затрудненных лигандов обуславливает выделение определенной полиморфной модификации CdS. Так, из КС (2) осаждается  $CdS\langle Cl \rangle$  вюрцитной структуры, содержащий примесь хлора, а из КС (3) –  $CdS\langle O \rangle$  сфалеритной структуры с примесью кислорода.

## СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ БИСТЕТРАЗОЛИЛДИАЗЕНАМИ

Т.В. Серебрянская, П.Н. Гапоник, О.А. Ивашкевич  
*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*  
t\_serebryanskaya@tut.by

Комплексные соединения гетероарилдiazенов с металлами платиновой группы привлекают внимание сочетанием интересных оптических свойств с потенциально высокой противоопухолевой активностью.

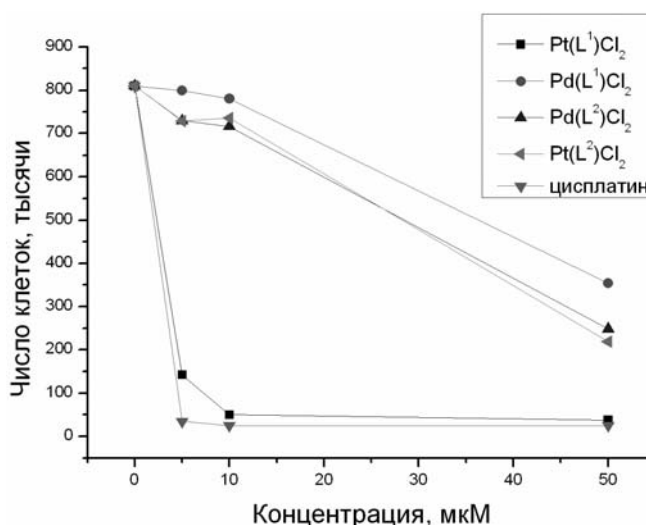
Нами впервые изучено взаимодействие N-замещенных бистетразолилдиазенов с хлоридами платины(II) и палладия(II). Показано, что диазены  $L^1$  и  $L^2$  реагируют с тетрахлороплатинитом калия и хлоридом палладия(II) в нейтральных водно-спиртовых средах при комнатной температуре с образованием ярко окрашенных комплексов состава  $MLCl_2$  ( $M = Pt, Pd$ ;  $L = L^1, L^2$ ).



$M = Pt, Pd$ ;  
 $R = 1\text{-Me} (L^1), 2\text{-}^t\text{Bu} (L^2)$

Состав, строение и физико-химические свойства полученных комплексов изучены с помощью элементного анализа, УФ-спектроскопии, ИК-спектроскопии ( $4000\text{--}50\text{ см}^{-1}$ ) и комплексного термического анализа.

Исследование цитотоксической активности *in vitro* по отношению к культуре опухолевых клеток HeLa показало, что как платиновые, так и палладиевые комплексы бистетразолилдиазенов проявляют антипролиферативную активность ( $IC_{50} = 3\text{--}30\text{ мкМ}$ ). Наилучшие результаты получены для комплекса  $PtL^1Cl_2$ , цитотоксичность которого сравнима с таковой для цисплатина.



Выполнено при поддержке государственной программы ориентированных фундаментальных научных исследований Республики Беларусь «Физиологически активные вещества» (№ 20065246, 2006-2010 гг.).

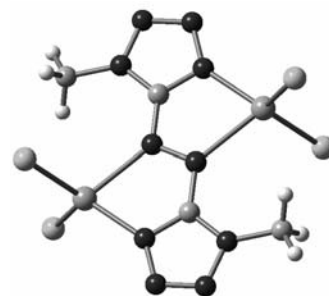
### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА МЕДИ(I) С 1,2-БИС(1-МЕТИЛТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ДИАЗЕНОМ

Т.В. Серебрянская, Вад.Э. Матулис, П.Н. Гапоник, О.А. Ивашкевич

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь  
 matulisvad@gmail.com

Выполненное недавно рентгеноструктурное исследование комплекса хлорида меди(I) с 1,2-бис(1-метилтетразол-5-ил)диазеном состава  $(CuCl)_2L$  показало, что он является линейным координационным полимером, в котором тетразольный лиганд выполняет одновременно мостиковую и хелатирующую функции за счет участия в координации двух атомов азота азогруппы и атомов  $N^4$  двух тетразольных циклов [1].

В настоящей работе изучено влияние комплексообразования на ИК-спектр 1,2-бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена. Для решения этой задачи были выполнены квантовохимические расчеты спектров изолированной молекулы 1,2-бис(1-метилтетразол-5-ил)диазена, молекулы, помещенной в полярную среду, и модельного фрагмента комплекса (см. рисунок), и результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными ИК-спектрами лиганда и его комплекса состава  $(\text{CuCl})_2\text{L}$ .



Рассчитанные значения колебательных частот и относительные интенсивности сигналов в спектрах лиганда и комплекса хорошо согласуются с экспериментальными данными. Образование связи метал-лиганд приводит к смещению валентных и деформационных колебаний цикла в высокочастотную область спектра. Наиболее сильному смещению подвержены полосы валентных колебаний  $\nu(\text{C-N})$  и  $\nu(\text{N-N})$ , 1513 и 1185  $\text{cm}^{-1}$  для свободного лиганда и 1539 и 1207  $\text{cm}^{-1}$  для комплекса соответственно, а также деформационных колебаний  $\delta(\text{ring})$  и  $\delta(\text{N}^1-\text{C}^5-\text{N}^7)$ , 687 и 547  $\text{cm}^{-1}$  для свободного лиганда и 706 и 578  $\text{cm}^{-1}$  для комплекса соответственно.

*Выполнено при поддержке Фонда Фундаментальных Исследований Республики Беларусь (грант № X08M-117).*

1. Lyakhov A.S., Serebryanskaya T.V., Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Ivashkevich L.S.// Acta Crystallogr. 2006. V. C62. P. m223.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 2-ФЕНИЛ-8-СЕЛЕНОЛХИНОЛИНА И 2-ФЕНИЛ-8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА

Э.Я. Силинь<sup>1</sup>, С.В. Беляков<sup>2</sup>, В.К. Бельский<sup>3</sup>, Я.В. Ашакс<sup>1</sup>, Л.Я. Печ<sup>1</sup>, Д.Э. Зарума<sup>1</sup>

*1 - Институт неорганической химии РТУ, Лаборатория электроосаждения металлов, Рига, Латвия*

*2 - Латвийский институт органического синтеза, Лаборатория Физико-органической химии, Рига, Латвия*

*3 - ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Рентгеновская лаборатория, Москва, Россия*

*nki@nki.lv*

В рамках исследования строения и цитотоксической активности производных 8-селенолхинолина синтезированы и методом РСА исследованы изоструктурные 2-фенил-8-селенолхинолинаты  $\text{Zn}[\text{C}_9\text{H}_5(2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{NSe}]$  (I) и  $\text{Cd}[\text{C}_9\text{H}_5(2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{NSe}]$  (II).

В комплексах I и II два лиганда бидентатно (Se, N) координируют центральный атом металла. Координационные полиэдры металлов – искаженные тетраэдры  $\text{M}(2\text{Se}+2\text{N})$ , связи Zn–Se (2,3789(5)Å), Cd–Se (2,5367(5)Å) ковалентные, связи Zn–N (2,127(3)Å), Cd–N (2,367(4)Å) слабые координационные. Комплексы имеют собственную симметрию 2. Особенностью строения комплексов является почти параллельное расположение фенильной группы одного лиганда по отношению к хинолиновому ядру другого лиганда, фиксированное внутримолекулярным  $\pi$ - $\pi$  взаимодействием. Такая ориентация лигандов достигается за счет уплощения тетраэдров  $\text{M}(2\text{Se}+2\text{N})$ , перегиба металлоциклов по линии Se...N и поворота плоскости фенильной группы к связанной с ней плоскости хинолинового ядра.

Сопоставление строения комплексов I и II со строением 2-фенил-8-меркаптохинолинатов цинка, кадмия, ртути, кобальта и никеля [1] показывает, что строение лигандов и последующее внутримолекулярное  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие формирует геометрию изоструктурных комплексов как непереходных, так переходных металлов. Изоструктурность не включает полную аналогию строения комплексов, так как индивидуальность катионов проявляется в распределении длин связей и величин валентных углов в координационных полиэдрах металлов.

1. Л.Я.Печ, Ю.А.Банковский, В.К.Бельский и др. Латвийский химический журнал, 2002, 4, 359.



# КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ ТИОЭФИРОВ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

О.Г. Синяшин

*Институт Органической и Физической Химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН  
oleg@iopc.knc.ru*

Тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора являются потенциально полидентатными лигандами, имеющими большую конформационную подвижность. Несмотря на использование их координационных свойств для распознавания солей одновалентной меди еще в начале прошлого века, координационная химия этих соединений лишь начинает развиваться. Наличие нескольких донорных атомов и конформационная подвижность P-S содержащих лигандов обеспечивает большое многообразие образуемых ими комплексов с переходными металлами.

В докладе рассматриваются результаты исследований строения тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора и их координационных свойств в комплексах с переходными металлами, в сравнении с кислород- и азот- содержащими аналогами; обсуждаются факторы, влияющие на способы координации и вопросы перестройки лигандов при образовании комплексов.

## ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ 2-СТИРИЛТИОФЕНА

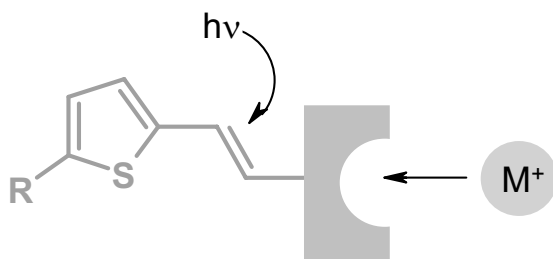
А.Г. Ситин<sup>1</sup>, Ю.В. Федоров<sup>2</sup>, О.А. Федорова<sup>2</sup>, Е.Н. Гулакова<sup>2</sup>, Е.В. Луковская<sup>3</sup>,  
А.А. Мизерев<sup>3</sup>

*1 - РХТУ им. Д.И. Менделеева, Факультет технологии органических веществ и химико-фармацевтических средств, Москва, Россия*

*2 - Учреждение Российской академии наук Институт элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

*3 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
artemsitin@gmail.com*

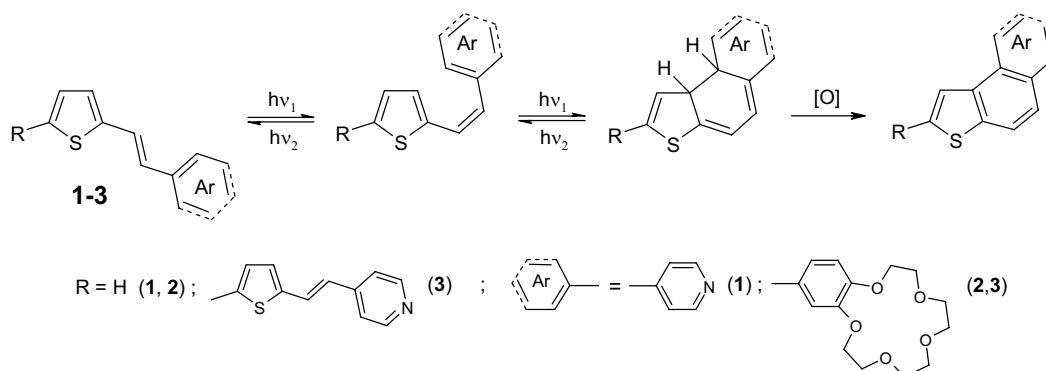
Исследовано комплексообразование и фотопревращения производных 2-стирилтиофена **1-3**. В молекуле лиганда ионофорный фрагмент находится в сопряжении с хромофорной частью, что приводит к оптическому отклику в спектрах поглощения при добавлении катионов металлов. Двойная С=C связь – «антенна», способная улавливать кванты света – обуславливает протекание фотореакций.



Методом оптической спектроскопии исследовано комплексообразование **1-3** с катионами  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Показано, что добавление перхлоратов металлов к ацетонитрильным растворам лигандов приводит к изменению их оптических характеристик. По данным спектрофотометрического титрования

определены состав и константы стабильности образующихся комплексов.

Фотолиз ацетонитрильных растворов производных 2-стирилтиофенов **1-3** в присутствии кислорода воздуха приводит к протеканию реакции фотоциклизации. Изучено влияние процесса комплексообразования на направление и эффективность протекания фотохимических реакций лигандов.



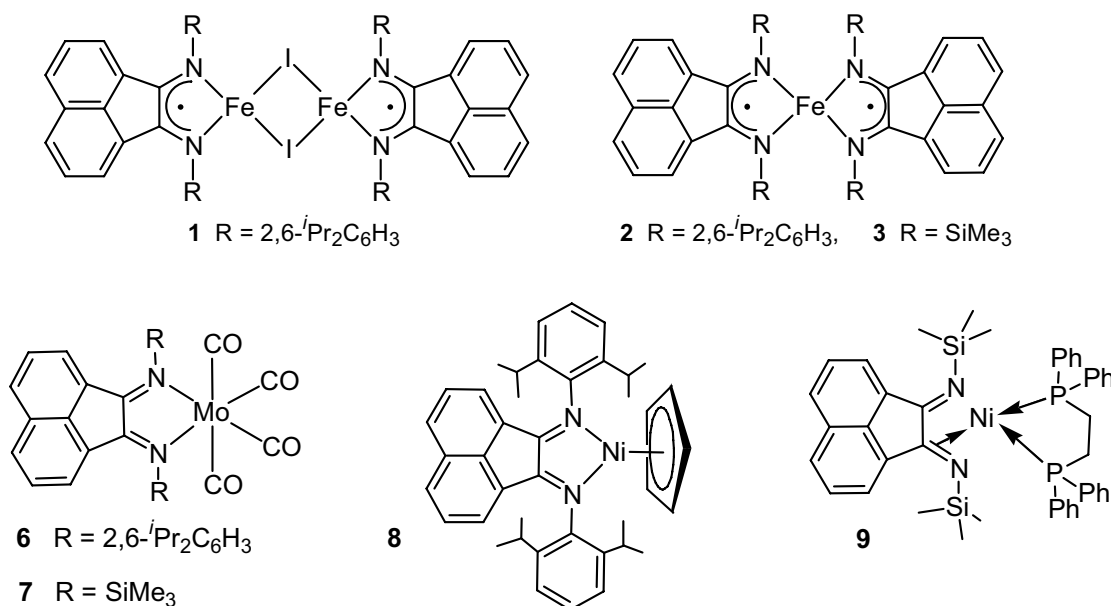
Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН и проекта РФФИ.

## КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И МОЛИБДЕНА С НЕЙТРАЛЬНЫМИ И АНИОН-РАДИКАЛЬНЫМИ 1,2-БИС(ИМИНО)АЦЕНАФТЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.А. Скатова, Н.М. Хвойнова, А.Н. Лукоянов, И.Л. Федюшкин

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
skatova@iomc.ras.ru

Комплексы никеля и железа на основе 1,2-бис(имино)аценафтонов (BIAN) – эффективные катализаторы полимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов,<sup>1a</sup> а комплексы молибдена – селективного эпоксирирования циклоалкенов.<sup>1b</sup> В этих соединениях BIAN лиганды являются нейтральными. В данной работе мы сообщаем о синтезе и магнитных свойствах комплексов высокоспинового железа с анион-радикальными,  $[(\text{dpp-BIAN})\text{FeI}]_2$  (1),  $(\text{dpp-BIAN})_2\text{Fe}$  (2),  $(\text{tms-BIAN})_2\text{Fe}$  (3), и нейтральными,  $(\text{tms-BIAN})\text{FeI}_2$  (4),  $[(\text{H-BIAN})_3\text{Fe}][\text{FeBr}_3 \cdot \text{THF}]_2$  (5), дииминами, а также о получении комплексов никеля и молибдена<sup>2</sup> с нейтральными 1,2-бис(имино)аценафтенами,  $(\text{dpp-BIAN})\text{Mo}(\text{CO})_4$  (6),  $(\text{tms-BIAN})\text{Mo}(\text{CO})_4$  (7),  $(\text{dpp-BIAN})\text{NiCp}$  (8) и  $(\text{tms-BIAN})\text{Ni}(\text{dppe})$  (9).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 07-03-00545).

1. (a) L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6414; (b) J.C. Alonso, P. Neves, M.J.P. da Silva, S. Quintal, P.D. Vaz, C. Silva, A.A. Valente, P. Ferreira, M.J. Calhorda, V. Felix, M.G.B. Drew, *Organometallics*, 2007, **26**, 5548.
2. I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, A.N. Lukoyanov, N.M. Khvoynova, A.V. Piskunov, A.S. Nikipelov, G.K. Fukin, K.A. Lysenko, E. Irran, H. Schumann, *Dalton Transaction*, 2009, submitted.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МЕДИ С ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦИИ 1 АМИНО-2-ГИДРОКСИНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ-4 И АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Л.С. Скороход<sup>1</sup>, Г.П. Сохраненко<sup>2</sup>, В.Г. Власенко<sup>3</sup>, В.В. Минин<sup>4</sup>

*1 - ОНУ им. И.И. Мечникова, кафедра общей химии и полимеров, Одесса, Украина*

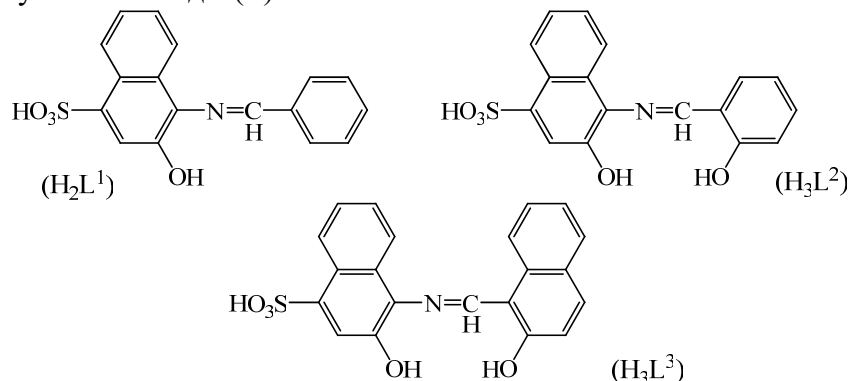
*2 - ОНУ им. И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии, Одесса, Украина*

*3 - НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

*4 - ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

*lborn@ukr.net*

Реакцией конденсации 1-амино-2-гидрокси-4-сульфо-1-нафталинсульфокислоты-4 и ароматических альдегидов получены лиганды (L):



На их основе в спиртовой среде синтезированы комплексы  $M^{2+} = Co, Ni, Cu$  (I-IX) с соотношением  $M^{2+}:L = 1:1$ . Их индивидуальность и чистота подтверждены данными рентгенофазового анализа. Совокупностью физико-химических методов термогравиметрии, электропроводности, магнетохимии и спектроскопии (ИК, диффузного отражения, EXAFS, ЭПР) получена полная характеристика полученных соединений I-IX. Установлено, что все они имеют биядерное строение, однако в I-III в качестве мостиков выступает гидроксигруппа, а в IV-IX – кислород депротонированной гидроксигруппы альдегидного фрагмента молекулы лиганда. В комплексах реализуются различные координационные полиэдры: октаэдр (I-III, VII-IX), тетраэдр (IV, V) и плоский квадрат (VI). Насыщение координационных узлов происходит за счет образования пятичленных металлоциклов с участием кислорода гидроксигруппы кислоты и азотинитрогена. Во внутреннюю сферу I-III, VII-IX дополнительно входят две молекулы воды. Комплексам соответствуют формулы:  $[(H_2O)_2(HL^1)M-(\mu-OH)_2-M(HL^2(H_2O)_2)]$  (I-III);  $[M(HL^2-\mu-O)_2-M]$  (IV-VI);  $[(H_2O)_2M(HL^3-\mu-O)_2-M(H_2O)_2]$  (VII-IX), где  $M = Co$  (I, IV, VII);  $Ni$  (II, V, VIII),  $Cu$  (III, VI, IX).

## СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ: $N(C_2H_5)_4CdBr_3$ , $N(C_2H_5)_4Cd_2Br_5$ , $(N(C_2H_5)_4)_2CoBr_4$ , $(N(C_2H_5)_4)_2CuBr_4$

М.Ю. Скрипкин, И.М. Гусев, Г.Л. Старова  
Санкт-Петербургский государственный университет  
skripkin1965@yandex.ru

Определены кристаллические структуры четырех **I** –  $N(C_2H_5)_4CdBr_3$  (пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $a=10.1020(3)$ ,  $b=7.6854(3)$ ,  $c=18.7384(6)$  Å,  $\beta=90.97(3)^\circ$ ); **II** –  $N(C_2H_5)_4Cd_2Br_5$  (пр.гр.  $C2/m$ ,  $a=21.1074(13)$ ,  $b=8.3520(5)$ ,  $c=10.9010(13)$  Å,  $\beta=111.011(10)^\circ$ ); **III** –  $(N(C_2H_5)_4)_2CoBr_4$  (пр.гр.  $P4(2)/nmc$ ,  $a=8.9856$ ,  $c=16.0006$  Å), **IV** –  $(N(C_2H_5)_4)_2CuBr_4$  (пр.гр.  $P4(2)/nmc$ ,  $a=9.0383$ ,  $c=15.9043$  Å).

В структуре кристаллов (**I**) атом кадмия координирован пятью атомами брома, образующими искаженную тригональную бипирамиду (с расстояниями 2.5662, 2.6005 и 2.5997 Å в основании и 2.9276 и 2.9580 Å до вершин). При этом бипирамиды  $CdBr_5$ , соединяясь поочередно ребрами  $Br1 - Br1$  и  $Br2 - Br2$ , образуют изолированные зигзагообразные цепи, параллельные оси  $Y$ . Пространство между цепями заполнено изолированными ионами  $NEt_4^+$ .

В структуре кристаллов (**II**) атомы  $Cd$  координированы атомами  $Br$  по-разному. Полиэдр атома  $Cd1$  представляет собой искаженный октаэдр (с расстояниями 2.7293 и 2.7991 Å (по две связи) в основании и 2.8898 Å (две связи) до вершин), а полиэдр атома  $Cd2$  является пятивершинником – искаженной вытянутой тригональной бипирамидой (с расстояниями 2.5917 (две связи) и 2.6048 Å в основании и 2.8755 и 2.9220 Å до вершин). При этом октаэдры атома  $Cd1$ , соединяясь поочередно ребрами  $Br1 - Br1$  и  $Br4 - Br4$ , образуют цепи, параллельные оси  $Y$ . Эти цепи октаэдров сдвоенными по ребру  $Br2 - Br2$  бипирамидами атомов  $Cd2$  объединяются в слои, параллельные плоскости (100). При этом каждая бипирамида атома  $Cd2$  соединяется с двумя октаэдрами атома  $Cd1$  по ребрам  $Br1 - Br3$ . Пространство между слоями заполнено изолированными ионами  $NEt_4^+$  с разориентированными  $CH_2$ - и  $CH_3$ -группами.

Кристаллы соединений (**III**) и (**IV**) изоструктурны. Изолированные слабо искаженные тетраэдры  $[CoBr_4]^{2-}$  и  $[CuBr_4]^{2-}$  с длинами связей  $Co-Br=2.4007(9)$  Å и  $Cu-Br=2.3576(14)$  Å (по 4 связи), окружены изолированными ионами  $NEt_4^+$  с разориентированными  $CH_2$ - и  $CH_3$ -группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (программа «Развитие научного потенциала высшей школы», проект 2.1.1/1656) и РФФИ (проект 09-03-00755-а).

## СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЛЬВАТОВ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ ДИХЛОРИД МЕДИ (КАДМИЯ) – N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД – ВОДА

М.Ю. Скрипкин, Г.Л. Старова, Л.В. Степакова  
Санкт-Петербургский государственный университет  
skripkin1965@yandex.ru

Определена структура некоторых сольватов, кристаллизующихся в системах  $MCl_2 - DMF - H_2O$  ( $M = Cd, Cu$ ). Кристаллы  $CuCl_2 \cdot H_2O \cdot DMF$ , **I** (пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a=9.2661(3)$ ,  $b=12.5039(3)$ ,  $c=6.9562(2)$  Å,  $\beta=98.041(3)^\circ$ ,  $Z=4$ ) выращивали из насыщенного раствора  $CuCl_2 - (H_2O - 35$  мольн. %  $DMF)$ . Анализ структуры показал, что окружение иона меди представляет собой искаженную квадратную пирамиду, в базальной плоскости которой расположены два хлоролиганда в *цис*-положении (длины связей 2.255 Å ( $C11$ ), и 2.298 Å ( $C12$ ), и атомы кислорода молекул воды (2.001 Å) и диметилформамида (1.962 Å). В апикальном положении на расстоянии 2.696 Å находится хлоролиганд  $C11$  из базальной плоскости

соседней пирамиды. Таким образом реализуется зигзагообразная цепь из пирамид с общей вершиной в направлении *c*-оси кристалла.

Из насыщенных растворов  $\text{CdCl}_2 - x \text{DMF} - (100 - x) \text{H}_2\text{O}$  при содержании DMF 40 и 20 мольн. % получены соединения  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$ , **II**, и  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ , **III**, соответственно. На воздухе эти соединения теряют кристаллизационную воду превращаясь, соответственно, в  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ , **IIa** (пр. гр.  $C2/c$ ,  $a=12.935(7)$ ,  $b=13.564(5)$ ,  $c=6.958(8)$  Å,  $\beta=92.150(10)^\circ$ ,  $Z=4$ ) и  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{DMF}$ , **IIIa**. (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a=3.85620(10)$ ,  $b=17.1287(6)$ ,  $c=11.0376(4)$  Å,  $\beta=94.424(3)^\circ$ ,  $Z=4$ ). В данных сольватах наблюдаются одинарные (**IIa**) или двойные (**IIIa**) цепи из искаженных октаэдров с общими ребрами в направлении осей *c* и *a*, соответственно. В **IIa** молекулы диметилформамида расположены в *цис*-положении, длины связей Cd – O составляют 2.324 Å. Мостиковые хлорид-ионы удалены от иона кадмия на 2.617 и 2.657 Å. В **IIIa** хлоролиганды неэквивалентны, расстояния Cd –  $\mu\text{-Cl}$  составляют 2.579 и 2.589 Å, а Cd –  $\mu^3\text{-Cl}$  – 2.641, 2.682 и 2.733 Å. Длина связи Cd – O составляет 2.253 Å.

Молекулярная структура N,N-диметилформамида в данных соединениях мало зависит от центрального иона. Длины связей C – O составляют 1.245 (**I**), 1.243 (**IIa**) и 1.239 (**IIIa**) Å, а C – N – 1.308, 1.311, 1.325 Å, соответственно.

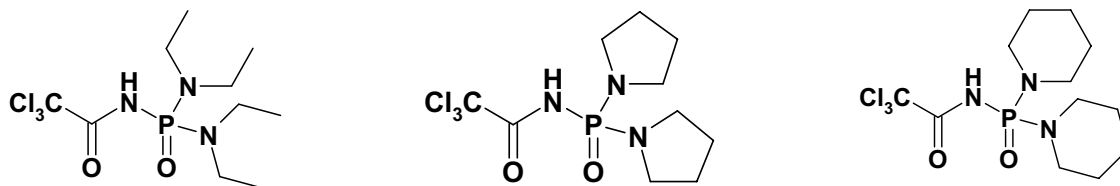
*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (программа «Развитие научного потенциала высшей школы», проект 2.1.1/1656) и РФФИ (проект 09-03-00755-а).*

## КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТЫ – НОВЫЙ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА(VI)

Т.Ю. Слива, Р.В. Ижак, Е.А. Зновьяк, В.А. Овчинников, В.М. Амирханов  
Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, химический факультет, Киев, Украина  
*tatiana.sliva@yahoo.com*

Создание крупномасштабной ядерной энергетики приводит к существенному увеличению потока отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Главным методом переработки ОЯТ является водно-экстракционный метод (PUREX-процесс). Основные достоинства методов жидкостной экстракции – простота, селективность и высокая скорость проведения. Поэтому, усовершенствование действующих экстракционных процессов и разработка новых технологий представляют большой научный интерес и практическую актуальность. Наиболее перспективными экстрагентами для переработки высокоактивных отходов (ВАО) являются моно- и бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (ФОС). Данная работа является продолжением систематических исследований лигандов карбациламидофосфатного типа (КАФ). Ранее были разработаны эффективные методики синтеза координационных соединений уранил-иона с КАФ и изучены их спектральные и структурные свойства. Показано, что образуются комплексы состава  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{HL})_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{HL})_2 \cdot \text{Diox}$ , где Diox = 1,4-диоксан и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{L})(\text{HL})$ . Полученные результаты позволяют прогнозировать использование КАФ лигандов как перспективных экстрагентов нового типа.

Исследованы экстракционные способности КАФ лигандов с различными заместителями фосфорильной группы по отношению к U(VI):



Были получены зависимости коэффициента распределения от концентрации лигандов. Для некоторых из них его значение при первичной экстракции превышает 100. Так же

была показана зависимость коэффициента распределения от степени разбавления модельного раствора и времени проведения эксперимента. В результате исследования было установлено, что эффективность экстракции для растворителей изменяется в следующей последовательности:  $\text{CHCl}_3 \approx \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ . В дальнейшем будут изучены факторы, влияющие на параметры экстракции из азотнокислых водных растворов.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАНТАНОИДОВ С N- И O- СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ**

В.П. Смагин, Е.В. Юдина, О.А. Варнавская, Г.А. Крившенко  
*Алтайский государственный университет, химический факультет, г. Барнаул, Россия*  
*smaginV@yandex.ru*

Функциональные возможности многокомпонентных полимерных материалов во многом зависят от природы формируемых в них активаторных центров, которые являются носителями нехарактерных для каждого из компонентов материала в отдельности свойств. В качестве активаторных центров могут выступать комплексные частицы, которые образует активатор – комплексообразователь. Состав, строение и свойства активаторных центров в данном случае будут определяться природой активатора, лигандов и среды. Для проявления материалами максимально возможной функциональности необходимо «настраивать» центры, обеспечивая прогнозируемое изменение их свойств. В этой связи актуальными являются дальнейшие исследования различных физико-химических процессов, в том числе процессов комплексообразования, в жидких и твердых растворах. Проводимая нами работа направлена на исследование смешаннолигандного комплексообразования лантаноидов (III) с N- и O- содержащими соединениями в органических средах, характеризующихся диэлектрической проницаемостью до 110 единиц, начиная с малополярных этилацетата, метилметакрилата (полиметилметакрилата) и заканчивая полярным формамидом. Особенностью исследования является использование одной формы введения лантаноидов в растворители независимо от их полярности. В качестве конкурирующих лигандов рассматриваются анионы вводимой соли, 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, ксиленоловый оранжевый, молекулы растворителей. В результате определены соотношения лантаноид (III):2,2'-дипиридил (1,10-фенантролин) и выявлены области их изменения, определены константы устойчивости образуемых ими комплексных соединений, оценены изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе комплексообразования. Выявлены особенности в изменении указанных параметров в рядах лантаноидов, растворителей, в зависимости от природы лигандов, в зависимости от физического состояния среды. Исследовано влияние полярного диметилформамида (формамида) и неполярного трихлорметана на комплексообразование неодима (III) с 2,2'-дипиридилом в среде этилацетата. По совокупности полученных результатов высказаны предположения о роли аниона и растворителя в процессе комплексообразования лантаноидов в исследованных системах. Приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств синтезированных функциональных материалов.

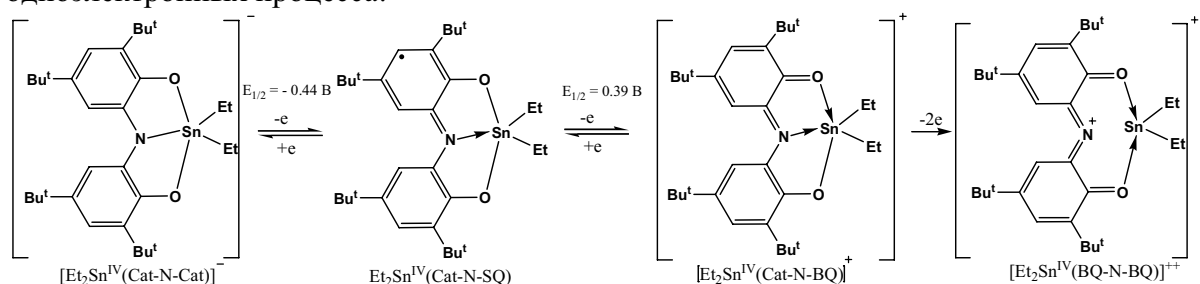
# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) И СУРЬМЫ(V), СОДЕРЖАЩИХ ТРИДЕНТАТНЫЕ О,N,O-ДОНОРНЫЕ ЛИГАНДЫ

И.В. Смолянинов<sup>1</sup>, А.И. Поддельский<sup>2</sup>, А.В. Пискунов<sup>2</sup>, О.Ю. Сухошкина<sup>2</sup>,  
Н.Т. Берберова<sup>1</sup>

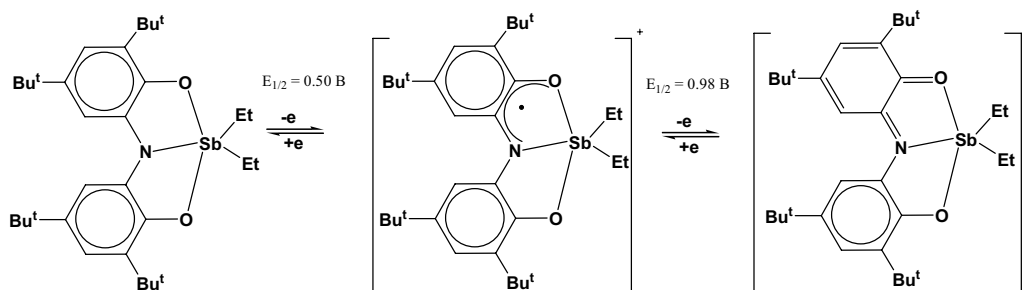
1 - Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

2 - Институт металлоорганической химии РАН, Н.Новгород, Россия  
berberova@astu.org

В работе рассмотрены окислительно-восстановительные превращения комплексов  $R_2Sn^{IV}(\text{Cat-N-SQ})$  ( $R = \text{Me}$  (1);  $\text{Et}$  (2);  $\text{Ph}$  (3)),  $R_3Sb^V(\text{Cat-NH-Cat})$  ( $R = \text{Et}$  (4);  $\text{Ph}$  (5)) и  $\text{Et}_2Sb^V(\text{Cat-N-Cat})$  (6), содержащих различные редокс-формы *N,N*-бис(2-гидрокси-ди-3,5-трет-бутилфенил)амин. Исследуемым комплексам олова свойственны два обратимых одноэлектронных процесса:



Наблюдаемые редокс-переходы отвечают изменению состояния окисления лиганда. В анодной области фиксируется необратимый двухэлектронный процесс окисления моноаниона ( $E = 1.57 \text{ В}$ ), ведущий к декоординации лиганда. Соединение сурьмы (6) проявляет поведение аналогичное  $\text{Et}_2\text{Sn}^{IV}(\text{Cat-N-SQ})$ , образуя в ходе электрохимической реакции устойчивые моно-  $[\text{Et}_2\text{Sb}^V(\text{Cat-N-SQ})]^+$  и диканионный  $[\text{Et}_2\text{Sb}^V(\text{Cat-N-BQ})]^{++}$  комплексы:



Увеличение Льюисовской кислотности металло-центра выражается в стабилизации трианионной формы лиганда и значительном смещении (0.5-1.0 В) значений редокс-потенциалов. Процесс окисления комплексов 4, 5 имеет необратимую природу. Наблюдаемые значения потенциалов указывают на участие атома азота в редокс-стадии, что приводит к образованию неустойчивых катион-радикалов, которые легко депротонируются. Для соединения 4 регистрируется дополнительный пик окисления ( $E = 0.98 \text{ В}$ ), близкий второй стадии для  $\text{Et}_2\text{Sb}^V(\text{Cat-N-Cat})$ . В процессе подачи импульсов на электродах наблюдается активное выделение газообразных продуктов, образующихся при электрохимическом окислении 4. Это указывает на разрыв связи  $\text{Sb} - \text{C}$  и образование интермедиата вида  $[\text{Et}_2\text{Sb}^V(\text{Cat-N-SQ})]^+$ . Влияние акцепторных фенильных заместителей сказывается на значениях потенциалов, смещающихся на 0.1-0.2 В по сравнению с алкилпроизводными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ ((№07-03-12101, №09-03-00677), подпрограммы президиума РАН «Дизайн молекулярных магнитоактивных веществ», грант президента РФ (НШ-4182.2008.3), Фонд содействия отечественной науки (Поддельский А.И.).

## ПОЛИГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО(II)-ЖЕЛЕЗО(III)-АЛЮМИНИЙ(III)-ВОДА-ХЛОРИД-ИОН

И.Д. Сорокина<sup>1</sup>, А.Ф. Дресвянников<sup>1</sup>, Ф.В. Девятков<sup>2</sup>

*1 - Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*

*2 - Казанский государственный университет, Казань, Россия  
sd\_irena@mail.ru*

В настоящее время наблюдается все возрастающий интерес к области химии, связанной с исследованием полиядерных, гетеролигандных и гетероядерных комплексных частиц, образующихся в системах на основе гидроксидов и оксидов металлов в водных растворах, состоящих из двух или более компонентов. Системы на основе оксидов железа и алюминия привлекают интерес исследователей тем, что могут использоваться в качестве коагулянтов для осветления воды, а также прекурсора для получения сорбентов. Известно, что присутствие алюминия(III) позволяет стабилизировать соотношение Fe(II)/Fe(III) в системе, которое используется, например, в гальванотехнике при приготовлении электролитов железнения.

С целью прогнозирования и планирования синтеза получения целевых продуктов из многокомпонентных систем нами изучены равновесия в системе Fe(II)–Fe(III)–Al(III)–H<sub>2</sub>O–Cl<sup>-</sup> с использованием результатов протонной магнитной релаксации ряда модельных систем, в частности, Fe(II)–H<sub>2</sub>O–Cl<sup>-</sup>, Fe(II)–Al(III)–H<sub>2</sub>O–Cl<sup>-</sup> и Fe(II)–Fe(III)–Al(III)–H<sub>2</sub>O–Cl<sup>-</sup>.

Анализ спин-решеточных ( $K_{Э1}$ ) и спин-спиновых ( $K_{Э2}$ ) коэффициентов релаксационной эффективности железа(II) показал, что железо(II) в изученном диапазоне концентраций хлорид-ионов (до 3 моль/л) дает хлоридные комплексы, а в присутствии ионов алюминия(III) (уже при pH 2-2.5) образуются полигетероядерные хлорид-гидроксокомплексы общего состава  $[Fe_mAl_nCl_k(OH)_q]^{2m+3n-k-q}$ , в частности  $[AlFe(OH)_3]^{2+}$  и  $[AlFe(OH)_4]^+$ . При этом значения  $m$ ,  $n$ ,  $k$  и  $q$  – определяются концентрациями компонентов и pH раствора. Высокие (до 1100 моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>л) значения  $K_{Э1}$  и  $K_{Э2}$  для растворов комплексов  $[Fe_mAl_nCl_k(OH)_q]^{2m+3n-k-q}$  соответствуют существенному уменьшению расстояния между протонами и парамагнитным ионом железа(II) по сравнению с аква-ионом, что свидетельствует об эффективной мостиковой функции гидроксид-ионов. Показано, что наличие алюминия(III) заметно (~ в 2 раза) замедляет окисление железа(II) до железа(III) кислородом воздуха. Информация о данных соединениях в научных периодических и справочных изданиях отсутствует, поэтому необходимы дополнительные исследования, направленные на уточнение состава и структуры этих соединений независимыми методами.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА

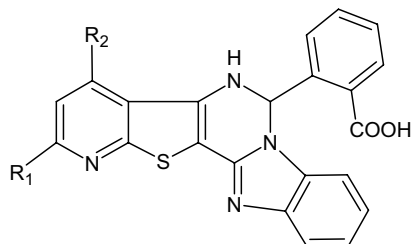
Д.О. Степанец, В.А. Волынкин, В.Т. Панюшкин

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
nmr\_esr@chem.kubsu.ru*

Наиболее оптимальным решением проблемы получения излучающих электролюминесцентных материалов, обладающих высокоинтенсивными и узкими полосами излучения [1], в настоящее время является использование комплексных соединений лантаноидов. Однако, несмотря на большое количество синтезированных комплексов лантаноидов, лишь небольшое их количество пригодно для использования в качестве излучающих компонентов вследствие ряда требований, предъявляемых к таким комплексам [2].



Гетероциклические поликонденсированные соединения можно рассматривать как весьма перспективные лиганды для таких материалов. Для проведения синтеза комплексных соединений были выбраны два производных 2-(5,6-дигидропиридин [3'',2'':4',5']тиено [3',2':4,5]пиримидин [1,6-а]бензимидазол-6-ил) бензойной кислоты.



а)  $R_1 - H$ ,  $R_2 - -CH_2-O-CH_3$ ;

б)  $R_1 - Ph$ ,  $R_2 - Ph$ .

Согласно данным рентгеноструктурного анализа остов молекулы представляет собой плоскую систему, в то время как бензольное кольцо остатка бензойной кислоты находится вне плоскости. Такое строение координационного узла должно благоприятствовать образованию хелатных структур. Нами были синтезированы комплексы вышеуказанных соединений с европием. Комплексные соединения исследованы методами ИК и ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  спектроскопии. Полученные данные свидетельствуют о координации иона металла через карбоксильную группу лиганда и азот пиримидинового кольца.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а).*

1. P. Gawryszewska, J. Socolnicki, J. Legendziewicz // Coordination Chemistry Review. 2005.
2. М.А. Каткова, А.Г. Витхуновский, М.Н. Бочкарев // Успехи химии 2005. - т.74. - №12. – с. 1193 – 1215.

## КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА С ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫМИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ МАКРОЦИКЛАМИ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ

П.А. Стужин

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

Исследования в области координационной химии комплексов железа с тетрапиррольными макроциклами остаются чрезвычайно актуальными ввиду ключевой роли комплексов Fe-порфиринов в фундаментальных природных биохимических процессах и многообразным перспективам практического применения их синтетических аналогов (например, мезо-тетраарилпорфиринов и фталоцианинов). Это связано со спецификой взаимодействия атома железа и координированного макроцикла, которая определяет многообразие координационных форм, различающихся спиновым и окислительным состоянием центрального атома. Структурная модификация тетрапиррольного макроцикла оказывает сильное влияние на строение и реакционную способность комплексов железа. В докладе рассматривается эффект введения электроноакцепторных мезо-атомов азота в порфириновый макроцикл и аннелирования  $\pi$ -дефицитных гетероциклов на свойства комплексов железа.

При последовательном мезо-азазамещении увеличивается устойчивость низкоспиновых комплексов  $Fe^{II}$ , органометаллических  $\sigma$ -арильных комплексов  $Fe^{III}$ , а также стабилизируется промежуточное спиновое состояние  $S=3/2$  в пентакоординационных ацидокомплексах  $Fe^{III}$ . Комплексы мезо-тетраазапорфиринов с  $Fe^{IV}$  отличаются повышенной электрофильностью, что может быть перспективно для использования в

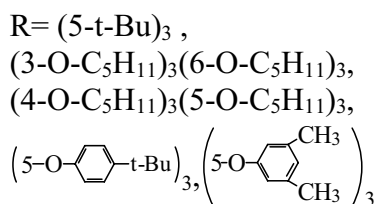
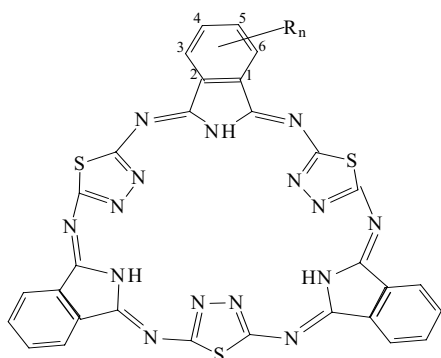
катализе. При аннелировании  $\pi$ -дефицитных гетероциклов наблюдается дальнейшее усиление  $\pi$ -акцепторных свойств порфиразинового макроцикла, что делает возможным образование необычных анион-радикальных форм комплексов.

## УСТОЙЧИВОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ С РАСШИРЕННОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛОСТЬЮ

Е.Е. Суслова<sup>1</sup>, Т.Н. Ломова<sup>1</sup>, М.К. Исляйкин<sup>2</sup>, Е.А. Данилова<sup>2</sup>, О.Н. Трухина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново, Российская Федерация

<sup>2</sup> - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Российская Федерация  
ees@isc-ras.ru



В работе исследованы макрогетероциклические лиганды (формула) с расширенной координационной полостью, на основе тиадиазола и замещенных изоиндола.

Спектрофотометрически методом молярных отношений изучены кислотнo-основные свойства t-Bu-замещенного лиганда. В среде бензол-уксусная кислота он образует одну монопротонированную форму ( $K_1 = 9.1 \cdot 10^{-7}$ ,  $5.3 \cdot 10^{-7}$  и  $2.2 \cdot 10^{-7}$  л/моль соответственно при 298, 313 и 323К). С использованием зависимости  $\ln K = \Delta H^\circ / RT - \Delta S^\circ / R$  определены термодинамические параметры реакции:  $\Delta H^\circ = -43.3$  кДж/моль,  $\Delta S^\circ = -260.4$  Дж/моль·К. В дихлорметане в присутствии трифторуксусной кислоты t-Bu-замещенное макрогетероциклическое соединение протонируется последовательно с образованием моно-, три- и гекса-катионных форм,  $K_i$  соответственно равны  $8.5 \cdot 10^{-3}$  л/моль,  $2.2 \cdot 10^{-3}$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>,  $6.9 \cdot 10^{-3}$  л<sup>3</sup>/моль<sup>3</sup>.

Устойчивость соединения исследована в смешанном растворителе уксусная кислота–0.017±0.037 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Определены полуторный порядок по C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub> и кинетическое уравнение вида:

$$-\frac{dc_{\text{MCH}_3}}{d\tau} = [k_1 c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 + k_2 (c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0)^2] \cdot c_{\text{MCH}_3}$$

Константа  $k_2$  превышает  $k_1$  более чем на два порядка (таблица).

Проведены аналогичные исследования для остальных упомянутых соединений и установлено влияние заместителей в бензольном кольце на свойства макрогетероциклических лигандов.

| Параметр                          |     | $k_1$ ,<br>с <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·л | $k_2$ ,<br>с <sup>-1</sup> ·моль <sup>-2</sup> ·л <sup>2</sup> |
|-----------------------------------|-----|---|--|
| Температура, К                    | 323 | 0.0147  | 1.040  |
|                                   | 313 | 0.0105  | 0.583  |
|                                   | 303 | 0.0071  | 0.292  |
|                                   | 293 | 0.0045  | 0.292  |
| $E$ , кДж/моль                    |     | 31 ± 2  | 49 ± 3   |
| $\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К) |     | -192 ± 6  | -99 ± 11   |

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 07-03-00639 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №18

# КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНОЦИАНИДНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И КАТИОНОВ ЛАНТАНИДОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

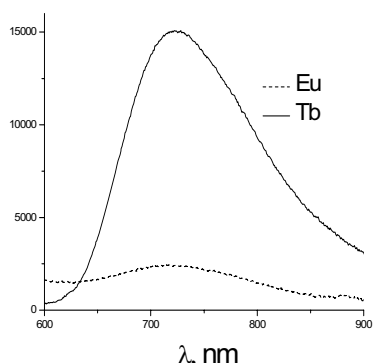
М.С. Тарасенко, Н.Г. Наумов, К.А. Брылев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
tarasen@che.nsk.su

Химия октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ , Q = S, Se, Te интенсивно исследуется в последние годы. Эти анионные комплексы координируют катионы переходных металлов через атом азота цианогрупп, образуя координационные соединения с полимерным строением.

Данные кластерные комплексы существуют в двух формах: окисленной, содержащей 23 КВЭ (кластерных валентных электрона) и восстановленной, содержащей 24 КВЭ. В водных растворах окислительно-восстановительный потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) для пары  $\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6^{3-}/\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6^{4-}$  составляет 0.82 В. 24-электронные октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения (III) демонстрируют люминесцентные свойства; наибольшие квантовый выход и время жизни для солей  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$  (Q=S, Se, Te) в ацетонитрилле зарегистрированы для селенидного комплекса (максимум эмиссии на 720 нм). При окислении кластерного ядра комплекс становится парамагнитным – приобретает один неспаренный электрон ( $\mu=1.9$  М.В.), также окисление приводит к тушению люминесценции. Данные физические свойства представляют интерес для изучения координационных полимеров, содержащих кластерные анионные комплексы и катионы лантанидов (Ln(III)).

В работе получен ряд соединений содержащих как окисленную, так и восстановленную формы селенидного кластерного аниона. Соединения  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (Ln=Tb – Lu) и  $\text{Cs}[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (Ln=Eu – Tb, Er) имеют одинаковое строение координационного каркаса. Измерение магнитной восприимчивости солей, в которых анионы  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$  и катионы Ln(III) связаны через цианидные мостики, показало, что антиферромагнитные взаимодействия между парамагнитными центрами становятся заметными при температуре порядка 15 К. Изучение люминесцентных свойств показало, что образование цианомостиков, а также природа катиона влияет на интенсивность люминесценции, однако положение максимума и форма спектра эмиссии не меняются.



Спектры эмиссии солей с катионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$

Авторы благодарят РФФИ (грант №08-03-90413-Укр\_а).

## СОЕДИНЕНИЯ С ПРЯМЫМИ СВЯЗЯМИ ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ-ГАЛЛИЙ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

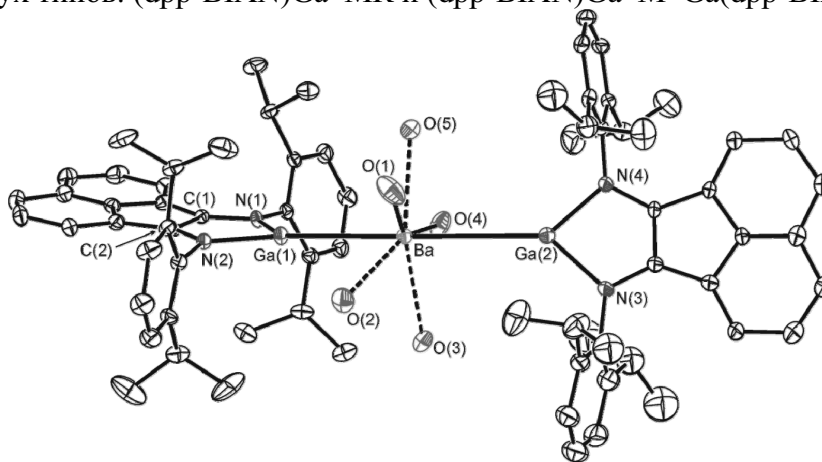
А.Н. Тишкина, И.Л. Федюшкин, А.Н. Лукоянов

Учреждение Российской Академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижегород, Россия  
tishkina@iomc.ras.ru

В последние годы активно развивается координационная химия соединений, содержащих в качестве основного Льюисового центра галлий(I). Наиболее изученными соединениями этого типа являются галлены :GaR (R = алкил, арил, замещенный циклопентадиенил и

др.), образующие аддукты с кислотами Льюиса – производными как переходных, так и некоторых непереходных металлов.<sup>1</sup> Другими лигандами – донорами электронной пары, являются гетероциклические нейтральные  $[:Ga\{ArNCMe\}_2CH]$  и анионные  $[:Ga\{ArNCH\}_2]^-$  галлены.<sup>2</sup>

Восстановлением дигаллана (dpp-BIAN)Ga–Ga(dpp-BIAN) (**1**) (dpp-BIAN = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) щелочными металлами нами получены комплексы галлен-аниона следующего состава (dpp-BIAN)Ga–Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (**2**), (dpp-BIAN)Ga–Na(Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (**3**) и (dpp-BIAN)Ga–K(THF)<sub>5</sub> (**4**). Установлено, что реакции соединений **2-4** с галогенидами металлов (ZnCl<sub>2</sub>, BaI<sub>2</sub>, Cp\*<sub>2</sub>LaCl, Cp\*LaCl<sub>2</sub> и др.) приводят к образованию комплексов двух типов: (dpp-BIAN)Ga–MR и (dpp-BIAN)Ga–M–Ga(dpp-BIAN).



Строение комплекса [(dpp-BIAN)Ga]<sub>2</sub>Ba(THF)<sub>5</sub>. Атомы водорода и атомы углерода молекул тетрагидрофурана не показаны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 07-03-00545).

1. (a) *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161; (b) *Chem. Commun.* **2004**, 2369; (c) *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 285; (d) *Chem. Commun.*, **2007**, 927.
2. (a) *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1857; (b) *Chem. Commun.* **2009**, 113.

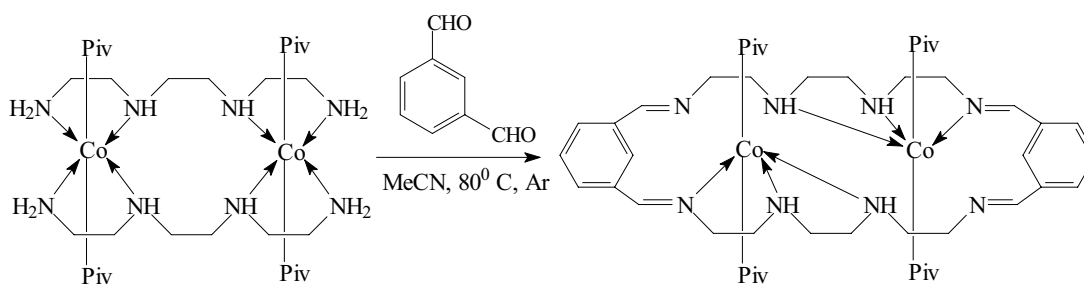
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ПОЛИАМИНАМИ

К.Л. Токарев

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, РФ*  
tokarev\_konstant@list.ru

Комплексы макроциклических *N*-донорных лигандов с переходными металлами часто проявляют необычные магнитные, электрохимические и каталитические свойства, поэтому поиск методов их получения представляет большой интерес. В данной работе описан синтез координационных соединений, являющихся возможными предшественниками макроциклических лигандов.

Взаимодействие пивалатов железа(II) и кобальта(II) с триэтилететрамином (trien) приводит к образованию биядерных комплексов  $M_2(\eta^2, \eta^2, \mu\text{-trien})_2(\text{Piv})_4$  ( $M = \text{Fe}$  (**1**),  $\text{Co}$  (**2**)). Было обнаружено, что взаимодействие **2** с изофталевым альдегидом в атмосфере аргона приводит к образованию комплекса кобальта(II) с макроциклическим лигандом  $\text{Co}_2(\eta^3, \eta^3, \mu\text{-L})(\text{Piv})_4$  (**3**), где L – продукт [2+2]-конденсации *trien* и изофталевого альдегида.



Аналогичный биядерный комплекс  $\text{Ni}_2(\eta^3, \eta^3, \mu\text{-L})(\text{Piv})_4$  (**4**) был получен взаимодействием изофталевого альдегида с продуктом реакции комплекса  $\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4$  (**5**) и trien в ацетонитриле (структура промежуточного комплекса никеля(II) не установлена). Соединения **3** и **4** выделяются из реакционной смеси при концентрировании в виде кристаллического осадка, их строение установлено методом РСА.

Обнаружено, что окисление продуктов взаимодействия полимерных пивалатов железа и кобальта с диэтилентриамином приводит к образованию биядерного смешанновалентного комплекса  $[(\text{dien})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Piv})(\text{Piv})_2]^+(\text{Piv}^-)$  (**6**) и моноядерного комплекса  $[(\eta^3\text{-dien})_2\text{Co}^{\text{III}}]^{3+}(\text{Piv}^-)_3$  (**7**). Из девятиядерного гидроксипивалатного комплекса никеля в этих условия образуется моноядерный комплекс никеля(II)  $[(\eta^3\text{-dien})_2\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+}(\text{Piv}^-)_2$  (**8**).

Взаимодействие девятиядерного пивалата никеля с trien при соотношении ( $M : \text{trien} = 2 : 1$ ) образуется комплекс  $[\text{Ni}_2(\eta^2\text{-Piv})(\eta^2, \eta^2, \mu\text{-trien})]$  (**9**). В отличие от железа и кобальта, медь(II) образует с trien моноядерный комплекс  $[(\text{trien})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}(\text{Piv}^-)_2$  (**10**).

## ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II) В ИОННЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ И СТЕКЛАХ КАПРИЛАТНЫХ СИСТЕМ

И.И. Токменко, Т.А. Мирная

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
Tokmenko.Inna@mail.ru*

Каприлаты металлов являются представителями нетрадиционного класса жидких кристаллов – ионных металломезогенов [1]. Благодаря возможности получения в системах каприлатов металлов оптически анизотропных стекол со смектическим ионным упорядочением, они представляют особый интерес при создании новых фоторефрактивных материалов для оптоэлектроники, лазерной техники и голографии [2]. В настоящей работе методом спектроскопии электронного поглощения изучено координационное состояние ионов  $\text{Co}(\text{II})$  в жидких кристаллах и мезоморфных стеклах бинарных систем каприлатов металлов в зависимости от температуры и катионного состава каприлатной матрицы.

Установлено, что преобладающей формой координации ионов  $\text{Co}(\text{II})$  в индивидуальном каприлате кобальта является октаэдрическая, хотя присутствие других координационных форм не исключено.

В жидкокристаллических расплавах и стеклах системы  $\text{Li,Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$  ионы  $\text{Co}(\text{II})$  существуют преимущественно в двух координационных формах: октаэдрической и тетраэдрической, причем добавление каприлата лития к каприлату кобальта приводит к увеличению степени ионности расплава и значительному росту количества «свободных» лигандов, что благоприятствует образованию в расплаве тетраэдрических комплексов ионов  $\text{Co}(\text{II})$  и обеспечивает рост оптической плотности поглощения расплавов и стекол. Показано, что в жидкокристаллических расплавах и стеклах систем  $\text{Pb,Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$  и  $\text{Cd,Co}||\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$  основной координационной формой ионов  $\text{Co}(\text{II})$  является октаэдр. В спектрах электронного поглощения этих систем при повышении температуры наблюдается рост оптической плотности поглощения, что присуще центросимметричным октаэдрическим комплексам.

Установлено, что с увеличением радиуса и координационного числа катиона металла во второй координационной сфере ионов Co (II) в бинарных каприлатных системах наблюдается падение плотности оптического поглощения.

[1] Mirnaya T.A., Volkov S.V. //Green industrial appl. of ionic liquids. NATO Sci .Series II /Eds. R.D.Rogers et al. - Kluwer publ.- 2002.- P.439.

[2] Klimusheva G.V., Bugaychuk S.A., Garbovskiy Yu.A., Mirnaya T.A., Ishchenko A.A. \ Optics Letters. – 2006. - V.31. - P. 235.

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ГЕКСААЗАТРИТИАДИАЗОЛПОРФИРИНОИДОВ

О.Н. Трухина<sup>1</sup>, М.С. Родригез-Моргадэ<sup>2</sup>, Е.А. Данилова<sup>1</sup>, М.К. Исляйкин<sup>1</sup>, Т. Торрес<sup>2</sup>

*1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*2 - Мадридский автономный университет, Мадрид, Испания*

*ola84@km.ru*

Гексаазатрителиадиазолпорфириноиды<sup>1</sup> содержат симметричную увеличенную координационную полость<sup>2</sup>, образованную шестью чередующимися пиррольными и тиадiazольными фрагментами, связанными посредством шести иминоатомов. Внутренняя полость этих макроциклов может различаться как составом, так и количеством входящих в нее атомов металлов.

Новые трехъядерные алкилоксизамещенные металлокомплексы получены как методом темплатной конденсации ацетата Ni(II), 2,5-диамино-1,3,4-тиадiazола и соответствующего замещенного фталонитрила, так и металлизацией исходного макроциклического лиганда ацетатами Cu(II), Ni(II), Co(II) в высококипящих органических растворителях.

Строение соединений подтверждено данными масс-спектрометрии, ЯМР, электронной, ИК спектроскопии и элементного анализа.

Валентное состояние атомов металлов, их эквивалентность и аксиальное расположение по отношению к макроциклическому лиганду установлено с помощью ЭПР спектроскопии трехъядерных медного и кобальтового комплексов. При низких температурах зарегистрированы ЭПР спектры с разрешенной сверхтонкой структурой. Температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри для парамагнитных систем.

Кислотно-основные свойства гексапентоксизамещенного никелевого комплекса изучены посредством спектрофотометрического титрования в протоно-донорных средах. Обнаружено, что протонирование имеет ступенчатый характер и приводит к ароматизации макроциклической системы.

1. M.K. Islyaikin, E.A. Danilova, L.D. Yagodarova, M.S. Rodríguez-Morgade, T. Torres. Thiadiazole-Derived Expanded Heteroazaporphyrinoids. *Org. Lett.* 2001, 3, 14, 2153 – 2156.

2. Alexander V. Zakharov, Sergey A. Shlykov, Natalia V. Bumbina, Elena A. Danilova, Alexander V. Krasnov, Mikhail K. Islyakin, Georgy V. Girihev. The structure of a thiadiazole containing expanded heteroazaporphyrinoid determined by gas electron diffraction and density functional theory calculations. *Chem. Commun.*, 2008, 3573 – 3575.

## АЦЕТАТНЫЙ КОМПЛЕКС MN(II) С ТИОКАРБАМИДОМ

Ц.Д. Туркадзе, Л.Н. Амброладзе, Ц.Н. Амброладзе  
Государственный университет им. А. Церетели, Кутаиси, Грузия  
cici1000@mail.ru

Координационные соединения микроэлементов, содержавшие в качестве лигандов нейтральные молекулы – производных карбамида и тиокарбамида, мало изучены. Объясняется это, видимо, трудностью их получения вследствие легкости окисления микроэлементов при проведении реакций комплексобразования и возникновения депротонированных или, наоборот, протонированных (в кислых средах) форм карбамидных производных.

С помощью разработанного нами методов синтеза получено новое комплексное соединение Mn(II) с тиокарбамидом следующего состава:  $MnL_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ , где L-лиганд, нейтральная молекула тиокарбамида ( $NH_2-CS-NH_2$ ).

В результате проведенных исследований, с помощью исследования ИК спектров поглощения выделенного соединения и исходного лиганда, а также рентгенограмм, термограмм и термогравиграмм синтезированного соединения доказано индивидуальность полученного комплекса. Изучены свойства и строение данного соединения, установлен способ координации лиганда - через атом серы (CS)-группы тиокарбамида, доказано вхождение ацидогруппы  $CH_3COO^-$  во внешней сфере комплекса. Полученные кристаллы блестящие, розоватого цвета, устойчивы на воздухе. Кристаллы растворимы воде, частично растворяются метаноле, нерастворимы в органических растворителях (хлороформ, бензол, толуол, ацетон, эфир, гексан). При нагревании на воздухе при  $\sim 105^\circ C$  кристаллы разлагаются, масса комплекса уменьшается при за счет потери кристаллизационной воды.

Для определения природы соединения – является оно двойной солью или комплексным соединением, проведено исследование ИК спектров поглощения ( $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ ) выделенного соединения и исходного лиганда. Спектры записывали на спектрофотометре UR-20 с использованием методики растирания образца с вазелиновыми и фторированными маслами (пластинки из KBr). Сравнение ИК спектров поглощения полученного соединения со спектром тиокарбамида показывает, что колебательные частоты свободного (некоординированного) и связанного в комплексе лиганда различаются не очень сильно, интенсивности полос поглощения также различаются мало, что свидетельствует о небольшом изменении состояния этого лиганда при образовании комплекса.

## НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ CO(II) И CU(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ КАРБАМИДА

Ц.Д. Туркадзе, Л.Н. Амброладзе, И.Г. Бочоидзе  
Государственный университет им. А. Церетели, Кутаиси, Грузия  
cici1000@mail.ru

Поиски новых комплексных соединений микроэлементов, обладающих биоактивными свойствами, весьма актуальны. Особый интерес в этом отношении представляют комплексные соединения двухвалентных металлов, содержащие в качестве лиганда производных карбамида.

В данной работе была поставлена задача: разработать способы синтеза комплексных соединений Co(II) и Cu(II) с биуретом (присутствующим в комплексах в нейтральной форме), выделить новые комплексы с этим лигандом; охарактеризовать их свойства, ИК спектры поглощения ( $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ ), установить способ координации лиганда.

В результате проведенных исследований были разработаны способы синтеза комплексов Co(II) и Cu(II) с биуретом. Впервые выделены три новых координационных соединений следующего состава:  $\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuL}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где L - нейтральная молекула биурета –  $\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_5$ .

Полученные соединения, одновременно содержащие металла-микроэлемента и биоактивного лиганда, довольно устойчивые вещества, в различной степени растворимы в воде и в органических растворителях, характеризуются индивидуальными ИК спектрами поглощения, рентгенограммами, термограммами, термогравиметриями, электропроводимостью в растворах. На основании изучения ИК спектров поглощения установлен способ координации лиганда и ацидогрупп. В частности, показано, что биурет координируется через атом кислорода карбонильной группы и находится во внутреннюю сферу комплексов, а ацидогруппы находятся во внешней сфере комплексов.

Практическая ценность полученных результатов состоит в том, что разработанные способы синтеза могут быть использованы для получения координационных соединений других микроэлементов с карбамидными лигандами. Результаты спектральных данных ценны для идентификации способа координации лигандов во многих других карбамидных комплексах.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЖЕЛЕЗА С ПЕРЕХОДНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

К.И. Туртэ

*Институт Химии Академии Наук Молдовы, Кишинев, Молдова  
turtac@yahoo.com*

Железосодержащие карбоксилатные комплексы продолжают быть объектом исследования ряда научных коллективов благодаря своей доступности и интересным структурным, магнитных, спектральных характеристик. Используя хорошо известные методы и процедуры, которые были разработаны в нашем коллективе и известны из научных публикаций, были синтезированы новые гомо- и гетероядерные карбоксилаты, содержащие фрагменты  $\{\text{Fe}_2\text{MO}\}$ ,  $\{\text{Fe}_3\text{LnO}_2\}$ ,  $\{\text{Fe}_4\text{Ca}_2\text{O}_2\}$ ,  $\{\text{Mn}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_{12}\}$ ,  $\{\text{Mn}_{10}\text{Ln}_2\text{O}_9\}$ ,  $\{\text{Fe}_3\text{O}(\text{Cfc})_6\}$ ,  $\{(\text{FeBa}_2)_n\}$ ,  $\{(\text{FeSr}_2)_n\}$ , где M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Ln – лантанид ионы. Карбоксилатные анионы  $\text{RCOO}^-$ , где R =  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ , Ru, Cfc = карбоксиферроцен, были использованы как мостиковые лиганды. Синтезированные координационные комплексы были изучены методами: PCA, Моссбауэрской, ИК, Люминесцентной спектроскопии, Термогравиметрии и Магнетохимии.

Путем введения в состав гетеротрехъядерных  $\mu_3$ -охо карбоксилатов железа монодентатных лигандов с различным сродством к гетероатому и к атомам железа удалось решить вопрос о локализации гетероатома в вершинах треугольника.

Моссбауэрские спектры четырехъядерных карбоксилатных кластеров состава  $\{\text{Fe}_3\text{LnO}_2\}$  при низких температурах и во внешнем магнитном поле хорошо аппроксимированы тремя магнитными подрешетками, что доказывает неравноценное электронное строение каждого из ионов железа(III).

В люминисцентных спектрах микрокристаллических образцов "2Eu-Sr" присутствуют пики, соответствующие переходам  $\text{Eu}^{3+}$  ( $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ )), а для комплекса "2Nd-Sr" люминесценция проявляется в инфракрасной области.

Тестирование исследованных  $\mu_3$ -оксо карбоксилатных кластеров железа показало, что они способствуют повышению сопротивления растений к ранним заморозкам, к засухе, а также к увеличению урожайности ряда культур; к росту биомассы микроорганизмов и содержания некоторых полезных биологически-активных соединений в ней.



Благодарность. Представленные научные результаты были получены при частичной финансовой поддержки исследований в рамках проекта INTAS Ref. Nr 05-1000008-7834, за что авторы выражают искреннюю благодарность.

## ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБЛИМАЦИИ И СОСТАВ ПАРОВ ТРИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ИТТЕРБИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

В.В. Тюнина  
Краснов А.В  
valeria\_16@mail.ru

Актуальность исследования  $\beta$ -дикетонатов металлов обусловлена их широким применением в химической технологии получения пленок методом МOCVD. Для понимания механизма CVD-процессов необходимы данные о летучести и термической стабильности металлокомплексов, а также о термодинамике их сублимации. Представлены результаты исследования трис-гексафторацетилацетоната иттербия  $\text{Yb}(\text{hfa})_3$  ( $\text{hfa}=\text{CF}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH-C}(\text{O})\text{-CF}_3$ ). Для изучения сублимации  $\text{Yb}(\text{hfa})_3$  использован масс-спектрометре МИ1201, модернизированный для проведения термодинамических исследований. Состав насыщенного и перегретого вплоть до предела термической устойчивости паров данного соединения исследован на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1. Установлено сильное изменение состава пара с ростом температуры. При  $T \approx 100^\circ\text{C}$  в масс-спектре паров  $\text{Yb}(\text{hfa})_3$  обнаружены ионы, содержащие от одного до трёх атомов металла. Ионы с наибольшей интенсивностью, зарегистрированные при данных условиях, имели стехиометрию  $[\text{YbL}_2\text{-CF}_2]^+$ ,  $[\text{YbL}_2]^+$ ,  $[\text{YbL}_3\text{-CF}_3]^+$ ,  $[\text{YbL}_3]^+$ ,  $[\text{Yb}_2\text{L}_5]^+$  (где L – лиганд hfa). С ростом температуры происходит снижение интенсивностей токов олигомерных ионов, которые перестают регистрироваться при  $T > 170^\circ\text{C}$ . Температура полного термического разложения  $\text{Yb}(\text{hfa})_3$  составила  $390^\circ\text{C}$ . По II закону термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации мономера  $\Delta H_s^\circ = 138 \pm 7$  кДж/моль и димера  $\Delta H_s^\circ = 142 \pm 3$  кДж/моль. При этом энтальпия диссоциации димера на мономеры оказалась практически равной энтальпиям сублимации обеих форм  $\Delta H_{\text{dis}} = 134 \pm 14$  кДж/моль.

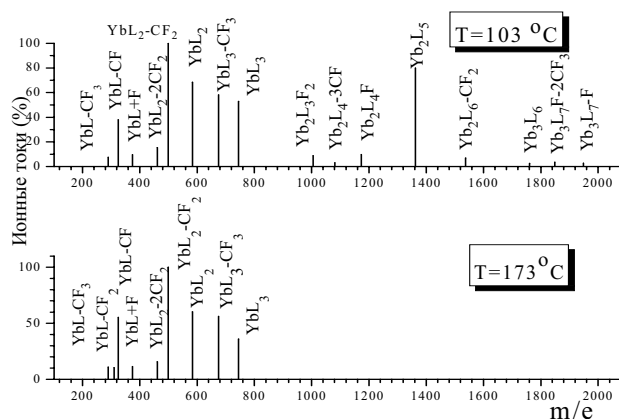


Рис.: Масс-спектры насыщенного и перегретого пара  $\text{Yb}(\text{hfa})_3$ .

## СОЛЬВАТАЦИЯ ФЕРРОЦЕНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

П.В. Фабинский, Е.В. Тетенкова, Н.П. Самсонова, В.А. Федоров  
ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет», г. Красноярск  
*chem@sibstu.kts.ru*

Ферроцены – как представители металлоорганических соединений находят широкое применение, а области их использования расширяются в связи с синтезом новых производных и изучением их физико-химических свойств. Одной из важнейших характеристик вещества является его растворимость в растворителях разной природы, в том числе и смешанных водно-органических растворах (СР).

Объект исследования: ферроцен (Fes) и два его кислородсодержащих производных – моноацетилферроцен (АФ) и диацетилферроцен (ДАФ), которые синтезировали и очищали по стандартным методикам. Политермические определения растворимости Fes, АФ, и ДАФ проводили в диапазоне температур 288.15-323.15 К при различных содержаниях органического компонента в составе СР (вода – метанол, этанол, пропанол, изопропанол, третбутанол, ДМСО, ДМФА). Концентрацию ферроцена и его производных в растворах определяли спектрофотометрическим методом.

Растворимость Fes, АФ, и ДАФ в водно-спиртовых растворителях с увеличением мольной доли спирта и температуры монотонно возрастает. Наибольшие изменения в процессах сольватации неэлектролитов наблюдаются при небольших содержаниях органического компонента (менее 0.1 мольной доли) в составе СР, что объясняется конкурирующим влиянием эффектов гидрофобной и гидрофильной гидратации молекул спирта.

Повышение растворимости в водно-спиртовых растворах при переходе от Fes к АФ и ДАФ во всей области составов связано с введением в гидрофобную молекулу Fes полярной ацетильной группы, что приводит к усилению взаимодействия растворенное вещество-растворитель. Оценен вклад в сольватацию одной или двух ацетильных групп в АФ или ДАФ, соответственно.

Характер изменения процесса сольватации обсужден с учетом особенностей структуры растворителя при изменении его состава и отражается линейной зависимостью типа  $\lg S/S_0 = a \lg C_{\text{спирт}} + b$ . Эти зависимости состоят как бы из двух прямых. Первая - параллельна оси абсцисс и связана с гидрофобной гидратацией, сопровождающаяся укреплением структуры воды. Вторая – соответствует резкому возрастанию растворимости при концентрации спирта более 6-8 моль/л, и обусловлена гидрофильной гидратацией.

## ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ХРОМА (III) И КОБАЛЬТА (III) В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В.А. Федоров, П.В. Фабинский, Н.В. Вологдин  
Сибирский государственный технологический университет  
*pvfab@ngs.ru*

Изучение растворимости неполярных и малополярных неэлектролитов в индивидуальных и смешанных растворителях достаточно широко используется в качестве эффективного метода, позволяющего исследовать влияние природы растворителя, его состава на структурное состояние растворителя, на межчастичные взаимодействия в растворах.

Однако в большинстве работ этого направления мало изучена область небольших содержаний органического компонента (для водно-органических смесей), а именно менее 0,01 мольной доли (в молярной шкале – менее ~ 0,5 моль/л). В настоящем сообщении приведены результаты политермического определения растворимости трис-ацетилацетонатов хрома (III) и кобальта (III) в водно-этанольных смесях в широком диапазоне температур и составов.

Опытные данные по растворимости аппроксимировали уравнениями типа

$$-\lg S = a + bC_{\text{сп}} + cC_{\text{сп}}^2,$$

где  $S$  – растворимость в моль/л,  $C_{\text{сп}}$  – концентрация этанола в моль/л.

С увеличением  $C_{\text{сп}}$  растворимость ацетилацетонатов возрастала, причем сама растворимость  $\text{Co}(\text{acac})_3$  была несколько больше по сравнению с  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . Однако при  $C_{\text{сп}} > 8-10$  моль/л растворимость для обоих соединений становилась практически одинаковыми.

Анализ данных по растворимости  $\text{Co}(\text{acac})_3$  и  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  в области относительно малых концентраций этанола ( $C_{\text{сп}} < 3-4$  моль/л, соответственно  $< 0,1$  мольных долей) показывает, что на зависимостях  $\lg S - C_{\text{сп}}$  для обоих соединений имеется точка инверсии ( $C_{\text{сп}} \approx 1,5 \pm 0,3$ ), ниже которой растворимости уменьшаются с ростом температуры, а выше – увеличиваются с повышением температуры. Это связано, по нашему мнению, с различным характером процесса растворения до и после точки инверсии.

Этот вывод подтверждается анализом соответствующих термодинамических функций ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ), рассчитанных из температурных зависимостей растворимости. При этом до точки инверсии процессы растворения идут экзотермически с понижением энтропии, а выше точки инверсии – эндотермически с повышением энтропии. Это свидетельствует о преобладании гидрофобных взаимодействий до  $C_{\text{сп}} < 1,5$  моль/л, а выше – гидрофобный механизм уступает другому.

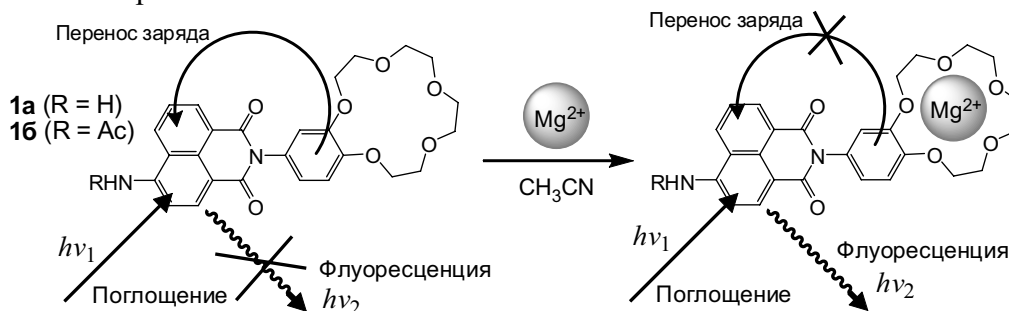
## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

О.А. Федорова, П.А. Панченко, Ю.В. Федоров

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
РАН, Москва, Россия  
fedorova@ineos.ac.ru

Одной из актуальных задач химического анализа является детектирование катионов металлов в объектах окружающей среды и биологических системах. В последние годы для этой цели широко стали применяться различные молекулярные устройства, способные при связывании с ионом изменять свои оптические характеристики. Такие устройства носят название оптических сенсоров. Ввиду того, что флуоресцентная спектроскопия является весьма чувствительным и удобным методом, оптические сенсоры, в которых в качестве аналитического сигнала используется цвет или интенсивность флуоресценции, представляют особый интерес.

Среди большого числа органических люминофоров производные 1,8-нафталимида довольно часто выступают в роли сигнальных элементов флуоресцентных сенсорных устройств. Эти соединения интенсивно флуоресцируют в видимой области спектра, обладают высокой термо- и светостойкостью.



В настоящей работе предложен синтез и изучены сенсорные свойства производных 4-амино- и 4-ацетиламино-1,8-нафталимида **1a,б**, содержащих краун-эфирный фрагмент в составе *N*-арильного заместителя. Комплексообразование соединений **1a,б** с катионами магния сопровождалось разгоранием флуоресценции, обусловленным подавлением

процесса переноса заряда между бензокраун-эфирным остатком и нафталиimidным хромофором. При связывании с катионами бария было обнаружено образование комплексов состава 1 : 2 (один металл, два лиганда), которые при фотовозбуждении переходили в эксимерное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ, программ Российской Академии наук и международной лаборатории *SupraChem*.

## РЕДОКС-ИЗОМЕРИЯ В КОМПЛЕКСЕ ИТТЕРБИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

И.Л. Федюшкин<sup>1</sup>, О.В. Маслова<sup>1</sup>, А.С. Богомяков<sup>2</sup>, В.И. Овчаренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> - Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия  
igorfed@iomc.ras.ru

Недавно нами впервые обнаружено явление редокс-изомерии в соединении редкоземельного металла, а именно в комплексе иттербия [(dpp-BIAN)YbBr(DME)]<sub>2</sub> (**1**) (dpp-BIAN = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) в растворе.<sup>1</sup> В этом сообщении приводятся данные РСА соединения **1**, его хлорного и бромного аналогов [(dpp-BIAN)YbX(DME)]<sub>2</sub> (X = Cl, **2**; X = I, **3**), а также данные РСА для изоструктурных кальциевых производных [(dpp-BIAN)CaX(DME)]<sub>2</sub> (X = Br, **4**; X = I, **5**). В отличие от соединений **3**, **4** и **5**, имеющих типичные для анион-радикала dpp-BIAN спектры ЭПР, комплексы **1** и **2** не дают сигналов ЭПР ни в кристаллическом состоянии, ни в растворе, что обусловлено присутствием в них редокс-изомерных форм, содержащих парамагнитный иттербий(III). Температурная зависимость магнитного момента соединения **1** (Рис. 1) указывает на существование редокс-изомерного превращения в кристаллическом состоянии.

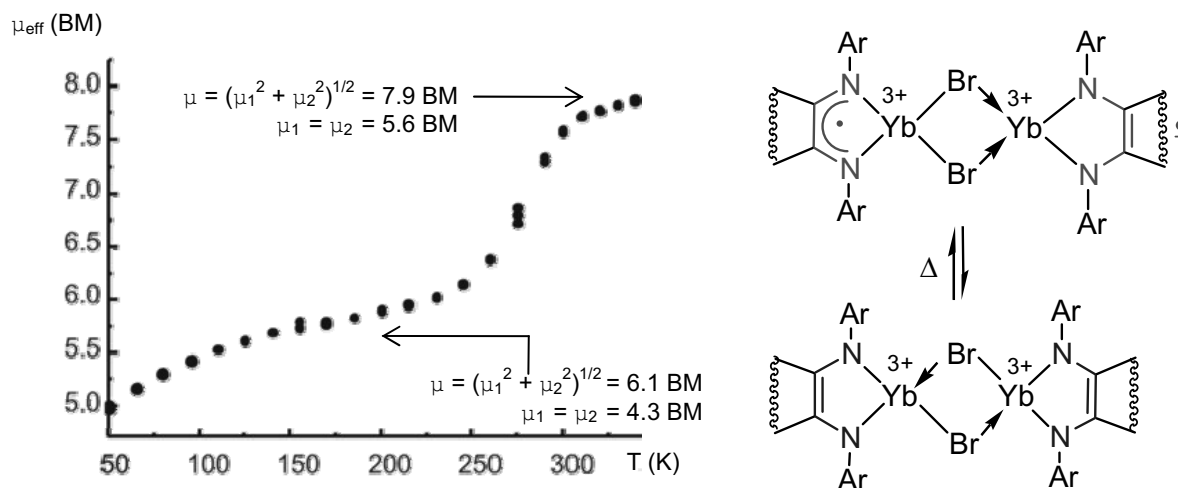


Рисунок 1

1. I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin, *Inorg. Chem.* **2009**, DOI: 10.1021/ic900022s.

## ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛИГОЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II, III) И КОБАЛЬТА(III)

А.И. Фишер, Д.О. Рузанов, А.Н. Беляев, С.А. Симанова  
СПбГТИ(ТУ), каф. неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия  
andreasfischer@mail.ru

Одной из важных проблем современной координационной химии является установление надежных синтетических путей, приводящих к олигоядерным комплексам с заданными структурными характеристиками. Для исследования закономерностей формирования олигоядерных комплексов, лежащих в основе направленного синтеза этих веществ, широко используются оксомостиковые карбоксилатные комплексы. Это связано со склонностью карбоксилатных ионов выступать в роли мостиковых лигандов при координации к переходным металлам, что позволяет получать соединения различной ядерности и с разнообразными структурными мотивами. Смешанновалентные карбоксилатные комплексы кобальта представляют особый интерес, поскольку являются интермедиатами каталитических систем промышленного жидкофазного окисления углеводов.

В докладе будут представлены результаты исследования влияния природы карбоксилатного лиганда (в частности, стерического фактора – размера радикала) на строение и химические свойства олигоядерных ацетатных и пивалатных комплексов кобальта.

Показано, что:

- даже в условиях избытка окислителя карбоксилаты кобальта(II) окисляются только лишь до смешанновалентных комплексов кобальта(II, III);
- все смешанновалентные карбоксилаты являются валентно-локализованными, содержащими атомы  $\text{Co}^{\text{III}}$  в центральной части металлсодержащего остова и атомы  $\text{Co}^{\text{II}}$  на периферии;
- стерический фактор определяет структурный мотив остова олигоядерных смешанновалентных карбоксилатов: кубановые фрагменты  $\{\text{Co}_4\text{O}_4\}$  ацетатных комплексов сочленены гранями, а пивалатных – ребрами и вершинами;
- карбоксилаты кобальта(II, III) и кобальта(III) стабилизированы водородными связями; причем, если у смешанновалентных пивалатов преобладают внутримолекулярные водородные связи, то у ацетатных аналогов – межмолекулярные, приводящие к формированию трехмерных надмолекулярных систем;
- смешанновалентные карбоксилаты склонны к взаимобратимым превращениям;
- пиридин и подобные ему N-донорные лиганды приводят к фрагментации смешанновалентных комплексов с образованием гомовалентных продуктов.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ

И.Г. Фомина<sup>1</sup>, Л.И. Демина<sup>1</sup>, А.С. Богомяков<sup>2</sup>, С.А. Козюхин<sup>1</sup>, В.Х. Кудоярова<sup>3</sup>,  
Г.Г. Александров<sup>1</sup>, Ж.В. Доброхотова<sup>1</sup>, И.Л. Еременко<sup>1</sup>, В.М. Новоторцев<sup>1</sup>

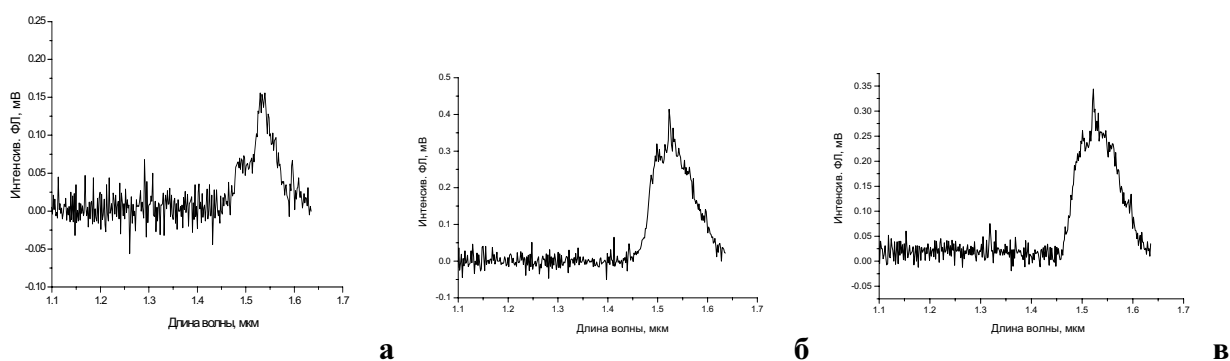
1 - ИОНХ РАН, Москва, Россия

2 - МТЦ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

3 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, Санкт-Петербург  
zhdobro@yandex.ru

Для ряда структурно охарактеризованных пивалатов  $\text{Er}_2(\text{OOCMe}_3)_6(\text{HOOCMe}_3)_6 \cdot \text{HOOCMe}_3$  (1),  $\text{L}_2\text{Er}_2(\text{OOCMe}_3)_6$  (L = Phen (2), Bpy (3)) и полимерного  $\{\text{Er}(\text{OOCMe}_3)_3\}_n$  (4) [1] выполнено комплексное физико-химическое исследование. Для 1-4 изучены магнитные, спектральные (ИКС, СДО, ЭСП) и люминесцентные свойства;

проведен твердофазный термолит (ТГА, ДСК) и установлен фазовый состав твердых продуктов разложения.



Спектры люминесценции **1** (а), **2** (б), **3** (в) при  $T_{\text{комн}}$  и  $\lambda_{\text{возб}}=0,53$  мкм.

Методом термической сублимации в вакууме получены тонкие пленки соединений **1-4** и охарактеризованы различными диагностическими методами.

Показано влияние строения карбоксилатного металлоостова и лигандного окружения на физико-химические свойства комплексов.

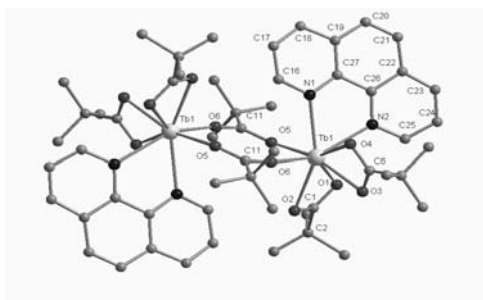
*Работа поддержана РФФИ (№№ 08-03-00365, 08-03-00343, 07-03-00408, 07-03-12131) и целевыми программами фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.*

[1]. 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., Журнал неорганической химии, 2009, т. 53, №5.

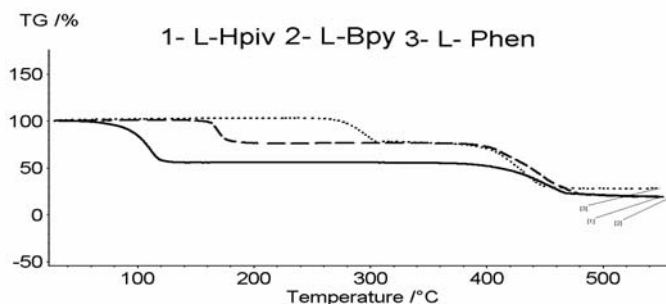
## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ ПИВАЛАТОВ ТЕРБИЯ

И.Г. Фомина, П.С. Коротеев, Л.И. Демина, Г.Г. Александров, Ж.В. Доброхотова,  
И.Л. Еременко  
ИОНХ РАН  
pskoroteev@list.ru

Синтезированы новые биядерные пивалатные комплексы  $Tb_2(\mu_2-OOCCMe_3)_4(\eta^2-OOCCMe_3)_2(NOCCMe_3)_6 \cdot NOCCMe_3$  (**1**)  $Phen_2Tb_2(\mu_2-O,O'-OOCCMe_3)_2(\eta^2-OOCCMe_3)_4$  (**2**),  $Vr_2Tb_2(\mu-O,\eta^2-OOCCMe_3)_2(\mu_2-O,O'-OOCCMe_3)_2(\eta^2-OOCCMe_3)_2$  (**3**) и. По данным РСА комплексы **1** и **3** изоструктурны полученным нами ранее соответствующим соединениям Sm, Eu, Gd, Er, строение комплекса **2** резко отличается от фенантролиновых производных РЗМ аналогичного состава [1]. Исследован твердофазный термолит комплексов **1-3** в инертной атмосфере и на воздухе, показано, что их термическая стабильность и характера твердофазного термолита на стадиях до образования устойчивого интермедиата различна, разложение интермедиата для всех трех комплексов идентично. Установлен фазовый состав твердого продукта разложения.



Структура 2



Результаты ТГА для 1-3

Для комплексов **1-3** выполнен анализ ИК-спектров и предложены отнесения полос для всех лигандов. Характер спектров в области колебаний карбоксильных групп ( $1700-1300\text{ см}^{-1}$ ) указывает на присутствие в **1-3** структурно неравноценных карбоксильных групп. Отмечены некоторые особенности спектра комплекса **2** в области полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  по отношению к фенантролиновым производным РЗМ аналогичного состава.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 08-03-00365, 08-03-00343, 07-03-00408, 07-03-12131 и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.

[1]. 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., Журнал неорганической химии, 2009, т. 53, №5.

## ВЛИЯНИЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ПАРООБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИВАЛАТОВ ЕВРОПИЯ

И.Г. Фомина, И.П. Малкерова, Ж.В. Доброхотова, А.С. Алиханян, И.Л. Еременко,  
В.М. Новоторцев  
ИОНХ РАН, Москва, Россия  
zhdobro@yandex.ru

Использование координационных соединений лантаноидов для изготовления OLED-устройств началось около 15 лет назад. Карбоксилатные (пивалатные) производные РЗЭ представляют перспективный исходный материал. Способы их синтеза относительно просты, а получаемые соединения, как правило, представляют биядерные молекулы, которые легко модифицировать органическими O- или N-донорными лигандами, что позволяет варьировать лигандное окружение металла, и как результат, направленно изменять физические характеристики новых комплексов. Исследован твердофазного термолита биядерных пивалатов европия:  $\text{Eu}_2(\mu_2\text{-OOCMe}_3)_4(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\text{HOOCMe}_3)_6$  (**1**),  $\text{L}_2\text{Eu}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\mu_2\text{-O}, \text{O}'\text{-OOCMe}_3)_2(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2$ , L – Vpy (**2**), Phen (**3**) и  $\{\text{Eu}(\text{OOCMe}_3)_3\}_n$  (**4**). Показано, что замещение координированной пивалиновой кислоты в комплексе **1** на 2,2'-бипиридил или 1,10-фенантролин, координация которых сопровождается значительным изменением структурной функции карбоксилатных групп и КЧ металлоцентров в **2** и **3**, приводит к изменению их термической стабильности и характера твердофазного термолита на стадиях до образования устойчивого интермедиата **4**. Исследование процессов парообразования комплексов **3** и **4**, выполненное эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы, показало, что комплекс **4** сублимирует конгруэнтно без заметного термического разложения с образованием газовых полимерных молекул  $\text{Eu}_2(\text{OOCMe}_3)_6$  и  $\text{Eu}_4(\text{OOCMe}_3)_{12}$ . Процесс парообразования комплекса **3** протекает в две стадии. На первой стадии в насыщенном паре присутствуют только молекулы фенантролина, тогда как на второй стадии характер процесса парообразования **3** и состав газовой фазы полностью соответствуют результатам

для индивидуального соединения **4**. Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений компонентов насыщенных паров, энтальпии сублимации, полимеризации, разложения комплексов **3** и **4**.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 08-03-00365-а, 07-03-00408-а, 07-03-12131-офи и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.

## МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ БИЯДЕРНОГО ТЕТРАМОСТИКОВОГО ПИВАЛАТНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ С ХИНОЛИНОМ

И.Г. Фомина<sup>1</sup>, М.Ф. Фазылбеков<sup>2</sup>, А.С. Богомяков<sup>3</sup>, М.В. Федин<sup>3</sup>, В.М. Новоторцев<sup>1</sup>,  
Ж.В. Доброхотова<sup>1</sup>, И.Л. Еременко<sup>1</sup>

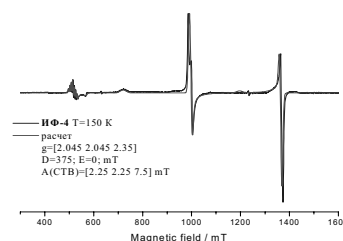
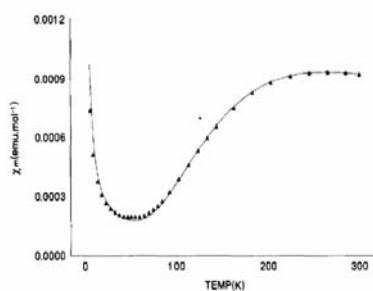
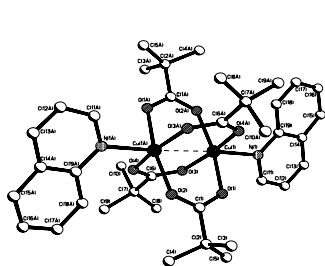
1 - ИОНХ РАН, Москва, Россия

2 - МГУ, Химический факультет, Москва, Россия

3 - МТЦ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

zhdobro@yandex.ru

Биядерные пивалаты меди со структурой «китайского фонарика» являются удобными моделями изучения магнитного поведения систем с двумя высокоспиновыми центрами. Исследование таких структур с N-донорными лигандами приобрело особый интерес из-за их возможного использования в качестве молекулярных прекурсоров для получения наноразмерных покрытий. Объект экспериментальных и теоретических исследований - комплекс  $(C_9H_7N)_2 Cu_2(\mu-OOCMe_3)_4$  (**1**). Магнитное поведение **1** (300-5 К (1.889–0.105 М.Б.;  $-J$  264(9)  $cm^{-1}$ ) согласуется с данными ЭПР, отражающими идеальный случай двухспинового (биядерного) кластера, в котором Cu1 и Cu2 связаны сильным на шкале ЭПР обменным взаимодействием антиферромагнитного типа. Проведен квантово-химический расчет равновесной геометрии и частот нормальных колебаний **1** методом функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и последующий расчет полной суммы по состояниям и термодинамических функций методами статистической термодинамики.



Показано, что геометрические параметры **1** и теоретические ИК и КР спектры близки к экспериментальным и что основной вклад в сумму по состояниям и термодинамические функции вносит колебательная сумма по состояниям. Показано, что метод функционала плотности можно успешно применять к биядерным комплексам меди с целью получения параметров обменного взаимодействия, наилучшее согласие с экспериментом получено при использовании гибридного обменно-корреляционного функционала PBE1.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 08-03-00365, 07-03-00408, 07-03-12131 08-03-00326 и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.



## КИСЛОТНЫЕ ФОРМЫ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С ОКТАФЕНИЛТЕТРААЗАПОРФИРИНАМИ В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ

О.Г. Хелевина<sup>1</sup>, Н.В. Чижова<sup>2</sup>, Е.И. Пухова<sup>1</sup>, Е.А. Кокарева<sup>1</sup>

*1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*2 - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия*

*helevina@isuct.ru*

В работе синтезированы комплексы кобальта(II) с октафенилтетраазапорфирином, октакис(4-бромфенил)тетраазапорфирином и октакис(4-нитрофенил)тетраазапорфирином путем переметаллирования соответствующих комплексов магния или реакцией комплексообразования лигандов с  $\text{CoCl}_2$  в диметилформамиде. Комплексы кобальта(III) получали методом фотохимического окисления комплексов кобальта(II). Комплексы охарактеризованы методами электронной абсорбционной и ИК-спектроскопии, а также методом тонкослойной хроматографии.

Исследовано состояние комплексов в протонодонорных средах:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . Показано, что в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$  для всех комплексов образуется одна кислотная форма по мезо-атому азота макроцикла, существующая и в 100%-ной  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Методом спектрофотометрического титрования определены величины рК образующихся кислотных форм комплексов. Установлено, что основность комплексов уменьшается в ряду:  $\text{CoTAP}(\text{C}_6\text{H}_5)_8 > \text{CoTAP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8 > \text{CoTAP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ , что находится в соответствии с электронными эффектами заместителей.

Показано, что увеличение степени окисления кобальта увеличивает основность комплексов.

Проведено сравнение основных свойств комплексов в средах с различной кислотностью  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-97504).

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТВЕРДОФАЗНЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТИОКАРБАМОИЛ-N-ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФЕНАМИДАМИ

Г.Н. Хитрич<sup>1</sup>, И.И. Сейфуллина<sup>1</sup>, Н.В. Хитрич<sup>1</sup>, А.В. Вологжанина<sup>2</sup>

*1 - Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина*

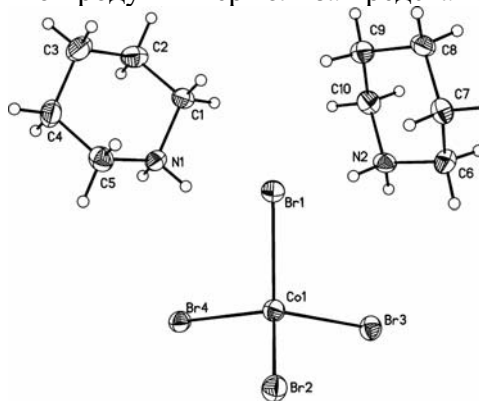
*2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

*galina\_khitrich@ukr.net*

Синтезирован ряд тиокарбамоилсульфенамидов (L):  $\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{SN}(\text{CH}_2)_5$ , где  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$  ( $\text{L}_1$ ),  $\text{C}_2\text{H}_5$  ( $\text{L}_2$ ) и  $\text{R}, \text{R}' = (\text{CH}_2)_5$  ( $\text{L}_3$ ),  $(\text{CH}_2)_6$  ( $\text{L}_4$ ),  $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$  ( $\text{L}_5$ ). Все L охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования (ИК, УФ, ПМР спектроскопии и масс-спектрометрии). Строение  $\text{L}_1$  и  $\text{L}_5$  установлено методом РСА. Взаимодействием  $\text{CoX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с L выделены в твердом виде координационные соединения  $[\text{CoLX}_2]$  и охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализов, ИК, ПМР и электронной спектроскопии, кондуктометрии, магнетохимии и термогравиметрии.

Установлено, что во всех случаях образуются хелаты с пятичленными металлоциклами, в которых реализуется бидентатная координация лигандов к металлу посредством тионного атома серы и сульфенамидного атома азота. Соединения парамагнитны ( $\mu_{\text{эфф.}} = 4.4-4.7$  М.Б.) и являются высокоспиновыми комплексами кобальта(II) псевдотетраэдрического строения.

При анализе данных термогравиметрии полученных координационных соединений обнаружена интересная особенность: наличие на кривых ДТА в интервале температур 120-160 °С четко выраженных необратимых экзотермических эффектов, для которых не зафиксированы изменения массы образцов на соответствующих кривых ТГ. При указанных температурах происходит превращение ярко-синих соединений в темно-зеленые труднорастворимые модификации. С целью выяснения природы протекающих процессов проведено изотермическое закаливание комплексов в присутствии кислорода воздуха при температуре начала экзоэффекта. Доказано, что продукты термолитиза представляют собой смесь двух соединений: комплексов  $\{H_2N(CH_2)_5\}_2[CoX_4]$  и соответствующих дитиокарбаматов кобальта(III). Строение пиперидиний тетрабромкобальтата(II) установлено методом РСА. Таким образом, в рассматриваемом температурном интервале термодеструкция комплексов протекает с разрывом связи S–N и сопровождается окислением кислородом воздуха кобальта(II) до кобальта(III).



## РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Д.М. Цымбаренко<sup>1</sup>, И.Е. Корсаков<sup>2</sup>, С.И. Троянов<sup>2</sup>, К.А. Лысенко<sup>3</sup>, А.Р. Кауль<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup> - МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

<sup>3</sup> - Институт элементарной органической химии РАН, Москва

*tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru*

Летучие координационные соединения щелочных металлов (натрия, калия) необходимы для МОСVD получения пленок перспективных материалов ( $K_{1-x}Na_xNbO_3$ ,  $La_{1-x}K_xMnO_3$ ). В данной работе исследуются разнолигандные комплексы K и Na с  $\beta$ -дикетонат-анионами ( $thd^-$  = 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат,  $acac^-$  = пентан-2,4-дионат) и нейтральными N-донорными лигандами – 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридилем ( $phen$ ,  $bipy$ ).

Проведенные квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G\*) молекул  $M(\beta-dik)(bipy)$ ,  $M(\beta-dik)(phen)$ ,  $[M(\beta-dik)(phen)]_2$ ,  $M(\beta-dik)(phen)_2$  (где  $M = Na, K$ ;  $\beta-dik = acac^-, thd^-$ ) показали, что их образование энергетически выгодно. Показано, что присоединение одного нейтрального лиганда не достаточно для насыщения координационной сферы центрального иона. Повышение КЧ может происходить за счет присоединения второго лиганда либо за счет конкурирующего процесса димеризации.

Комплексообразование предсказанных соединений в растворе доказано методом масс-спектрометрии с электро-распылительной ионизацией. В отсутствие N-донорных лигандов в масс-спектрах зафиксированы олигомерные ионы  $[M(\beta-dik)_m+M^+]^+$  (где  $m=2-8$ ). Добавление N-донорного лиганда ( $Q = phen, bipy$ ) приводит к образованию в растворе только моно- и димерных молекул. В масс-спектрах обнаружены ионы  $[M(Q)_n]^+$ ,  $[M(\beta-dik)(Q)_n+Na]^+$ ,  $[M_2(\beta-dik)_2(Q)_n+Na]^+$  ( $n = 1-3$ ).

Проведены синтезы и определены кристаллические структуры 12 новых координационных соединений:  $[K_2(acac)_2(H_2O)]_\infty$  (I),  $[K_2(acac)_2(phen)(H_2O)]_\infty$  (II),  $[K_{10}(thd)_8(CO_3)] \cdot C_6H_6$  (III),  $[K(thd)(phen)]_2$  (IV),  $[K(thd)(phen)(H_2O)]_2 \cdot H_2O$  (V),  $K(thd)(phen)_2 \cdot 1.5C_6H_6$  (VI),  $[Na(acac)(H_2O)]_\infty$  (VII),  $[Na_3(acac)_3(HO^iPr)]_\infty$  (VIII),  $[Na_2(acac)_2(phen)]_\infty$  (IX),  $[Na_3(thd)_3(H_2O)]_\infty$  (X),  $[Na(thd)(phen)]_2$  (XI),  $[Na(thd)(bipy)]$  (XII).

Соединения IV, XI и XII изоструктурны и представляют собой упаковку centrosymmetric димерных молекул  $[M(\text{thd})(Q)]_2$ . По данным ТГА в вакууме они количественно сублимируют в вакууме, и могут использоваться в качестве летучих прекурсоров для МОСVD.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-03-01136).*

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОИДОВ

Е.Н. Челебаева<sup>1</sup>, А.А. Трифонов<sup>1</sup>, Ю.Е. Ларионова<sup>2</sup>, Я. Гуари<sup>2</sup>, К. Герэн<sup>2</sup>, Л.Д. Карлос<sup>3</sup>,  
Ф.А. Паз<sup>3</sup>, Р.С. Феррейра<sup>3</sup>

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

*2 - Институт Шарля Герарда Университет Монпелье 2, Монпелье, Франция*

*3 - Университет Авейро, Авейро, Португалия*

*phatim@yandex.ru*

На протяжении последних лет одно-, двух и трехмерные координационные полимеры на базе переходных металлов, содержащие мостиковые цианидные лиганды, привлекают внимание в качестве многообещающих объектов для создания новых полифункциональных материалов. Однако к настоящему времени известно лишь ограниченное число примеров координационных полимеров на основе лантаноидов, обладающих одновременно магнитными и люминесцентными свойствами.

Задачей нашего исследования явилось получение ряда новых комплексов  $L_nL[M(\text{CN})_8]$  ( $L_n = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ;  $L = \text{H}_2\text{O}, \text{phen}$ ;  $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) и изучение их структуры, люминесценции и магнетизма. Комплексы были охарактеризованы элементным анализом, методами ИК-спектроскопии и рентгеновской кристаллографии на кристаллах и порошках. Метод РСА показал, что комплексы  $L_n(\text{H}_2\text{O})_5[M(\text{CN})_8]$  изоструктурны и образуют кристаллы тетрагональной пространственной группы  $P4/nmm$ , а их структуру можно описать как ассоциацию параллельных плоскостей, в которых  $L_n$  и  $\text{Mo}$  связаны через группу  $-\text{C}\equiv\text{N}-$ .

Исследования люминесцентных свойств комплексов, включающих  $\text{Tb}$  и  $\text{Eu}$ , при низкой (14К) и комнатной температуре показало присутствие типичных для  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  интер-  $4f^8$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$ ) и  $4f^6$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ ) переходов.

Изучение магнитных свойств данных составов показывают присутствие магнитного порядка между ионами  $L_n^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) и ионами  $M^{5+}$  через цианомост.

## СТЕРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИТТЕРБОЦЕНОВ С ДИАЗОБУТАДИЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.В. Черкасов, А.А. Трифонов, Г.К. Фукин

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

*ach@iomc.ras.ru*

Нами были проведены рентгеноструктурные исследования  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Yb}(\text{DAD}^{\bullet-})$  (**1**),  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Yb}(\text{DAD}^{2-})(\text{TGF})$  (**2**),  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Yb}(\text{DAD}^{2-})(\text{TGF})$  (**3**),  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Yb}(\text{DAD}^{\bullet-})$  (**4**),  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Yb}(\text{DAD}^{\bullet-})$  (**5**) ( $\text{DAD}^{\bullet-} = [2,6-i\text{PrC}_6\text{H}_3-\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3i\text{Pr}-2,6]^{-\bullet}$  в **1**;  $\text{DAD}^{2-} = [2,6-i\text{PrC}_6\text{H}_3-\text{N}-\text{CH}-\text{CH}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3i\text{Pr}-2,6]^{2-}$  в **2** и **3**;  $\text{DAD}^{\bullet-} = [\text{Ph}-\text{N}-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{N}-\text{Ph}]^{-\bullet}$  в **4**, **5**) комплексов. Несмотря на то, что реакции синтеза **1-5** являются подобными ( $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{TGF})_2 + \text{DAD}^0$ ;  $\text{DAD}^0 = \text{R}'-\text{N}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{N}-\text{R}'$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ,  $\text{R}' = 2,6-i\text{PrC}_6\text{H}_3$  в **1-3**,  $\text{Ph}$  в **4**, **5**), продукты реакций принципиально отличаются по составу и строению. Поэтому, представляется интересным проанализировать стерические аспекты взаимодействия иттербоценов с диазобутадиеновыми лигандами. Для оценки стерических факторов (G-

параметр) в координационной сфере металла мы используем метод телесных углов лигандов [1].

С позиции стерических факторов комплекс **1** образуется вытеснением двух молекул ТГФ из координационной сферы  $\text{Yb}^{2+}$  лигандом  $\text{DAD}^0$  с его последующим восстановлением до анион-радикала  $\text{DAD}^{\bullet-}$ . G-параметр в **1** составляет 93.7(2)%, что характеризует этот комплекс как стерически насыщенный. В **2** и **3**,  $\text{Sr}^*$  заместители более объемные, чем в **1**, и поэтому образование комплексов подобных по строению **1** приведет к их стерической перегрузке ( $G_{\text{мод}}=96.6(2)$ , 96.5(2)% соответственно модельные значения для **2** и **3**). Очевидно, что это приводит к дальнейшим перегруппировкам в координационной сфере катионов Yb. Важно отметить, что в **2** и **3**  $\text{DAD}^{2-}$  координирует  $\text{Yb}^{3+}$  по  $\eta^4$ -типу, тогда как в **1**  $\text{DAD}^{\bullet-}$  - по  $\eta^2$ -типу.

В свою очередь менее стерически объемные  $\text{Ph-N=C(Me)-C(Me)=N-Ph}$  лиганды позволяют синтезировать принципиально отличные по строению от **1-3**, комплексы **4** и **5**. Комплекс **4** подобен по строению **1**, не смотря на больший стерический объем  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  лигандов ( $G_{\text{Cp}}=30.2(2)\%$ ), по сравнению с  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$  ( $G_{\text{Cp}}=26.7(2)\%$ ). В комплексе **5**, который содержит два  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$  лиганда анион-радикал  $\text{DAD}^{\bullet-}$  является неустойчивым и стабилизируется присоединением протона из растворителя, в результате этого образуется ковалентно связанный амидо-иминный фрагмент.

1. G K. Fukin, I. A. Guzei, E. V. Baranov, *J. Coord. Chem.*, **2008**, v. 61, №11, P. 1678-1688.

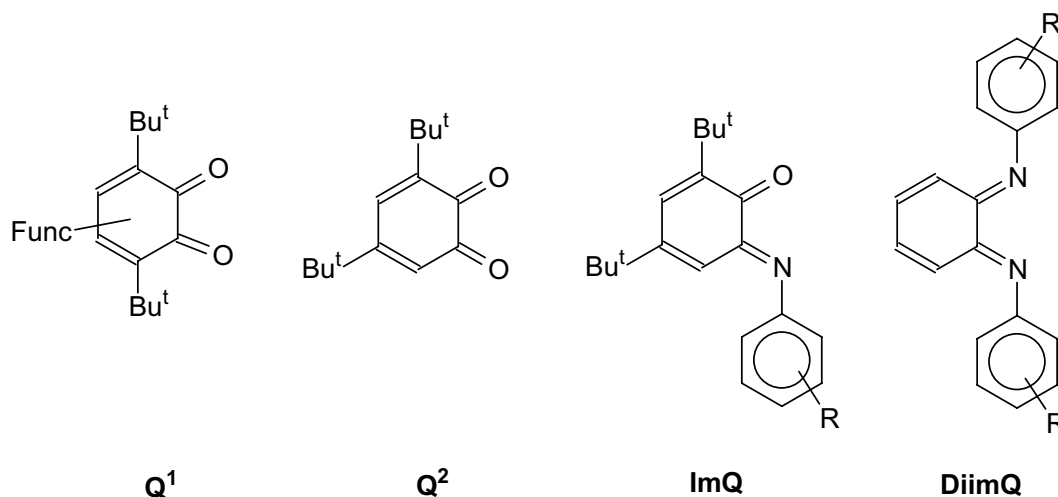
*Благодарности: работа поддержана грантом президента РФ НШ-1396.2008.3.*

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА О-СЕМИХИНОНОВЫХ И О-ИМИНОСЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

В.К. Черкасов

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

*o*-Семихиноны (SQ), а также родственные им аза-производные: *o*-иминосемихиноны (ImSQ) и *o*-дииминосемихиноны (DiimSQ) - составляют новый класс свободно-радикальных лигандов, перспективных в дизайне мультиспиновых комплексов металлов. В докладе представлены оригинальные и литературные данные последних десяти лет, касающиеся синтеза, строения и магнитных свойств комплексов переходных и непереходных металлов с парамагнитными лигандами - производными пространственно-экранированных *o*-хинонов ( $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$ ) *o*-иминохинонов (ImQ) и *o*-дииминохинонов (DiimQ).



Рассмотрено влияние природы атома металла и свойств свободно-радикальных лигандов (редокс-потенциала, стерического экранирования) на состав и молекулярную геометрию комплекса и, соответственно, его магнитные свойства.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (07-03-00711-а), государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-4182.2008.3) и программы фундаментальных исследований №18 Президиума РАН.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ**

Е.В. Черкасова<sup>1</sup>, А.В. Вировец<sup>2</sup>, Е.В. Пересыпкина<sup>2</sup>, Т.Г. Черкасова<sup>1</sup>, Э.С. Татарина<sup>1</sup>

*1 - Кузбасский государственный технический университет*

*2 - Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

*vscherkasov@home.kemtel.ru*

Гетеробиметаллические разнолигандные комплексы перспективны для создания полифункциональных материалов, а также их молекулярных и ионных предшественников. Термическое разложение солей, состоящих из комплексных катионов и анионов с разными центральными атомами, позволяет получить при невысоких температурах мелкодисперсные смеси оксидов металлов.

Комплексы состава  $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  ( $\text{L}=\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ) представляют собой устойчивые на воздухе бледно-сиреневые мелкокристаллические порошки. Структуры всех соединений островного типа, включают комплексные катионы  $[\text{LnL}_8]^{3+}$  и анионы  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ , связанные между собой кулоновскими силами и водородными связями с участием NH-групп лигандов L и атомов серы NCS-групп. При этом для  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$ , реализуется триклинная структура, а для  $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$  – моноклинная. Координационное окружение лантаноидов начала и конца ряда одинаково: искаженная квадратная антипризма из восьми атомов кислорода  $\epsilon$ -капролактамовых лигандов [А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Е.В. Черкасова и др. // Журн. структ. хим. 2009. Т50, №1. С. 144-155].

Кривые нагревания  $[\text{LnL}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  в инертной атмосфере и на воздухе имеют сходный характер и однотипны для комплексов разных  $\text{Ln}^{3+}$ . Соединения не плавятся, устойчивы в атмосфере гелия до 235°C. Вначале происходит разложение катионных частей комплексов с отщеплением молекул  $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$  (235-352°C), одновременно с этими процессами при температурах выше 300°C начинается разрушение анионов. До температуры 350-360°C в газовой фазе продуктов разложения регистрируются частицы, образующиеся при разрушении молекул  $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ , при более высоких температурах - продукты термоллиза аниона  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ , а также новые структуры и их фрагменты, образование и распад которых обусловлены внутримолекулярным взаимодействием. Методом РФА установлено, что твердые продукты разложения при температуре 1000°C – смеси  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Для исследуемых соединений характерен обратимый термохромизм с изменением окраски из бледно-сиреновой в темно-зеленую в интервале температур 200-210°C, что, по-видимому, объясняется структурными изменениями в кристаллах комплексов при нагревании вследствие конформационной гибкости  $\epsilon$ -капролактамовых фрагментов. Свойства веществ позволяют рекомендовать их к использованию в качестве обратимых термочувствительных пигментов.

## ОСОБЕННОСТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ДИОКСИМАТОВ КОБАЛЬТА(III) С ГЕКСАФТОРФОСФАТ-ИОНОМ

О. Чиобэникэ<sup>1</sup>, В. Лозан<sup>1</sup>, П. Боурош<sup>2</sup>, И. Булхак<sup>1</sup>, Э. Коропчану<sup>1</sup>, Б. Вишер<sup>3</sup>, М. Гданец<sup>3</sup>

*1 - Институт химии АНМ, г. Кишинев, Республика Молдова*

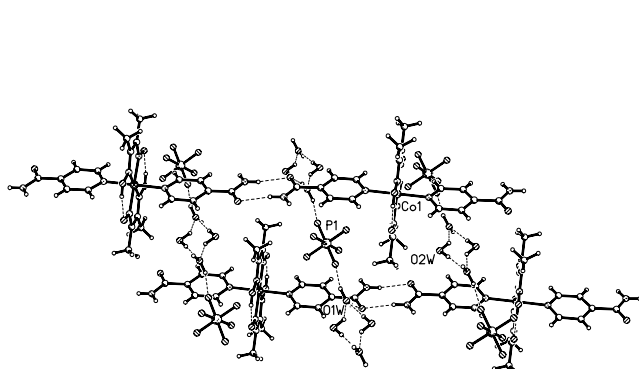
*2 - Институт прикладной физики АНМ, г. Кишинев, Республика Молдова*

*3 - Химический факультет, Университет им. А. Мицкевича, Познань, Польша*

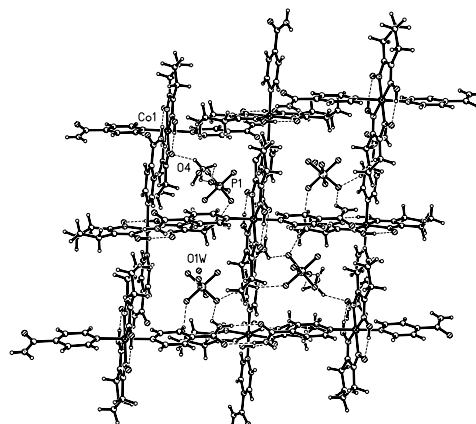
*olgaciobanica@yahoo.com*

Интерес к комплексам 3d-элементов с α-диоксимами обусловлен разнообразием их стереохимического и электронного строения, они перспективны для выявления общих закономерностей в ряду состав–структура–свойства.

Проведен целенаправленный синтез  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Inia})_2]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) и  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Inia})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**2**), где DmgH – моноанион диметилглиоксима, NioxH – моноанион 1,2-циклогександиондиоксима; Inia – изоникотинамид. Состав и строение соединений определены методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F спектроскопии и РСА. В результате выявлено, что в комплексах к атому металла координируют четыре атома азота двух остатков диоксима, связанных между собой двумя внутримолекулярными водородными связями O–H...O. Достраивают координационный полиэдр Co(III) две молекулы Inia, связанные с комплексообразователем посредством атома азота гетероцикла. В **1** и **2** комплексные катионы связаны между собой в цепочки водородными связями N–H...O, формируя при этом супрамолекулярные синтоны R<sup>2</sup><sub>2</sub>(8). В кристалле **1** анионы PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и ассоциаты {H<sub>2</sub>O}<sub>4</sub> образуют анионную подрешетку. В **2** - PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, молекулы H<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>OH статистически располагаются в каналах с осью направленной вдоль [001].



Фрагмент кристаллической структуры **1**.  
Цепочки из катионов вдоль направления [1-10].



Фрагмент кристаллической структуры **2**. Цепочки из катионов вдоль направлений [100] и [010].

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С L-ИЗОМЕРАМИ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ И АСПАРАГИНА

Н.В. Чорненко, В.И. Пехньо, С.В. Волков

*Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины*

*chornenka@ionc.kiev.ua*

Быстрый рост количества новых синтетических соединений с различными свойствами и областями их применения не уменьшает интерес к координационным соединениям, в которых в качестве лигандов выступают природные вещества, в частности аминокислоты. Целью данной работы был синтез новых координационных соединений палладия(II) с L-

аспарагиновой кислотой и  $\beta$ -амидом L-аспарагиновой кислоты, изучение их спектральных характеристик и строения в твердом и растворенном состоянии.

Синтезированы новые соединения палладия(II) с L-аспарагиновой кислотой (L-Asp) и  $\beta$ -амидом L-аспарагиновой кислоты, аспарагином (Asn). При взаимодействии дихлорида палладия с аспарагиновой кислотой методом рентгеноструктурного анализа установлено образование в твердом виде цис-изомера в виде искаженного плоского квадрата с координацией к атому палладия двух молекул лиганда донорными атомами кислорода и азота. Об этом свидетельствуют и ИК-спектры данного соединения. Аналогичная координация происходит и в случае образования комплекса палладия(II) с аспарагином. Вследствие стеклования при комплексообразовании палладия(II) с аспарагином, метод РСА применить не удалось. Вывод о строении координационного узла этого комплекса палладия(II) сделан на основании данных ИК-спектров: в области низких частот в спектре выявлены две полосы 477 и 438  $\text{см}^{-1}$ , отсутствующие в спектрах исходной аминокислоты и отнесенные к валентным колебаниям связей (Pd-N) и (Pd-O) соответственно. Наличие в спектре только по одной полосе колебания связей (Pd-N) и (Pd-O) свидетельствует об образовании в этом случае скорее транс-изомера диаспарагинового комплекса палладия(II). Проведенная качественная тиокарбамидная реакция Н.С.Курнакова также подтвердила образование транс-изомера комплекса  $\text{Pd}(\text{Asn})_2$ . Данные ЯМР-спектров раствора соединений в  $\text{D}_2\text{O}$ , а также их электронных спектров поглощения свидетельствуют о сохранении такого же строения комплексов  $\text{Pd}(\text{Asp})_2$  и  $\text{Pd}(\text{Asn})_2$  и в растворе.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ИК И ЯМР СПЕКТРЫ БИЯДЕРНЫХ И ТРЕХЪЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА И РЕНИЯ

О.С. Чудин<sup>1</sup>, А.Б. Антонова<sup>1</sup>, А.И. Рубайло<sup>2</sup>, В.А. Соколенко<sup>1</sup>, А.Д. Васильев<sup>3</sup>,  
Н.И. Павленко<sup>1</sup>, В.В. Верпекин<sup>2</sup>

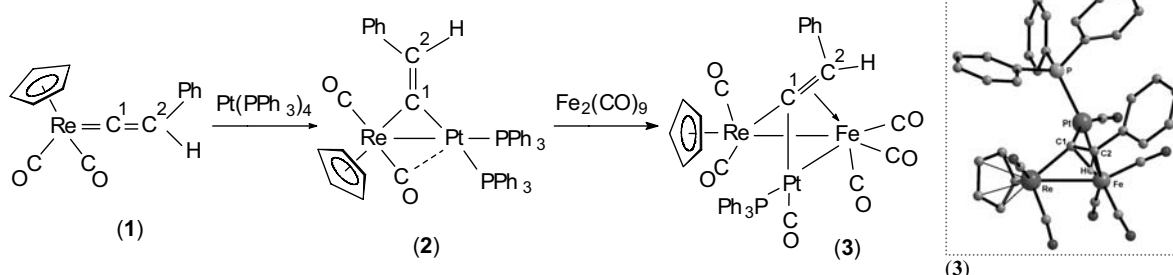
*1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

*2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

*3 - Институт физики им. Л.В. Куренского СО РАН, Красноярск, Россия*

*oschudin@mail.ru*

Гетерометаллические  $\mu_3$ -винилиденовые кластеры с остовами ММ'М'' относятся к редкому типу координационных соединений. Серия  $\mu_3$ -винилиденовых кластеров с остовами MnFePt была получена ранее, исходя из  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$ ) [1]. Нами показана возможность направленного синтеза триметаллических кластеров, содержащих рений, путем последовательной сборки металлического остова комплекса (3) из моноядерного (1) и биядерного (2) строительных блоков.



Согласно РСА [3], комплекс  $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$  (3) имеет остов в форме триметаллической цепи Re-Fe-Pt и содержит лиганд  $\mu_3\text{-C}=\text{CHPh}$ ,  $\sigma$ -связанный с терминальными атомами Re и Pt и  $\pi$ -координированный с центральным атомом Fe. Установлено, что полученный ранее [1] комплекс  $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$  (4) также имеет остов в форме цепи (Mn-Fe-Pt), однако лиганд  $\mu_3\text{-C}=\text{CHPh}$  в нем  $\pi$ -

координирован с концевым атомом Pt. Выявлены особенности спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и ИК комплексов (2) и (3) и их аналогов, содержащих марганец.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (гранты №№ 10TS145 и 17G002) и Президиума РАН (проект № 18.18).

#### Литература

[1] A.V. Antonova. *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 1521-1560.

[2] О.С. Чудин, А.Б. Антонова, Н.И. Павленко, В.А. Соколенко, А.И. Рубайло, А.Д. Васильев, О.В. Семейкин. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* 1 (2008) 60-70.

[3] A.V. Antonova, O.S. Chudin, A.D. Vasiliev, N.I. Pavlenko, W.A. Sokolenko, A.I. Rubaylo, O.V. Semeikin. *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 127-130.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ТРИГИДРАТА ПЕРХЛОРАТА БИС(2-ФОРМИЛПИРИДИНТИОСЕМИКАРБАЗОН)НИКЕЛЯ(II) И ДИГИДРАТА ПЕРХЛОРАТА БИС(6-БРОМ-2-ФОРМИЛПИРИДИН-4-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗОН)МЕДИ(II)

Ю.М. Чумаков<sup>1</sup>, В.И. Цапков<sup>2</sup>, Б.Я. Антосяк<sup>1</sup>, Г. Бочелли<sup>3</sup>, Н.Н. Байрак<sup>2</sup>, А.П. Гуля<sup>2</sup>

1 - Институт прикладной физики АН Молдавии, г. Кишинев, Молдова

2 - Молдавский государственный университет, г. Кишинев, Молдова

3 - IMEM - CNR, Парма, Италия

antosyak@mail.md

Производные тиосемикарбазида находят широкое применение в медицине при лечении различных видов заболеваний. Все они обладают широким набором донорных атомов и образуют с ионами металлов разнообразные по составу и свойствам координационные соединения. Установлено, что во многих случаях биологическая активность медикаментов хорошо согласуется с их способностью к комплексообразованию. В связи с этим синтез и изучение структурных особенностей координационных соединений биометаллов с производными тиосемикарбазида представляет как научный, так и практический интерес. В настоящей работе синтезированы и методом рентгеноструктурного анализа определены кристаллические структуры тригидрата перхлората бис(2-формилпиридин-тиосемикарбазон)никеля(II)  $[\text{NiL}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и дигидрата перхлората бис(6-бром-2-формилпиридин-4-фенилтиосемикарбазон)меди(II)  $[\text{CuL}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В данных комплексах атомы металлов тридентатно координируют нейтральные молекулы органических лигандов через N,N,S набор донорных атомов, причем во внутреннюю сферу атомов металлов входят по два лиганда, находящиеся в *mer*-конфигурации. Координационные связи центральных ионов никеля(2+) и меди(2+) с донорными атомами лигандов в молекулах согласуются между собой в пределах трех стандартных отклонений. Исключение составляют связи Cu-S (2.38 и 2.29 Å), различающиеся на 0.09Å, тогда как в никелевом комплексе связи Ni-S практически друг с другом совпадают, незначительно отличаясь от значения 2.43Å. Таким образом, координационные полиэдры металлов исследуемых координационных соединений можно рассматривать как слегка искаженные октаэдры. Перхлорат-ионы не входят в координацию металла, выполняя, совместно с молекулами воды роль мостиков между симметрично связанными комплексными катионами.



## МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ В МИКРОКАПСУЛИРОВАННОЙ ФОРМЕ

А.Г. Широкова, И.Г. Григоров, С.В. Борисов, С.П. Яценко

*ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*pasechnik@ihim.uran.ru*

Синтезированы микрокапсулы (МК), содержащие дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), ди-(2-этил-гексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), трибутилфосфат (ТБФ). Полученные при экстракции МК комплексы металлов исследовались методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Установлено, что экстракция Sc МК, содержащими краун-эфир, протекает через образование комплексов «гость-хозяин». При этом ион  $Sc^{3+}$  входит в полость макроцикла, а анионы  $SO_4^{2-}$  и вода остаются во внешней сфере, образуя сольватно-разделенную ионную пару  $[ДБ18К6 \cdot Sc] \cdot (OH_2)_n \cdot SO_4$ . МК-ТБФ экстрагирует Sc по гидратно-сольватному механизму, в этом случае комплекс можно представить в виде:  $[ТБФ \cdot H_3O]^+_x \cdot [Sc(SO_4)_y] \cdot zH_2SO_4^-$ . Склонность Y к реализации гидратно-сольватного механизма экстракции при коллективном извлечении со Sc приводит к конкуренции при использовании МК-ТБФ и МК-ДБ18К6, в последнем случае ионы металлов стремятся использовать макроцикл для построения своего комплекса.

При синтезе МК, содержащих смесь экстрагентов, наблюдалось комплексообразование в случае ДБ18К6/Д2ЭГФК по типу «гость-хозяин», а ДБ18К6/ТБФ – с возникновением аддукта за счет координации атомов фосфора кислородом  $C_{алк}-O-C_{алк}$  групп с изменением конформации макроцикла. Экстракция Sc протекает через образование тройного комплекса ТБФ-ДБ18К6-Sc, во внешней сфере которого находятся искаженные ионы  $SO_4^{2-}$ , а ион металла координируется кислородом  $C_{ар}-O-C_{алк}$  групп. Координация фосфора  $C_{алк}-O-C_{алк}$  группами краун-эфира сохраняется, дезактивируя тем самым фосфорильную связь ТБФ. Экстракция скандия МК-ДБ18К6/Д2ЭГФК осуществляется координацией ионов металлов  $C_{алк}-O-C_{алк}$  группами ДБ18К6, при этом  $C_{ар}-O-C_{алк}$  группы координируют протон Д2ЭГФК. В первой координационной сфере  $Sc^{3+}$  находятся ионы  $SO_4^{2-}$  и/или  $HSO_4^-$ , в системе также присутствуют вода и  $H_2SO_4$ , образующие ионы оксония, а также молекулярная вода. По изменениям ИК-спектра после экстракции этими МК иттрия можно судить о существенном изменении симметрии макроцикла, вероятно, в результате вытеснения Д2ЭГФК из ее комплекса с краун-эфиром.

Получены СЭМ-фотографии скола гранул МК при 2000 кратном увеличении, экспонирующие общую картину экстракции, а при 5000 кратном увеличении обнаружены кластеры металла, заполняющие краун-содержащие «холлы» полимерной матрицы.

# ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С ЗАМЕЩЁННЫМИ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАМИ БЕНЗ-(2-ГИДРОКСИБЕНЗ)АЛЬДЕГИДОВ

Н.В. Шматкова<sup>1</sup>, И.И. Сейфуллина<sup>1</sup>, З.А. Старикова<sup>2</sup>, А.А. Корлюков<sup>2</sup>

1 - Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра общей химии и полимеров, Одесса, Украина

2 - Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова, РАН, Москва, Россия  
lborn@ukr.net

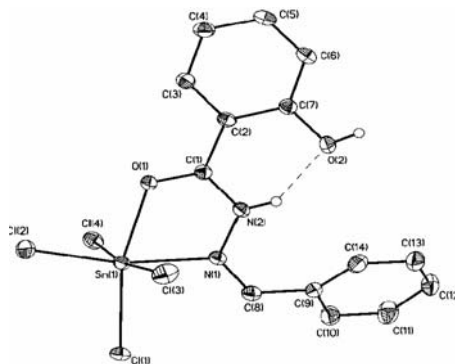
На примере 2-R-бензоилгидразонов (R=H, OH, NH<sub>2</sub>) бензальдегида (HBb, 2-OH-HBb, 2-NH<sub>2</sub>-HBb) и салицилового (H<sub>2</sub>Bs, 2-OH-H<sub>2</sub>Bs, 2-NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Bs) прослежено влияние наличия OH-группы в альдегидном, а также OH- и NH<sub>2</sub>-групп в гидразидном фрагментах их молекул на состав и строение комплексов Sn(IV), образующихся в ацетонитриле. Получены комплексы-неэлектролиты: [SnCl<sub>4</sub>(HBb)](I), [SnCl<sub>4</sub>(2-OH-HBb)](II), [SnCl<sub>4</sub>(2-NH<sub>2</sub>-Bb·H)](III) и [SnCl<sub>3</sub>(HBs)](IV), [SnCl<sub>3</sub>(2-OH-HBs)](V), [SnCl<sub>3</sub>(2-NH<sub>2</sub>-Bs·H)](VI). Методом спектроскопий ИК (I-VI), ПМР (I, II, IV, V) и РСА (II, IV, VI) установлено:

– комплексы I-VI представляют собой искажённые октаэдры; I, II представляют собой молекулярные хелаты одинакового состава с бидентатно O<sub>(C=O)</sub>-N<sub>(N=CH)</sub> – координированной кетонной формой лиганда, независимо от наличия OH-группы в гидразидном фрагменте молекулы;

– при замене OH- группы на NH<sub>2</sub>- образуется III, в котором сохраняются бидентатная координация лиганда (енольная форма) и координационный узел SnCl<sub>4</sub>ON; его отрицательный заряд компенсируется положительным протонированной (NH<sub>2</sub>·H)<sup>+</sup>;

– введение 2-OH-группы в альдегидный фрагмент гидразонов сопровождается её депротонированием с образованием связи Sn-O, что приводит к тридентатной O<sub>(C=O)</sub> / (C-O) – N<sub>(N=CH)</sub> – O<sub>(Ph-O)</sub>-координации лиганда в IV-VI; в комплексах IV, V реализуется кетонная форма (HBs<sup>-</sup> и 2-OH-HBs<sup>-</sup>), а в VI – енольная, протонированная по NH<sub>2</sub>-группе (2-NH<sub>2</sub>-Bs·H);

– методами масс-спектрометрии и термогравиметрии установлены особенности дегидрохлорирования I-VI.



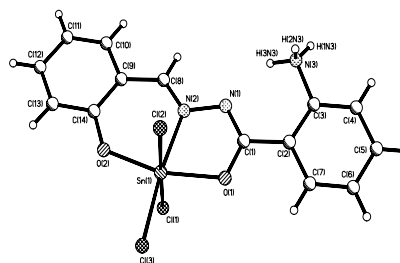
Sn(1)-O(1)= 2,1490      Sn(1)-N(1)= 2.2835  
Sn(1)-Cl(2)= 2.3577      Sn(1)-Cl(1)= 2.3692  
Sn(1)-Cl(3)= 2.3741      Sn(1)-Cl(4)= 2.3913

Рис.1. Структура и длины связей (Å) в координационном узле (II)



Sn(1)-O(2) = 2.0097      Sn(1)-O(1)=2.1524  
Sn(1)-N(2) = 2.1822      Sn(1)-Cl(1)=2.3351      Sn(1)-Cl(3)=2.3861      Sn(1)-Cl(2)=2.4281

Рис. 2. Структура и длины связей (Å) в координационном узле (IV)



Sn(1)-O(2)= 2.014      Sn(1)-O(1)=2.0771  
Sn(1)-N(2)= 2.150      Sn(1)-Cl(3)=2.3515  
Sn(1)-Cl(1)= 2.4267      Sn(1)-Cl(2)=2.4399

Рис. 3. Структура и длины связей (Å) в координационном узле (VI)

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С ДИАЦИЛГИДРАЗИНАМИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

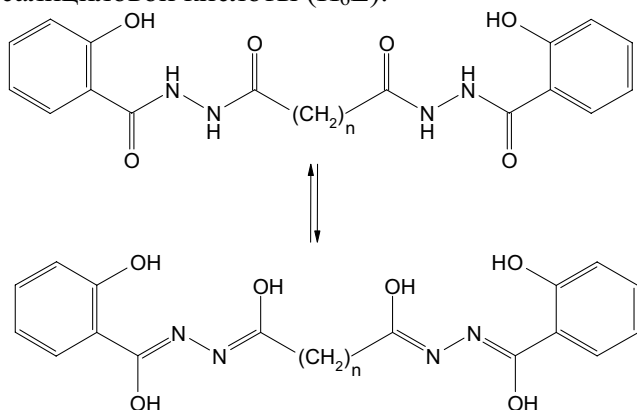
В.Ф. Шульгин<sup>1</sup>, А.И. Обух<sup>1</sup>, О.В. Конник<sup>1</sup>, Э.Б. Русанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

<sup>2</sup> - Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина

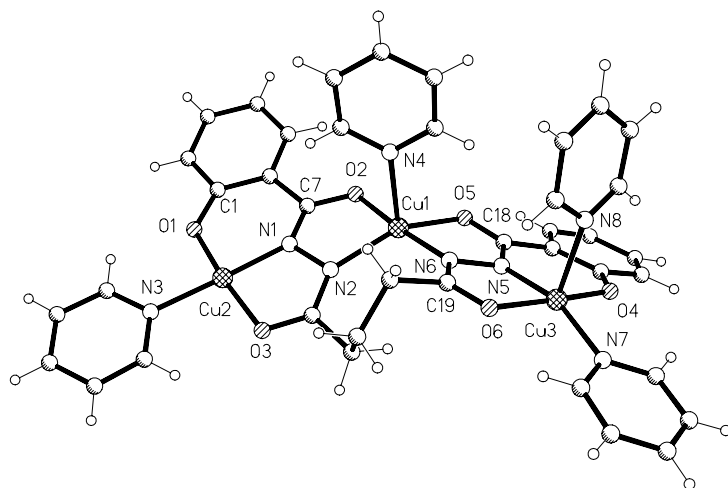
vshul@crimea.edu

Синтезированы и исследованы трехядерные комплексы меди(II) с диацетилгидразинами предельных дикарбоновых кислот (от янтарной до пимелиновой включительно) и салициловой кислоты ( $H_6L$ ).



Комплексы изучены методами химического и термогравиметрического анализа, а также инфракрасной спектроскопии поглощения. Строение трехядерного комплекса меди(II) с диацетилгидразином глутаровой и салициловой кислоты состава  $[Cu_3L \cdot 4Py] \cdot 2Py$  установлено по данным рентгеноструктурного анализа.

Кристаллы триклинные:  $a = 11,6302(14)$ ,  $b = 12,2326(16)$ ,  $c = 16,548(2)$  Å,  $\alpha = 82,770(4)$ ,  $\beta = 78,285(4)^\circ$ ,  $\gamma = 88,019(4)$ . Пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Число симметрично независимых отражений с  $2\sigma(I) > 2$  равно 4565,  $R = 0,0463$ ;  $R_w = 0,1259$ . Комплекс имеет молекулярное строение и содержит три неэквивалентных атома меди. Расстояние  $Cu(2) \dots Cu(3)$  составляет 8,506 Å, расстояния  $Cu(2) \dots Cu(1)$  и  $Cu(3) \dots Cu(1)$  равны 4,612 и 4,588 Å. Координационные полиэдры двух атомов меди имеют геометрию тетра-



гональной пирамиды, третий атом меди имеет плоское квадратное окружение. Интересной особенностью исследуемого комплекса является вынужденное замыкание изогнутого восьмичленного хелатного цикла, включающего атомы углерода полиметиленового спейсера.

## ПЕРРЕНАТ ХЛОРО(ДИЭТИЛЕНТРИАМИН)ЗОЛОТО(III) – ПРЕДШЕСТВЕННИК НАНОКОМПОЗИТА AU-RE

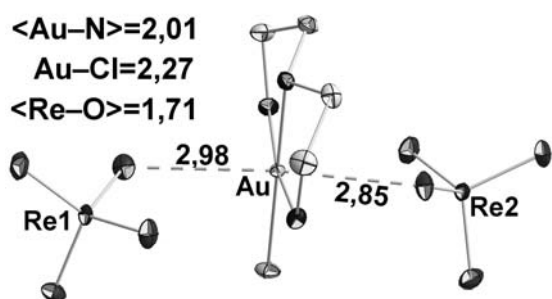
Е.А. Шушарина<sup>1</sup>, Е.В. Макотченко<sup>2</sup>, И.А. Байдина<sup>2</sup>, П.Е. Плюснин<sup>2</sup>, С.А. Громилов<sup>2</sup>

*1 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*2 - Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, СО РАН, Новосибирск, Россия  
knilav@ngs.ru*

Согласно фазовой диаграмме Au-Re, указанные металлы практически не смешиваются в твердом состоянии во всем интервале составов. Оба металла обладают рядом уникальных свойств, что делает их незаменимыми в промышленности, медицине и пр. Представляется интересным получить и изучить свойства композитов Au-Re. Из-за высокой температуры плавления рения (3186 °С) для получения таких материалов удобно использовать восстановительный термолиз соответствующих двойных комплексных солей. Низкие температуры восстановления (обычно до 500 °С) позволяют получать металлы, сплавы и композиты с размерами частиц 10–50 нм.

В работе проведен синтез новой комплексной соли [Au(dien)Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ее кристаллическая структура (BRUKER X8APEX, MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) построена из анионов ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> и катионов [Au(dien)Cl]<sup>2+</sup>. Координация атома Au дополнена до (4+2) атомами О (см. рис.).



Эксперименты по термическому анализу в инертной атмосфере проведены на термовесах TG 209 F1 Iris NETZSCH в интервале температур 20–800 °С, а в атмосфере водорода – на дериватографе Q1000 (20–500 °С). В первом случае разложение привело к образованию смеси Au, ReO<sub>2</sub> и остатков органического лиганда, а во втором – к смеси нанокристаллических порошков Au и Re с размерами частиц 19 и 9 нм соответственно.

Рентгенографическое исследование продуктов термолиза проведено на ДРОН-УМ1 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре.

Авторы благодарят А.И. Смоленцева за проведение съемки монокристалла. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 03-08-00603 и Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН 2009–2011 гг.

## АЦИДОКОМПЛЕКСЫ ОКСОВАНАДИЯ(IV) В СОЛЯНО- И СЕРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Н.В. Щеглова, Т.В. Попова, Е.С. Бажина

*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия  
ecoanalit@marsu.ru*

Как известно состав и свойства раствора, используемого в качестве матрицы для реакций комплексообразования, могут оказывать существенное влияние как на термодинамические и кинетические характеристики процесса комплексообразования, так и на состав, строение и свойства образующихся координационных соединений. Это обуславливает необходимость учитывать реальное состояние лигандов и координирующих ионов в разных средах. В нашей работе спектрофотометрическим методом изучены сольватирующие свойства матрицы и координационное состояние иона оксованадия(IV) в среде соляной и серной кислот. Установлено, что в сильноокислых средах в координационной сфере ванадил-иона происходит внутрисферное замещение молекул воды ацидолигандами, сопровождающееся гиперхромным эффектом и

гипсохромным смещением максимума полосы поглощения аквакомплекса ( $\lambda_{\max} = 765$  нм) на 10 и 15 нм для соляно- и сернокислых растворов соответственно. Изменения в электронных спектрах поглощения регистрируются уже в растворах, содержащих 0,1 моль/л неорганических кислот. Кроме того, соотношение интенсивностей поглощения соляно- и сернокислых растворов оксованадия(IV) и раствора аквакоординированного иона ванадила является функцией содержания ацидолиганда в растворе. По изменению интенсивности поглощения растворов и, используя экспериментальные величины рН для оценки равновесной концентрации ацидолигандов, были смоделированы процессы образования хлоридных и сульфатных комплексов оксованадия(IV). Логарифмы констант устойчивости комплексных хлоридов состава  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_{5-n}\text{Cl}_n]^{2-n}$  для  $n$  от 1 до 5 имеют следующие значения 0,91; 0,12; -0,66; -1,44 и -2,21 соответственно. В комплексных сульфатах состава  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_{5-2x}(\text{SO}_4)_x]^{2-2x}$ , где  $x$  принимает значения 1 или 2, логарифмы констант устойчивости равны 0,12 и 0,94. Полученные величины хорошо согласуются с литературными данными [1, 2].

1. Клыгин А.Е., Глебов В.А., Лекае В.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 16. № 6. С.1590-1595.

2. Ивакин А.А., Воронова Э.М. // Журн. неорганической химии. 1973. Т.18. № 7. С.1809-1812.

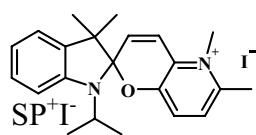
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант 07-03-966)*

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТОХРОМНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТРИС(ОКСАЛАТО)ХРОМАТА (III) СПИРО[ИНДОЛИНПИРАНО-ПИРИДИНИЯ]

Е.А. Юрьева, Г.В. Шилов, Л.А. Никонова, В.А. Надточенко, Ф.Б. Мушенков,  
С.М. Алдошин

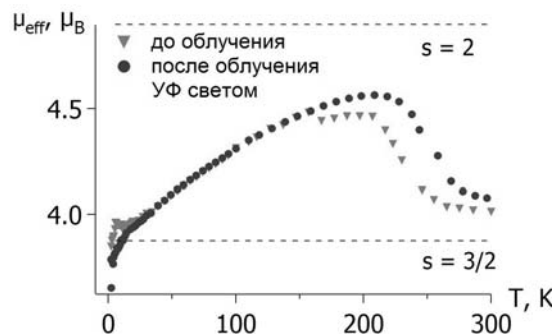
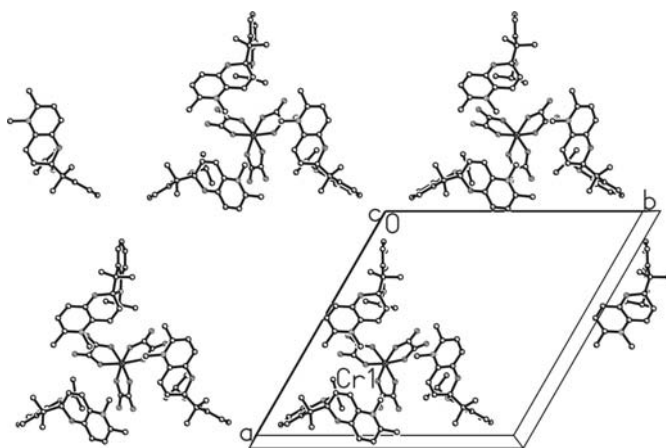
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Российская Федерация  
yurieva@icp.ac.ru*

Соли спиро[индолинпирано-пиридиния] ( $\text{SP}^+\text{X}^-$ ) представляют интерес не только фотохромными свойствами в твердой фазе, но и возможностью использовать их катионы для создания новых полифункциональных материалов [1, 2]. Для исследования взаимного влияния фотохромного катиона и магнитного аниона в настоящей работе получены



монокристаллы соли трис(оксалато)хромат (III) 1-изопропил-3, 3, 5', 6' –тетраметилспиро[индолин–2,2'–[2H]пирано [3,2–b]пиридиния]  $\text{SP}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . Кристаллическую структуру соли формируют структурные единицы  $[3\text{SP}^+\dots\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , в которых фотохромные катионы  $\text{SP}^+$  направлены заряженными

пиридопирановыми фрагментами в сторону оксалатных групп, а индолиновыми – в пустоты между структурными единицами. Такая структура благоприятна для фотохромных превращений в кристалле, причем спектральные и фотохромные свойства хромоксалата  $\text{SP}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  и иодида  $\text{SPI}$  сходны. Исследованы магнитные свойства  $\text{SP}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  до и после облучения УФ-светом. Температурная зависимость эффективного магнитного момента свидетельствует о термоиндуцированном перераспределении электронов между хромоксалатами и катионами спиропиранов. Кроме того, имеется вклад низколежащих термовозбужденных триплетных состояний  $\text{SP}^+$  [3].



1. S. Bénard, E. Riviere, P. Yu, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 159.
2. S.M. Aldoshin, N.A. Sanina, V.I. Minkin, *et al.*, *J. Mol. Structure*, 2007, **826**, 69.
3. R.B. Morgunov, F.B. Mushenok, S.M. Aldoshin, *et al.*, *New J. Chem.*, 2009.

### СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИС(3-МЕТИЛ-5-ФЕНИЛПИРАЗОЛИЛ)БОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ MN(II), CO(II), NI(II) С *p*-НИТРОНИЛ-НИТРОКСИЛБЕНЗОАТОМ

А.В. Яковенко<sup>1</sup>, М. Зеллер<sup>2</sup>, А. Эддисон<sup>3</sup>, Л. Томпсон<sup>3</sup>, В.В. Павлищук<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев

<sup>2</sup> - STaRBURSTT CyberInstrumentation Consortium, Youngstown State University, Department of Chemistry, Youngstown Ohio

<sup>3</sup> - Department of Chemistry, Memorial University, St. Johns, NFD, Canada  
ay001@mail.ru

С целью изучения влияния природы металла на тип обменных взаимодействий и редокс-свойства *p*-нитронил-нитроксилбензойной кислоты (LH) при ее координации к иону металла получены трис(3-метил-5-фенил-пиразолил)боратные комплексы Mn(II), Co(II), Ni(II) с *p*-нитронил-нитроксилбензоатом состава  $\text{Tr}^{\text{Me,Ph}}\text{ML}$  (M=Mn(II), Co(II)) и  $\text{Tr}^{\text{Me,Ph}}\text{NiL}\cdot\text{Hprz}^{\text{Me,Ph}}$ . В масс-спектрах ББА всех комплексов найдены пики, соответствующие частицам  $\text{Tr}^{\text{Me,Ph}}\text{ML}$ . Методом РСА установлено, что комплексы Mn(II), Co(II) изоструктурны, атом металла находится в искаженном квадратно-пирамидальном окружении, *p*-нитронил-нитроксилбензоат координируется бидентатно (Рис.1а). В комплексе Ni(II) тригонально-бипирамидальное окружение металла сформировано атомом кислорода карбоксильной группы L и атомами азотов  $\text{Tr}^{\text{Me,Ph}}$  и пиразола  $\text{Hprz}^{\text{Me,Ph}}$ , образующегося в процессе реакции комплексообразования (Рис.1б).

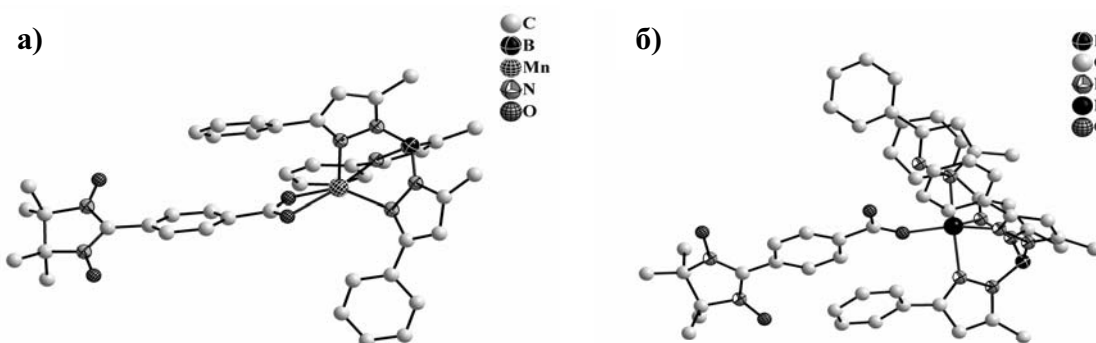


Рис. 1. Молекулярные структуры  $\text{Tr}^{\text{Me,Ph}}\text{MnL}$  (а),  $\text{Tr}^{\text{Me,Ph}}\text{NiL}\cdot\text{Hprz}^{\text{Me,Ph}}$  (б).

Измерение зависимости магнитной восприимчивости комплексов от температуры в интервале 3-300 К показало, что тип обменных взаимодействий между металлом и радикалом зависит от природы металла. Методом ЦВА найдено, что *p*-нитронил-нитроксилбензоат в составе комплексов претерпевает квазиобратимое окисление и необратимое восстановление. Значения редокс-потенциалов обоих процессов зависит от «мягкости» ионов металлов.

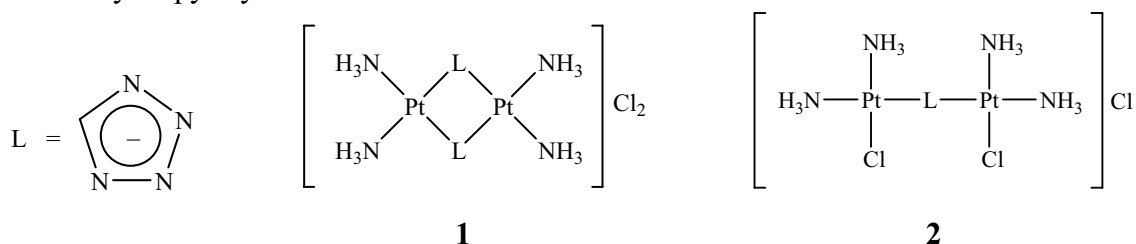
## КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С 1Н-ТЕТРАЗОЛОМ

К.И. Яковлев<sup>1</sup>, Е.А. Попова<sup>2</sup>, Р.Е. Трифонов<sup>2</sup>, В.А. Островский<sup>2</sup>

1 - Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, г. Санкт-Петербург, Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
 anchem@spcra.ru

Синтез, исследование структуры и свойств координационных соединений двухвалентной платины с тетразольными лигандами – актуальное направление химии высокоазотистых гетероциклов. Описаны примеры получения соединений, содержащих связи Pt(II) – атом углерода тетразольного цикла [1,2]. Однако наибольший интерес представляют соединения со связью платины с одним из атомов азота тетразольного кольца [1-3]. Нами показано, что нагревание *цис*-диаминодихлорплатины(II) с 1Н-тетразолом (HL) в воде приводит к получению комплексных соединений, состав которых зависит от молярных соотношений реагентов. При соотношении *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] : LH 1:1 и 1:2 образуется биядерный комплекс **1** с двумя мостиковыми тетразольными группами L. Однако при соотношении соответствующих реагентов 2:1 выделено соединение **2**, содержащее только одну мостиковую группу L.



Состав и строение комплексов **1**, **2** подтверждены спектральными, кондуктометрическими методами, а также данными элементного анализа.

1. Moore D.S., Robinson S.D. Adv. in Inorg. Chem. Ed. A.G. Sykes. Academic Press, N.Y. **1988**, P. 71-239.
2. Müller J., Freisinger E., Lax P., Megger D.A., Polonius F.-A. Inorg. Chim. Acta. **2007**, Vol. 360, № 1, P. 255-263.
3. Smolenski P., Mukhopadhyay S., Guedes da Silva M.F.C., Charmier M.A.J., Pombeiro A.J.L. Dalton Trans., **2008**, P. 6546-6555.

## MIXED LIGAND LANTHANIDE COMPLEXES WITH CARBACYLAMIDOPHOSPHATES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

V.M. Amirkhanov<sup>1</sup>, K.O. Znovjyak<sup>1</sup>, O.V. Moroz<sup>1</sup>, V.A. Ovchynnikov<sup>1</sup>, T.Yu. Sliva<sup>1</sup>,  
I.O. Fritsky<sup>1</sup>, S.V. Shishkina<sup>2</sup>

*1 - Department of Chemistry, Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, Ukraine*

*2 - Scientific Research Department of Alkali Halide Crystals, STC Institute for Single Crystals, National Academy of Science of Ukraine, Kharkiv, Ukraine*

*v\_amirkhanov@yahoo.com*

Coordination compounds of formula  $\text{LnL}_3\text{Phen}$ , where  $\text{Ln} = \text{Nd, Eu, Er, Yb}$ ,  $\text{HL}^1 = \text{N,N}'\text{-dipyrolidine-N''-trichloroacetylphosphortriamide (1)}$ ,  $\text{Phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$ ;  $\text{LnL}_3\text{Bipyr}$ , where  $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Gd, Er, Y}$ ,  $\text{Bipyr} = 2,2'\text{-bipyrimidine}$  and  $\text{Ln}_2\text{L}_6\text{Bipyr}$ , where  $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Gd, Er, Y}$ ,  $\text{HL}^2 = \text{dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate (2)}$  have been synthesized and characterized by means of IR, NMR, UV-VIS spectroscopy.  $\text{HL}^1$ ,  $\text{NdL}_3\text{Phen (3)}$ ,  $\text{NdL}_3\text{Bipyr (4)}$  and  $\text{Nd}_2\text{L}_6\text{Bipyr (5)}$  crystal structures have been determined. Complexes have molecular structure. Deprotonated form of the phosphoryl ligands ( $\text{L}^1$ )<sup>-</sup> and ( $\text{L}^2$ )<sup>-</sup> coordinate to the neodymium atoms in a bidentate manner *via* oxygen atoms of phosphoryl and carbonyl groups with formation of six-membered metallocycles. In the case of **3** and **4** the neutral 1,10-phenanthroline (or 2,2'-bipyrimidine) molecules coordinate to the metals in a bidentate manner *via* nitrogen atoms. In the contrast to **3** and **4**, 2,2'-bipyrimidine connects two neodymium atoms in a bidentate-bridge manner in the complex **5**. Variable-temperature magnetic susceptibility measurements of  $\text{Nd}_2\text{L}_6\text{Bipyr (5)}$ ,  $\text{Gd}_2\text{L}_6\text{Bipyr (6)}$  show a weak antiferromagnetic interaction between the two magnetic centers, whereas the factor of spin-orbital coupling in the case of  $\text{Eu}_2\text{L}_6\text{Bipyr (7)}$  leads to deviation from the Curie and Curie-Weiss law.

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND BIOLOGICAL ACTIVITY EVALUATION OF PT(II) AND CO(III) COMPLEXES WITH N-HETEROAROMATIC SELENOSEMICARBAZONES

K.K. Andjelkovic<sup>1</sup>, A. Bacchi<sup>2</sup>, T.R. Todorovic<sup>1</sup>, D.R. Radanovic<sup>3</sup>, D.M. Sladic<sup>1</sup>

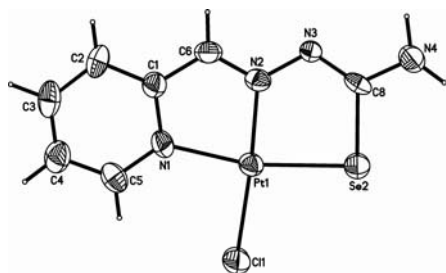
*1 - Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

*2 - Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, University of Parma, Parma, Italy*

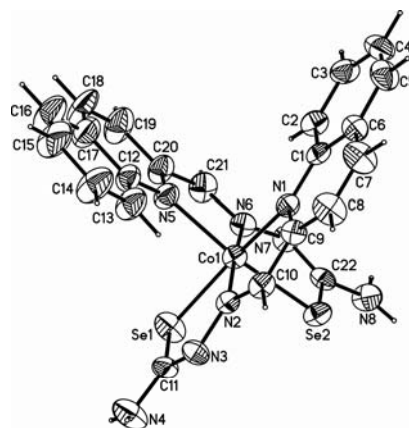
*3 - Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia  
kka@chem.bg.ac.rs*

Two novel complexes  $[\text{PtCl}(\text{fpsesc})]$  (**1**) and  $[\text{Co}(\text{qasesc})_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) (fpsesc = 2-pyridinecarboxaldehyde selenosemicarbazone and qasesc = 2-quinolinecarboxaldehyde selenosemicarbazone) have been synthesized and characterized by X-ray analysis. Their biological activity has also been studied. The platinum(II) with fpsesc forms square planar complex in which ligand acts as a tridentate involving pyridine and imine nitrogens and selenium atom. The fourth coordination site is supplemented with chloro ligand. The cobalt(III) with qasesc forms octahedral complex in which each ligand is coordinated as tridentate with NNSe donor atom set. In the crystal structure of  $[\text{PtCl}(\text{fpsesc})]$  (**1**) complex two structural units form a dimer *via* hydrogen bonds formed between amide group and hydrazone nitrogen. In the crystal structure of complex (**2**) the amide group of one qasesc ligand is involved in finite  $\text{N}_4 \cdots \text{O}_1 \cdots \text{O}_2 \cdots \text{O}_2 \cdots \text{O}_1 \cdots \text{N}_4$  hydrogen bond chains. In the *Artemia salina* test, which is in good correlation with cytotoxic activity, both complexes showed an increased activity compared to the respective ligands. All the ligands and complexes showed antimicrobial activity.





(1)



(2)

## NEW VO(II) AND ZN(II) COMPLEXES BASED ON ACETYLACETONE S-METHYLISOTHIOSEMICARBAZONE

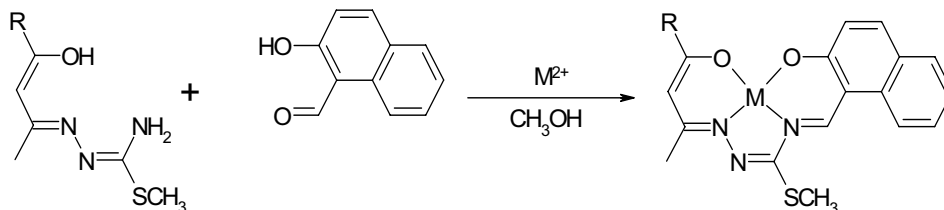
M.A. Cocu<sup>1</sup>, J.I. Gradinaru<sup>1</sup>, E.V. Rybak-Akimova<sup>2</sup>

*1 - Institute of Chemistry of Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova*

*2 - Department of Chemistry, Tufts University, Medford, MA, USA*

*mariaococu@gmail.com*

Two new mononuclear VO(II) and Zn(II) coordination compounds with tetradentate Schiff bases resulting from acetylacetone S-methylisothiosemicarbazone with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde have been prepared and investigated:



R= CH<sub>3</sub>, M=VO (1), Zn(2)

These complexes are soluble in chloroform, DMF, DMS, and insoluble in EtOH, MeOH, water and ether. A number of different modern physico-chemical methods (including elemental analysis, mass spectroscopy, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, IR, UV-VIS, EPR investigations) were employed to elucidate composition and electronic structures of obtained compounds.

The absence of the bands at 3150-3400 cm<sup>-1</sup> in the IR spectra of the complexes indicates that the NH<sub>2</sub> group reacts with the aldehyde in the template condensation. A strong band at 1520 cm<sup>-1</sup> belongs to the ν(-CH=N<sup>1-</sup>) of two azomethine groups. The mass-spectra of investigation complexes indicate the presence of the molecular ion [M]<sup>+</sup> with intensity 100% (407 and 404 for **1** and **2** respectively).

The distinguished feature in UV-vis spectra of studied compounds recorded in CHCl<sub>3</sub> is the maximal absorption peak in the region 362 and 341 nm respectively. These maximum absorptions are presumably due to ligand π → π\* transitions and the charge transfers between central atom and coordinated atoms.

The <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra of solutions of the Zn(II) compounds in CDCl<sub>3</sub> showed the presence of all atoms of hydrogen and carbon predicted by the molecular formula of the molecules **2**.

**Acknowledgements:** The authors gratefully acknowledge the financial support of MRDA/CRDF (Grant MTFP-1018A Follow-On) and SCSTD of ASM (Grant for young scientists 09.819.05.04 A).

# SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF DINUCLEAR COPPER(II) COMPLEX WITH 1,5-BIS(2-HYDROXYBENZALDEHYDE) CARBOHYDRAZONE

D. Dragancea<sup>1</sup>, V.B. Arion<sup>2</sup>, S. Shova<sup>3</sup>, E. Rentschler<sup>4</sup>

*1 - Institute of Chemistry of Academy of Sciences of R. Moldova, Chisinau, Moldova*

*2 - Institute of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Vienna, Vienna, Austria*

*3 - Department of Chemistry, Moldova State University, Chisinau, Moldova*

*4 - Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Gutenberg University, Mainz, Germany  
ddragancea@mail.md*

The dinuclear complex  $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{H}_4\text{L} = 1,5\text{-bis}(2\text{-hydroxybenzaldehyde})\text{carbohydrazone}$  has been prepared and characterized by X-ray diffraction (Figure 1). The ditopic triply deprotonated ligand coordinates via O1, N1 and N3 to Cu1 and through O3, N4 and O4 to Cu2 with formation of a dicopper(II) unit  $\{\text{Cu}_2(\text{HL})\}^+$ . Its positive charge is balanced by the nitrate counterion. The coordination geometry around Cu1 is square-planar, the fourth coordination place being occupied by the oxygen atom of DMSO, while that around Cu2 is approaching a square pyramid with a water molecule in the basal plane, and one DMSO ligand in apical position. The copper atoms are bridged by the diazine group of  $\text{HL}^{3-}$ , with  $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$  separation of 4.7673(4) Å, and torsional angle  $\Theta_{\text{Cu1-N3-N4-Cu2}}$  of 168.65(5)°. Magnetic measurements indicated antiferromagnetic interactions between copper(II) ions. The best fit of the experimental data to theoretical curve ( $H = -2J(S_1 \cdot S_2)$ ) was obtained with  $g = 2.16$  and  $J = -77.3 \text{ cm}^{-1}$ .

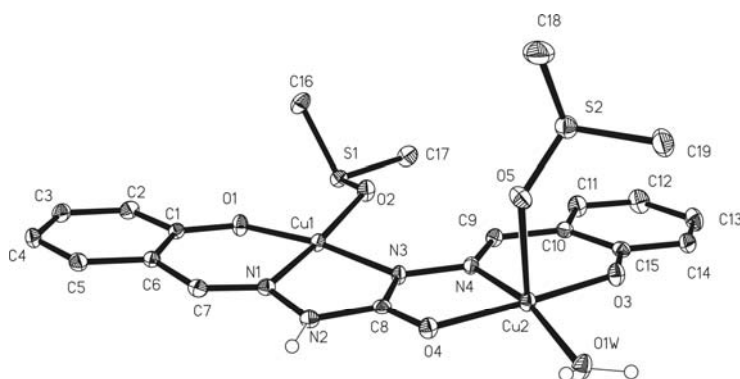


Figure 1. Structural representation for complex cation  $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$

## Acknowledgments

DD acknowledges the support from the Supreme Council for Science and Technological Development, Academy of Sciences of Moldova (Award No. 08.819.05.09A).

## OXOVANADIUM (IV) COMPLEXES WITH ACETYLACETONE AND BENZIMIDAZOLES DERIVATIVES

Z.Ch. Kadirova<sup>1</sup>, D.S. Rahmonova<sup>1</sup>, S.A. Talipov<sup>2</sup>, N.A. Parpiev<sup>1</sup>, J.M. Ashurov<sup>2</sup>

*1 - National University of Uzbekistan, Chemical Faculty, Tashkent, Uzbekistan,*

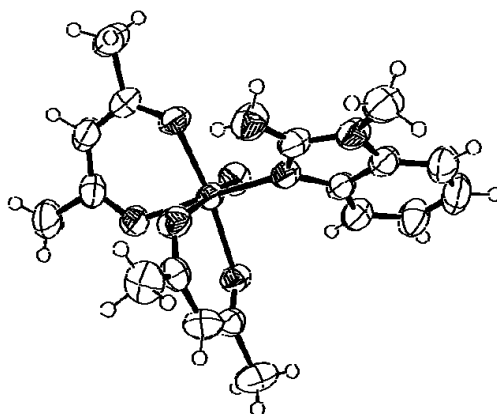
*2 - Institute of Bioorganic Chemistry AcSci Republic Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan*

*zuhra\_kadirova@yahoo.com*

The vanadium complexes with the N,O-containing organic ligands have attracted interest due to their insulin-mimetic action and its activity in nitrogen fixation and haloperoxidation. The vanadium ions can have different coordination number and form the coordination compounds with variety coordination geometries in different oxidation states.

Bis(acetylacetonato)oxovanadium,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  were used as precursors for the synthesis of the mixed ligands vanadium (IV), vanadium (V) complexes with some benzimidazole derivatives.

The crystal structure of the bis(acetylacetonato) 2-amino-1-methylbenzimidazole oxovanadium (IV)  $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3)]$  was studied. Stable on air, green crystals were obtained from an alcohol solution and the spectral and thermochemical properties of the compound were studied. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.27120(10)$ ,  $b = 15.0472(2)$ ,  $c = 16.1078(2)$  Å,  $\beta = 104.2646(14)^\circ$ , R-factor 0.04. The complex of the bidentate acetylacetonate O,O-ligand and the monodentate benzimidazole ligand has *cis*-configuration. The metal center is in a slightly distorted octahedral  $\text{N}_1\text{O}_5$  coordination sphere assembled by the pyridine nitrogen atom, the O-O-donor acetylacetonate and the oxo-group. The V-O bonds lengths associated with the  $\text{acac}^-$  ligands are different. The V-O bond which is *trans*- to the oxo-group is significantly longer than V-O bond is *cis*- to the oxo-group. The coordination bond is localizes at the *endo*-cyclic nitrogen atom.



Results of the crystal structure refinement are according with data obtained with spectral methods (IR, electronic spectroscopy) and supplement each other.

## COPPER COMPLEXES OF 2,6-BIS(5-TRIFLUOROMETHYLPYRAZOL-3-YL)PYRIDINE

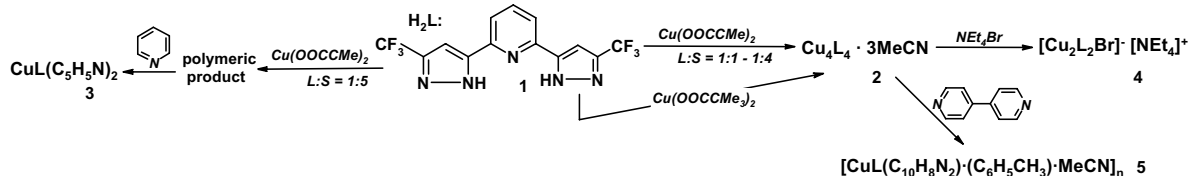
E.F. Khmara<sup>1</sup>, D.L. Chizhov<sup>1</sup>, A.A. Sidorov<sup>2</sup>, G.G. Alexandrov<sup>2</sup>, V.I. Filyakova<sup>1</sup>, G.L. Rusinov<sup>1</sup>, I.L. Eremenko<sup>2</sup>, V.N. Charushin<sup>1</sup>

1 - I.Ya. Postovskiy Institute of Organic Synthesis of Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

2 - Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia

efkhmara@ios.uran.ru

2,6-Bis(5-trifluoromethylpyrazol-3-yl)pyridine **1** and its copper complexes have been obtained and the crystal structures of these compounds have been established.



The reaction of **1** with pivalate Cu(II) proved to result in the formation of complex  $\text{Cu}_4\text{L}_4 \cdot 3\text{MeCN}$  **2**, in which each of Cu(II) coordinates with three nitrogen of **1** and one nitrogen of the pyrazolyl fragment of the neighboring molecule of **1**. Also complex **2** is formed by the reaction of **1** with acetate Cu(II) (S) at L:S ratios 1:1; 1:2; 1:3 and 1:4. However another product is generated at L:S ratio 1:5. When dissolved in pyridine it affords complex  $\text{CuL}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  **3**, bearing five-coordinated Cu(II) cations.

The complex **2** can be involved in further reactions because coordinating abilities of copper cations have not been fully exhausted. Indeed, the reaction **2** with  $\text{NEt}_4\text{Br}$  leads to complex  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}][\text{NEt}_4]$  **4**, which is binuclear and copper cations are bridged with the bromide anion. Treatment of **2** with  $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl gave complex  $[\text{CuL}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\cdot(\text{MeCN})]_n$  **5**: a coordinating polymer in which each mononuclear complex  $\text{Cu}(\text{II})$  is connected with other  $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl molecules.

**Acknowledgements** – this work was possible due to financial support from the program RFBR “Scientific work of Russian younger scientists in research institutes of Russian Federation” (Grant № 08-03-90717mob\_st).

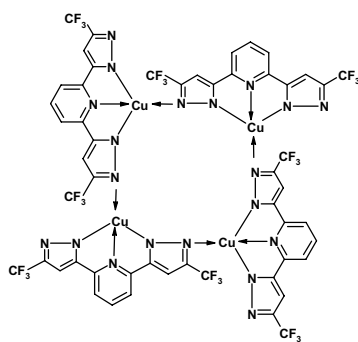


Fig. 1. Coordination of copper cations in the **2**

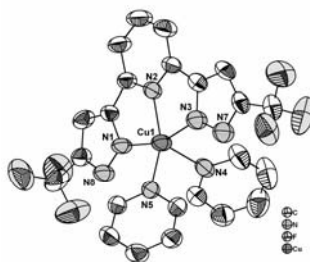


Fig. 2. X-ray analysis of **3**

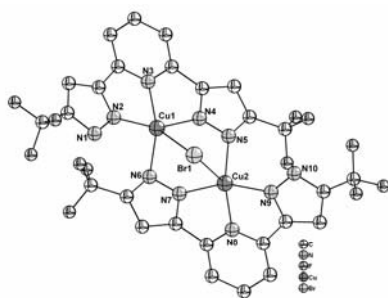


Fig. 3. X-ray analysis of **4**

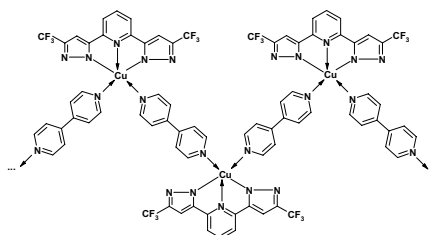


Fig. 4. Coordination of copper cations in the **5**

### TETRANUCLEAR COPPER(II) CLUSTER $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{OH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (LH3: 2,6-BIS((2-(ACETYLAMINO)PHENYLIMINO)METHYL)-4-TERT-BUTYLPHENOL)

A. Kostin<sup>1</sup>, N. Borisova<sup>1</sup>, M. Reshetova<sup>1</sup>, M. Arriagada<sup>2</sup>, V. Paredes-García<sup>3</sup>, M.T. Garland<sup>4</sup>, R. Cardoso<sup>5</sup>, W. Schnelle<sup>5</sup>, R. Kniep<sup>5</sup>, D. Venegas-Yazigi<sup>6</sup>, E. Spodine<sup>7</sup>

<sup>1</sup> - M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup> - Departamento de Química, U. Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile

<sup>3</sup> - Departamento de Química, U. Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile; Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología Aplicada, Santiago, Chile

<sup>4</sup> - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, U. de Chile, Santiago, Chile

<sup>5</sup> - Max Planck Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Germany

<sup>6</sup> - Departamento de Química, U. Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile; Facultad de Química y Biología, U. de Santiago de Chile, Santiago, Chile

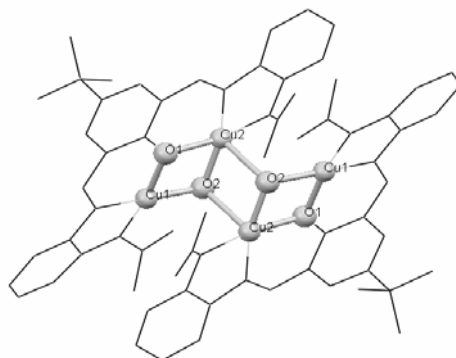
<sup>7</sup> - Departamento de Química, U. Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile; Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, U. de Chile, Santiago, Chile

espodine@uchile.cl

The syntheses of macrocyclic and acyclic polydentate ligands are facilitated by the template effect of metal ions. Many of these polynuclear metal systems present magnetic exchange interactions, which are due to the existence of bridging ligands that transmit the above mentioned phenomenon.

We present herein a tetranuclear copper (II) cluster synthesized directly from 2,6-diformyl-4-tert-butylphenol and N-acetyl-o-phenylenediamine building block as acyclic ligand:  $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . This polynuclear metal system was obtained from the mixing of copper(II) acetate dihydrate with the corresponding ligand,  $\text{LH}_3$  at room temperature in a methanol: ethylacetate solvent mixture (1:4). Greenish-brown crystals were separated and used for X-ray diffraction.

The magnetic data show a strong antiferromagnetic behaviour in the whole range of temperature, with the  $\chi T$  product reaching a value close to zero at ca. 50 K. At room temperature (300 K) the effective magnetic moment per copper (II) atom is 0.98 BM, lower than the expected value of 1.73 BM for an uncoupled copper (II) ion.



This magnetic behaviour can be explained taking into consideration the two bridges, phenoxo and hydroxo, present between the two nearest metal centres in the binuclear unit, which is part of the tetranuclear cluster. These bridges are known to transmit magnetic coupling.

#### Acknowledgements

The authors thank FONDECYT 1080318 grant, and DFG (Germany)/CONICYT(Chile) international collaboration program. DVY acknowledges VRID-USACH and ES VID-UCHILE for financial support.

### SYNTHESIS, THERMAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SOME ZINC COMPLEXES WITH BI- AND TETRADENTATE N-TOSYL-SUBSTITUTED SCHIFF BASES

O.V. Kotova<sup>1</sup>, A.S. Burlov<sup>2</sup>, M. Van Der Auweraer<sup>3</sup>, A.G. Vitukhnovsky<sup>4</sup>, N.P. Kuzmina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

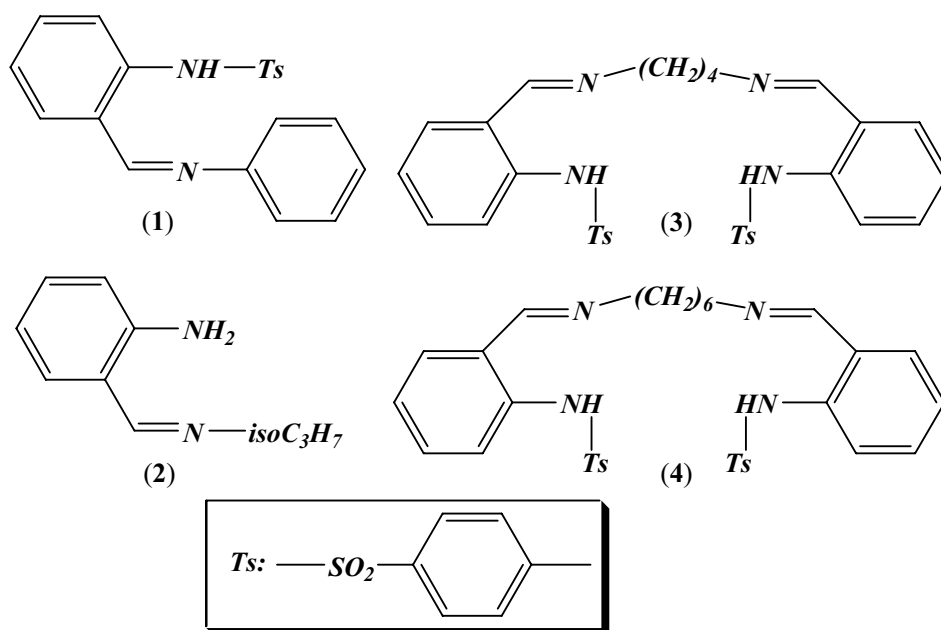
<sup>2</sup> - Southern Federal University, Department of the Chemistry of Coordination Compounds, Rostov-on-Don, Russia

<sup>3</sup> - Katholieke University Leuven, Department of Chemistry, Leuven, Belgium

<sup>4</sup> - P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Science, S.I. Vavilov Department of Luminescence, Moscow, Russia

kotova@inorg.chem.msu.ru

Zinc complexes with *N*-tosyl-substituted Schiff bases provide an efficient tool for tuning their coordination geometries along with thermal stability and optical activity through the introduction of different substituents or change in the overall denticity. For this purpose, zinc complexes with *N*-donor bi- and tetradentate Schiff bases ( $H_nL$ :  $n = 2, 4$ ; Fig. 1) have been synthesized and fully characterized.



**Fig.1.** Structures of Schiff bases (1 – 4).

According to the thermogravimetric analysis performed under nitrogen the thermal stability of Schiff bases lies in the range 255–285 °C. For the corresponding zinc complexes, the weight loss begins at higher temperatures (345–395 °C). The luminescent properties for all the compounds were studied in both solution ( $CH_2Cl_2$ ,  $c = 10^{-3}$  M) and solid state.  $ZnL_{n/2}$  display the broad ligand-centered luminescence with maxima located at ~430–480 nm in the blue spectral range. Both  $H_nL$  and  $ZnL_{n/2}$  shows biexponential luminescence decays in the nanosecond range.

*We are grateful to Development Program for System of Leading Scientific Schools in Russia (NH-4365.2008.2) for financial support.*

## TWO COMPLEXES OF COPPER(II) WITH ORTHO-HYDROXY SUBSTITUTED PHENYLHYDRAZONO-B-DIKETONES AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN SOME OXIDATIVE REACTIONS

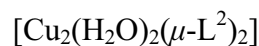
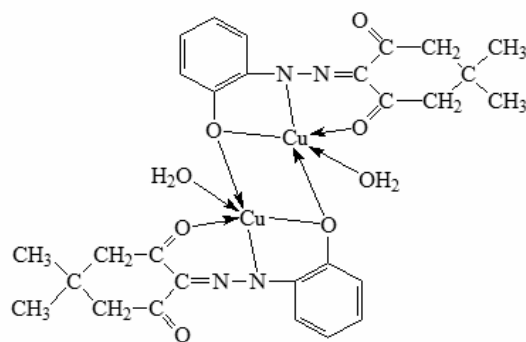
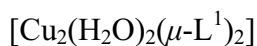
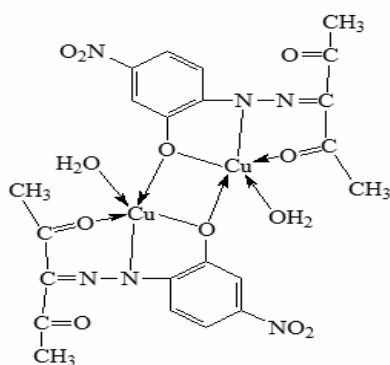
K.T. Mahmudov<sup>1</sup>, M.N. Kopylovich<sup>1</sup>, M.F.C. Guedes da Silva<sup>2</sup>, P.J. Figiel<sup>1</sup>, Y.Yu. Karabach<sup>1</sup>,  
A.J.L. Pombeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Centro de Quimica Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Tecnico, TU Lisbon, Portugal

<sup>2</sup> - Centro de Quimica Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Tecnico, TU Lisbon, Portugal; Universidade Lusofona de Humanidades e Tecnologias, ULHT Lisbon, Portugal

kamran\_chem@mail.ru

Two new complexes of copper(II) with *ortho*-hydroxy substituted aromatic azoderivatives of  $\beta$ -diketones – 3-(2-hydroxy-4-nitrophenylhydrazono)pentane-2,4-dione ( $H_2L^1$ ) and 5,5-dimethyl-2-(2-hydroxyphenylhydrazono)cyclohexane-1,3-dione ( $H_2L^2$ ) (see Figure) have been synthesized and characterized by conventional analyses, including single crystal X-ray diffraction. It is shown that the presence of a nitro group in *para* position relative to the hydrazono moiety and modification of the  $\beta$ -diketone fragments do not influence the coordination environment of the metal, leading to the binuclear  $[Cu_2(H_2O)_2(\mu-L^{1-2})_2]$  complexes with pentacoordinated copper(II) ions.



These complexes act as active and selective catalysts for liquid biphasic (MeCN/H<sub>2</sub>O) peroxidative (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oxidation of cyclohexane to the corresponding alcohol and ketone and for the environmentally-benign mild TEMPO-mediated oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with air in aqueous media.

**Acknowledgement.** This work has been partially supported by the Foundation for Science and Technology (FCT), Portugal (SFRH/BPD/43629/2008).

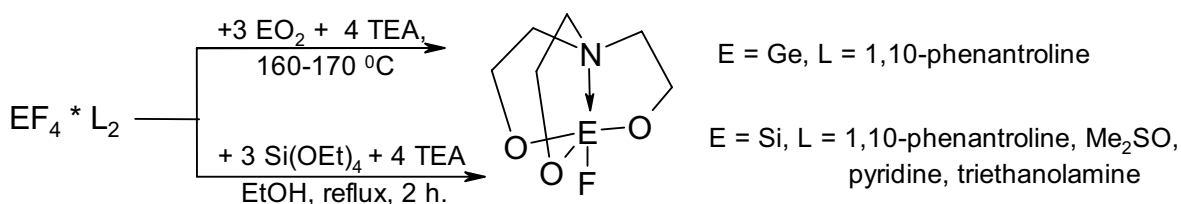
#### SIF4 AND GEF4 COMPLEXES IN COORDINATION ORGANOSILICON COMPOUNDS SYNTHESIS

A.N. Malkova, S.A. Lermontov

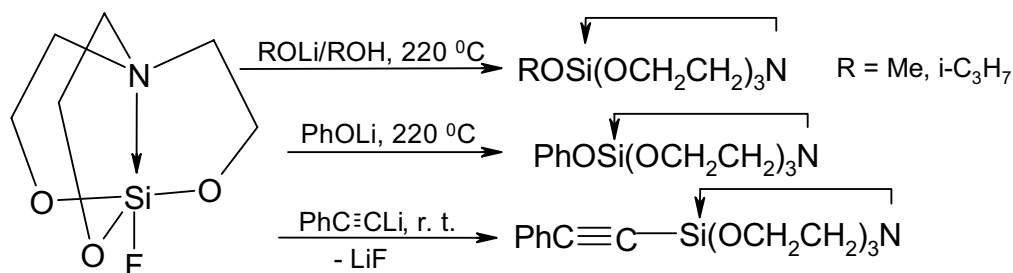
*Institute of Physiologically Active Compounds of Russian Academy of Sciences, Laboratory of organic synthesis, Chernogolovka, Russian Federation  
malkova@ipac.ac.ru*

Silicon halides SiX<sub>4</sub> (X = Cl, Br, I) are widely used as starting materials for the preparation of different organosilicon compounds. The use of SiF<sub>4</sub> in organoelement synthesis is practically not investigated.

We have found that complexes of silicon and germanium tetrafluorides react with triethanolamine with the formation of hardly available 1-fluorosilatrane and 1-fluorogeratrane:



We have demonstrated that 1-fluorosilatrane can be used for the synthesis of substituted silatranes:



Alkoxy- and aroxysilatranes prepared from 1-fluorosilatrane can be easily transformed into organosilicon compounds without a silatranyl fragment [1, 2]. It makes 1-fluorosilatrane a quite suitable compound for a synthesis of different silatranes containing organic substituent at a silicon atom.

1. T. Kemmitt, W. Henderson, Aust. J. Chem. 51 (1998) 1031-1035.
2. C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye, J.C. Young, Chem. Rev. 93 (1993) 1371-1448.

## BIS(ANISOLE)CHROMIUM AND BIS(CUMOL)CHROMIUM FULLERIDES

G.V. Markin, Yu.A. Shevelev, V.A. Kuropatov, S.Yu. Ketkov, M.A. Lopatin, V.K. Cherkasov,  
G.A. Domrachev

*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Science, Nizhnii Novgorod, Russia  
mag@iomc.ras.ru*

Bis(anisole)chromium reacts with  $C_{60}$  in PhMe at 293 K to form fulleride as black crystalline sediment (fulleride **I**). The fulleride **I** is insoluble in aliphatic hydrocarbon solvents, soluble in PhCN and tetrahydrofuran (THF). The EPR spectrum of the fulleride **I** in THF at 291 K shows a line with typical for  $(\text{arene})_2\text{Cr}^{+\bullet}$  hyperfine structure and  $g = 1.986$ . The visible spectroscopy of fulleride **I** in THF at 291 K has shown presence of absorption band which is characteristic for  $(C_{60})^{\bullet-}$  at  $\lambda = 1081$  nm. Thus, obtained fulleride **I** is the ion-radical salt  $[(\text{PhOMe})_2\text{Cr}^{+\bullet}][(\text{C}_{60})^{\bullet-}]$ . The EPR spectrum of crystalline  $[(\text{PhOMe})_2\text{Cr}^{+\bullet}][(\text{C}_{60})^{\bullet-}]$  (**I**) at 290 K shows a single line with  $\Delta H = 40.7$  G and  $g = 1.9913$  which is intermediate between those characteristic for  $(\text{arene})_2\text{Cr}^{+\bullet}$  (1.986) and  $(C_{60})^{\bullet-}$  (1.9996-2.0000) because of strong exchange coupling between  $(\text{PhOMe})_2\text{Cr}^{+\bullet}$  and  $(C_{60})^{\bullet-}$ . On cooling **I** in the 240 - 220 K range the  $g$ -factor significantly shifts (Fig. 1, left) and the EPR spectrum of crystalline **I** at 120 K is the single line with  $\Delta H = 27.6$  G and  $g = 1.9870$  which is characteristic for non-interacting paramagnetic  $(\text{PhOMe})_2\text{Cr}^{+\bullet}$ . The EPR spectrum of crystalline  $[(\text{cumol})_2\text{Cr}^{+\bullet}][(\text{C}_{60})^{\bullet-}]$  (**II**) at 290 K shows a single line with  $\Delta H = 36.8$  G and  $g = 1.9911$ , which is intermediate between those characteristic for  $(\text{arene})_2\text{Cr}^{+\bullet}$  (1.986) and  $(C_{60})^{\bullet-}$  (1.9996-2.0000) because of strong exchange coupling between  $(\text{cumol})_2\text{Cr}^{+\bullet}$  and  $(C_{60})^{\bullet-}$ . On cooling **II** in the 280 - 200 K range the  $g$ -factor significantly shifts (Fig. 1, right) and the EPR spectrum of crystalline **II** at 120 K is the single line with  $\Delta H = 23.4$  G and  $g = 1.9882$ , which is characteristic for non-interacting paramagnetic  $(\text{cumol})_2\text{Cr}^{+\bullet}$ . Thus, fullerene anion-radical forms dimer in **I** and **II** at cooling and stability of the  $(C_{60})_2$  depend from the arene nature in the bis(arene)chromium fullerides.

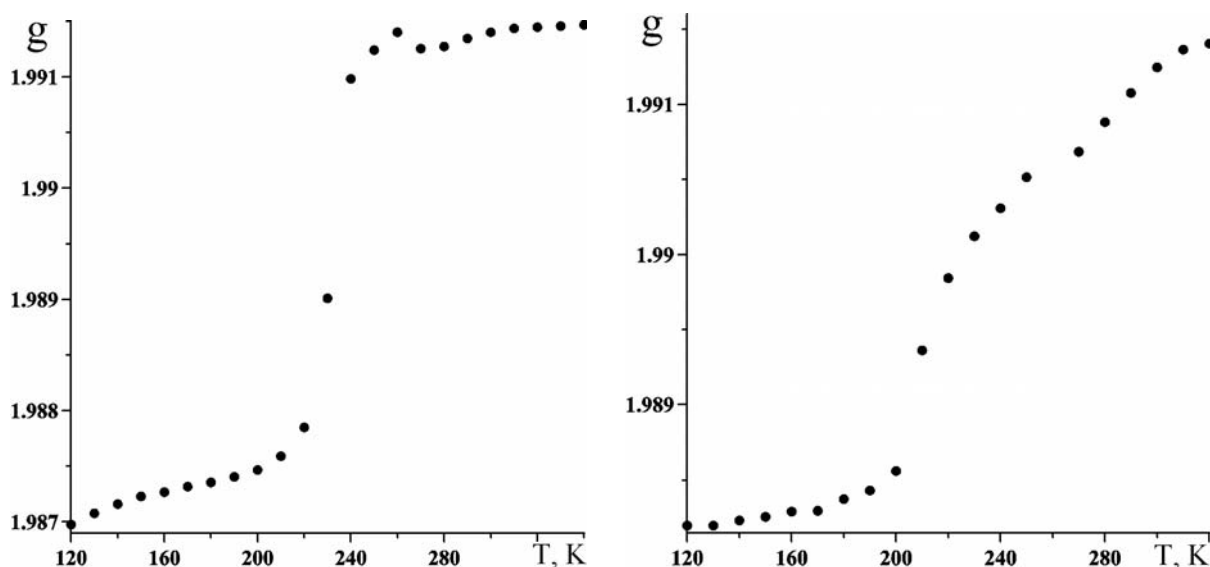


Fig. 1 Temperature dependence of the  $g$ -factor value of **I** (left) and **II** (right)

The work was performed with the financial support of the Grant of the Russian Federation President (project Sci. School-8017.2006.3), Russian Foundation of Basic Research (Project No.



06–03–32728a) and Programs of RAS "Organic and hybrid nonstructural materials for photonics" and "Theoretical and experimental study of the Chemical bond nature".

## BIS(CYCLOPENTADIENYL)CHROMIUM FULLERIDE

G.V. Markin, Yu.A. Shevelev, V.A. Kuropatov, M.A. Lopatin, A.A. Fagin, V.K. Cherkasov,  
G.A. Domrachev

*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Science, Nizhnii Novgorod, Russia  
mag@iomc.ras.ru*

Bis(cyclopentadienyl)chromium  $\text{Cp}_2\text{Cr}$  reacts with fullerene  $\text{C}_{60}$  in toluene at 293 K to form black crystalline bis(cyclopentadienyl)chromium fulleride (**I**). Fulleride **I** is insoluble in aliphatic hydrocarbon solvents, soluble in toluene. The analysis of chromium content in fulleride **I** and in the bis(cyclopentadienyl)chromium indicates, that molar ratio  $\text{C}_{60} : \text{Cp}_2\text{Cr}$  is close to 1 in **I**. The chromium content was calculated from the amount of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formed after the sample combustion. The magnetic moment of fulleride **I** is equal  $3.83 \mu_B$  at 294 K which corresponds to three electron spins per formula unit. The fulleride **I** is EPR-silent at 330 – 240 K. Signal appears at 240 – 230 K in the EPR spectrum of fulleride **I**. This signal is asymmetric with  $g(\text{average}) = 3.879$  at 120 K (Fig. 1) and characteristic for  $\text{Cp}_2\text{Cr}^+$ . Thus, bis(cyclopentadienyl)chromium fulleride is the ion-radical salt  $\text{Cp}_2\text{Cr}^+[\text{C}_{60}]^-$ .

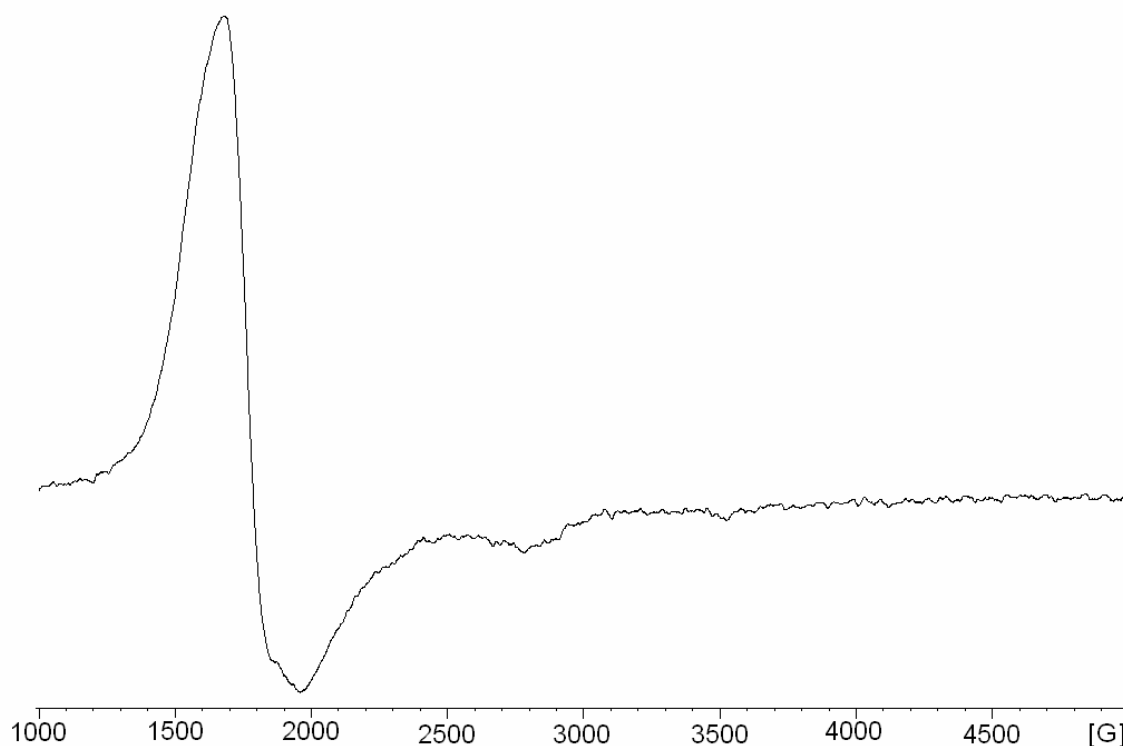


Fig.1 The EPR spectrum of bis(cyclopentadienyl)chromium fulleride at 120 K

*The work was performed with the financial support of the Grant of the Russian Federation President (project Sci. School-8017.2006.3), Russian Foundation of Basic Research (Project No. 06–03–32728a) and Programs of RAS "Organic and hybrid nonstructural materials for photonics" and "Theoretical and experimental study of the Chemical bond nature"*

## X-RAY STUDY OF OXOVANADIUM(IV)-POTASSIUM METALLOMACROCYCLIC COMPLEXES

E.I. Melnic<sup>1</sup>, V.Ch. Kravtsov<sup>1</sup>, Yu.A. Simonov<sup>1</sup>, J. Lipkowski<sup>2</sup>, J.I. Gradinaru<sup>3</sup>, V.B. Arion<sup>3</sup>

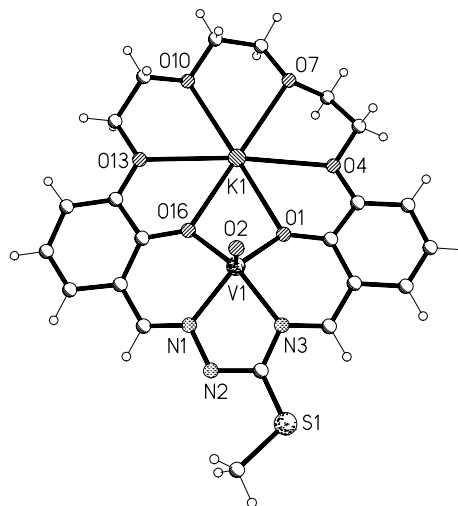
*1 - Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of R. Moldova, Chisinau, Moldova*

*2 - Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland*

*3 - Institute of Chemistry, Academy of Sciences of R. Moldova, Chisinau, Moldova*

*melnic@phys.asm.md*

The macrocyclisation reaction of 3,3'-(3,6-dioxaoctane-1,8-diylldioxy)-bis(2-hydroxybenzaldehyde) with S-methylisothiosemicarbazide hydroiodide in the presence of potassium triflate, followed by addition of  $\text{VO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , afforded  $[(\text{VOLK}(\text{CF}_3\text{SO}_3))](1)$ ,  $[(\text{VOLK})]\text{I}_3$  (2) and  $\{[\text{VOLKI}_3]_2 [\text{VOLK}(\text{H}_2\text{O})] [\text{VOLK}](\text{I}_3)_2\}$  (3) crystalline complexes. In all structures X-ray study reveals the same  $[\text{VOLK}]$  metallomacrocylic units and persistent  $\text{V}=\text{O} \cdots \text{K}$  interactions which join such units in dimer. The  $\text{K}^+$  cation is held by the 'hard' polyether O atoms, while the  $\text{VO}^{2+}$  ion is bound to the 'softer'  $\text{N}_2\text{O}_2$  cavity. The additional anions or ligands are bonded to  $\text{K}^+$  from the one or both outer sides of the dimer, which reside in general position in the crystal. The association of these complexes in the crystal demonstrates the diversity of supramolecular architecture depending on counter ions identity and function. In 1 two triflate anions coordinated to  $\text{K}^+$  from the external sides of the dimer. Metallomacrocylic units tilted one another and form a split between the aromatic fragments in which the aromatic moiety of neighbouring dimers is interpenetrated due to  $\pi$ - $\pi$  interactions, resulting in a layered structure. Two dimeric units in 2 form centrosymmetric tetramer by means of mutual involvement of O(10) polyether atom in additional coordination to  $\text{K}^+$  of neighboring dimer. The tetramers are packed in columns and outer sphere  $\text{I}_3$  anions occupy the channels formed. The structure of 3 reveals two types of dimers differing in composition by water molecule coordinated to  $\text{K}^+$  of one of the dimer. These dimers are joined in tetramer due to interdimer carbon-potassium  $\pi$ -interaction.



## THE PROBLEM OF METAL CENTRES INTERACTION IN MIXED-METAL BRIDGING COMPLEXES CONTAINING TRANSITION METAL AND GROUP 13 METAL

K.Yu Monakhov<sup>1</sup>, G. Linti<sup>1</sup>, E.V. Grachova<sup>2</sup>

*1 - Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Heidelberg, Germany*

*2 - St. Petersburg State University, Department of Chemistry, St. Petersburg, Russia*

*kirill.monakhov@aci.uni-heidelberg.de*

Synthesis of nano-scale molecular assemblies containing transition and non-transition metals in different oxidation states with defined composition and structure attracts significant attention stimulated by both purely academic and practical reasons. Molecules containing metal centres of drastically different nature seem to have a good chance to show unusual chemical and physical properties, and to be precursors for the wide range of hybrid materials.

We have used low-nuclear transition metal clusters of groups 8, 9 metals:  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ );  $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$  ( $\text{M} = \text{Rh}$ ) and gallium(III) chloride as metal centres, and asymmetrical bifunctional ditopic phosphines  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ( $n = 2, 3$ ) as the linker to create the heterometallic bridging complexes. Six new stable compounds

$[M_x(CO)_y((C_6H_5)_2P(CH_2)_nP(O)(C_6H_5)_2))GaCl_3]$  were synthesized. The structure of the new compounds was defined on the basis of the spectroscopic data set. The solid state structure of the  $[Os_3(CO)_{11}((C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(O)(C_6H_5)_2))GaCl_3]$  complex were investigated by X-Ray and has confirmed the new macromolecules description on basis of the spectroscopic data.

The very interesting phenomenon has been found in the new cluster compounds. This phenomenon is strong interaction between metal centres through connecting chain ligand for triangle carbonyl clusters.

To evaluate the structural and electronic characteristics of the new complexes we have employed DFT calculations in the gas phase for the all compounds under question starting from the ligand computation to the complete complex calculation with a gradual increase in the linker size. The geometry optimizations were performed at the high-level PBE0/def2-TZVP level of theory using the Turbomole program. The determining atomic charge distributions in molecules within Natural Population Analysis (NPA) and the single-point energy evaluations of the systems were carried out with the Gaussian 03 program package at the PBE0/SDD, 6-311G(d) level of theory. We are grateful to Deutsche Forschungsgemeinschaft and to Alexander von Humboldt Foundation for financial support.

## METAL COMPLEXES OF PYRACETAMHYDROXAMIC ACID WITH TRANSITION METALS

Kh.T. Sharipov<sup>1</sup>, Z.Ch. Kadirova<sup>1</sup>, Sh.R. Dzhuraev<sup>1</sup>, V.P. Bruskov<sup>2</sup>, N.A. Parpiev<sup>3</sup>

*1 - Tashkent chemical-technological institute, Faculty of Technology of Inorganic Compounds, Tashkent, Uzbekistan*

*2 - Institute of Chemistry of Plant Substances AcSci Republic Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan*

*3 - National University of Uzbekistan, Chemical Faculty, Tashkent, Uzbekistan*

*zuhra\_kadirova@yahoo.com*

Synthesis of new biologically active compounds on the base of biometals and biologically active organic ligands is significance for design of new medical products. The hydroxamic derivative of well-known nootropic preparation «Pyracetam» (PHA) and its new complexes with copper, nickel, cobalt, zinc, manganese chlorides and sulfates were synthesized. The structure of ligand and coordination compounds were established by IR-, PMR-spectroscopy, X-ray analysis.

The crystal structure of PHA consists of two conformers in the crystal unit cell. Comparing the crystal structure of the nicotinehydroxamic acid (NHA) and the PHA specifies on ketonic tautomer form of hydroxamic fragment in Z-configuration. The character of intermolecular interactions and the packing of molecules hydroxamic acids are differ and more complicated in case of the three-dimensional network packing of PHA molecules.

The metal complexes have different structures with the monodentate or bidentate coordination modes that depends on the nature of metal and acid ions and the predominance of the conformer and tautomer forms existing in equilibrium. According the X-ray data and the quantum-chemical calculations of the PHA and the NHA and their complexes with metals, the coordination to the central atom occurs mainly through the oxygen atoms of hydroxamic acid and the carbonyl oxygen atom of pyrrolidine cycle. The ketonic form is a favourable in case of two conformers of the PHA having the extended stretched structure and the twisted sterically complicated structure. The negative charge distribution and the analysis of HUMO show the possibility of two different coordination modes to the central atom. The twisted conformation has most probable coordination via the carbonyl oxygen of the pyrrolidine cycle due to the steric factor. In case of the extended stretched conformation, the most probable should be formation of the coordination bond through the sterically available hydroxamate fragment.

The results of the crystal structure refinement and the calculation of electronic structure of PHA are according with data obtained with spectral methods (IR, electronic spectroscopy) and supplement each other.

## COORDINATION CHEMISTRY OF TRIVALENT PHOSPHORUS ACID THIOESTERS

O.G. Sinyashin

*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences  
oleg@iopc.knc.ru*

Thioesters of trivalent phosphorus acids are potential polidentate ligands with high conformational lability. In spite of the fact, that their coordination properties were used to identify monovalent copper salts at the beginning of the last century, coordination chemistry of thiophosphites is still at the first stage of development. The presence of several donor atoms and conformational lability of the P-S- containing ligands results in a broad variety of their complexes with transition metals.

A survey of results is given on the structure of trivalent phosphorus acid thioesters and their coordination properties in complexes with transition metals in comparison with oxygen and nitrogen containing analogues. The factors determining coordination modes observed in the complexes and the rearrangement of the ligands upon complex formation are discussed.

## SYNTHESIS AND NMR STUDY OF D-METAL COMPLEXES WITH N-HETEROAROMATIC SELENOSEMICARBAZONES

D.M. Sladic<sup>1</sup>, T.R. Todorovic<sup>1</sup>, N.R. Filipovic<sup>2</sup>, D.R. Radanovic<sup>3</sup>, K.K. Andjelkovic<sup>1</sup>

*1 - Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

*2 - Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Belgrade-Zemun, Serbia*

*3 - Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

*dsladic@chem.bg.ac.yu*

For the past years our research has been focused on synthesis and characterization of *d*-metal complexes with *N*-heteroaromatic selenosemicarbazones, predominantly on derivatives of 2,6-diacetylpyridine, 2-quinolinecarboxaldehyde and 2-pyridinecarboxaldehyde. Selenosemicarbazones exhibit various binding modes with *d*-metals. Derivatives of aliphatic and aromatic carbonyl compounds can act as mono- or bidentate ligands, but when *N*-heteroaromatic carbonyl compound is used for synthesis of selenosemicarbazones coordination capacity can be extended by the presence of additional nitrogen atom suitable for chelation. Accordingly, 2,6-diacetylpyridine bis(selenosemicarbazone) (H<sub>2</sub>dapsesc) is coordinated as a pentadentate, via both selenium atoms, pyridine and both imine nitrogen atoms in Cd(II) and Zn(II) complexes. In the case of Zn(II), Cd(II), Pd(II) and Pt(II) complexes with 2-quinolinecarboxaldehyde selenosemicarbazone (Hqasesc), as well as Pd(II), Pt(II) and Co(III) complexes with 2-pyridinecarboxaldehyde selenosemicarbazone (Hfpsesc), the ligands are coordinated as tridentates, with NNSe donor atom set. The structures of complexes were studied in solution by 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>77</sup>Se), 2D (COSY, NOESY, ROESY and heteronuclear correlation: <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N, <sup>1</sup>H-<sup>77</sup>Se) NMR spectroscopy.

## MAGNETIC AND CATALYTIC PROPERTIES OF TWO EXTENDED SYSTEMS BASED ON VANADIUM(IV)

D. Venegas-Yazigi<sup>1</sup>, K. Munoz<sup>2</sup>, E. Spodine<sup>3</sup>, P. Cancino<sup>4</sup>, M. Saldias<sup>5</sup>, A. Vega<sup>6</sup>,  
V. Paredes-Garcia<sup>7</sup>, C. Gomez<sup>8</sup>, E. Coronado<sup>8</sup>, E. Le Fur<sup>9</sup>

1 - Facultad de Química y Biología, U. de Santiago de Chile, Santiago, Chile; Centro para el Desarrollo de Nanociencia y Nanotecnología Aplicada, CEDENNA, Santiago, Chile

2 - Departamento de Química, U. Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile

3 - Centro para el Desarrollo de Nanociencia y Nanotecnología Aplicada, CEDENNA, Santiago, Chile; Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, U. de Chile, Santiago, Chile

4 - Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, U. de Chile, Santiago, Chile

5 - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, U. de Chile, Santiago, Chile

6 - Centro para el Desarrollo de Nanociencia y Nanotecnología Aplicada, CEDENNA, Santiago, Chile; Facultad de Ecología y Recursos Naturales, Universidad Andrés Bello, Santiago, Chile

7 - Centro para el Desarrollo de Nanociencia y Nanotecnología Aplicada, CEDENNA, Santiago, Chile;

Departamento de Química, U. Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile

8 - Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Valencia, Spain

9 - ENSCR, CNRS, UMR 6226, Université européenne de Bretagne, Rennes, France

diego.venegas@usach.cl

Extended systems based on the VPO inorganic lattice are well known. Depending on the synthetic conditions, several topologies can be obtained. These conditions can also affect the oxidation state of vanadium, giving rise to compounds presenting vanadium in its +5 and/or +4 oxidation states. The V(IV) compounds are interesting from a magnetic point of view, due to the presence of one unpaired electron. These structures can give different magnetic behaviours, which are interesting for the development of inorganic materials with magnetic properties.

The lamellar compound  $(VO)_2P_2O_7$  is known for its industrial application as a catalyst in the oxidation of butane to maleic anhydride, therefore generating a great interest in the last years on the study of V(IV) extended systems as catalytic materials.

In this work we present the magnetic and catalytic studies of two hybrid organo-inorganic extended systems based on V(IV) in the VPO lattice, functionalized with 2,2'-bipyridine,  $[(VO)_3(\mu_5-PO_4)_2(2,2'-bipy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3H_2O$  (**1**) ;  $[(VO)_2H_4P_2O_9]$  (**2**). Both compounds were obtained from the same hydrothermal synthesis, and the catalytic behaviour was tested on the oxidation of olefins, cyclohexene and styrene.

These functionalized vanadium framework present bulk antiferromagnetic behaviour. Compound **1** presents a decrease in the  $\chi T$  values from room temperature to 2 K from 1.06 to 0.26 respectively, while compound **2** presents a  $T_{max}$  at 50K. The magnetic phenomena will be discussed using different molecular analytical models for both compounds.

### Acknowledgements

The authors thank FONDECYT 1080316 grant and ECOS(France)/CONICYT(Chile) international collaboration program. DVY acknowledges VRID-USACH for financial support. MS acknowledges CONICYT Doctoral Scholarship 21070674.

## ALTERNATION OF CONDUCTING LAYERS IN (ET)<sub>4</sub>MBR<sub>4</sub>(SOLVENT) ORGANIC CONDUCTORS CAUSED BY [MBR<sub>4</sub>]<sub>2</sub>- ANIONS

E.I. Zhilyaeva, O.A. Bogdanova, G.V. Shilov, A.M. Flakina, R.B. Lyubovskii,

R.N. Lyubovskaya

*Institute of Problems of Chemical Physics RAS*

zhilya@icp.ac.ru

Structure and electroconducting properties of organic conductors based on radical cation salts are essentially affected by the nature of anions compensating charge of conducting layers. We synthesized eight novel radical cation salts of bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (ET) with

divalent complex  $[\text{MBr}_4]^{2-}$  anions (M=Hg,Cd) of  $(\text{ET})_4\text{MBr}_4(\text{solvent})$  stoichiometry (solvent = *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X<sub>2</sub> or PhX, X=Cl, Br), determined their structures and investigated electroconducting properties. The radical cation salts were prepared by electrochemical oxidation of ET in the presence of  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{HgBr}_4$  or  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{CdBr}_4$  electrolytes. Room-temperature crystal structures of  $(\text{ET})_4\text{HgBr}_4(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2)$  were determined by single crystal X-ray diffraction. The structure of these compounds is specified by the alternation of conducting layers differing in the direction of radical cation stacks. The stacking direction in one conducting layer is perpendicular to those of the nearest-neighboring layers. The divalent  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$  anion is characterized by tetrahedral configuration of the Hg-Br bonds. It forms eight shorten Br $\cdots$ H contacts with hydrogen atoms of six ET radical cations enforcing them to stack in mutually orthogonal directions in the neighboring layers of crystal. Room-temperature conductivity of the salts is 5-40 S/cm in the direction parallel to conducting layers and  $(3\text{-}5)\times 10^{-3}$  S/cm in the orthogonal direction. Anisotropy of conductivity is  $(10^3 - 10^4)$ . The study of the temperature dependences of resistivity along the conducting layers and across them was performed. For most of  $(\text{ET})_4\text{MBr}_4(\text{halogenobenzene})$  salts the intralayer electrical properties showed the metallic behavior down to temperature varying within 4.3-100 K range depending on the salt composition. Below these temperatures slight increases of electrical resistivities were found. Transverse electrical resistivity measured in the interlayer direction revealed a semiconducting behavior with the temperature decrease. In some samples it decreased slightly down to 150-120 K and after that increased.  $(\text{ET})_4\text{HgBr}_4(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2)$  proved to be a semiconductor in either of the two directions both along and across the conducting layers. The study of the temperature dependences of conductivity revealed the anomalies of the resistivity curves in  $(\text{ET})_4\text{MBr}_4(\text{solvent})$  salts in 230-285 K range. These anomalies could possibly derive from some structural changes similar to those found in  $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4(\text{PhCl})$  salt.

*This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (No.08-03-00480).*

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ORGANIC CONDUCTORS (EDT-TTF)<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> AND (TMET)<sub>5</sub>Hg(SCN)<sub>(4-X)</sub>I<sub>X</sub>

E.I. Zhilyaeva, E.I. Yudanova, S.A. Torunova, R.B. Lyubovskii, R.N. Lyubovskaya

*Institute of Problems of Chemical Physics RAS*

*zhilya@icp.ac.ru*

The properties of organic conductors based on radical cation salts are defined by packing motif of donor molecules in stacks or layers and the structure of anions. As a rule, layered organic conductors based on radical cation salts are built from conducting layers with similar orientation of stacks formed by radical cations. Using electron donor molecules, namely, (ethylenedithio)tetrathiafulvalene (EDT-TTF) and bis(dimethylethylenedithio)tetrathiafulvalene (TMET) we synthesized radical cation salts comprising metal complex anions of  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$  and  $(\text{TMET})_5\text{Hg}(\text{SCN})_{4-x}\text{I}_x$  ( $x\sim 0.35$ ) stoichiometry and measured their conductivity and ESR spectra.

Single crystals were prepared by electrochemical oxidation of EDT-TTF or TMET in the presence of  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HgBr}_3$  or  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CsHg}(\text{SCN})_4/\text{CsI}/\text{crown-6}$  electrolyte, respectively. Radical cation salts of EDT-TTF and TMET are known to show  $\beta$ -packing motif of conducting layers composed of radical cation stacks of one type.  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$  and  $(\text{TMET})_5\text{Hg}(\text{SCN})_{4-x}\text{I}_x$  ( $x\sim 0.35$ ) are organic conductors with different stacking directions in neighboring conducting layers [1], i.e. with differently oriented conducting layers. Room-temperature conductivity of the salts is 3-6 S/cm. The salts demonstrate a semiconducting behavior of the temperature dependence of resistivity with the activation energy equal to 0.09 and 0.13 eV, respectively. The ESR linewidths,  $\Delta H_{\text{pp}}$ , of the salts are 5.5-7.5G and 7-8G, respectively. Narrow  $\Delta H_{\text{pp}}$  values in combination with high enough conductivity of the salts studied by us indicate a quasi-one-dimensional character of electron movement. Angular dependences of g-factor and  $\Delta H_{\text{pp}}$  were

measured for these compounds. An unusual character of the angular dependence of  $\Delta H_{pp}$  was found, when the axis of crystal rotation is parallel to the direction of microwave field  $H_1$ . The maxima and the minima in  $\Delta H_{pp}$  are observed at a rotation through each  $90^\circ$  relative to the initial value, while for g-factor, the changing period is 180 degrees. This is probably due to the superposition of signals from the differently oriented neighboring layers characterized by quasi-one-dimensional electron movement.

*The work was supported by the Program N27 of Fundamental Research of Presidium of RAS.*

[1]. Kazheva O.N., Dyachenko O.N., Zhilyaeva E.I., Shilov G.V., Aleksandrov G.G., Chekhlov A.N., Lyubovskaya R.N., Lyubovskii R.B., XIIth International Symposium on Supramolecular Chemistry, Eilat Israel, October 2002, *Program and Abstracts*, P-15.

## CRYSTAL STRUCTURE OF DIISOPROPYLAMMONIUM BIS(CITRATO)BORATE

I. Zviedre<sup>1</sup>, S. Belyakov<sup>2</sup>

1 - Institute of Inorganic Chemistry of the Riga Technical University, Laboratory of Protective Coating, Riga, Latvia

2 - Latvian Institute of Organic Synthesis, Laboratory of Physical-Organic Chemistry, Riga, Latvia  
irena@nki.lv

The compound  $(C_3H_7)_2NH_2[(C_6H_6O_7)_2B]$  (I) has been synthesized in the form of single crystals and studied by X-ray diffraction. Crystal structure of I has been compared with the structure of salts of bis(citrato)borate anion with alkylammonium cations –  $LH^+[(C_6H_6O_7)_2B] \cdot nH_2O$ , L =  $(CH_3)NH_2$  (II) [1],  $(CH_3)_2NH$  (III) [2],  $(C_2H_5)_2NH$  (IV) [3],  $(C_2H_5)_3N$ , n = 1 (V) [4]. In the structures I – V the central  $BO_4$  tetrahedron of the spiran-type bis(citrato)borate anion is distorted. In the crystals I the bond lengths B–O(carb.) (average 1.492(2) Å) are longer than bonds B–O(hydr.) (av. 1.455(2) Å). The boron-containing heterocycles C–O–B–O–C in the molecules are planar in the limits of  $\pm 0.05$  Å (I, II, one of two heterocycles in IV, one of two nonidentical complex anions in V) or boron atom is declined from these planes (in other heterocycles). The two helate rings are approximately perpendicular ( $88.95(1)^\circ$  in I) within  $2.7^\circ$  in other compounds. In citric acid residues of the compound I the average bond lengths are: in the terminal carboxyl groups C–OH 1.318(2) Å, C=O 1.203(2) Å; in the central carboxyl groups – C–O(H) 1.313(2) Å, C=O 1.216(2) Å.

The influence of organic cations on the packing of crystal structures I – V has been considered. In the molecules containing cations of smaller dimensions (II, III) form the mutual cation–complex anion layers. Along with the increase of the size of organic cations and the decrease of the forces of ion mutual influence, the organic cations and complex anions form the independent structural units – the chains of anions or organic cations (I, IV) or layers (V) bound by hydrogen bonds. The solubility of the isostructural bis(citrato)borates I and IV in water is considerably different (47.27 and 21.43 mg/l correspondingly) due to the influence of cations.

Crystals I are monoclinic, sp. gr.  $C2/c$ :  $a=15.998(1)\text{Å}$ ,  $b=11.081(1)\text{Å}$ ,  $c=13.187(1)\text{Å}$ ,  $\beta=103.34(2)^\circ$ ,  $V=2274.5(2)\text{Å}^3$ ,  $Z=8$ ;  $R1=0.0408$ ;  $wR2=0.0486$  for 2568 independent reflections.

1. Zviedre I., Belyakov S. *Russ. Journ. Inorg. Chem.* (in press).
2. Zviedre I., Belskii V.K. *Latvian Journ. Chem.*, 2007, No 1, pp. 29–42.
3. Zviedre I., Belyakov S. *Latvian Journ. Chem.*, 2007, No 3, pp. 237–248.
4. Zviedre I., Belyakov S. *Russ. Journ. Struct. Chem.* (in press).

## МИКРОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ ИОНА Gd(3+) В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В.Ю. Бузько<sup>1</sup>, Д.В. Кашаев<sup>1</sup>, И.В. Сухно<sup>1</sup>, Ф.В. Девятков<sup>2</sup>, Ю.И. Сальников<sup>2</sup>

1 - Кубанский государственный университет, Факультет химии и высоких технологий, г. Краснодар, Россия

2 - Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета, Казань, Россия  
Buzko@chem.kubsu.ru

Метод <sup>1</sup>H ЯМР обладает высокой информативностью в изучении динамики сольватации парамагнитных акваионов. Поскольку в литературе отсутствуют сведения о микродинамике иона Gd<sup>3+</sup> в N,N-диметилформамиде, то нами были изучены температурные зависимости химических сдвигов и времен протонной магнитной релаксации иона Gd<sup>3+</sup> в жидком диметилформамиде в широком температурном диапазоне (298-373 К).

Изучение скоростей спин-спиновой релаксации различных протонов жидкого N,N-диметилформамида (ДМФ) в присутствии иона Gd<sup>3+</sup> (0.005 М) по методу Карра-Парселла-Мейбума-Гилла показало, что для формильного протона ДМФ значение энергии активации  $\Delta E^\ddagger = 13.41 \pm 0.62$  кДж/моль. Это свидетельствует о том, что корреляционное время  $\tau_R$  является характеристическим для процесса протонной спин-спиновой релаксации формильного протона ДМФ. Для протонов метильных групп ДМФ значения энергии активации процесса спин-спиновой релаксации составляют  $\Delta E^\ddagger = 8.27 \pm 0.24$  кДж/моль и  $10.07 \pm 0.43$  кДж/моль, что свидетельствует о заметном вкладе обменных процессов в спин-спиновую релаксацию протонов метильных групп ДМФ.

Изучение величин времен протонной спин-спиновой релаксации из ширин линий ЯМР позволило установить, что время жизни молекулы ДМФ в сольватной оболочке иона Gd<sup>3+</sup> при изученных температурах составляет  $\approx 10^{-6} - 10^{-5}$  с. Соответствующие рассчитанные значения энтальпии и энтропии активации обмена молекулы ДМФ в сольватной оболочке иона Gd<sup>3+</sup>, усредненные по разным типам протонов, составляют  $\Delta H_{ex}(298) = 7.9 \pm 0.3$  кДж/моль и  $\Delta S_{ex}(298) = 123 \pm 5$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, что позволяет говорить о механизме обмена типа  $I_d$ .

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (грант 07-03-00991).

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

М.А. Кириенко, А.М. Робов, В.А. Федоров

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия  
chem@sibstu.kts.ru

В развитие нашего подхода [1, 2] по интерпретации данных по комплексообразованию в смешанных растворителях проанализированы новые результаты по константам образования (в том числе и коронатных комплексов ряда металлов) в смесях вода – органический компонент. Показана необходимость учета прежде всего действия фактора разбавления и далее некоторых специфических эффектов, таких как изменение координационного числа иона-комплексообразователя, пересольватация и некоторые другие.

Тот же подход использован для объяснения изменения устойчивости ряда аминных и карбоксилатных комплексов, а также комплексов с краун-эффирами в смешанных неводно-



неводных растворителях различного состава. При этом из двух растворителей в этих смесях выбирается растворитель с большим значением донорного числа, второй растворитель, с меньшими донорными свойствами, играет роль разбавителя по отношению к первому. И лишь при относительно больших содержаниях второго компонента начинают проявляться эффекты пересольватации.

Таким образом, экспериментально определяемые брутто-константы равновесий комплексообразования оказалось возможным представить в виде алгебраической комбинации констант более простых равновесий. Была сделана попытка такого же разложения для остальных термодинамических функций.

В ряде случаев имели место специфические эффекты, которые пока не нашли достаточно четкого объяснения.

1. Фёдоров В.А., Исаев И.Д., Эйке М.Ю. // Коорд. химия. 1989. Т.15. №9. С.1152.
2. Федоров В.А., Белеванцев В.И.//Ж. неорган. химии, 2003. Т.48. №4. С.688.

### ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В 1-(ХЛОРМЕТИЛСТАНИЛМЕТИЛ)-2-ПИПЕРИДОНЕ ПО ДАННЫМ ПРЕЦИЗИОННОГО РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

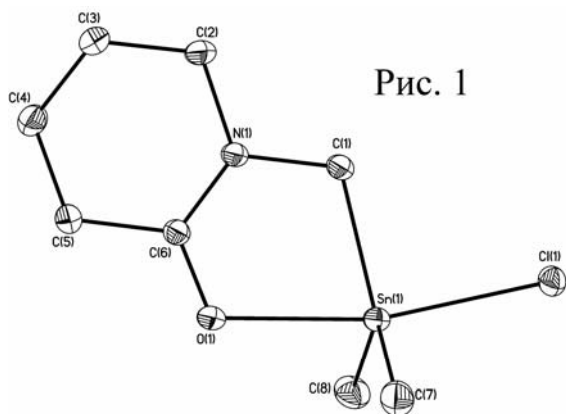
А.А. Корлюков<sup>1</sup>, К.А. Лысенко<sup>1</sup>, И.С. Бушмаринов<sup>1</sup>, А.О. Борисова<sup>1</sup>, М.Ю. Антипин<sup>1</sup>,  
С.Ю. Быликин<sup>2</sup>, Ю.И. Бауков<sup>2</sup>

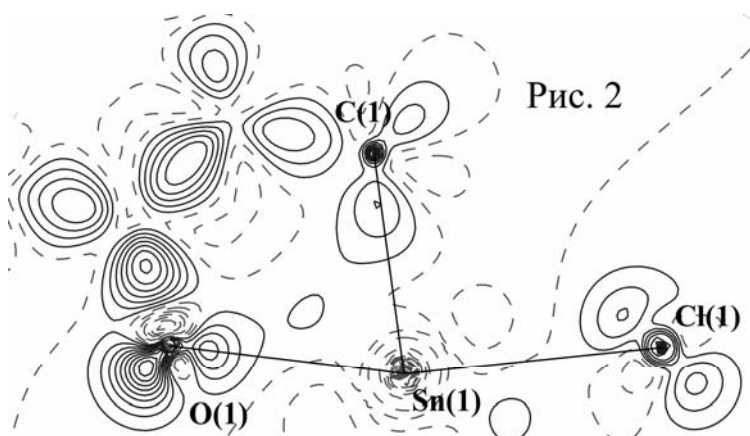
1 - ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, Москва

2 - Российский государственный медицинский университет, Москва

*alex@xrlab.ineos.ac.ru*

Изучено электронное строение кристалла и изолированной молекулы 1-(хлорметилстаннилметил)-2-пиперидона (**1**, рис. 1), рассматриваемого как структурная модель для описания интермедиатов в реакции  $S_N^2$ -типа при тетракоординированном атоме Sn. В кристалле **1** координационный полиэдр атома Sn – искаженная тригональная бипирамида, аксиальные связи Sn-O и Sn-Cl составляют 2.3017(7) и 2.4976(2) Å. В изолированной молекуле **1**, (квантово-химический расчет MP2/6-311++G(d,p)) связь Sn-O на 0.07 Å удлинена, а связь Sn-Cl укорочена на 0.05 Å по сравнению с кристаллом.





Топологический анализ экспериментальной и расчетной функций  $\rho(r)$  показал, что связи Sn-Cl и Sn-O характеризуются небольшой прочностью и высокой полярностью (рис. 2). Полученные данные хорошо согласуются с высокой реакционной способностью атома Cl.

*Все исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-00669).*

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ В СОСТАВЕ МОЛЕКУЛ БОРАЗОТНЫХ ЭФИРОВ

И.В. Котенева, И.А. Котлярова

*Московский государственный строительный университет, кафедра Общей химии, Москва, Россия  
sudeykina@mail.ru*

Вопрос о механизме взаимодействия борной кислоты с аминоспиртами в настоящее время остается открытым. Ряд исследователей предполагают, что в результате взаимодействия борной кислоты с моно- и диэтанолaminaми в водной среде получают продукты с ионными связями. В частности в работах [Скворцов В.Г., Молодкин А.К. и др.] констатировано образование солей замещенного аммония с указанными аминоспиртами составов:  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3^+ \cdot \text{H}_4\text{B}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{NH}_2^+ \cdot \text{H}_4\text{B}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответственно с циклической триметаборатной структурой в анионе.

Однако, ряд авторов [Ниденцу К., Даусон Дж., Алекперов Э.Р., Резник А.М.] указывают на то, что соединения борной кислоты с аминоспиртами значительно устойчивее к гидролизу, чем большинство обычных алкокси- и арилоксиборанов  $\text{B}(\text{OR})_3$ , что по их мнению связано с передачей свободной электронной пары азота на энергетически низкую неучаствующую в образовании связи  $p$ -орбиталь атома бора и приводит к образованию координационной связи  $\text{B} \leftarrow \text{N}$ . Такое взаимодействие обуславливает изменение координационных чисел атомов бора и азота с 3 на 4. При этом образование атомом бора тетракоординационной связи с атомом азота аминогруппы приводит к стабилизации сложноэфирной связи, в следствии чего эта связь становится гидролитически устойчивой в нейтральной водной среде. Полученные продукты, могут быть использованы в качестве гидролитически устойчивых огне-биозащитных модификаторов целлюлозных материалов.

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ И ИХ КАТИОНЫ

Т.А. Кочина<sup>1</sup>, М.Г. Воронков<sup>1</sup>, И.С. Игнатъев<sup>2</sup>, Д.В. Вражнов<sup>1</sup>

1 - Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
2 - Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Россия  
t-kochina@mail.ru

Как известно, тяжелые элементы 14 группы (Si, Ge, Sn, Pb) обладают ярко выраженной способностью расширять свою координационную сферу. Это явилось одной из причин, не позволившей долгое время генерировать и изучать трехвалентные металлорганические катионы  $R_3M^+$  ( $M=Si, Ge$ ) в конденсированной фазе.

В то же время, эта особенность элементов 14 группы (мезоидов) позволяет стабилизировать металлорганические катионы присоединением к катионному центру  $M^+$  атомов с неподеленными электронными парами, содержащимися в группах  $R_2N^-$  или  $RO^-$ . Такой подход, основанный на использовании внутримолекулярной координации для стабилизации катионов, ранее был использован для получения металлоцентрированных элементоорганических катионов.

Наше внимание привлекли практически неизученные новые металлорганические катионы, имеющие атрановую структуру  $X_{3-n}[M^+(OCH_2CH_2)_nNH_{3-n}]$  ( $X=H, F; M=Si, Ge; n=1-3$ ). Положительный заряд этих катионов делокализован за счет сильного внутримолекулярного координационного взаимодействия  $N \rightarrow M$ , которое, однако может изменяться в зависимости от числа циклов  $n$ , природы атома  $M$  и окружающих его заместителей  $X$ .

Не менее интересны и сами внутрикомплексные циклические соединения гипервалентных кремния и германия – атраны, квазиатраны и 2-аминоэтоксипроизводные  $X_nM(OCH_2CH_2)_nNH_{3-n}$  ( $X=H, F; M=Si, Ge; n=1-3$ ). В зависимости от природы заместителей у атома  $M$  эти соединения обладают широким спектром биологической активности. Особенностью их строения является трансаннулярная координационная связь  $N \rightarrow M$ , длина и прочность которой также зависит от числа циклов в соединении ( $n$ ).

Для изучения влияния числа циклов на длину трансаннулярной связи  $N \rightarrow M$  во внутрикомплексных циклических соединениях кремния и германия и их катионах нами проведено квантово-химическое исследование равновесной геометрии молекул  $X_nM(OCH_2CH_2)_nNH_{3-n}$  и катионов  $X_{3-n}[M^+(OCH_2CH_2)_nNH_{3-n}]$ .

При этом установлено, что при  $X=H$  с увеличением числа циклов ( $n$ ) возрастает прочность связи  $N \rightarrow M$ , а при  $X=F$ , напротив, уменьшается, так как положительный заряд атома  $M$  (а следовательно и прочность связи  $N \rightarrow M$ ) возрастает с увеличением суммарной электроотрицательности окружающих его заместителей.

В процессе этих исследований нами разрабатываются новые пути синтеза рассматриваемых соединений (в том числе ранее неизвестных) с целью дальнейшего изучения их структуры, физико-химических свойств и биологической активности.

## МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ АММИАКА К СВОБОДНЫМ И КООРДИНИРОВАННЫМ НИТРИЛАМ

М.Л. Кузнецов<sup>1</sup>, В.Ю. Кукушкин<sup>2</sup>

1 - Московский педагогический государственный университет, Химический факультет, Москва, Россия  
2 - Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
max@mail.ist.utl.pt

Металл-прототируемое нуклеофильное присоединение (НП) аминов к нитрилам  $RC \equiv N$  открывает прямой и легкий путь к одностадийному синтезу, в мягких условиях, амидинов, имеющих широкое практическое использование. Хотя реакции присоединения к нитрилам

с участием металлов активно изучаются в настоящее время, вопрос о механизме НП аминов к  $RC\equiv N$  остается открытым. В настоящей работе теоретическими методами квантовой химии был детально изучен механизм реакции нуклеофильного присоединения аммиака к нитрилам  $RC\equiv N$  – как свободным, так и активированным в платиновом комплексе *транс*- $[PtCl_2(N\equiv CCH_3)_2]$ , – идущей с образованием амидинов. Показано, что данная реакция протекает по одноступенчатому механизму через последовательное образование ориентационного комплекса, 6-членного циклического переходного состояния, содержащего молекулы *транс*- $[PtCl_2(N\equiv CCH_3)_2]$ , аммиака и воды, и конечного продукта реакции, в котором амидин находится в *E*-конформации. Протекание реакции через 4-членное переходное состояние, не содержащее в своем составе молекулу воды, энергетически значительно менее выгодно. Эти результаты указывают на то, что вода, содержащаяся в растворителе, играет роль промотора данного процесса. Энергия активации реакции присоединения  $NH_3$  к комплексу *транс*- $[PtCl_2(N\equiv CCH_3)_2]$  заметно ниже, по сравнению с реакцией НП к свободному ацетонитрилу. Данный активационный эффект интерпретируется с точки зрения как кинетических, так и термодинамических факторов, и его движущими силами является увеличение эффективного положительного заряда на нитрильном атоме углерода и понижение энергии нижней свободной молекулярной орбитали нитрила при переходе от некоординированного лиганда к комплексу. Изучение механизма *E-Z* изомеризации продукта реакции показало, что этот процесс включает депротонирование атома азота аминогруппы, изменение конформации координированного лиганда и протонирование атома азота. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00631).

## КООРДИНАЦИЯ НЕБОЛЬШИХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА НА ДЕГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

С.С. Лалетина<sup>1</sup>, Т.В. Шулимович<sup>1</sup>, В.А. Наслузов<sup>2</sup>, А.М. Шор<sup>1</sup>, Е.А. Шор<sup>2</sup>, А.И. Рубайло<sup>2</sup>  
*1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*  
*2 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*  
*shkulepo@rambler.ru*

Проведены полноэлектронные скалярно-релятивистские DFT(BP) расчеты взаимодействия адсорбированных кластеров золота  $Au_n$  ( $n = 1-5$ ) на дегидратированной поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3(001)$  с использованием схемы внедрения активного центра в решетку молекулярно-механической модели поверхности, учитывающей эффекты взаимной поляризации кластера и его кристаллического окружения [1]. Для моделирования основных структурных характеристик поверхности была использована молекулярно-механическая модель, отвечающая  $p21/m$  структурной группе кристалла  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

Согласно расчетам, адсорбция кластеров  $Au-Au_5$  приводит к образованию слабо заряженных металлических кластеров (до  $-0,2 e$ ). Для кластеров  $Au-Au_4$  с увеличением числа атомов золота наблюдается рост энергии адсорбции от  $0,25$  до  $1,19$  эВ и падение до  $0,31$  эВ при переходе к поверхностному комплексу  $Au_5$ . Энергия адсорбции комплексов на поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3(001)$  несколько ниже (на  $0,1-0,6$  эВ), чем в случае рассчитанных ранее аналогичных комплексов на поверхности  $\alpha$ - $Al_2O_3(0001)$  [2]. В то же время форма кластеров золота, закрепленных на поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3(001)$ , отличается от плоской структуры кластеров в газовой фазе в большей степени, чем это наблюдалось для кластеров на поверхности  $\alpha$ - $Al_2O_3(0001)$ . Адсорбция на поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3(001)$ , также как и на  $\alpha$ - $Al_2O_3(0001)$  не приводит к значительному изменению энергии образования кластеров золота из изолированных атомов.

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №79, проекта №51 программы президиума РАН №27 и гранта Красноярского краевого научного фонда (18G0017).

## Литература

1. V. A. Nasluzov, V. V. Rivanenkov, A. B. Gordienko, K. M. Neyman, U. Birkenheuer, N. Rösch, J. Chem. Phys. **115** (2001) 8157.
2. C. Inntam, L. V. Moskaleva, K. M. Neyman, V. A. Nasluzov, N. Rösch, Appl. Phys. A **82** (2005) 181.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИИ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА НА ЧАСТИЧНО ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

С.С. Лалетина<sup>1</sup>, Т.В. Шулимович<sup>1</sup>, В.А. Наслузов<sup>2</sup>, А.М. Шор<sup>1</sup>, Е.А. Шор<sup>2</sup>, А.И. Рубайло<sup>2</sup>

*1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

*2 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

*shkulepo@rambler.ru*

Проведены полноэлектронные скалярно-релятивистские DFT(BP) расчеты взаимодействия адсорбированных кластеров золота  $Au_n$  ( $n = 1-3$ ) с OH-группами  $\mu_1$  и  $\mu_3$ , полученными в результате диссоциативной адсорбции воды на поверхности  $\alpha-Al_2O_3(0001)$  [1], с использованием схемы внедрения активного центра в решетку молекулярно механической модели поверхности, учитывающей эффекты взаимной поляризации кластера и его кристаллического окружения [2].

Согласно расчетам, наиболее стабильный комплекс атомарного золота образуется при переносе протона группы  $\mu_3$ -ОН на металл ( $E_{ads} = 0,84$  эВ). Из поверхностных комплексов димера  $Au_2$  наиболее устойчивым является изомер, стабилизированный взаимодействием двух терминальных атомов золота с кислородом группы  $\mu_1$ -ОН и решеточным атомом Al ( $E_{ads} = 1.6$  эВ) соответственно. Второй по устойчивости изомер ( $E_{ads} = 1.02$  эВ) получается из предыдущей структуры переходом протона группы  $\mu_3$ -ОН в мостиковое положение над связью  $Au^1-Au^2$  и стабилизируется взаимодействием с одним из решеточных кислородов. Наиболее вероятная форма поверхностного тримера  $Au_3$  ( $E_{ads} = 1.62$  эВ) отвечает взаимодействию одного из атомов золота с атомом кислорода группы  $\mu_1$ -ОН. Кроме того, данная структура стабилизирована взаимодействием двух других атомов  $Au_3$  с катионами поверхности. На 0.48 эВ менее устойчива структура, отвечающая взаимодействию только с поверхностными атомами решетки.

Анализ заселенности атомных орбиталей показал, что при взаимодействии кластеров Au с поверхностными атомами решетки и OH-группами металлические частицы имеют небольшие отрицательные заряды (до  $\sim -0.15$  e). Однако при переносе атомов H группы  $\mu_3$ -ОН на кластеры золота, последние приобретают положительный заряд (до 0.2-0.25 e).

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №79, проекта №51 программы президиума РАН № 27 и гранта Красноярского краевого научного фонда (18G0017).

## Литература

1. L.V. Moskaleva, V.A. Nasluzov, Z.X. Chen, N. Rösch, Phys . Chem. Chem. Phys . **1** (2004) 4505.
2. V. A. Nasluzov, V. V. Rivanenkov, A. B. Gordienko, K. M. Neyman, U. Birkenheuer, N. Rösch, J. Chem. Phys. **115** (2001) 8157.

# КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.В. Макаров<sup>1</sup>, О.П. Чаркин<sup>2</sup>, Н.М. Клименко<sup>1</sup>

1 - *Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии, Москва*

2 - *Институт проблем химической физики РАН, лаборатория квантовой химии, Московская область  
MakarovAnthony@list.ru*

В рамках метода функционала плотности (B3LYP/6-31G) проведены расчеты механизма реакции окисления молекулы метана. В качестве катализаторов рассмотрены комплексы с общей формулой  $Fe(P)(O)(L)$ , где  $L = NH_2, SH$ , а также  $NF_2$  и  $NLi_2$ , последние выбраны в качестве наиболее электронно-акцепторного и электронно-донорного лигандов соответственно.

На начальной стадии реакции происходит адсорбция молекулы метана на поверхности катализатора  $Fe(P)(O)(L)$  с образованием комплекса RC. Затем, через переходное состояние ( $TS_h$ ), происходит отрыв атома водорода от молекулы метана с образованием гидроксильного комплекса и адсорбированного на нем углеводородного радикала (I). Этот промежуточный продукт (I), через переходное состояние ( $TS_{reb}$ ) преобразуется в конечный продукт (P), представляющий собой молекулу спирта, адсорбированную на металлопорфирине.

Дублетное и квартетное состояния комплекса  $Fe(P)(O)(NH_2)$  вырождены по энергии в пределах 1.5 ккал/моль. Секстетное состояние лежит существенно (на 11.3 ккал/моль) выше. Первый барьер активации  $\Delta E_h^\#$  для квартетной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) несколько ниже, чем для дублетной и секстетной, и составляет ~15 ккал/моль. Для дублетной и секстетной ППЭ  $\Delta E_h^\#$  составляет ~18 ккал/моль.

В случае использования других аксиальных лигандов, отличных от  $NH_2$  (см. выше) на качественном уровне картина сохраняется. Замена  $NH_2$  на  $SH$  лиганд, приводит к незначительному увеличению барьера  $\Delta E_h^\#$ . В случае  $NF_2$  лиганда, барьер  $\Delta E_h^\#$  увеличивается до 25 – 30 ккал/моль.  $NLi_2$  лиганд уменьшает барьер  $\Delta E_h^\#$ , но лишь на несколько ккал/моль.

## ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

А.С. Медведева, А.Ю. Тимошкин

*СПбГУ, Химический факультет, кафедра общей и неорганической химии, СПб, Россия  
medvedizza@mail.ru*

Боразин ( $B_3N_3H_6$ ), алюмазин ( $Al_3N_3H_6$ ) и борофосфазин ( $B_3P_3H_6$ ) – простейшие неорганические аналоги бензола – представляют собой шестичленные гетероциклы с чередующимися атомами элементов 13 и 15 групп. Исследование структуры и реакционной способности этих гетероциклов представляет определенный интерес. Известны соединения боразина с вовлечением в образование комплекса всей  $\pi$  – системы гетероцикла [1], а также соединения замещенного боразина с разрушением  $\pi$  – системы при присоединении к гексаметилборазину акцепторных молекул  $AlBr_3$  и  $GaCl_3$  [2]. Для замещенного алюмазина [ $R_3Al_3N_3R'_3$ ] ( $R=Me, R'=(2,6\text{-}^i\text{-}Pr_2C_6H_3)$ ) [3] известны  $\sigma$ -комплексы только с донорными молекулами: пиридином и ацетонитрилом. Ранее нами [4] была показана принципиальная возможность образования устойчивых комплексов боразининов одновременно и с донорной и с акцепторной молекулами (рис. 1). В настоящей работе исследуются энергетические изменения, происходящие при образовании донорно-акцепторных комплексов боразина (BZ), алюмазина (AZ) и борофосфазина (BP).

Структурные и термодинамические характеристики комплексов с аммиаком, пиридином (Py),  $\text{BCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  рассчитаны методом B3LYP с базисным набором TZVP с использованием пакета программ Gaussian03. Получены энергии донорно-акцепторных связей и энергии перестройки доноров, акцепторов и гетероциклов при образовании комплексов (табл. 1). Показано, что энергия перестройки акцептора играет ключевую роль в стабилизации комплекса. Энергия перестройки  $\text{BCl}_3$  существенно больше, чем энергия перестройки  $\text{AlCl}_3$ , что приводит к меньшей стабильности комплексов трихлорида бора. Координационная ненасыщенность и высокая акцепторная способность атомов Al в цикле алюмазина приводит к тому, что при комплексообразовании с  $\text{MCl}_3$  возникают либо хлоридные либо водородные мостики, связывающие атом Al гетероцикла алюмазина с атомом M акцепторной молекулы  $\text{MCl}_3$  (M = B, Al). В связи с тем, что борофосфазин не является планарной молекулой, донорно-акцепторные комплексы борофосфазина устойчивее, чем комплексы боразина.

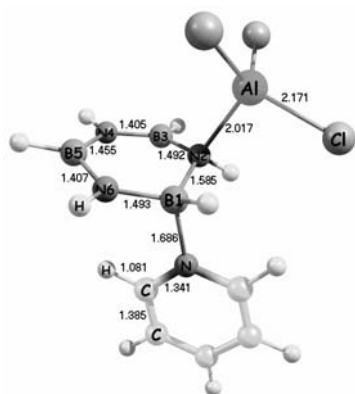


Рис.1. Оптимизированная структура 1-Py, 2- $\text{AlCl}_3$ -BZ.

Табл.1. Энергетические изменения при образовании комплексов с боразинном.

| Комплекс                                  | $\Delta E_{\text{дисс}}$<br>кДж/моль | $\Delta E_{\text{перестр.}}$<br>цикла<br>кДж/моль | $\Delta E_{\text{перестр.}}$<br>$D$<br>кДж/моль | $\Delta E_{\text{перестр.}}$<br>$A$<br>кДж/моль | $nE_{\text{связи}}$<br>кДж/моль |
|---|--------------------------------------|---|---|---|---------------------------------|
| 2- $\text{BCl}_3$ -BZ                     | -43                                  | 58  | -   | 119   | 134                             |
| 2- $\text{AlCl}_3$ -BZ                    | 50                                   | 34  | -   | 36  | 119                             |
| 1- $\text{NH}_3$ , 2- $\text{BCl}_3$ -BZ  | -6                                   | 148   | 0,3   | 133   | 276                             |
| 1- $\text{NH}_3$ , 2- $\text{AlCl}_3$ -BZ | 80                                   | 125   | 0,3   | 50  | 255                             |
| 1-Py, 2- $\text{BCl}_3$ -BZ               | 8                                    | 170   | 3,0   | 140   | 321                             |
| 1-Py, 2- $\text{AlCl}_3$ -BZ              | 92                                   | 147   | 2,9   | 54  | 296                             |
| 1- $\text{NH}_3$ -AZ                      | 78                                   | 25  | 0,1   | -   | 103                             |
| 1-Py-AZ                                   | 75                                   | 31  | 1,5   | -   | 108                             |
| 1-Py, 2- $\text{BCl}_3$ -BP               | 90                                   | 123   | 3,3   | 117   | 333                             |
| 1-Py, 2- $\text{AlCl}_3$ -BP              | 160                                  | 96  | 3,1   | 44  | 303                             |

1. R. Foster, *Nature*; 1962, **195**, 490; J. E. Frey, G. M. Marchand, R. S. Bolton, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 3239-3241.
2. A. Klaus et al., *Chem. Ber.*, 1981, **114**, 2723-2730; A. Klaus, H. Noth, *Chem. Ber.*, 1982, **115**, 2668-2673.
3. J. Lobl, A. Y. Timoshkin, C. Trinh, M. Necas, H. W. Roesky, J. Pinkas, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5678-5685.
4. А. С. Медведева, *Дипломная работа*, СПб, 2008.

## ПЕРЕХОДНЫЙ РЕЖИМ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДУЛЯЦИИ СТС В ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМЫХ СПЕКТРАХ ЭПР ФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ

П.В. Мельников<sup>1</sup>, Л.А. Шундрин<sup>2</sup>, Е.А. Поленов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> - Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

*melnikovsoft@mail.ru*

Реконструкция температурных зависимостей спектров ЭПР свободных радикалов, вызванных динамической модуляцией СТС, обычно основана на разделении двух предельных частотных спектральных режимов заторможенного внутреннего движения, медленного и быстрого. Во многом такая приближённая схема оправдана кажущейся узостью температурного диапазона смены режимов у радикалов с ядрами  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  и др. У свободных радикалов, содержащих подвижные фторалкильные группы, этот наблюдаемый диапазон значительно более широкий.

Для реконструкции таких спектров ЭПР на основе единой феноменологической модели, способной воспроизвести все фазы динамической модуляции на основе оптимизационной реконструкции параметров температурно-зависимой сверхтонкой структуры, нами были впервые выведены необходимые уравнения связи, а также общее уравнение температурной зависимости констант Ферми-контактного СТВ и разработана специальная программа реконструкции.

На этой основе были исследованы температурные зависимости спектров ЭПР нескольких анион-радикалов.

Нам удалось проследить температурную трансформацию СТС анион-радикала (АР)  $2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^\bullet$  в смесях ДМФА-Вода различного состава. Режим заторможенного вращения  $\text{CF}_3$ -группы меняется от медленного, соответствующего практически статической конформации АР, на нижних границах исследованных диапазонов, через достаточно широкий, в десятки градусов, режим промежуточного обмена до быстрого.

Энергия активации сильно зависит от состава растворителя, меняясь от  $36,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  в безводном ДМФА до  $20,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  при доминирующей доле воды  $X(\text{H}_2\text{O})=0,910$ .

## СПИН-ЗАПРЕЩЕННЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

В.И. Минкин<sup>1</sup>, А.Г. Стариков<sup>2</sup>, Р.М. Миняев<sup>1</sup>

*1 - Южный федеральный университет, НИИ физической и органической химии, Ростов-на-Дону, Россия*

*2 - Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*

*minkin@ipoc.rsu.ru*

К спин-запрещенным реакциям и перегруппировкам относятся неадиабатические превращения, в которых переход от реагентов к продуктам включает процессы, происходящие на более чем одной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) с различными мультиплетностями. Несмотря на этот формально жесткий запрет в силу обычно значительного для координационных соединений переходных металлов спин-орбитального взаимодействия такие превращения весьма характерны для этих соединений. Необходимым условием для их реализации является достаточно тесное геометрическое сближение путей реакции на различных ППЭ при относительно низких энергетических затратах (пересечение в так называемой «минимально энергетической точке пересечения» – МЕСР).

Рассматриваются наиболее важные типы спин-запрещенных перегруппировок координационных соединений переходных металлов.

1. Перегруппировки типа спин-кроссовер между низко- и высокоспиновыми состояниями комплексов металлов с  $d^4$ - $d^7$  электронными конфигурациями, индуцируемые путем варьирования температуры и давления.

2. Спин-кроссовер перегруппировки комплексов металлов, осуществляющиеся в растворах комплексов и в кристаллах под действием света: светоиндуцируемый захват возбужденного спинового состояния (LIESST) и управляемый лигандом светоиндуцируемый спин-кроссовер (LD LISC).

3. Валентная редокс-таутомерия комплексов.

4. Конфигурационные перегруппировки между изомерами, с электронными состояниями, различающимися по мультиплетности.

Представлены данные проведенных квантовохимических (DFT B3LYP/6-311++G\*\*) расчетов критических участков ППЭ различной мультиплетности и точек МЕСР для всех указанных типов спин-запрещенных перегруппировок координационных соединений переходных металлов с  $d^4$ - $d^7$  и  $d^8$  электронными конфигурациями.



## ПРИНЦИПЫ И ПУТИ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ

В.С. Миронов

Институт кристаллографии РАН, Москва  
mirsa@list.ru

Рассматриваются общие принципы и конкретные методы создания высокотемпературных мономолекулярных магнитов (ММ) – индивидуальных молекул с эффектом магнитной памяти. Ниже определенной температуры  $T_b$  (температуры блокирования намагниченности) магнитный момент изолированной молекулы фиксируется благодаря эффекту магнитной бистабильности, который реализуется при наличии двухъямного потенциала спиновых уровней вблизи основного состояния. Температура  $T_b$  зависит от высота барьера реориентации спина, который определяется величиной и знаком (отрицательным) магнитной анизотропии [1]. Существующие ММ имеют очень низкие температуры блокирования намагниченности ( $T_b < 3-4$  К); речь идет о создании ММ с  $T_b \sim 30-50$  К и выше. Основной принцип создания высокотемпературных ММ состоит в использовании сильно анизотропных обменных взаимодействий в качестве эффективного источника магнитной анизотропии высокоспиновой молекулы, что позволяет получить очень высокий барьер реориентации спина. Это достигается за счет введения в состав ММ специальных орбитально-вырожденных магнитных центров, что позволяет радикально (на порядок и более) увеличить температуру  $T_b$  [2,3]. Центральной проблемой является поиск подходящих орбитально-вырожденных комплексов, также организация и настройка состава и структуры обменного кластера. Наиболее перспективны орбитально-вырожденные  $5d$  комплексы (в частности,  $[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_7]^{3-}$  и  $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ ), сочетающие высокую обменную анизотропию с сильным обменным взаимодействием. Показано, что в смешанных  $5d-3d$  обменных кластерах с участием этих комплексов  $T_b$  может быть повышена до десятков К в результате формирования особого энергетического спектра ММ молекулы, в котором двукратно вырожденный основной спиновый уровень отделен большой щелью (сотни  $\text{см}^{-1}$ ) от возбужденных спиновых уровней. Изложены результаты поиска новых орбитально-вырожденных  $5d$  комплексов и изучения их магнитных свойств, а также представлены результаты исследования спиновых спектров ММ кластеров с сильно анизотропными обменными связями [4]. Предложены конкретные структуры высокотемпературных ММ кластеров. Обсуждены недавние экспериментальные результаты в этой области [5,6], рассмотрены перспективы создания ММ с  $T_b > 100$  К.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-01173а.*

- [1] Gatteschi, D., Sessoli, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).
- [2]. В.С. Миронов, *Докл. РАН, (физическая химия)* **397**, 155 (2004).
- [3]. В.С. Миронов, *Докл. РАН, (физическая химия)* **408**, №3, 348-354 (2006).
- [4]. В.С. Миронов, *Докл. РАН, (физическая химия)* **415**, №3, 357-363 (2007).
- [5]. D.E. Freedman et al, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2884 (2008).
- [6]. M.G. Hillifer et al, *Chem Commun.* 5752 (2008).

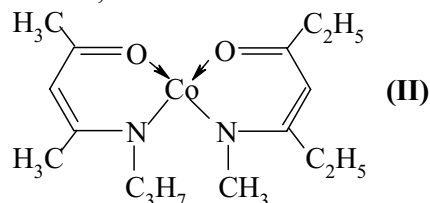
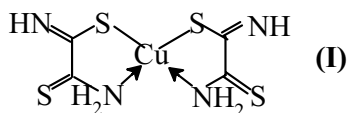
## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗАМЕНИТЕЛЬНОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ ДЛЯ СОСТАВЛЕНИЯ НАЗВАНИЙ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

О.В. Михайлов

Кафедра аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия  
ovm@kstu.ru

Чтобы быть правильно поняты другими своими коллегами, в настоящее время все химики должны уметь точно называть химические вещества, а потому каждый уважающий себя и свою профессию химик должен знать принципы современной химической номенклатуры и уметь ее использовать. Однако до сих пор номенклатурные проблемы координационной химии, несмотря на их важность, на Чугаевских конференциях практически не обсуждались.

В подавляющем большинстве случаев координационные соединения называют по т.н. координационной номенклатуре IUPAC, хотя это – отнюдь не единственный вариант для составления их названий. В частности, для составления названий бис-хелатных комплексов, где КЧ = 4, весьма перспективной оказывается заменительная номенклатура, в рамках которой родоначальным соединением оказывается т.н. гетероциклический гидрид, в названии которого отражено название карбоциклического соединения, получающегося в результате виртуальной (мысленной) замены всех содержащихся в циклической группировке атомов на атомы углерода, природа же заменяемых атомов и их положение в этой группировке отражается посредством специальных префиксов и локантов [1]. Так, гомолигандный комплекс меди(II) с этандитиоамидом-1,2 (дитиооксамидом), имеющий формулу I, который по координационной номенклатуре называется бис(дитиоокс-амидато-N,S)медь(II) или бис(этандитиоамид-1,2-ато-N,S)медь(II), по заменительной номенклатуре будет называться 2,8-диимино-1,9-дитиа-4,6-диаза-5-купрастиро[4.4]нонандитион-3,7 или 2,8-диимино-3,7-



дитио-1,9-дитиа-4,6-диаза-5-купрастиро[4.4]нонан, гетеролигандный комплекс кобальта(II) с 5-метил-4-азагептен-5-он-7 и 3-этил-2-азагептен-3-он-5 II, называемый по координационной номенклатуре [5-метил-4-азагептен-5-он-7)ато][3-этил-2-азагептен-3-он-5)ато]кобальт(II), по заменительной номенклатуре будет именоваться 5,8,10-триметил-7-пропил-2,4-диэтил-1,11-диокса-5,7-диаза-6-кобальтастиро[5.5]ундекатетраен-1,3,8,10. В связи со сказанным в настоящем докладе обсуждены возможности заменительной номенклатуры в составлении названий металлокомплексов, а также вопросы, касающиеся совершенствования номенклатуры координационных соединений в целом.

[1] Газизов М.Б., Каримова Р.Ф., Газизова К.С., Хайруллин Р.А. Номенклатуры химических соединений. Москва, Альфа-М, 2006. С. 72-73.

## РАСЧЕТ КОНСТАНТ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ С О-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.И. Мишустин

Московский государственный университет инженерной экологии, Москва, Россия  
mai01@rambler.ru

Для предсказания путей неконтролируемой миграции радиоактивных веществ из хранилищ или оказавшихся в почве в результате аварий на АЭС или ядерных испытаний,

необходимо знать константы стабильности комплексных соединений актинидов с лигандами, присутствующими в природных водах. Существующие базы данных экспериментально измеренных констант малы, поэтому актуально развитие теоретических методов их расчета. Предложенный ранее метод интегрирования функции плотности распределения лигандов относительно катиона [1] применен для расчета констант стабильности 1:1 комплексов катионов  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ,  $\text{Bk}^{3+}$ ,  $\text{Cf}^{3+}$  и трехвалентных лантанидов с анионами  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , уксусной, пропионовой, гликолевой, молочной, бензойной и салициловой кислот в водных растворах. Эти кислоты служат модельными для гуминовых и фульвиновых кислот, играющих существенную роль в связывании катионов металлов в природных водах.

Преимущественно ионные координационные связи в этих комплексах имеют ковалентную составляющую. На основе литературных данных квантово-химических расчетов структуры и энергии связи моногидратов в газовой фазе и собственных расчетов оценены относительные вклады ковалентности в энергии координационных связей. Показано, что и для лантанидов, и для актинидов ковалентная составляющая связей постепенно растет с ростом атомного номера металла, причем для актинидов она выше в среднем на 20% по сравнению с лантанидами с близкими значениями ионных радиусов. Ковалентная составляющая мало зависит от типа лиганда. Рассчитанные значения констант стабильности согласуются с экспериментальными данными в пределах порядка величин для всех рассмотренных комплексов. Значения констант для карбоксилатных комплексов изменяются в сравнительно небольшом диапазоне. Найдено, что определяющую роль в величине константы стабильности 1:1 комплексов играют свойства катиона и заряды на электроно-донорных атомах лиганда, тогда как размер и форма лигандов в большинстве случаев играют второстепенную роль.

1. Мишустин А.И. Журн. неорг. химии. 2004. т.49. №1. с.84; 2005. т.50. №11. 1906; 2007. т.52. №2. с.326; 2008. т.53. №9. с.1475.

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА СЕРЕБРА (I) С 2,2 - ДИПИРИДИЛОМ И СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ В МЕТАНОЛ-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
ox7703@isuct.ru*

Растворитель является одним из инструментов управления химическими процессами. Для установления общих закономерностей влияния растворителя на смещение равновесия химических реакций используется сольватационный подход, основанный на термодинамической характеристике сольватации всех участников рассматриваемого равновесия. Нами были получены при 298,15К калориметрическим методом энтальпийные характеристики реакции комплексообразования, энтальпии переноса иона серебра (I) и методом распределения – энергии Гиббса переноса лиганда по всему составу растворителя. С использованием литературных данных [1,2,3] рассчитаны термодинамические характеристики переноса комплексных ионов.

Установлено, что экзотермичность сольватации всех участников реакции комплексообразования  $\text{Ag}^+$  с 2,2' - дипиридиллом возрастает с увеличением концентрации диметилформамида в метанол – диметилформамидных смесях. Уменьшение экзотермичности реакции образования монокомплекса обусловлено усилением сольватации дипиридила. Аналогичное соотношение сольватационных вкладов реагентов наблюдается и по второй ступени координации.

Совершенно иная картина имеет место при анализе вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексов  $\text{Ag}^+$  с 2,2'-дипиридилем в метанол – диметилформамидных растворителях. Здесь наблюдаются существенные изменения сольватного состояния центрального иона при замене молекул растворителя на лиганд по 1 и 2 ступени координации. Это вызывает аномальное соотношение сольватационных вкладов реагентов в смещение равновесия комплексообразования. Можно предположить, что при замене молекулы растворителя на лиганд, происходит глубокая структурная и энергетическая перестройка координационной сферы.

1. Быкова Г.С., Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Журн. физ. химии. – 1995. – Т.69. – №7. – С.1330–1331
2. Пухлов А.Е., Репкин Г.И., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т.47. – №8. – С.1385-1386.
3. Stroka J., Schneider H. // Polish J. Chem. – 1980. – V.54. – P.1805-1814.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ С L-ЦИСТИНОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Г.В. Новикова, А.А. Лешок, А.И. Петров, Н.Н. Головнев

*Сибирский Федеральный Университет, Институт Цветных Металлов и Материаловедения, Красноярск, Россия  
galina-n@mail.ru*

Взаимодействие палладия(II) с S-донорными лигандами имеет большое значение в аналитической химии, технологии, медицине и материаловедении. Лиганды, содержащие донорные атомы S в группировке C-S-S-C обладают малой способностью связываться с ионами металлов. Это позволяет предположить, что, с учетом высокой прочности связи Pd-S, лиганды с данным функциональным фрагментом будут более селективны к палладию по сравнению с другими широко применяемыми реагентами, например тиоамидами. Примером лиганда с группировкой C-S-S-C является аминокислота цистин ( $\text{H}_2\text{CySS}$ ), которая, наряду с цистеином, является важнейшей S-содержащей аминокислотой. Цель настоящей работы изучение взаимодействия иона  $\text{PdCl}_4^{2-}$  с цистином в солянокислых растворах при различных концентрационных условиях и температуре.

Ионную силу, равную 0.50 или 1.00 создавали  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaClO}_4$ . Концентрацию Pd(II)  $\{C_{\text{Pd}}\}$  изменяли от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  М, а концентрацию  $\text{H}_2\text{CySS}$  от  $5 \cdot 10^{-5}$  до 0.01М. Растворы выдерживали сутки для достижения химического равновесия. Электронные спектры поглощения рабочих растворов регистрировали в диапазоне длин волн ( $\lambda$ ) 240-500 нм на сканирующем спектрофотометре «Evolution 300» с использованием кварцевых кювет ( $l=1$  см). Во всех случаях электронные спектры поглощения были однотипны. Из спектральных данных рассчитывали изменение оптической плотности за счет комплексообразования ( $\Delta A$ ). Отсутствие зависимости положения максимума поглощения от  $C_{\text{Pd}}$  в совокупности с условием  $C_{\text{Pd}} > C_{\text{CySS}}$  согласуется с образованием монокоординированного моноядерного комплекса.

Условные константы устойчивости монокомплексов ( $\beta_1^*$ ) при  $l = 1$  см рассчитывали по уравнению

$$\frac{\Delta A}{C_M} = \Delta \varepsilon \beta_1^* C_L - \beta_1^* \Delta A$$

Здесь  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\text{ML}} - \varepsilon_M - \varepsilon_L$ , где  $\varepsilon_{\text{ML}}$ ,  $\varepsilon_M$ , и  $\varepsilon_L$  – молярные коэффициенты экстинкции комплекса, металла и лиганда,  $C_M$  и  $C_L$  – аналитические концентрация палладия и цистина.

Изучено влияние на комплексообразование кислотности раствора и равновесной концентрации хлорид-ионов ( $[\text{Cl}^-]$ ). При  $[\text{Cl}^-] = 1.0, 0.5$  и  $0.25\text{M}$  в диапазоне  $[\text{H}^+]$  от 0.10 до

1.00M установлено образование комплекса  $\text{Pd}(\text{H}_4\text{CySS})\text{Cl}_3^+$ , определена соответствующая константа равновесия. На основании анализа полученных зависимостей условных констант устойчивости от  $[\text{Cl}^-]$  и  $[\text{H}^+]$  предположена монодентатная координация цистина к Pd(II) через атом серы.

## AB INITIO РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ ГР СПЕКТРОВ КЛАТРАТОХЕЛАТА ЖЕЛЕЗА(II) С ДИХЛОРДИОКСИМОМ

И.Я. Огурцов<sup>1</sup>, К.И. Туртэ<sup>1</sup>, Я.З. Волошин<sup>2</sup>

*1 - Институт Химии Академии Наук Молдовы, Кишинев, Молдова*

*2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия  
turtac@yahoo.com*

<sup>57</sup>Fe  $\gamma$ -резонансные мессбауэровские спектры тетрагонально-бипирамидальных «чугаевских»  $\alpha$ -диоксиматов железа(II) существенно отличаются по своим параметрам от таковых для тригонально-призматических – тригонально-антипризматических клатрохелатов железа(II). Установление особенностей электронного строения этих двух классов  $\alpha$ -диоксиматов железа(II) представляет интерес для правильной интерпретации экспериментальных данных.

В настоящей работе выполнены расчёты электронной структуры комплексов  $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2$  (**1**),  $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BCH}_3)_2$  (**2**) и  $\text{Fe}(\text{GmH})_2\text{Pu}_2$  (**3**). В рамках ограниченного метода Хартри-Фока-Рутана для низкоспинового состояния этих комплексов ( $s = 0$ ) была оптимизирована их геометрия и для оптимизированной геометрии были выполнены расчёты электронной структуры комплексов. Для подтверждения теоретически и экспериментально наблюдаемого диамагнетизма этих соединений в основном состоянии в рамках метода конфигурационного взаимодействия дополнительно рассчитаны энергии нижайших многоэлектронных состояний (с учётом более чем 3000 многоэлектронных конфигураций). Для каждого из исследованных комплексов расчёты были проведены в предположении наиболее высокой возможной симметрии ( $D_{2h}$  для **3** и  $D_{3h}$  для **1** и **2**).

Полученные геометрические параметры молекул исследованных комплексов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Используя распределение электронных зарядов, были получены следующие значения для квадрупольных моментов (в единицах BUCKINGHAMS):  $Q_{xx} = 30.81$ ,  $Q_{yy} = 14.96$ ,  $Q_{zz} = -45.77$  (для **1**) и  $Q_{xx} = 1.24$ ,  $Q_{yy} = -62.98$ ,  $Q_{zz} = 61.74$  (для **3**). Эти результаты указывают на более сильную анизотропию кристаллического поля в соединении **3** по сравнению с комплексами **1** и **2**, что объясняет различие в экспериментально наблюдаемых величинах квадрупольного расщепления в <sup>57</sup>Fe мессбауэровских спектрах. Рассчитанная электронная структура комплексов **1** – **3** позволила также интерпретировать другие параметры  $\gamma$ -резонансных спектров.

**Благодарность.** Представленные научные результаты были получены при частичной финансовой поддержке исследований в рамках проекта РФФИ - АНМ Nr. **08.820.05.34RF**, за что авторы выражают искреннюю благодарность.

# РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ СВЯЗЫВАНИЯ КАТИОНОВ ПОЗДНИХ И РАННИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ФОСФИНИСТЫМИ КИСЛОТАМИ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

В.Г. Савченко, Ю.А. Устынюк, Ю.В. Бабин  
ГОУ ВПО ТГЭУ  
buv@list.ru

Фосфинистые кислоты  $R_2POH$ , представляющие собой одну из таутомерных форм гидрофосфорильных соединений ( $R_2P(O)H \rightleftharpoons R_2POH$ ), находят все более широкое применение в качестве донорных лигандов в металлокомплексном катализе [1]. Они имеют два донорных центра, способных координировать катионы металлов – мягкий фосфорный и жесткий кислородный. В соответствии с принципом ЖМКО поздние переходные металлы (Pt, Pd, Rh, Ir...) обычно координируются по атому фосфора, в то время как ранние переходные металлы связываются с атомом кислорода. Донорные свойства обоих донорных центров можно изменять в весьма широких пределах, варьируя радикалы при атоме фосфора и тем самым изменяя свойства каталитической системы. Изучая возможности построения биядерных каталитических систем, содержащих пары переходных металлов «поздний – ранний» на основе гидрофосфорильных соединений, мы провели предварительную теоретическую оценку прочности связывания ионов ряда переходных металлов с двумя центрами для двух фосфинистых кислот с донорными  $((CH_3)_2POH)$  и акцепторными  $((CF_3)_2POH)$  группами при фосфоре. В расчетах использовался метод функционала плотности (градиент-корректированный функционал PBE, TZ2p базис для валентных электронов и псевдопотенциалы SBK для остовных электронов), реализованный в программном комплексе «ПРИРОДА» [2]. В докладе будут представлены данные по геометрии комплексов, энергиям связывания катионов, распределению зарядовой плотности.

[1] Устынюк Ю.А., Бабин Ю.В., Рос.хим.ж.(Ж. Рос.хим.об-ва им.Д.И. Менделеева ), 2007, 51, С.129.

[2] Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Изв. АН. Сер. хим. 2005 № 3. С. 804.

## ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 2-ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОДИАЦЕТАТА КОБАЛЬТА(II) И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

М.Г. Семенова, В.И. Корнев  
Удмуртский Государственный Университет, Биолого-химический факультет, Ижевск, Россия  
maria\_semenova85@mail.ru

Спектрофотометрическим методом на перхлоратном фоне ( $NaClO_4$ ) для  $\mu = 0.1$  при  $T = 20 \pm 2^\circ C$  изучено гетеролигандное комплексообразование кобальта(II) с 2-гидроксиэтилиминодиуксусной кислотой ( $H_2Heida$ ) в присутствии дикарбонновых кислот ( $H_2Dik$ ): щавелевой ( $H_2Ox$ ), малоновой ( $H_2Mal$ ) и янтарной ( $H_2Suc$ ).

Анализ экспериментальных данных проводили с помощью математических моделей, используемых в программе SPSS, которая позволяет оценить возможность существования в растворе широкого спектра комплексных частиц и выделить из них те, учет которых достаточен для воспроизведения наблюдаемой картины. Рассчитано мольно-долевое распределение комплексов в зависимости от pH для каждой изученной системы и определены границы значений pH существования комплексов.

По виду кривых  $A = f(pH)$  можно заключить, что в сильнокислой среде формируются гетеролигандные кислые комплексы (кроме системы  $Co(II)-H_2Heida-H_2Ox$ ), которые существуют в области pH 1.3–6.9 ( $CoHeida(HMal)^-$ ),  $\lg \beta = 15.58 \pm 0.28$  и 1.9–7.5

(CoHeida(HSuc)<sup>-</sup>, lg β = 14.73 ± 0.43). Во всех системах процесс формирования комплексов состава 1:1:1 начинается в кислой среде (pH = 2.0, 2.4 и 3.4 для CoHeidaOx<sup>2-</sup> (lg β = 12.39 ± 0.15), CoHeidaMal<sup>2-</sup> (lg β = 11.07 ± 0.43) и CoHeidaSuc<sup>2-</sup> (lg β = 9.49 ± 1.65) соответственно), комплексы существуют вплоть до pH = 12. В среде, ближе к нейтральной, происходит формирование комплексов 1:2:1, которые существуют при pH > 5.0, 6.0 и 5.2 для комплексов CoHeida<sub>2</sub>Ox<sup>4-</sup> (lg β = 16.28 ± 0.61), CoHeida<sub>2</sub>Mal<sup>4-</sup> (lg β = 14.07 ± 1.09) и CoHeida<sub>2</sub>Suc<sup>4-</sup> (lg β = 13.53 ± 1.55) соответственно. При pH > 9 (для систем Co(II)–H<sub>2</sub>Heida–H<sub>2</sub>Ox и Co(II)–H<sub>2</sub>Heida–H<sub>2</sub>Mal) и pH > 8.6 (для системы Co(II)–H<sub>2</sub>Heida–H<sub>2</sub>Suc) происходит гидролиз средних комплексов и формирование гетеролигандных гидроксокомплексов Co(OH)HeidaOx<sup>3-</sup>, Co(OH)HeidaMal<sup>3-</sup> и Co(OH)HeidaSuc<sup>3-</sup>, логарифмы констант устойчивости которых равны 15.70 ± 0.28, 14.18 ± 0.52 и 13.24 ± 1.51 соответственно.

На совместимость молекул H<sub>2</sub>Heida и H<sub>2</sub>Dik в смешанолигандных комплексах Co(II) указывает то, что константы сопропорционирования для всех смешанолигандных комплексов больше единицы, а константы устойчивости гетеролигандных комплексов больше среднего геометрического из соответствующих однороднолигандных дикомплексов металла.

## ДВУХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ МОСТИКОВЫХ ЛИГАНДОВ

В.М. Смоляков, В.В. Гребешков

*Тверской государственный университет, кафедра физической химии, Тверь, Россия  
smolyakov@inbox.ru*

Обсуждаются изомеры замещения мостиковых атомов (или групп атомов) в комплексных соединениях типа [Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] и [W<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>, содержащих два иона металла. Дан вывод изомеров на основе теоремы Пойа. Установлены формулы симметрии Z, производящие функции для определения числа хиральных и ахиральных изомеров, распределения изомеров по семействам ρ(m) и в зависимости от числа m мест замещения.

Димерные формы хлоридов Al(III), Be(I) пространственно представляют собой два тетраэдра с общим ребром (два мостика). Роль мостиков могут играть, например, OH<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Группа симметрии полиэдра – D<sub>2h</sub>, операции – E, 3C<sub>2</sub>, i, 3σ, а формулы симметрии для вывода количества изомеров [Al<sub>2</sub>Э<sub>6-k-l</sub>X<sub>k</sub>Y<sub>l</sub>] без учета энантиомерии и с учетом свойств хиральности соответственно найдены следующими:

$$Z(D_{2h}) = 1/8(f_1^6 + 3f_2^3 + 3f_2^2f_1^2 + f_2^4f_1), \quad (1) \quad Z(D_2) = 1/4(f_1^6 + 2f_2^3 + f_2^2f_1^2). \quad (2)$$

(X, Y, ... некоторые заместители мостиковых лигандов а k, l, ... – их число в соединении).

Замещенные [Al<sub>2</sub>Э<sub>6-k-l</sub>X<sub>k</sub>Y<sub>l</sub>] распадаются на 11 семейств по количеству разбиений числа 6 на положительные части: h<sup>6</sup>, h<sup>5</sup>x, h<sup>4</sup>x<sup>2</sup>, h<sup>4</sup>xy, h<sup>3</sup>x<sup>3</sup>, h<sup>3</sup>x<sup>2</sup>y, h<sup>3</sup>xyz, h<sup>2</sup>x<sup>2</sup>y<sup>2</sup>, h<sup>2</sup>x<sup>2</sup>yz, h<sup>2</sup>xyzu, hxuzuv, содержащие по (1) соответственно 1, 2, 5, 6, 5, 11, 18, 18, 27, 48, 90 изомеров, среди которых соответственно 0, 0, 1, 2, 1, 5, 12, 9, 19, 42, 90 имеют энантиомеры.

Вольфрам, таллий и др. образуют двухъядерные ионы со структурой, в которой два октаэдра соприкасаются гранями (три мостика). Группа симметрии полиэдра – C<sub>2v</sub>, операции – E, C<sub>2</sub>, 2σ<sub>v</sub>, а формулы симметрии для определения числа изомеров [W<sub>2</sub>Э<sub>9-k-l</sub>X<sub>k</sub>Y<sub>l</sub>]<sup>3-</sup> без учета энантиомерии и с учетом хиральности соответственно, следующие:

$$Z(C_{2v}) = 1/4(f_1^9 + f_2^4f_1^1 + 2f_2^3f_1^3), \quad (3) \quad Z(C_2) = 1/2(f_1^9 + f_2^4f_1^1). \quad (4)$$

Замещенные комплекса [W<sub>2</sub>Э<sub>9-k-l</sub>X<sub>k</sub>Y<sub>l</sub>]<sup>3-</sup> распадаются на 30 семейств: h<sup>9</sup>, h<sup>8</sup>x, h<sup>7</sup>x<sup>2</sup>, h<sup>7</sup>xy, h<sup>6</sup>x<sup>3</sup>, h<sup>6</sup>x<sup>2</sup>y, h<sup>6</sup>xyz, h<sup>5</sup>x<sup>4</sup>, h<sup>5</sup>x<sup>3</sup>y, h<sup>5</sup>x<sup>2</sup>y<sup>2</sup>, h<sup>5</sup>x<sup>2</sup>yz, h<sup>5</sup>xyzu, h<sup>4</sup>x<sup>4</sup>y, h<sup>4</sup>x<sup>3</sup>y<sup>2</sup>, h<sup>4</sup>x<sup>3</sup>yz, h<sup>4</sup>x<sup>2</sup>y<sup>2</sup>z, h<sup>4</sup>x<sup>2</sup>yzu, h<sup>4</sup>xyzuv, h<sup>3</sup>x<sup>3</sup>y<sup>3</sup>, h<sup>3</sup>x<sup>3</sup>y<sup>2</sup>z, h<sup>3</sup>x<sup>3</sup>yzu, h<sup>3</sup>x<sup>2</sup>y<sup>2</sup>z<sup>2</sup>, h<sup>3</sup>x<sup>2</sup>y<sup>2</sup>uv, h<sup>3</sup>x<sup>2</sup>yzuv, h<sup>3</sup>xyzuvw, h<sup>2</sup>x<sup>2</sup>y<sup>2</sup>z<sup>2</sup>u, h<sup>2</sup>x<sup>2</sup>y<sup>2</sup>zuv, h<sup>2</sup>x<sup>2</sup>yzuvw, h<sup>2</sup>xyzuvw, hxyzuvw, hxyzuvw, содержащие по (3) соответственно 1, 4, 13, 21, 27, 70, 129, 39, 135, 204, 387, 756, 168, 333, 639, 966, 1899, 3780, 438, 1278, 2520, 1926, 3798, 7560, 15120, 5712, 11358, 22680, 45360, 90720 изомеров, среди которых соответственно 1, 3, 6, 6,

10, 12, 6, 12, 18, 24, 18, 0, 18, 30, 18, 36, 18, 0, 36, 36, 0, 60, 36, 0, 0, 72, 36, 0, 0, 0 изомеров ахиральны. Так, для 168 X-замещенных изомеров комплекса  $[W_2\Theta_{9-k-l}X_kY_l...]^{3-}$  получим ряд  $\Phi'(C_{2v}) = h^9 + 4h^8x + 13h^7x^2 + 27h^6x^3 + 39h^5x^4 + 39h^4x^5 + 27h^3x^6 + 13h^2x^7 + 4h^1x^8 + x^9$ . Изложенные представления важны при построении гомологического ряда изомеров замещения и оценке физико-химических свойств комплексов, не изученных экспериментально.

## НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ МОТИВ ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ

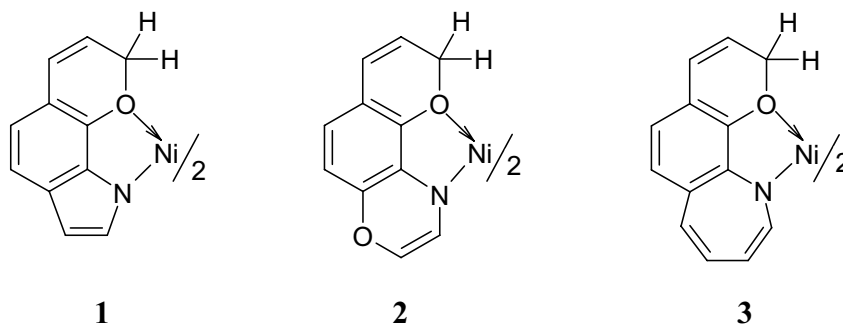
А.Г. Стариков<sup>1</sup>, В.И. Минкин<sup>2</sup>, Р.М. Миняев<sup>2</sup>

*1 - Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*

*2 - Южный федеральный университет, НИИ физической и органической химии, Ростов-на-Дону, Россия  
andr@ipoc.rsu.ru*

Поиск структур с переключаемыми светом магнитными свойствами является одним из важных направлений современной координационной химии. Основные усилия исследователей сосредоточены на изучении шестикоординационных комплексов железа и кобальта, в которых обнаружен ряд эффектов (LIESST, LD-LISC и др.), приводящих к изменению спинового состояния под воздействием облучения. В то же время бисхелатные  $\beta$ -аминовинилкетонатные комплексы Ni(II) с координационным узлом  $N_2O_2$  характеризуются равновесием “квадрат-тетраэдр”, сопровождающимся переходом из диамагнитного в парамагнитное состояние, положение которого существенно зависит от объема заместителя при атоме азота. Существование хелатных комплексов спиросоединений с ионами переходных металлов позволяет рассматривать их как перспективные системы для устройств молекулярной электроники. Подбирая лигандные системы, можно получать комплексы как с открытой, так и с закрытой формами фотохромного лиганда, различающиеся спиновым состоянием.

Методом теории функционала плотности (B3LYP/6-311++G(d,p)) проведено квантовохимическое моделирование строения комплексов Ni(II) с производными хроменов **1-3** с целью поиска структур с переключаемыми светом магнитными свойствами.



Как показали результаты расчетов, для всех рассмотренных систем возможно существование равновесия “квадрат-тетраэдр” в закрытой и открытой формах. Однако относительная устойчивость изомеров комплексов **1-3** существенно зависит от геометрии лигандов. Так, в закрытой форме наиболее предпочтительным является высокоспиновое псевдотетраэдрическое строение координационного узла, в то время как в открытой - планарное низкоспиновое. Для структур **1-3** исследованы механизмы спин-запрещенных перегруппировок.



# ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КРИПТАНДЫ: ОТ КОМПЛЕКСОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ ДО АКТИВАЦИИ ВОДОРОДА

А.Ю. Тимошкин

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, С-Петербург, Россия  
alextim@AT11692.spb.edu

Впервые теоретически обоснована принципиальная возможность существования комплексных соединений с бидентатными лигандами *донорно-акцепторного типа*, в которых один центр представляет собой кислоту, а другой – основание Льюиса. При комплексообразовании с такими криптандами электронизбыточный центральный атом или ион E образует трехцентровую четырехэлектронную связь за счет неподеленной электронной пары основания Льюиса D, вакантной орбитали кислоты Льюиса A и неподеленной электронной пары центрального атома E (рис. 1,а). Обязательным условием является пирамидальная структура донорного и особенно акцепторного фрагмента криптанда. Полученные результаты позволяют утверждать, что структурно-жесткие донорно-акцепторные криптанды могут образовывать комплексы с любым электронизбыточным элементом периодической системы Д.И.Менделеева, включая благородные газы [1]. Предсказано существование *термодинамически стабильных* комплексов аргона и криптона (рис. 2). Показано, что структурно-жесткие донорно-акцепторные криптанды являются активаторами гетеролитической диссоциации молекулярного водорода (рис. 1,б).

Автор благодарен фонду Александра фон Гумбольдта за поддержку работы.

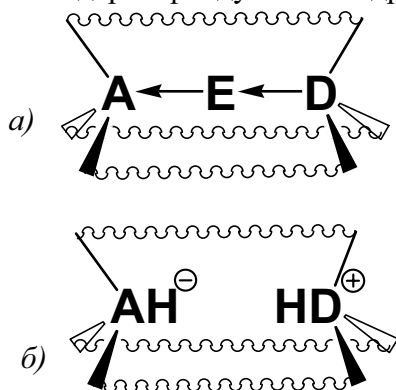


Рис. 1.

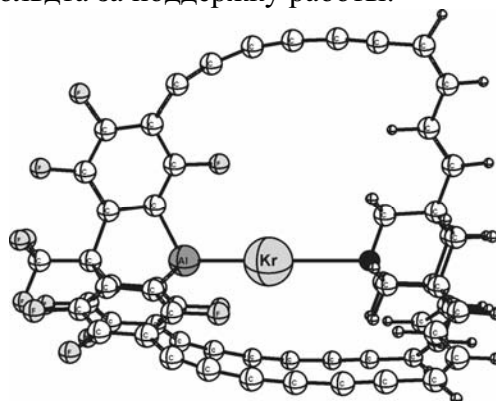


Рис. 2.

[1] Mück L.A., Timoshkin A.Y., von Hopffgarten M., Frenking G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, in press.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В.А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра общей химической технологии, Иваново, Россия  
sharn@isuct.ru

На примере реакций комплексообразования ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  с аминами, аминокислотами и краун-эфиром в смесях воды с органическими растворителями различных классов показано, что растворитель существенным образом изменяет устойчивость координационного соединения, влияет на энергетику и скорость

реакции. При этом управляющая роль растворителя реализуется через изменение сольватного состояния и термодинамических свойств реагентов и продуктов реакции [1]. Обобщение собственных и литературных данных о комплексообразовании ионов d-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типа в водно-органических растворителях позволило установить некоторые общие закономерности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов:

- Влияние растворителя на устойчивость координационного соединения и энтальпию реакции определяется изменением сольватации лиганда ( $\Delta_t Y_L^0$ ) и находится в пределах от 0 до ( $-\Delta_t Y_L^0$ ).
- Различия в изменениях термодинамических характеристик сольватации центрального иона и его комплекса пропорциональны изменению  $\Delta_t Y_L^0$ , а коэффициент пропорциональности ( $\alpha_d$ ) принимает значения от 0 до 1 в зависимости от природы металла и лиганда.

С учетом этих закономерностей проанализированы новые данные, полученные в нашей лаборатории, по изменению устойчивости комплексов серебра (I) с этилендиамином, пиридином, дипиридиллом и краун-эфиром 18-К-6 в бинарных смесях неводных растворителей метанол-диметилформамид и ацетонитрил-диметилсульфоксид. Рассмотрено также влияние составов и природы водно-органических растворителей на термодинамические свойства коронатов металлов, молекулярных комплексов краун-эфиров с некоторыми аминокислотами и пептидами, координационных соединений железа (III) с никотинамидом и никотиновой кислотой.

1. Шорманов В.А., Шарнин В.А. В монографии «Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты». Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука. 1998. с. 172-207.

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОМПЛЕКСО-ОБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

В.А. Шарнин, Н.В. Тукумова, Т.Р. Усачева, С.Н. Алешин  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
oxt-503@isuct.ru

В данной работе методом потенциометрического титрования изучены кислотно-основные и комплексообразующие свойства малеиновой кислоты в зависимости от состава водно-этанольного растворителя. Исследования проводили при  $T=298K$  и ионной силе раствора 0,1, создаваемой перхлоратом натрия. Содержание этилового спирта изменялось от 0 до 0,7 мольных долей. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электродов. Внутренний раствор хлорсеребряного электрода являлся однородным по содержанию этилового спирта к исследуемому с добавлением хлорида лития. Экспериментальные данные обработаны по стандартной программе «PHMETR». Результаты расчета представлены в таблице.

Таблица

|                 | 0         | 0,1       | 0,3       | 0,5       | 0,7       |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $pK_1$          | 1,76±0,04 | 1,80±0,04 | 1,83±0,03 | 1,88±0,03 | 2,31±0,09 |
| $pK_2$          | 5,78±0,04 | 5,90±0,06 | 6,53±0,07 | 7,89±0,07 | 8,38±0,08 |
| $lg\beta_{NiL}$ | 2,83±0,04 | 3,12±0,05 | 3,37±0,05 | 3,76±0,05 | 3,92±0,08 |

Как видно из таблицы, с увеличением содержания этилового спирта наблюдается рост значений констант диссоциации малеиновой кислоты и констант устойчивости ее комплексов с ионами никеля. Такие закономерности отражают влияние состава водно-этанольного растворителя на процесс отщепления протона от карбоксильной группы и

координацию ионов никеля. Аналогичные зависимости наблюдаются в случае кислотно-основных равновесий янтарной и уксусной кислот и реакций их комплексообразования с ионами никеля в водно-этанольных средах.

Результаты исследования могут составить фундамент для практического использования малеиновой кислоты в народном хозяйстве и науке, позволить модифицировать технологические процессы в нужном направлении, разработать новые лекарственные средства.

## **THERMODYNAMICS OF SOLVATION, COMPLEXING AND SPECIFIC INTERACTIONS IN SOLUTION COMPOUNDS WITH HYDROCARBON LIGAND**

A.K. Baev

*International Sacharov Environmental University, Biochemistry department, Minsk, Belarus  
alexeibaev@mail.ru*

Discerning the specificity of liquid condition as probably interpretation of structure with discovery of its most distinctive features we substantiate participation of pentacoordinated carbon in intermolecular interaction in solution of elementorganic compounds with alkyls ligand. Participation of pentacoordinated carbon is conditioned by the availability of essential non-devided  $2s^2$ -electron pair of carbon atom of methyl group of ligand (1). Well-founded fact of dative bond between atom of element and carbon atom of alkyl ligand connected with them secure the understanding the difference in energies of intermolecular interactions in solutions in particular  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{-Ga}(\text{CH}_3)_3$  or  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{-Ga}(\text{R})_3$  (R -  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ). Quantum chemical calculations of  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  showed that one electron pair of each fragment  $\text{A-CH}_3$  is mainly localized on atom C in valent electron structure of  $\text{A}(\text{CH}_3)_k$  and therefore the preconditions of formation of dative bond C (2 e) A(2 e) exist. Thermodynamic analysis of structural changes in solutions of binary systems of alkyl of the third group elements discover the existence of different structure of solvates with difference of specificity of intermolecular interactions of pentacoordinated carbon. We determined the dissociation energies of specific interaction for different solutions and established the rows of their alteration for binary systems of alkyl compounds of the third group elements with methyl and ethyl ligand in this work. We determined the certain regularity with the increasing of number of carbon atom in ligand. We was shown that the minimum on heat of mixing displace to the side of compound with ligand in which the pentacoordinated carbon of terminated methyl group forms more stable specific intermolecular interaction. Hence the minimum on dependence of heat of mixing from composition is the point of inversion for which the solvated compound executes as a solvent. In this case solvated particle is as solvating agent. In the base of another important problem, which are discussed in this lecture is the complexing in solution and gas phase of binary systems at the alkyls the third and fifth group elements (2, 3). On the base of thermodynamic properties of complexing process between alkyls the third and fifth groups and evaporation process of solution we are founded the influence of dative bond in dependence of the number carbon atom in alkyl ligand on the stability of donor-acceptor bond in complex and shown that steric effect is displayed only between contacted carbon atoms in molecule of alkyl compounds.

### References:

- (1) Baev, A.K., *Russian Journal of Coordinated Chemistry*. 1996, 22: 399-401.
- (2) Baev, A.K., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1997, 42: 4-11.
- (3) Baev, A.K.; Michailov, V.E.; Cherniak I.N. *Russian Journal of General Chemistry*. 1995, 65: 1073-1078.

# THE JAHN-TELLER EFFECT. APPLICATIONS TO CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROBLEMS

I.B. Bersuker

*The University of Texas at Austin, Department of Chemistry and Biochemistry, Austin, Texas, USA  
bersuker@cm.utexas.edu*

During the last couple of decades the Jahn-Teller (JT) vibronic coupling effects, including the proper JT effect (JTE), pseudo JTE, and Renner-Teller effect, grew into a general tool for understanding and an approach to solving molecular and solid state problems by revealing the origin of and predicting structural instabilities of any polyatomic system [1]. It became possible after the proof that the JTE is the only source of instability of high-symmetry configurations of *any* polyatomic system (in both degenerate and nondegenerate states), and it has direct applications to stereochemistry, chemical reactions, activation by coordination, electron-conformational changes in biology, to name a few of interest to this talk. The JTE has also a general (“philosophical”) aspect as it serves as a unique mechanism of symmetry breaking in molecular and solid state systems [2] which together with a similar mechanism in particle physics leads to the understanding that *Nature tends to avoid degeneracies* [3]. In molecular systems and condensed matter this natural tendency is conveyed via the JTE.

The talk will also demonstrate a variety of applications of the JTE in chemistry and biology including chemical reactivity and activation by coordination to transition metal systems, copper transference mechanism in metallochaperone enzymes, trigger mechanism of haemoglobin oxygenation, and origin of forces in molecular-level machines (MLM). The latter subject is of special importance and novelty as it lies in the base of all biological molecular motors. The idea of all these (and many other) applications of the JTE is physically transparent and straightforward: since all the instabilities and distortions in any polyatomic system are of JT origin, the background and driving force of any molecular configurational (conformational) changes should be sought for in the mixing of their electronic states, ground and excited, by the nuclear displacements in these changes.

[1]. I.B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, 2006; [2] I.B. Bersuker, *Adv. Quant. Chem.* 44, 1 (2003); I.B. Bersuker, *Proc. XIX Symposium on the JTE*, Springer, Heidelberg (in press).

## QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF STRUCTURES OF CIS- AND TRANS-ISOMERIC CHELATES FORMED IN NI(II) – THIOSEMICARBAZIDE SYSTEMS

D.V. Chachkov<sup>1</sup>, O.V. Mikhailov<sup>2</sup>

*1 - Super-Computer Center of KSC RAS, Kazan, Russia*

*2 - Analytical Chemistry, Certification and Quality Management Department, Kazan State Technological University, Kazan  
chachkov@kstu.ru*

With using of **DFT B3LYP** 6-31G(*d*) hybrid method and Gaussian 98 program, quantum-chemical calculation of space structures of isomeric *bis*-chelate Ni(II) complexes with thiosemicarbazide having **I** and **II** formulas has been carried out. There have been calculated coordinates of all atoms,



bonds lengths, valence and dihedral angles. On the base of data obtained, there has been ascertained that both these complexes have practically plane NiN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> metalchelate grouping. It is

noteworthy that, according to calculation data, basic state of *trans*-isomer in conformity with expectations, is spin singlet, whereas for *cis*-isomer – spin triplet which is on 17.95 kJ/mol lower than singlet. For *trans*-complex **II**, comparison of parameters of calculated structure and found in [1] structure has been carried out and rather good agreement between them has been noted. Also, it has been noticed that this agreement is best for atoms being in composition of metalchelate cycles, is worst, for nitrogen and hydrogen atoms of “peripheral” amino-groups. The similar situation occurs for bond lengths, and for valence and dihedral angles, too. Some comparative data are given in table lower.

| Chemical bond | Bond length according to [1], pm | Bond length according to calculation, pm | Chemical bond | Bond length according to [1], pm | Bond length according to calculation, pm |
|---------------|----------------------------------|--|---------------|----------------------------------|--|
| Ni–N (1)      | 190.5                            | 189.9                                    | C–S (1)       | 176.1                            | 176.9                                    |
| Ni–N (2)      | 190.5                            | 189.9                                    | C–S (2)       | 176.1                            | 176.9                                    |
| Ni–S (1)      | 216.8                            | 219.1                                    | C–N (1)       | 134.2                            | 137.2                                    |
| Ni–S (2)      | 216.8                            | 219.2                                    | C–N (2)       | 134.2                            | 137.3                                    |
| N–N (1)       | 144.7                            | 145.5                                    | N–H (1)       | 87.3                             | 102.5                                    |
| N–N (2)       | 144.7                            | 145.5                                    | N–H (2)       | 89.5                             | 102.3                                    |
| C=N (1)       | 129.6                            | 129.6                                    | N–H (3)       | 87.5                             | 101.3                                    |
| C=N (2)       | 129.6                            | 129.6                                    | N–H (4)       | 88.5                             | 101.0                                    |

As it was expected, calculated parameters of structure of *cis*-complex were found extremely near to ones of structure of *trans*-complex.

All quantum-chemical calculations were made in Super-Computer Center of Kazan Scientific Center of RAS; this work was granted by RFBR (grants NN **06-03-32003** and **09-03-97001**).

[1] Burrows A.D., Harrington R.W., Mahon R.F., Teat S.J. // *Cryst. Eng. Chem.*, 2002. V. 89, N 4. P. 539-544.

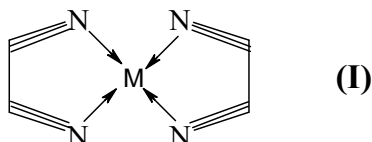
## ABOUT POSSIBILITY OF FORMATION BY DICYAN OF CHELATE COMPLEXES

D.V. Chachkov<sup>1</sup>, O.V. Mikhailov<sup>2</sup>

*1 - Super-Computer Center of KSC RAS, Kazan, Russia*

*2 - Analytical Chemistry, Certification and Quality Management Department, Kazan State Technological University, Kazan, Russia*  
chachkov@kstu.ru

Cyanide anion  $\text{CN}^-$ , nitriles  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$  and isonitriles  $\text{R}-\text{N}=\text{C}$  are known to be rather effective ( $\sigma$ -donor)-( $\pi$ -acceptor) ligands. As distinct from them, for dicyan  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  there are no data concerning complexing of this compound with any *p*-, *d*- and *f*-elements, although, two donor N atoms which at coordination to metal ion could be formed five-numbered metalchelate cycle and chelate complexes **I**, are in this formula



In this connection, quantum-chemical calculation of full energy of  $\text{C}_2\text{N}_2$  molecule at various values of valence angle  $\angle\text{NCC}$  with DFT B3LYP 6-31G(d) method has been carried out by us. Some results of such a calculation have been presented in the *Table 1*. As may be seen from it, with growths of deflection from linearity (corresponding to decrease of  $\angle\text{NCC}$  angle) the difference of energies between linear and «bent» structures of  $\text{C}_2\text{N}_2$   $\Delta E_{0,\alpha}$  rather quickly increases. It has been

Table 1

| $\angle\text{NCC}$ , grad | $\Delta E_{0,\alpha}$ , kJ/mol | $\angle\text{NCC}$ , grad | $\Delta E_{0,\alpha}$ , kJ/mol |
|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 175                       | 1.53                           | 130                       | 162.50                         |
| 170                       | 6.10                           | 125                       | 200.59                         |
| 165                       | 13.66                          | 120                       | 243.30                         |
| 160                       | 24.23                          | 115                       | 289.92                         |
| 155                       | 37.95                          | 110                       | 338.70                         |
| 150                       | 55.00                          | 105                       | 386.49                         |
| 145                       | 75.69                          | 100                       | 428.70                         |
| 140                       | 100.29                         | 95                        | 460.35                         |
| 135                       | 129.13                         | 90                        | 484.44                         |

supposed that paradox noted has been connected namely with rigid linearity of  $\text{C}_2\text{N}_2$  molecule; it must be rather strong bend for formation above-mentioned chelate cycle with  $\angle\text{NCC}$  angle ( $108^\circ$ ), but it, in its turn, requires of rather considerable energetic expenditures ( $\sim 350$  kJ/mol) which do not pay itself at formation of M–C or M–N bonds.

Quantum-chemical calculation has been carried out in Super-Computer Center of KSC RAS at financial support of RFBR (grants NN 06-03-32003 and 09-03-97001).

### COMPLEX FORMATION REACTION BETWEEN CROWN ETHER 18C6 AND GLYCINE IN MIXED SOLVENT MEDIA AT 298.15 K

E. Matteoli<sup>1</sup>, L. Lepori<sup>1</sup>, T.R. Usacheva<sup>2</sup>, V.A. Sharnin<sup>2</sup>

*1 - Institute of Physical-Chemical Processes of National Research Council, Pisa, Italy*

*2 - Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia  
oxt705@isuct.ru*

The crown ethers have found applications in many areas due to their ability to selectively bind cations in solutions. The complex stability for a given metal cation depend on the ratio of the cation and cavity sizes. Moreover the complexation properties of crown ethers depend on the mixed solvent composition as a media of complex formation reaction. The investigations of interactions between amino acids and crown ethers are useful for understanding the nature of host-guest complex formation reactions and for elaborating a model of the influence of mixed solvent composition on equilibria in solutions.

The influence of  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO and  $\text{H}_2\text{O}$ -Acetone mixtures on the thermodynamics of complex formation reaction between crown ether 18-crown-6 (18C6) and glycine (Gly) was studied. Calorimetric titration was used for the study of the interactions between 18C6 and Gly at various concentrations of non aqueous components in mixed solvent. Experimental measurements were carried out using the TAM calorimeter MOD 2277 by Thermometric at 298.15 K. The standard thermodynamic parameters of the complex [Gly18C6] ( $\text{Log}K^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ) were calculated from thermochemical data. The results were discussed on the basis of the solvation thermodynamic approach and the influence of mixed solvent composition on the solvation of the reagents and of the complex was analyzed.

#### Acknowledgement

The authors would like to thank the CNR of Italy and The Ministry of Education and Science of Russian Federation (The analytical departmental target program "Development of scientific potential of the higher school (2009-2010)", project 2.1.1/5593) for the financial support.

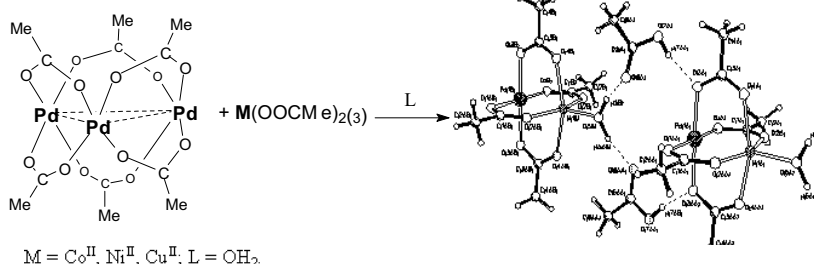
## МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ И ИНТЕРМЕДИАТЫ

### НЕОЖИДАННОЕ УЧАСТИЕ НУКЛЕОФИЛОВ В МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ(II) С ДВУХВАЛЕНТНЫМИ АЦЕТАТАМИ 3D-МЕТАЛЛОВ

Н.С. Ахмадуллина, Н.В. Черкашина, Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев

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

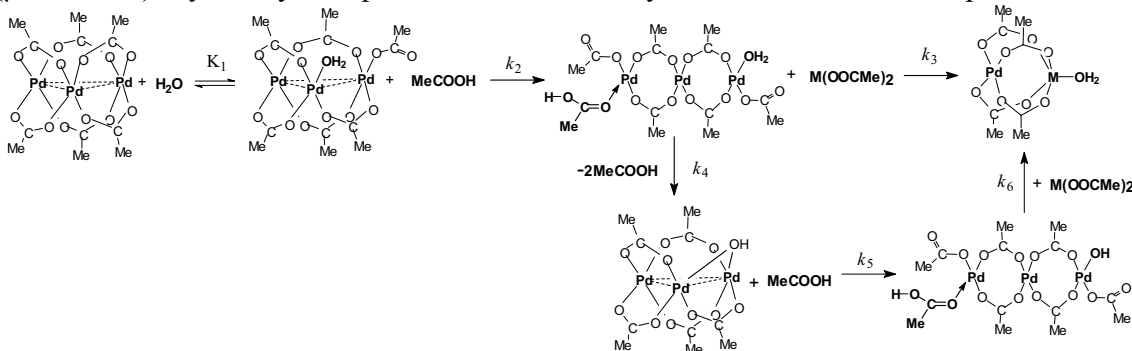
Спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакции ацетата палладия(II) с ацетатами кобальта(II), никеля(II) и меди (II), приводящей к образованию гетеробиметаллических комплексов  $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{HOOCMe})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ).



Реакция протекает крайне медленно в среде тщательно обезвоженной (<0.01 % воды) уксусной кислоты, но существенно ускоряется под действием воды или ацетонитрила.

$$w_0 = k_{\text{эфф}} \frac{[\text{Pd}]_0[\text{M}]_0[\text{H}_2\text{O}]}{1 + \beta[\text{M}_0]}; w_0 = k_{\text{эфф}}[\text{Pd}]_0[\text{M}]_0[\text{AcN}]_0.$$

Полученные данные указывают на то, что ключевую роль в механизме реакции играет активация кинетически инертной циклической структуры исходного комплекса палладия  $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$  путем нуклеофильной атаки молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  или ацетонитрила.



*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 06-03-32578 и 09-03-00514), Фонда Президента РФ (НШ-1733.2008.3) и Президиума Российской академии наук (программа «Направленный синтез неорганических веществ и создание функциональных материалов»).*

# МЕХАНИЗМ ПРОТОНИРОВАНИЯ $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{H}$ : РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

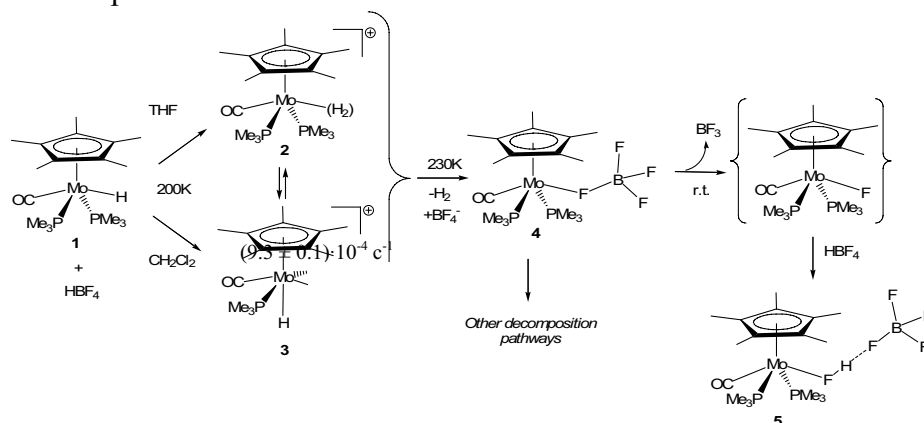
Н.В. Белкова<sup>1</sup>, П.А. Дуб<sup>1</sup>, О.А. Филиппов<sup>1</sup>, Л.М. Эпштейн<sup>1</sup>, Р. Поли<sup>2</sup>, Е.С. Шубина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

<sup>2</sup> - Laboratoire de Chimie de Coordination, UPR CNRS 8241, Toulouse, France

nataliabelk@ineos.ac.ru

Механизм протонирования гидрида молибдена  $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{H}$  (**1**) исследован экспериментально методами молекулярной спектроскопии (ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР) в широком диапазоне температур и теоретически методом DFT с использованием различных функционалов. Установлена возможность конкуренции гидридного лиганда и атома кислорода карбонильной группы в качестве протоноакцепторных центров при образовании водородной связи. Экспериментально показано преимущественное образование Н-комплексов  $\text{CO}\cdots\text{HOR}$  типа со слабыми протонодонорами, в которых карбонильная группа взаимодействует с одной или двумя молекулами HOR. Переносу протона предшествует образование диводородно-связанного комплекса  $\text{Mo}-\text{H}\cdots\text{HOR}$ . Природа растворителя имеет решающее влияние на структуру продукта протонирования гидрида **1**. Единственным продуктом реакции **1** с  $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  в ТГФ является неклассический комплекс **2**, в то время как дигидрид **3** является единственным продуктом в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Схема). Теоретический расчет показал ключевую роль специфической сольватации ионной пары  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{H}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ , которая влияет на прочность контакта катион-анион и тем самым определяет структуру гидридного лиганда. Такой эффект растворителя не имеет прецедентов в литературе. Дальнейшие трансформации комплексов **2** и **3** протекают согласно Схеме.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (08-03-00464) и Отделения Химии и наук о материалах РАН, а также двустороннего гранта Россия-Франция (PICS, РФФИ 05-03-22001) и гранта Президента РФ МК-380.2008.3.

## ОСОБЕННОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ (ДИХЛОР)ГЕРМАНИЙТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА В НЕКООРДИНИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Е.А. Венедиктов, Е.Г. Можжухина

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Российская Федерация

eav@isc-ras.ru

Порфирины занимают важное место в современных фотохимических технологиях, направленных на решение целого ряда научных и прикладных задач. В докладе



обсуждаются фотохимические свойства (дихлор)германийтетрафенилпорфина ( $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$ ) в бензоле.

Установлено, что на воздухе  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$  сравнительно устойчив к действию света. В то же время,  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$  эффективно sensibilизирует фотоокисление типичных акцепторов синглетного молекулярного кислорода ( $^1\Delta_g, ^1\text{O}_2$ ), что указывает на способность  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$  к фотохимической активации  $\text{O}_2$ .

Этот факт подтвержден исследованием sensibilизированной фотолюминесценции  $^1\text{O}_2$  в растворе  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$ . В этом случае квантовый выход фотогенерации  $^1\text{O}_2$ , измеренный относительно sensibilизирующей способности Pd – мезопорфирина –IX диметилового эфира ( $\gamma_\Delta = 1$ ), составляет 0.52. Эта величина ниже квантового выхода фотогенерации  $^1\text{O}_2$  в растворах родственных соединений  $\text{Cl}_2\text{SnTФП}$  и  $\text{ClInTФП}$  ( $\gamma_\Delta \sim 0.9$ ). Полная константа скорости тушения  $^1\text{O}_2$  молекулами  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$  не превышает  $1.4 \times 10^6 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ , а константа скорости химического тушения  $^1\text{O}_2 - 1 \times 10^3 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ .

При длительном облучении светом  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$  испытывает медленное фотопревращение. Кинетический метод изотопного растворителя показывает, что вклад реакции  $^1\text{O}_2$  в фотолиз  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$  не превышает 10 %.

Вопреки обычному представлению о механизме фотодеструкции порфиринов на воздухе, при удалении из раствора кислорода воздуха фотолиз  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$  усиливается в несколько раз, хотя выход флуоресценции  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$ , как и время ее жизни, при этом практически не изменяются. Это свидетельствует о том, что фотолиз  $\text{Cl}_2\text{GeTФП}$  связан с внутримолекулярным превращением его возбужденных триплетных молекул. Обсуждается механизм реакции.

*Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18*

## ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОАКВАТАЦИИ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV) И Ir(IV)

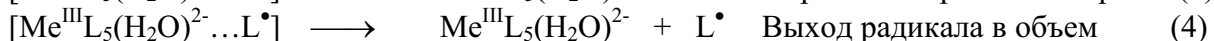
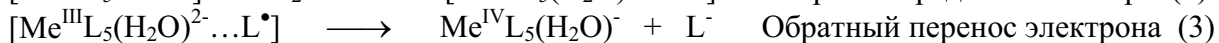
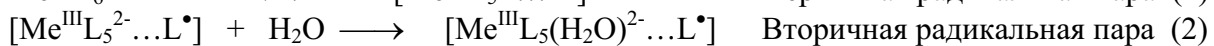
Е.М. Глебов<sup>1</sup>, И.П. Поздняков<sup>1</sup>, А.В. Литке<sup>1</sup>, В.П. Гривин<sup>1</sup>, В.Ф. Плюснин<sup>1</sup>,  
Н.В. Ткаченко<sup>2</sup>, Х. Лемметяйнен<sup>2</sup>

*1 - Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия*

*2 - Институт Химии Материалов, Технологический Университет Тампере, п/я 589, FIN-33101 Тампере, Финляндия*

*glebov@kinetics.nsc.ru*

Фотоакватация координационных соединений протекает по двум основным механизмам. Первый включает в себя гетеролитический разрыв связи металл-лиганд с выходом свободного лиганда в объем. Второй (механизм Адамсона) содержит окислительно-восстановительные стадии. В этом случае предполагается образование двух интермедиатов, первичной и вторичной радикальных пар. Трансформации вторичной радикальной пары приводят к образованию продуктов реакции.



В работе методами наносекундного (308 и 355 нм, 50 нс) и фемтосекундного (420 нм, 60 фс) лазерного импульсного фотолиза изучены первичные стадии фотоакватации галогенидных комплексов Pt(IV) и Ir(IV). Для комплексов  $\text{PtBr}_6^{2-}$  и  $\text{IrCl}_6^{2-}$  удалось проследить всю цепочку фотофизических и фотохимических превращений - от образования франк-кондоновского возбужденного состояния до формирования конечных продуктов реакций. Экспериментальные данные для этих комплексов объясняются в

рамках механизма гетеролитического разрыва связи металл-лиганд. Для комплекса  $PtCl_6^{2-}$  обнаружено образование двух последовательных долгоживущих интермедиатов, интерпретированных как комплексы Pt(III). Фотоакватация  $PtCl_6^{2-}$  происходит по механизму радикальных пар. При определенных условиях становится возможным цепной механизм фотоакватации комплекса.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 08-03-00313, 06-03-32110, 07-02-91016-АФ, 08-03-90102-Мол, 08-03-90425-Укр).

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАНОУГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА

Т.С. Головизина, Л.М. Левченко, В.Н. Митькин, В.Е. Керженцева

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им.А.В. Николаева Сибирского  
отделения РАН, г. Новосибирск, Россия  
ixtanya@che.nsk.su*

Создание новых наноуглеродных сорбентов предполагает изучение процессов окисления углеродной поверхности. Целью данной работы явилось изучение кинетики разложения  $H_2O_2$  и процесс окисления наноуглеродного материала марки «Техносорб» (УМ) при температурах 23 °С – 70 °С.

Процесс окисления УМ проводили раствором 2-30%  $H_2O_2$  при температурах 23°С, 35°С, 50°С, 70°С в течение 2-х часов. Объем кислорода, выделяющегося в ходе реакции, регистрировали каждые 10 минут (в течение первого часа) и каждые 30 минут (в течение второго часа окисления). С такой же периодичностью отбирали пробы  $H_2O_2$  и определяли остаточную концентрацию методом перманганатометрии. По разнице между исходной концентрацией  $H_2O_2$  и конечной (с учетом выделившегося кислорода) рассчитывали объем кислорода, пошедшего на окисление поверхности УМ. В таблице 1 приведены значения скоростей реакции разложения  $H_2O_2$  и окисления УМ.

**Таблица 1.** Величины скоростей реакции разложения  $H_2O_2$  и окисления УМ от концентрации  $H_2O_2$  и температуры окисления

| Т окисления, °С | Концентрация пероксида водорода, %                       |                      |   |                      |
|-----------------|--|----------------------|---|----------------------|
|                 | 2%   |                      | 5%  |                      |
|                 | Скорость реакции разложения пероксида водорода, моль/л*с |                      | Скорость реакции окисления поверхности УМ, моль/м <sup>3</sup> *с |                      |
| 50              | $0,35 \cdot 10^{-3}$                                     | $0,50 \cdot 10^{-3}$ | $0,59 \cdot 10^{-7}$  | $0,26 \cdot 10^{-6}$ |
| 70              | $0,37 \cdot 10^{-3}$                                     | $1,1 \cdot 10^{-3}$  | $0,56 \cdot 10^{-7}$  | $0,41 \cdot 10^{-6}$ |

Процесс разложения  $H_2O_2$  удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. Кинетические уравнения изучаемых реакций выглядят следующим образом:  $d[O_2]/dt = k_1[H_2O_2] - k_2[O_2]$  (для реакции окисления) и  $-d[H_2O_2]/dt = k_1[H_2O_2]$  (для реакции разложения). Установлено, что скорость разложения  $H_2O_2$  увеличивается с ростом температуры и концентрации. В меньшей степени эти условия влияют на скорость окисления поверхности.

Следует отметить, что в процессе окисления УМ происходит образование кислородсодержащих групп на поверхности, что и было идентифицировано методом ИК-спектроскопии.

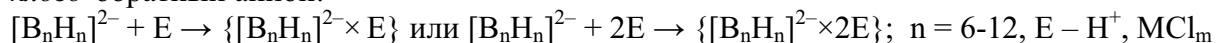
## РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ И ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В КЛАСТЕРНЫХ АНИОНАХ БОРА

К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов

*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН  
zhizhin@igic.ras.ru*

В докладе обсуждаются общие закономерности индуцируемого электрофилами нуклеофильного замещения экзо-полиэдрических атомов водорода в *клозо*-боратных анионах  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Анализ экспериментального материала, полученного авторами и их сотрудниками, позволил выделить ряд особенностей протекания подобных процессов. Во-первых, тип вводимой функциональной группы не зависит от электрофильного индуктора и определяется нуклеофильностью реагентов – растворителей. Во-вторых, характерной особенностью процессов замещения является образование соединений, с понижением суммарного заряда системы: как правило, происходит образование моноанионов с одним заместителем либо дизамещенных нейтральных *клозо*-боранов. В тех случаях, когда вводимая экзо-полиэдрическая группа не вызывает снижения заряда системы, процесс может протекать и с образованием полизамещенных продуктов. В-третьих, процессы замещения носят ступенчатый и региоселективный характер, хотя и проявляющийся в разной степени при использовании различных типов кислот.

Описывая основные стадии замещения в кластерных анионах бора, можно предположить, что первой ступенью процесса является образование комплекса электрофильная частица – *клозо*-боратный анион:



Вторая стадия процесса включает отщепление гидрид-иона в виде комплекса с электрофилом и образование аниона  $[B_nH_{n-1}]^-$  с недостроенной валентной оболочкой у одного из экваториальных атомов бора, который подвергается атаке нуклеофилом с образованием соответствующих замещенных производных  $[B_nH_{n-1}Nu]^-$ . Региоселективный характер, объясняется большей легкостью отрыва гидрид-иона именно от высококоординированных атомов бора.

Изученная нами группа подобных реакций позволила создать фундаментальные основы целенаправленного конструирования производных *клозо*-боратов с экзо-полиэдрическими функциональными группами, а также замещенных *клозо*-декаборатов с пendantsными функциональными группами, *клозо*-борат-клатрохелатов и фталоцианинов, амфифильных производных кластерных анионов бора.

*Работа проводилась при поддержке РФФИ (гранты 08-03-01008, 07-03-00552).*

## О РОЛИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ИОНА CU(II)

Н.Н. Кабальнова, Т.Р. Нугуманов, С.А. Грабовский, Ю.И. Муринов

*УРАН Институт органической химии УНЦ РАН  
oxboss@anrb.ru*

Окисление 5-гидрокси-6-метилурацила (ГМУ) в водных растворах протекает только при совместном присутствии кислорода и иона меди (II), степень окисления меди при этом не изменяется. Продукт реакции – 5,5,6-тригидрокси-6-метилпиримидин-2,4-дион. Для обсуждения предполагаемого механизма реакции определено количество израсходованного кислорода и скорость его расходования с помощью манометрической установки. Момент прекращения расходования кислорода соответствует времени исчезновения в УФ-спектре полосы поглощения 5-гидрокси-6-метилурацила,

наблюдаемого в параллельном опыте. Кинетические кривые расходования кислорода удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения первого порядка. Из температурной зависимости константы скорости поглощения кислорода были рассчитаны активационные параметры.

$$\lg k(O_2) = (12 \pm 4) - (23 \pm 6)/\theta, \text{ где } \theta = 2.3 RT \text{ (} r = 0.981 \text{)}$$

Количество израсходованного кислорода на моль исходного 5-гидрокси-6-метилурацила при различных температурах и концентрациях  $\text{CuCl}_2$  приведено в таблице:

|   |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>T, K</b>   | 313  | 323  | 333  | 333  | 333  | 343  | 353  |
| <b><math>[\text{CuCl}_2]_0 \cdot 10^3</math>,<br/>моль·л<sup>-1</sup></b> | 4    | 4    | 4    | 6.67 | 13.3 | 4    | 4    |
| <b><math>n(\text{O}_2) /</math><br/><math>n(\text{ГМУ})</math></b>        | 0.36 | 0.43 | 0.47 | 0.43 | 0.45 | 0.48 | 0.53 |

Для окисления двух молей 5-гидрокси-6-метилурацила расходуется один моль кислорода. Увеличение концентрации хлорида меди(II) приводит к ожидаемому увеличению скорости расходования кислорода. При этом количество поглощенного кислорода практически не меняется. Мы предполагаем, что на образующемся комплексе меди(II) с 5-гидрокси-6-метилурацилом координируется и активируется кислород, который отрывает атом водорода от молекулы воды, находящейся во внутренней координационной сфере  $\text{Cu}(\text{II})$  с последующим образованием гидроксильных радикалов, реагирующих по двойной связи урацила.

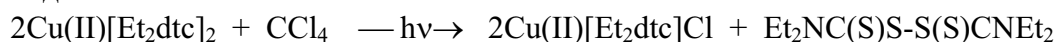
*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №6 ОХНМ РАН.*

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИТИОКАРБАМАТА $\text{Cu}(\text{II})$ В ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А.В. Коломеец, В.Ф. Плюснин

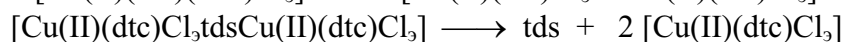
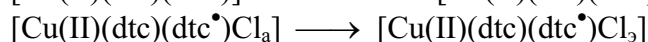
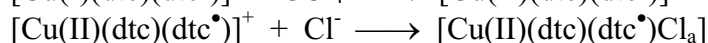
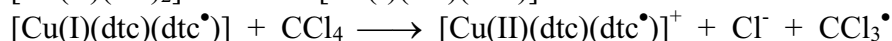
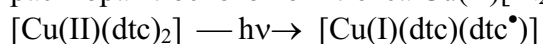
*Институт Химической Кинетики и Горения, лаборатория фотохимии, Новосибирск, Россия  
kolomeets@live.ru*

В литературе фотохимические реакции комплекса  $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{dtc}]_2$  исследованы только стационарными методами. Показано, что конечными продуктами являются тиурамдисульфид и комплекс  $\text{Cu}(\text{II})[\text{Et}_2\text{dtc}]\text{Cl}$ . Суммарная фотохимическая реакция имеет вид:



Отметим, что природа быстрых фотохимических процессов осталась неизвестной. В данной работе изучены реакции промежуточных частиц в фотохимии  $\text{Cu}(\text{II})[\text{Et}_2\text{dtc}]_2$  с использованием стационарного и лазерного импульсного фотолиза (неодимовый лазер, 355 нм).

Полученные кинетические и спектральные данные позволили предположить, что фотолиз раствора плоского комплекса  $\text{Cu}(\text{II})[\text{Et}_2\text{dtc}]_2$  в  $\text{CCl}_4$  протекает по следующей схеме:



Под действием света происходит возбуждение комплекса с переносом электрона с  $\text{dtc}^-$  лиганда на центральный ион с разрывом связи  $\text{Cu}-\text{S}$ . Затем происходит перенос электрона

с одновалентной меди на  $\text{CCl}_4$ . Ион-радикал  $\text{CCl}_4^{\bullet-}$  диссоциирует на радикал  $\text{CCl}_3^{\bullet}$  и ион  $\text{Cl}^-$ , который координирует с ионом  $\text{Cu(II)}$  в аксиальном положении с образованием комплекса  $[\text{Cu(II)(dte)(dte}^{\bullet-}\text{)Cl}_a]$ . Ион хлора быстро переходит из аксиального в экваториальное положение с формированием комплекса  $[\text{Cu(II)(dte)(dte}^{\bullet-}\text{)Cl}_b]$ . Последний образует димер  $[\text{Cu(II)(dte)Cl}_3\text{tdsCu(II)(dte)Cl}_3]$ , который распадается на тиурамдисульфид и два комплекса  $[\text{Cu(II)(dte)Cl}_3]$ .

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-03-00313, 06-03-32110, 07-02-91016-АФ).*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОННЫХ ПАР, ОБРАЗОВАННЫХ МНОГОЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ

В.Ю. Котов

*ГОУ ВПО Московский городской педагогический университет  
KotovV@cbf.mgpu.ru*

Ионные пары являются интермедиатами многих реакций с участием комплексных ионов, включая окислительно-восстановительные процессы, протекающие по внешнесферному механизму. Обычно определение констант устойчивости ионных пар ( $K_{\text{IP}}$ ) и их молярных коэффициентов поглощения ( $\epsilon$ ) проводят по концентрационным зависимостям поглощения ( $A$ ). Для поддержания ионной силы раствора используют «инертные» электролиты. Инертность таких электролитов весьма условна, поскольку ионы, входящие в их состав, сами участвуют в ион-ионном взаимодействии. Иногда различные авторы приводят для одной ионной пары величины  $\epsilon$ , различающиеся более чем на порядок.

Нами проведен учет взаимодействия изучаемых ионов и ионов фонового электролита и предложена модифицированная форма уравнения Бенеша-Хильдебранда:

$C_0/A = (1 + K_{\text{IP}}C + K'_{\text{IP}}C') / (K_{\text{IP}}C\epsilon)$ . Здесь  $C_0$ ,  $C$  и  $C'$  - концентрации ионов образующих окрашенную ионную пару и фонового электролита,  $K'_{\text{IP}}$  - константа устойчивости ионной пары с участием ионов фонового электролита,  $l$  - длина оптического пути.

На примере ионной пары  $\text{EV}^{2+}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\text{EV}^{2+}$  - катион этилвиологена) показано, что для корректного описания системы необходима экстраполяция получаемых величин  $\epsilon$  на нулевое значение ионной силы раствора, а вычисление последней лучше проводить по эмпирическому уравнению  $I = \sum c_i |z_i|$ , частично учитывающему ассоциацию ионов.

Независимое определение  $\epsilon$  проведено в условиях практически полной ассоциации ионов, образующих окрашенную ионную пару (концентрированные водно-сахарозные растворы  $\text{EV}_{1,5}\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{Dq}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Модельный расчет концентрационной зависимости  $A$  для  $\text{Dq}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с использованием уравнения Фуосса и найденной величины  $\epsilon$  показывает хорошее совпадение с экспериментальной зависимостью. Более точные результаты могут быть получены при учете «исключенного объема» и несферичности ионов, образующих поглощающую свет ионную пару. Оценка межионного расстояния в ионных парах  $\text{Dq}^{2+}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  проведена по совокупности спектральных и электрохимических данных. Показано хорошее соответствие полученной величины с аналогичной, оцененной по данным РСТА в выделенном нами  $\text{Dq}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИЙ И АКТИВАЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ ТИ-ДОПИРОВАННЫХ КЛОЗО-АЛЮМИНИДНОГО КЛАСТЕРА $Al@TiAl_{11}$ И ЕГО АНИОНА $Al@TiAl_{11}^-$ -

В.К. Кочнев

Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии имени М. В. Ломоносова  
valentinekochnev@rambler.ru

В рамках метода функционала плотности (приближения B3LYP) с базисами 6-31G\* и 6-31+G\* (для отрицательных ионов) выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии и оценены энергии  $E$  и активационные барьеры  $h$  элементарных реакций присоединения молекулы  $H_2$  к Тi-допированному клозо-алюминидному кластеру  $Al@TiAl_{11}$  и его аниону  $Al@TiAl_{11}^-$  с атомом допанта на периферии 12-вершинника  $TiAl_{11}$  и с атомом Al во внутренней полости последнего. Расчеты этих реакций выполнены для близких по энергии низколежащих икосаэдрических и шатровых изомеров  $Al@TiAl_{11}$  и  $Al@TiAl_{11}^-$  в состояниях разной мультиплетности. Результаты сравниваются с данными предыдущих расчетов, выполненных в том же приближении для родственных реакций гидрирования “голых” клозо-алюминидов  $Al_{13}$ ,  $Al_{13}^-$  и их Si- и Ge-допированных производных  $Si@Al_{12}$  и  $Ge@Al_{12}$ . Найдено, что, в зависимости от структуры, заряда и мультиплетности кластера  $Al@TiAl_{11}$ , энергии гидрирования варьируют в интервале 15 - 23 ккал/моль. На первой стадии (хемосорбции) присоединения  $H_2$  с выигрышем энергии от ~4 - 10 ккал/моль образуется  $\mu$ - $H_2$ -комплекс при атоме Ti (интермедиат) с расстоянием  $R(Ti-H_2) \sim 1.9 - 2.0 \text{ \AA}$ . Связь H—H в  $\mu$ -комплексе удлиняется на ~0.1  $\text{\AA}$ , а частота валентного колебания  $\nu_{\text{вал}}(H-H)$  уменьшается на ~700 – 1500 и более  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с соответствующими характеристиками изолированной молекулы  $H_2$ . В переходном состоянии с мнимой частотой ~600i – 1100i молекула  $H_2$  как правило координируется к атакованному к ребру Ti-Al<sub>r</sub>, а ее длина  $R(HH)$  увеличивается до ~0.9 – 1.1  $\text{\AA}$ . Высота активационного барьера  $h$ , отсчитанная от  $\mu$ - $H_2$ -комплекса, варьирует от нескольких ккал/моль до ~8-10 ккал/моль, а отсчитанная от продукта дигирида  $Al@TiAl_{11}H_2$ , - в интервале 18 – 22 ккал/моль. На основании расчетов сделан вывод, что элементарные реакции гидрирования (а также дегидрирования) у Тi-допированных алюминидов должны протекать значительно быстрее и в более «мягких» условиях, чем у «голых» алюминидов или их аналогов, допированных атомами непереходных элементов. Прослеживается зависимость энергий  $E$  и барьеров  $h$  реакций гидрирования от структуры, внешнего заряда и мультиплетности кластера  $Al@TiAl_{11}$ .

Чаркин О. П., Кочнев В. К., Клименко Н. М. // Журн. неорг. химии, 2009, Т. 54, № 11 (в печати)

## О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОЛИЗА ИОНОВ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛАНТАНА В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АЦИДОЛИГАНДОВ

Е.В. Кощей, Т.И. Кленина

Оренбургский государственный университет  
lue71@mail.ru

Сведения об изучении кинетики гидролиза ионов скандия, иттрия и лантана в литературе отсутствуют. Предлагаемые же механизмы гидролиза, очевидно, мало достоверны, так как основаны лишь на равновесных данных о системах, путем составления последовательных схем превращения обнаруженных гидроксокомплексов. Нами, методами прямой рН-, кондукто- и турбидиметрии, синхронно, изучена кинетика гидролиза солей скандия, иттрия и лантана ( $C_m^{3+} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ). Рассчитаны

скорости ионных процессов образования моногидроксикомплексов и внешнесферной локализации  $\text{OH}^-$  - групп. Определены суммарные константы скорости образования гидроксикомплексов и формирования твердой фазы, имеющие первый порядок по  $\text{OH}^-$  - ионам. Найдено, что значения этих параметров уменьшаются в ряду Sc-Y-La. Установлено влияние природы ацидолигандов на скорость образования гидроксикомплексов металлов:  $k_{\text{pH}}(\text{ClO}_4^-) > k_{\text{pH}}(\text{NO}_3^-) > k_{\text{pH}}(\text{Cl}^-) > k_{\text{pH}}(\text{SO}_4^{2-})$  и скорость формирования твердой фазы:  $k_s(\text{SO}_4^{2-}) \gg k_s(\text{ClO}_4^-) > k_s(\text{Cl}^-) > k_s(\text{NO}_3^-)$ . Зафиксированы процессы вытеснения анионов из основных солей. Рассчитаны константы скорости этих процессов, имеющих максимальное значение для перхлората скандия и нулевой порядок по аниону. Рассмотрено влияние ионной силы и температуры на кинетические параметры систем. Установлено, что повышение ионной силы приводит к снижению, а увеличение температуры - к росту скорости всех процессов. Найдены предельные стандартные константы скорости образования гидроксикомплексов и формирования твердой фазы в системах с иттрием и скандием при  $[\text{OH}^-] : [\text{M}^{3+}] = 3$ . Рассчитаны величины кажущейся энергии активации процессов, свидетельствующие о диффузионно-кинетическом контроле образования и полимеризации гидроксикомплексов, образования основных солей и гидроксидов. Диффузией  $\text{OH}^-$  - ионов лимитируются процессы образования анионных комплексов, протекающие в избытке щелочи.

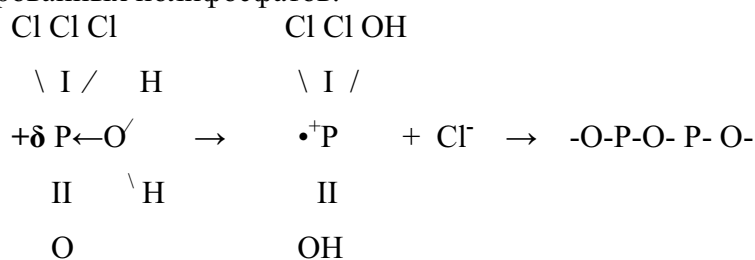
На основании кинетических экспериментов предложен механизм гидролиза солей скандия, иттрия и лантана, включающий процессы в гомогенной и гетерогенной составляющей системы. Обнаружено сходство механизмов гидролиза солей иттрия и лантана и отличительная особенность его для солей скандия. Механизм гидролиза ионов металлов также имеет ряд специфических особенностей в сульфатной среде, обусловленных бидентатностью  $\text{SO}_4^{2-}$  - иона.

## ИНТЕРМЕДИАТЫ И ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АПРОТОННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

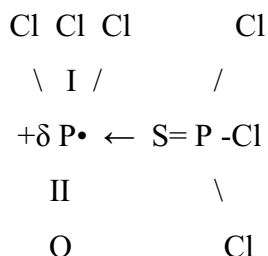
Б.Н. Куликовский, О.Н. Гиляров, К.С. Гавричев  
*Институт общей и неорганической химии РАН*  
*bnkul@igic.ras.ru*

Хлорокись фосфора и другие соединения оксогалогенидного ряда ( $\text{SeOCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и др.) характеризуются высокой гидролитической активностью (по В.Гутману “никому не удавалось работать с  $\text{POCl}_3$  при полном отсутствии влаги или продуктов гидролиза”), что создаёт трудности при практической реализации их полезных свойств.

Взаимодействие молекул  $\text{POCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  включает реакции ассоциации, обмена, конденсации, в результате которых при различных температурных режимах и стехиометрии возникает ряд высокорекреационных короткоживущих соединений, что необходимо учитывать в реакциях комплексообразования с участием этого растворителя. Механизм гидролиза  $\text{POCl}_3$  на первой стадии предполагает образование гетероассоциатов с молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ , которые при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$ , достаточно устойчивы. Повышение температуры среды вызывает автокаталитическую реакцию деградации ассоциата, атака  $\text{H}_2\text{O}$  на молекулу  $\text{POCl}_3$  усиливается и через образование фосфониевых интермедиатов сопровождается поэтапным отщеплением  $\text{HCl}$  с образованием конденсированных полифосфатов.



По данным дифференциально-термического и ЭСП-методов склонность  $\text{POCl}_3$  к образованию ассоциатов проявляется также при участии таких молекул как  $\text{PSCl}_3$ . Вероятность их образования (по типу внешнесферной координации за счёт слабых невалентных взаимодействий атомов с достаточно выраженными протонакцепторными свойствами) вытекает из правила Пирсона, согласно которому кислоты и основания Льюиса взаимодействуют друг с другом предпочтительно парами: жесткие с жесткими мягкие с мягкими. Так в этом случае атом фосфора- мягкая кислота, атом серы- мягкое основание..



Образование гетероассоциатов оксихлорида фосфора с тиохлоридом фосфора происходит за счёт блокирования тех мест в молекуле  $\text{POCl}_3$ , которые атакуются молекулами воды на первой стадии его гидролиза.

Молекулы  $n\text{POCl}_3 \cdot m\text{PSCl}_3$  (аналоги активированных комплексов) в отличие от  $n\text{POCl}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре устойчивы во времени. Энергия активации реакции их гидролиза (для различных соотношений молекул-“ассоциантов”) по сравнению с таковой для индивидуального оксихлорида фосфора выше на 1,5-2 порядка.

### О ПРИРОДЕ ЧАСТИЦ, ОКИСЛЯЮЩИХ МЕТАЛЛЫ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ДАЭТ-СИСТЕМАХ $\text{DMSO-NH}_4\text{X-H}_2\text{O}$ , ГДЕ $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$ , И $\text{NH}_4\text{I-H}_2\text{O-O}_2$

И.П. Лаврентьев, Л.В. Ширшова

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московской обл., Россия  
luda@cat.icp.ac.ru*

Резистометрическим методом исследованы процессы растворения меди в «нейтральных» водно-органических ДАЭТ-системах  $\text{DMSO-NH}_4\text{X-H}_2\text{O}$ , где  $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$ , позволяющих моделировать механизм окислительного растворения металлов в неагрессивных, щадящих условиях. При взаимодействии компонентов системы из “инертных” по отношению к металлу веществ в жидкой фазе формируются частицы, окисляющие металл. Изучены зависимости скорости растворения меди от соотношения компонентов жидкой фазы, которое варьировалось в пределе от  $[\text{DMSO}]=100\%$  до насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{X}$ . На концентрационных кривых наблюдается один максимум скорости процесса, при мольном соотношении компонентов  $\text{NH}_4\text{X}:\text{DMSO} = 0,05 : 0,95$ , минимум - при соотношении 0,5:0,5, после чего наблюдается незначительное плавное увеличение скорости растворения  $\text{Cu}$  с повышением концентрации  $\text{NH}_4\text{X}$ . Так как при проведении процесса в инертной атмосфере максимум отсутствует, предполагается, что ответственным за процесс окисления металла является комплекс молекулярного кислорода (воздуха) с промежуточной ониевой частицей, типа  $[\text{Me}_2\text{S}^+(\text{ONH}_4)^*\text{O}_2] \text{X}^-$ . Сравнение реакционной способности «нейтральных» систем  $\text{DMSO-NH}_4\text{I-H}_2\text{O} - \text{O}_2$  (I) и  $\text{NH}_4\text{I} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  (II) (на примере растворения  $\text{Cu}$ , как модельного металла) показало, что  $\text{DMSO}$  – источник кислорода для образования воды, тормозит реакцию растворения. В системе без  $\text{DMSO}$  протекает реакция образования  $\text{I}_2$ :  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{I} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{I}_2$ . В отличие от кислых сред  $[\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2]$ , в которых  $\text{I}_2$  растворяется плохо, здесь, наряду с образованием  $\text{I}_2$ , идет одновременное накопление  $\text{OH}^-$ . Это приводит к образованию гомогенной системы, в которой генерируется гипойодит, находящийся в равновесии с  $\text{I}_2$ :  $[\text{OH}^- + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{HOI} + \text{I}^-]$  и являющийся более сильным окислителем, чем



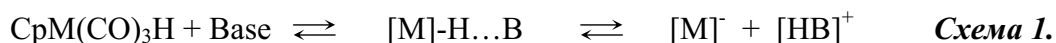
йод. Как и в кислой среде, реакция растворения меди в (II) ускоряется в видимой области спектра, а также при продувке O<sub>2</sub> (воздуха). Таким образом, в “нейтральной” неорганической ДАЭТ-системе при взаимодействии компонентов генерируется два типа окислителя – одноэлектронный: [I<sub>2</sub> + e<sup>-</sup> → I<sub>2</sub><sup>-</sup>] и двухэлектронный: [O<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> → O<sub>2</sub><sup>2-</sup>]. Установлено, что система NH<sub>4</sub>I–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> (II) растворяет золото, причем лимитирующей стадией растворения золота является образование окислителя (I<sub>2</sub>) из NH<sub>4</sub>I. Отмечено, что добавки NH<sub>4</sub>F в систему (II) делают ее более стабильной во времени.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН №14, проект № 3.4.2*

## **СПЕЦИФИЧЕСКОЕ И НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ПЕРЕХОДА ПРОТОНА ОТ НЕЙТРАЛЬНЫХ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ К ОСНОВАНИЯМ**

В.А. Левина, Н.В. Белкова, Е.И. Гуцул, О.А. Филиппов, Л.М. Эпштейн, Е.С. Шубина  
*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Российская академия наук, Москва, Россия*  
*levina.lada@gmail.com*

Многие нейтральные гидриды переходных металлов известны как довольно сильные кислоты. Было установлено, что катионные гидриды металлов могут выступать в роли доноров протона при образовании ионных ([MН]<sup>+</sup>...X<sup>-</sup>) или ион-молекулярных ([MН]<sup>+</sup>...В, В - основание) водородно-связанных комплексов [1], [2]]. И только недавно нами было впервые зафиксировано образование межмолекулярных водородно-связанных комплексов МН...В нейтральными гидридами переходных металлов в качестве протонодоноров при исследовании взаимодействия CrM(CO)<sub>3</sub>H (M = Mo, W) с различными основаниями (Схема 1) [3].



В этой работе представлены результаты исследования влияния растворителя на процесс перехода протона от гидридов металлов CrM(CO)<sub>3</sub>H (M = Mo, W) к различным основаниям (фосфиноксиды, пиридин, триэтиламин и боргидрид ВН<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>) в гексане, дихлорметане, тетрагидрофуране и ацетонитриле методом ИК-спектроскопии в широком диапазоне температур (190-290К). Квантово-химическими DFT расчетами методом СРСМ показано уменьшение энергии Н-комплекса и барьера процесса и углубление минимума ионных пар с увеличением полярности растворителя. При этом экспериментально показано, что степень перехода от гидридов увеличивается в ряду растворителей ТГФ < дихлорметан < гексан < ацетонитрил. Такой ряд объясняется тем, что для растворителей средней полярности специфические взаимодействия со средой (гидрид-растворитель или основание-растворитель, в зависимости от кислотно-основных свойств среды) при переходе протона играют более значительную роль, чем увеличение полярности растворителя.

[1] L. M. Epstein, E. S. Shubina, A. N. Krylov, A. Z. Kreindlin and M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 277.

[2] E. Peris and R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2179.

[3] N. V. Belkova, E. I. Gutsul, O. A. Filippov, V. A. Levina, D. A. Valyaev, L. M. Epstein, A. Lledos and E. S. Shubina, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3486.

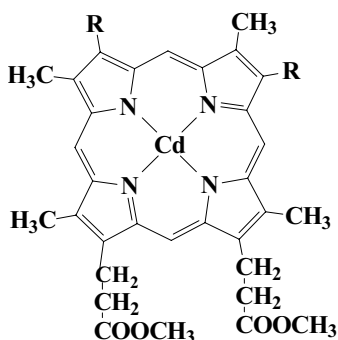
# РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООБМЕНА ПРОТОПОРФИРИНОВ КАДМИЯ С ХЛОРИДАМИ КОБАЛЬТА И ЦИНКА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н.Ж. Мамардашвили, С.В. Звездина, Б.Д. Березин

*Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия*

*ngm@isc-ras.ru*

Спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена мезопорфирина кадмия (CdMP), протопорфирина кадмия (CdPP), дейтеропорфирина кадмия (CdDP) и гематопорфирина кадмия (CdGP) с хлоридом кобальта и цинка в ацетонитриле (AN) и диметилсульфоксиде (DMSO) соответственно.



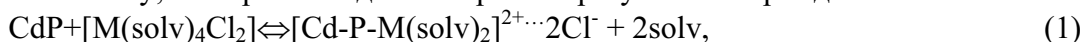
CdPP: R=-CH=CH<sub>2</sub>;

CdMP: R=-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

CdDP: R=-H;

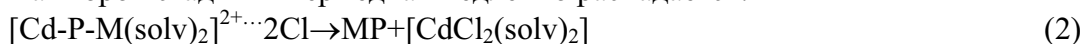
CdGP: R=-CH(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>.

Порядок реакции по соли, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости  $\lg k_{\text{эф.}} = f(\lg C_{\text{CoCl}_2})$  и  $\lg k_{\text{эф.}} = f(\lg C_{\text{ZnCl}_2})$ , во всех случаях равен 1. Скорость металлообмена описывается уравнением первого порядка по концентрации комплекса, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость  $\lg(c^0/c)$  от времени прохождения реакции  $\tau$ . Установлено, что во всех случаях реакция протекает по ассоциативному механизму, на первой стадии которого образуется интермедиат:



где  $\text{M} = \text{Co}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{solv} = \text{AN}$  или  $\text{DMSO}$  соответственно.

На второй стадии интермедиат медленно распадается:



Установлено, что увеличение концентрации соли  $\text{CoCl}_2$  на порядок приводит к мгновенному металлообмену  $\text{Cd}^{2+}$  в Cd-протопорфинах. Определен ряд металлокомплексов по скорости металлообмена с  $\text{ZnCl}_2$  в  $\text{DMSO}$  и  $\text{CoCl}_2$  в  $\text{AN}$ . Выявлено влияние природы заместителей в 2,4-положениях Cd-протопорфиринов на скорость реакции металлообмена.

## НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА 1,10-ФЕНАНТРОЛИН-5,6-ДИОНА

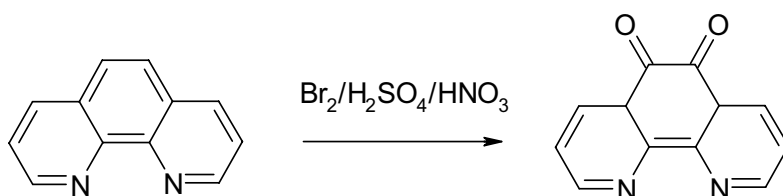
С.А. Мильцов, В.А. Борин, В.С. Караван

*СПбГУ*

*smiltsov2004@mail.ru*

1,10-Фенантролин-5,6-дион (фендион) представляет собой интересный объект в качестве интермедиата для построения более сложных многофункциональных полидентатных лигандов и синтеза полиядерных комплексных соединений. В то же время единственный способ синтеза фендиона путем окисления фенантролина в системе азотная кислота – серная кислота – бромид калия приводит к невоспроизводимым результатам.

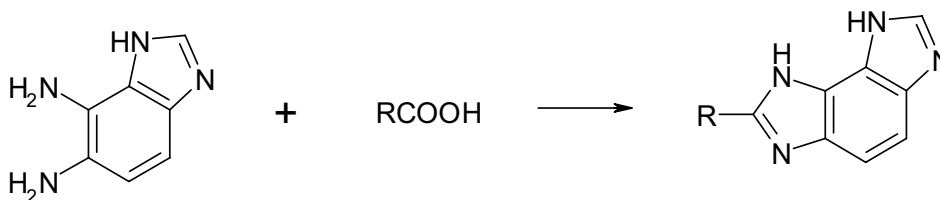
Нами показано, что замена бромистого калия на бром позволяет воспроизводимо синтезировать фендион с выходом 65-70%. С помощью ПМР-мониторинга установлены оптимальные условия проведения процесса.



## СИНТЕЗ НОВЫХ N,N-БИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗО[1,2-D:3,4-D']ДИИМИДАЗОЛА

С.А. Мильцов, В.С. Караван, А.Л. Миндич  
СПбГУ  
smiltsov2004@mail.ru

Разработан метод синтеза 4,5-диаминобензоимидазола, на основе которого получен широкий круг функционализированных бензо[1,2-d:3,4-d']диимидазолов, представляющих интерес в качестве потенциальных N,N'-бидентатных лигандов:



R = H,  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_n\text{SH}$

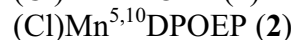
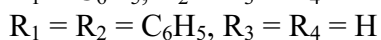
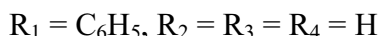
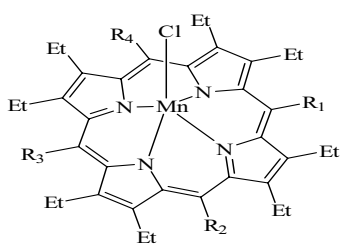
По сравнению с широко используемыми лигандами фенантролинового типа, предлагаемые структуры являются более основными и, что более существенно, обладают амфотерными свойствами. Это позволяет им участвовать в комплексообразовании как в виде нейтральных, так и анионных лигандов. Кроме того, при соблюдении определенных структурных требований, входящие в состав заместителей R атомы азота, кислорода и серы могут реализовывать дополнительное донорное взаимодействие с ионами металлов, делая лиганд тридентатным.

Наличие функциональных заместителей создает возможность ковалентного связывания лиганда с другими структурами, которые, в свою очередь, могут быть использованы как комплексообразователи.

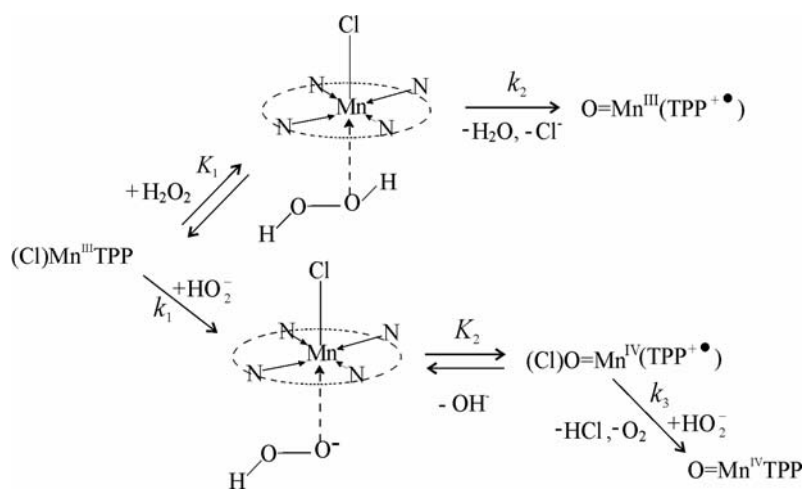
## РЕАКЦИИ МАРГАНЕЦ(III)ОКТАЭТИЛПОРФИНОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Е.Н. Овченкова, Т.Н. Ломова, М.Е. Ключева  
Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Российская Федерация  
teu@isc-ras.ru

В докладе представлены результаты изучения кинетики реакций (5-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-, (5,10-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил- и (5,15-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфинато)хлормарганца(III) (1, 2, 3) с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в среде вода - ДМФА.



Показано, что реакция представляет процесс двухэлектронного окисления комплексов по ароматическому лиганду с разложением молекулы  $H_2O_2$  и не сопровождается деструкцией макроцикла.



Исследование зависимости скорости от концентрации  $H_2O_2$  показало для каждого из трех комплексов наличие с ростом  $C_{H_2O_2}$  трех взаимодействующих серий комплекс – пероксид с порядком реакции по  $H_2O_2$   $1/2$ , 0 и  $-1/2$  соответственно для первой, второй и третьей серии. По спектральным и некоторым химическим свойствам

идентифицированы в качестве продуктов реакций комплексов 1 - 3 их  $\pi$ -катион-радикальные формы при всех  $C_{H_2O_2}$ . Аналогичный результат получен для  $(Cl)MnOEP$  [1], в отличие от которого  $(Cl)MnTPP$  [2] окисляется при различных  $C_{H_2O_2}$  либо до аналогичного  $\pi$ -катион-радикала, либо до комплекса  $Mn^{IV}$ :

В докладе приводятся количественные характеристики реакций и обоснование механизма, включающего координацию молекулы  $H_2O_2$ .

Выполнено при частичной поддержке РФФИ, грант 07-03-00639 и ВЦП Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы», проект 2.2.1.1/2820.

1. Киселева Е. Н., Ломова Т. Н., Клюева М. Е. // Ж. общей химии. 2007, Т.77, № 4, 687.

2. Ломова Т. Н., Киселева Е. Н., Клюева М. Е. // Неорган. химия, 2006, Т. 51, № 11, 1931.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СИММЕТРИЧНЫХ И АССИМЕТРИЧНЫХ ДИАРИЛПЕРФТОРПОЛИЕНОВ

Е.Х. Озиева<sup>1</sup>, Е.В. Васильев<sup>1</sup>, Л.В. Ягупольский<sup>2</sup>, Д.М. Смекалкин<sup>1</sup>, Е.А. Поленов<sup>1</sup>

1 - Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

2 - ИОХ АН Украины  
ozieva83@mail.ru

Было изучено электрохимическое восстановление методом циклической вольтамперометрии на дисковых электродах из углесталла и платины, а также методом классической полярографии на ртутном каплюющем электроде серий соединений квазилинейного строения с полиеновыми цепями переменной длины при симметричном расположении одинаковых заместителей:

$4,4'-X-C_6H_4-(CF=CF)_n-C_6H_4-X$ , где  $X = CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2$ ,

а также с разными заместителями в параположениях фениленовых колец, как-то:

$X-C_6H_4-(CF=CF)_n-C_6H_4-Y$  и  $X-C_6H_4-(CH=CH)_n-C_6H_4-Y$ ,  
 где  $Y=NO_2; COCH_3; N(CH_3)_2, 1 \leq n \leq 4$ .

В большинстве случаев восстановление на ртути протекает квазиобратимо, (при  $n = 4$  обратимо), необратимо на платине, квазиобратимо на углесталле.

Потенциалы восстановления симметричных систем очень хорошо согласуются с моделью квазиодномерного потенциального «ящика».

Потенциалы восстановления образуют прогрессию сдвигов, убывающую при увеличении длины цепи  $(-CF=CF-)_n$ , которая количественно согласуется с результатами квантово-химических расчётов РМЗ, и с точностью до калибровки - с неэмпирическими расчётами RHF (6-31G).

Наблюдаемые в гомологических рядах прогрессии сдвигов электронного сродства по Купмансу были проанализированы в форме матричных элементов  $\delta E_{pq}$ , из которых были образованы коррелируемые массивы. Такие матричные элементы были составлены из потенциалов восстановления ( $E_p$ ), полученных разными методами теории МО ЛКАО уровней НСМО (**E**), а также из сдвигов электронного сродства (по Купмансу) в простейшей модифицированной модели одномерного «потенциального ящика».

У асимметричных систем согласие с простой моделью «ящика» утрачивается, но характеристики корреляций согласуются с константами электронного влияния заместителей.

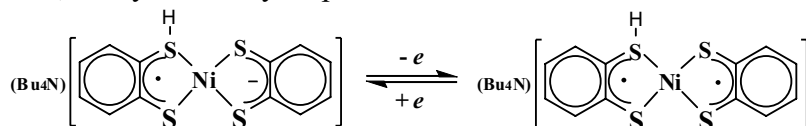
## КОМПЛЕКСЫ CR И NI С O,O- И S,S-ЛИГАНДАМИ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В СИНТЕЗЕ ТИОЛОВ

А.В. Охлобыстина, Н.Т. Берберова, И.В. Смолянинов  
 Астраханский государственный технический университет  
 ionradical@gmail.com

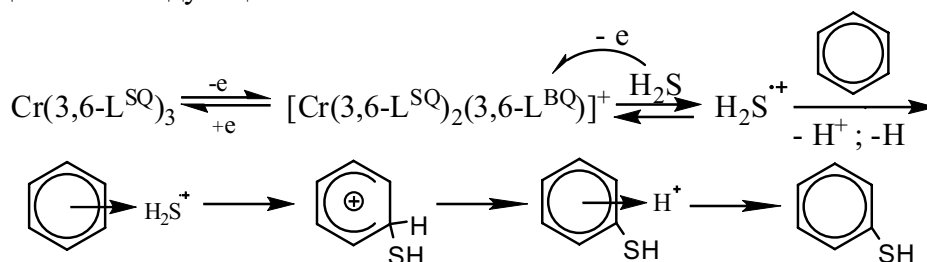
Изучена возможность использования комплекса никеля  $[Bu_4N][Ni^{II}(L_S^{TSQ})(L_S^{BDT}-H)]$  ( $L_S$  – 1,2-дитиобензол) (**I**) и трис-*o*-семихинолятного комплекса хрома  $Cr^{III}(3,6-L^{SQ})_3$  (**II**) в качестве электромедиаторов сероводорода. Для этого были проведены реакции алифатических (гексен-1, октен-1) и ароматических субстратов (бензол, толуол, бензойная кислота) с сероводородом при действии указанных электромедиаторов.

Известно, что одноэлектронное окисление **I** и **II** затрагивает орбитали преимущественно лигандного характера, что исключает влияние природы металла на потенциал.

Электрохимическое окисление **I** ( $E_{1/2} = 0,46V$ ) и **II** ( $E_{1/2} = 0,60V$ ) приводит к образованию семихинолятной и бензо-семихинолятной формы соответственно, способной окислять сероводород до катион-радикала, впоследствии фрагментирующегося до тиольного радикала, атакующего субстрат.



В свою очередь активная форма комплекса восстанавливается до исходной моноанионной формы **I** и трис-*o*-семихинолятной формы **II**. Механизм реакции образования тиолов можно представить следующей схемой:



Таким образом, подтверждена принципиальная возможность использования комплексов  $[Bu_4N][Ni^{II}(L_S^{TSQ})(L_S^{BDT}-H)]$  и  $Cr^{III}(3,6-L^{SQ})_3$  в качестве электромедиаторов реакций сероводорода с органическими субстратами последующей регенерации без затрагивания иона металла.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-32442-а, 07-03-12101)*

## **ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНОВ ОКТА(*m*-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)ТЕТРААЗАПОРФИНА В СИСТЕМЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ-БЕНЗОЛ**

О.А. Петров, О.Г. Хелевина

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

Исследовано состояние окта(*m*-трифторметилфенил)тетраазапорфина ( $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ ) в системе *n*-бутиламин (*трет*-бутиламин) – бензол. Установлено, что в присутствии азотсодержащего основания (В)  $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$  проявляет свойства двухосновной NH-кислоты и образует комплексы с переносом протонов (КПП), которые подвергаются распаду с течением времени с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов. Обнаружено, что перенос протонов NH-групп от  $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$  к В является кинетически контролируемым процессом, характеризующимся необычно низкими значениями констант скоростей ( $k^{298}=10^{-6}$  л/(моль·с)) и достаточно высокими значениями  $E_a$ . Показано, что окта(*m*-трифторметилфенил)тетраазапорфин и окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфин обладают близкой реакционной способностью в процессе образования КПП в системе В – бензол в отличие от окта(*n*-бромфенил)тетраазапорфина. Установлено, что увеличение пространственного экранирования протоноакцепторного центра затрудняет передачу протона от  $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$  к В и, как следствие, затрудняет образование КПП.

## **ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ДИТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

В.Ф. Плюснин<sup>1</sup>, В.П. Гривин<sup>1</sup>, С.В. Ларионов<sup>2</sup>, Х. Лемметяйнен<sup>3</sup>

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

*2 - Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*3 - Institute of Materials Chemistry, Tampere University of Technology, Tampere, Finland  
plyusnin@rinetics.nsc.ru*

Дитиолатные комплексы ионов переходных металлов имеют интенсивные полосы переноса заряда в УФ и видимой части спектра и проявляют высокую фотохимическую активность, механизмы которой остаются неизвестными из-за использования во многих работах, в основном, стационарных методов. В докладе будут представлены результаты исследования быстрых фотофизических и фотохимических процессов для дитиолатных комплексов Ni(II) и Cu(II) с помощью фемто- и наносекундного импульсного фотолиза. Будет показано, что для многих комплексов важную роль играют процессы сверхбыстрой фемтосекундной колебательной релаксации в возбужденном состоянии. Возврат в основное состояние осуществляется за несколько пикосекунд. В галогенсодержащих растворителях с этими процессами начинает конкурировать перенос электрона с молекул среды на возбужденный комплекс, который инициирует цепочку фотохимических превращений. Будут представлены оптические спектры и кинетические параметры промежуточных частиц.

Фотохромные системы привлекают к себе внимание из-за возможного применения в различных технологических приложениях. В докладе будет показано, что с

использованием плоских дитиолатных комплексов двухвалентного никеля ( $\text{NiL}_2$ ) можно создать новые фотохромные системы, превращения в которых связаны с обратимой координацией серосодержащих радикалов (S-радикалы) с комплексами  $\text{NiL}_2$ . В качестве источников S-радикалов использованы дисульфиды, которые диссоциируют под действием света УФ диапазона. Невысокая реакционная способность S-радикалов приводит к отсутствию побочных реакций и значительно увеличивает число циклов фотохромных превращений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 08-03-00313, 09-03-00330, 08-03-92205-ГФЕН, 08-03-90102-Мол, 07-02-91016-АФ) и Программы интеграционных проектов СО РАН 2009 – 2011 гг. (грант № 70).

## МЕХАНИЗМ ФОТОЛИЗА КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Fe(III)}$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

И.П. Поздняков<sup>1</sup>, Е.М. Глебов<sup>1</sup>, В.П. Гривин<sup>1</sup>, В.Ф. Плюснин<sup>1</sup>, Ч. Джанг<sup>2</sup>, В. Фенг<sup>2</sup>,  
Д. Наншенг<sup>2</sup>, Е. Бундуки<sup>3</sup>, Г.Г. Дука<sup>3</sup>

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

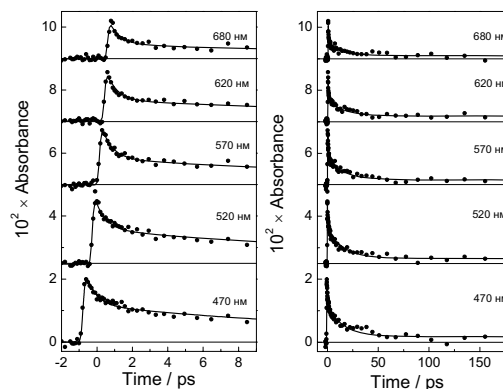
2 - Университет г. Ухань, Факультет экологии, Хубей, КНР

3 - Молдавский государственный университет, Химический факультет, г. Кишинев, Молдова  
pozdneyak@kinetics.nsc.ru

Инициированные солнечным светом фотохимические реакции  $\text{Fe(III)}$ -карбоксилатных комплексов влияют на многие железо-зависимые биогеохимические процессы и отвечают за фотохимическую продукцию  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , поглощение кислорода и генерацию активных соединений кислорода ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в атмосфере и природных водах. Однако, предлагаемый в литературе механизм фотолиза карбоксилатных комплексов  $\text{Fe(III)}$  основан преимущественно на анализе конечных продуктов фотохимических реакций.

В данной работе проведено исследование механизмов фотолиза ряда природных  $\text{Fe(III)}$ -карбоксилатных комплексов (с винной, глиоксалевой, пировиноградной, щавелевой и молочной кислотами) с использованием методов стационарного и лазерного импульсного фотолиза с нано- и фемтосекундным временным разрешением. Показано, что первичным фотохимическим процессом при возбуждении комплексов  $\text{Fe(III)}$  является перенос электрона с лиганда на ион с образованием долгоживущего радикального комплекса  $\text{Fe(II)}$  (Рисунок 1). Таким образом, существующий в литературе механизм фотолиза  $\text{Fe(III)}$ -карбоксилатных комплексов, предполагающий быстрый распад возбужденного состояния комплексов на  $\text{Fe(II)}$  и органический радикал нуждается в существенном уточнении. Определены основные спектрально-кинетические параметры (спектры поглощения, квантовые выходы, константы скорости реакций) для ряда радикальных комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 08-03-00313, 09-03-00330, 08-03-92205-ГФЕН, 08-03-90102-Мол) и Программой интеграционных проектов СО РАН 2009 – 2011 гг. (грант № 70).



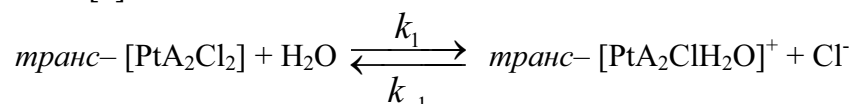
**Рисунок 1.** Фемтосекундный ( $\lambda_{\text{возб}} = 420$  нм) фотолиз комплекса  $\text{Fe(III)}$  с молочной кислотой. Кинетические кривые на разных длинах волн и временных развертках. Гладкие линии – результат моделирования кинетических кривых суммой 3 экспонент со сверткой с инструментальной функцией.

## О РЕАКЦИИ АКВАТАЦИИ ТРАНС-ДИХЛОРОДИГИДРОКСИЛАМИНОВ ПЛАТИНЫ(II)

Л.Б. Сельдерханова, К.И. Яковлев

Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, г. Санкт-Петербург  
anchem@spcra.ru

Кондуктометрическим методом в диапазоне температур 15-37<sup>0</sup>С при концентрациях (0,5-3,0)·10<sup>-3</sup> моль/л изучена кинетика акватации *транс*-[PtA<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], где А – NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> и рассчитаны константы скорости реакций по кинетическому уравнению для обратимых реакций [1]:



В интегральной форме уравнение для  $k_1$  имеет вид:

$$k_1 = \frac{[\text{Cl}^-]}{\tau \cdot (2C_K - [\text{Cl}^-])} \ln \frac{C_K \cdot [\text{Cl}^-] + [\text{Cl}^-]_\tau \cdot (C_K - [\text{Cl}^-])}{C_K \cdot ([\text{Cl}^-] - [\text{Cl}^-]_\tau)}$$

где:  $C_K$  – исходная концентрация комплекса, моль/л

$[\text{Cl}^-]_\tau$  – концентрация хлорид-ионов в момент времени  $\tau$ , моль/л

$[\text{Cl}^-]$  – равновесная концентрация хлорид-ионов, моль/л

Из линейных зависимостей  $\lg k_1 \div 1/T$  определены активационные параметры реакций акватации  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ :

| Комплекс  | $k_1 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$ |                   | $k_1 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ |                   | $\Delta H^\ddagger$<br>кДж/моль | $\Delta S^\ddagger$<br>Дж/мольК |
|---|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|   | 15 <sup>0</sup> С               | 20 <sup>0</sup> С | 25 <sup>0</sup> С               | 37 <sup>0</sup> С |                                 |                                 |
| [PtNH <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> OH)Cl <sub>2</sub> ]              | 4,1                             | 8,3               | 1,8                             | 8,8               | 87,5                            | - 29                            |
| [Pt(NH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]                | 5,4                             | 12,0              | 2,4                             | 9,6               | 86,6                            | - 30                            |
| [Pt(NH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] | 5,4                             | 7,6               | 1,1                             | 2,6               | 53,0                            | - 149                           |

Показано, что акватация изученных *транс*-[PtA<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] протекает в 2-4 раза быстрее, чем для соответствующих *цис*-изомеров [1], что может являться следствием бóльшего трансвлияния ионов Cl<sup>-</sup> по сравнению с NH<sub>2</sub>OH и его производными. Положительные значения  $\Delta H^\ddagger$  и отрицательные значения  $\Delta S^\ddagger$  указывают на ослабление связи Pt–Cl в переходном состоянии и координацию молекулы воды по пятому положению.

1. Стеценко А.И., Сельдерханова Л.Б. // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26. Вып. 1. – С. 164-168.

## МЕХАНИЗМ ФОТОИНИЦИИРУЕМОГО ОКИСЛЕНИЯ КЛАСТЕРА K<sub>4</sub>[RE<sub>6</sub>SE<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]

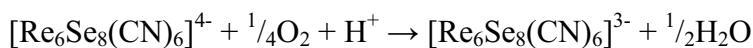
Е.Б. Серебряков, А.А. Проявкин, И.А. Дементьев

Химический факультет СПбГУ  
e-geny@yandex.ru

Семейство кластеров [Re<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>(L)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> (Q=S, Se, Te; L=лиганд) с многоцентровыми связями металл-металл потенциально интересны как redox катализаторы. Нами изучена уникальная реакция окисления кластера [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> кислородом воздуха и получены некоторые кинетические параметры реакции.

Реакция является фотоиницируемой. Общее уравнение реакции:

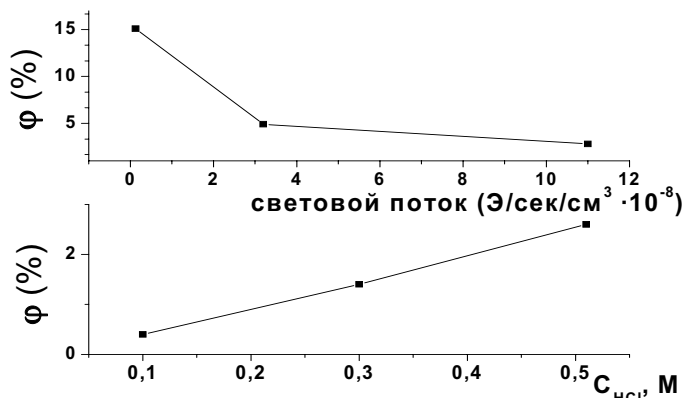




Реакция является полностью обратимой, соотношение форм существования комплекса определяется исключительно активностью ионов водорода – окислительно-восстановительный потенциал кластера зависит от pH раствора в полном соответствии с уравнением Нернста.

Реакция окисления комплекса  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  протекает только при облучении светом длиной волны 456 нм, что соответствует полосе поглощения ( $\epsilon_{456} = 850 \text{ моль}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) электронного спектра поглощения раствора.

Установлен предел интенсивности светового потока ( $3 \cdot 10^{-8} \text{ Э/сек/см}^3$ ), ниже которого лимитирующей стадией многостадийной реакции окисления кластера  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  является накопление в системе возбужденного кластера. При более высокой



интенсивности облучения скорость образования возбужденного кластера зависит только от концентрации кислоты и кислорода, что указывает на многостадийный характер процесса.

Фотоиницирование протекает через искажение исходного кластера  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  симметрии Oh, вследствие переноса заряда с лиганда на металл, до симметрии D<sub>4h</sub>. В этом состоянии кластер лабилен по отношению к дальнейшим превращениям. Вторая стадия -

протонирование возбужденного  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4*}$  с образованием  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_5(\text{CNH})]^{3-}$ . Третья стадия - окисление кислородом образовавшегося кластера  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_5(\text{CNH})]^{3-}$  до  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ .

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ZN – 5,15 ДИ (ОРТО - МЕТИЛОКСИФЕНИЛ) – 2,8,12,18-ТЕТРАМЕТИЛ – 3,7,13,17-- ТЕТРАБУТИЛПОРФИРИНА В РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИМИДАЗОЛА

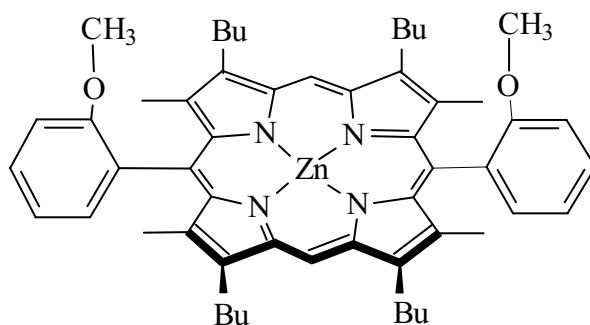
О.Р. Симонова<sup>1</sup>, С.В. Зайцева<sup>1</sup>, О.И. Койфман<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup> - Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, Иваново, Россия

ors@isc-ras.ru

С целью изучения влияния модификации и деформации макроцикла на окислительно-восстановительные свойства порфиринов металлов исследован процесс взаимодействия Zn-5,15 ди(орто-метилоксифенил) – 2,8,12,18-тетраметил – 3,7,13,17 - тетрабутилпорфирина с органическими пероксидами в присутствии имидазола.



Определен механизм и получены кинетические характеристики исследуемой реакции. Установлено, что введение имидазола в среду реагентов приводит к увеличению скорости окисления порфирина цинка. Варьирование концентрации основания приводит к

изменению состава реагентов и управляет скоростью процесса. Отмечено разрушение хромофора в ходе реакции.

Квантово-химическим методом РМЗ оптимизированы молекулы реагентов и интермедиатов реакции окисления. Оценены деформационные искажения макроцикла порфирина цинка в свободном виде и в ходе реакции. Отмечено влияние структурной модификации и степени деформации макроциклического лиганда на параметры процесса (эффективные ( $k_{эф}$ ) и истинные ( $k_v$ ) константы скорости).

*Работа поддержана программой Российской академии наук «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», № 1 ОХНМ РАН 2008г, грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00736-а.*

## ТОРСИОННЫЕ УГЛОВЫЕ ФУНКЦИИ ФЕРМИ-КОНТАКТНОГО СТВ С ПРОТОНАМИ И ЯДРАМИ АТОМОВ ФТОРА В АЛКИЛЬНЫХ И ФТОРАЛКИЛЬНЫХ ГРУППАХ В ПИ-РАДИКАЛАХ

Д.М. Смекалкин, П.В. Мельников, Е.А. Поленов

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
vid10@mail.ru*

Единственность одноцентровых разложений молекулярных многоцентровых одно-электронных волновых функций в качестве строгих решений уравнения Шрёдингера в молекулярной задаче, доказанная в импульсном представлении, придаёт аксиоматическую строгость методу МО ЛКАО, превращая его из наглядной эвристической концепции в основу оптимальной теории молекулярных оболочек.

Физическую содержательность обретают также выводы, реализуемые в схеме МО ЛКАО, в частности теория торсионных угловых функций (УФ)  $\beta$ -ядерного изотропного СТВ в алкилированных  $\pi$ -радикалах с её фундаментальной ролью в спектроскопии ЭПР. Индуцируемые на ядрах заместителя контактные спиновые плотности представлены в ней как стереоспецифические отклики электронного распределения в граничной ОЗМО.

Мы изучили УФ СТВ  $R(\vartheta)$  с ядрами  $^{19}F$  и  $^1H$  в обобщённом уравнении Хеллера - Мак Коннелла  $a(\vartheta)=R(\vartheta)\cdot\rho^\pi$ , как-то: 1) вывод характеристик для различных типов заместителей с применением концепции локальной симметрии, 2) границы линейной связи между стартовой топологической  $\pi$ -спиновой заселённостью  $\rho^\pi$  и контактной спиновой плотностью, индуцируемой на ядре ( $^{19}F$ ,  $^1H$ ) в заместителе, 3) зависимость УФ от заряда радикала (Релейный Зарядовый Эффект), 4) степень изоэлектронной инвариантности УФ к гипотетической замене атома F в группе  $R_F \in (CF_{3-n}H, n=0,1,2)$  заместителем «изоэлектронного» ряда  $OR \in (R=H; CH_3; CF_3)$ ,  $NHR \in (R=H, CH_3, CF_3)$  и эффект сохранения характеристики УФ, невзирая на понижение при этом локальной симметрии заместителя.

Для изучения РЗЭ нужны зарядовые триады  $[-\bullet)C-CF_3] \leftrightarrow [\bullet)C-CF_3] \leftrightarrow [+ \bullet)C-CF_3]$ . Они были составлены в модельных гомологических рядах перфторполиенов и полиенов  $(CF_3)(CH_3)C(CH)_nC(CF_3)(CH_3)$ ;  $(CF_3)(CH_3)C(CF)_nC(CF_3)(CH_3)$ ;  $(CF_3)_2C(CF)_nC(CF_3)_2$  в состояниях с открытыми оболочками с разными зарядами. Чётные гомологи были изучены в состояниях анион- и катион- радикалов (AP, KP), а нечётные суть нейтральные радикалы (HP), которые оказываются интерполяционными структурами в гомологическом ряду. РЗЭ и изоэлектронная инвариантность УФ были вместе изучены в рядах AP-HP-KP паразамещённых фениленов  $(4-R_F-C_6H_4-X)$ , устойчивость которых обеспечена заместителями, участвующими в  $\pi$ -сопряжении, и способными к значительной локализации электрона, как-то:  $X_{AP} \in [-NO_2; -CN]$ ;  $X_{HP} \in [=O; =CH_2; =C(CF_3)_2]$ ;  $X_{KP} \in [-NH_2; -N(CF_3)_2; -OH; -OCH_3]$ .

Последовательный орбитальный анализ механизмов спинового распределения нами был выполнен в рамках представлений метода НХФ об одноэлектронных спин-ОЗМО. Результаты модельных расчётов, выполненных полуэмпирическими и неэмпирическими методами (МО ЛКАО, ММП), хорошо согласуются с предсказаниями теории.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И РЕДОКС-ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА МЕТОДОМ КВАРЦЕВОЙ МИКРОГРАВИМЕТРИИ

А.М. Тимонов, С.А. Красикова, М.А. Беседина, М.П. Карушев

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, кафедра неорганической химии,  
Санкт-Петербург, Россия  
amtimonov@yahoo.com

Полимерные комплексы переходных металлов с основаниями Шиффа (поли-[M(Schiff)]) интенсивно исследуются в различных научных лабораториях как перспективные материалы для направленной молекулярной модификации электродов электрохимических систем различного назначения. К настоящему времени показана возможность их применения в электрокаталитических системах (процессы получения циклических углеводородов из диалогеноалканов, окисления метанола), суперконденсаторах и электронно-оптических устройствах (управляемых оптических фильтрах). В то же время, в литературе отсутствует единая точка зрения на механизм процессов электрохимической полимеризации комплексов [M(Schiff)] и механизм редокс-процессов в соответствующих полимерах.

Основная задача данной работы состояла в том, чтобы с помощью метода *in situ* электрохимической кварцевой микрогравиметрии получить новые данные об указанных процессах, в том числе, на новых, не исследованных ранее объектах.

В результате проведенных исследований:

- установлено, что механизм электрохимической полимеризации комплексов [M(Schiff)] включает две одноэлектронные электрохимические стадии окисления исходного комплекса и стадию координации к продукту электроокисления еще одной молекулы исходного комплекса;
- установлено, что формирование полимеров поли-[M(Schiff)] при потенциалах, обеспечивающих максимальную скорость полимеризации, протекает с постоянной скоростью, значение которой определяется составом исходных соединений. Определены кинетические характеристики и лимитирующие стадии процессов формирования полимеров различного состава;
- установлено, что в области положительных потенциалов все полимерные комплексы поли-[M(Schiff)] способны к обратимому одноэлектронному окислению;
- установлена молекулярная масса и состав частиц, участвующих в компенсации заряда при окислении/восстановлении полимера. Показано, что направленное изменение состава исходных комплексов позволяет регулировать плотность полимерной пленки.

# РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ РЕКООРДИНАЦИИ В КОМПЛЕКСАХ ИОНОХРОМНЫХ КРАУН-ЭФИРОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

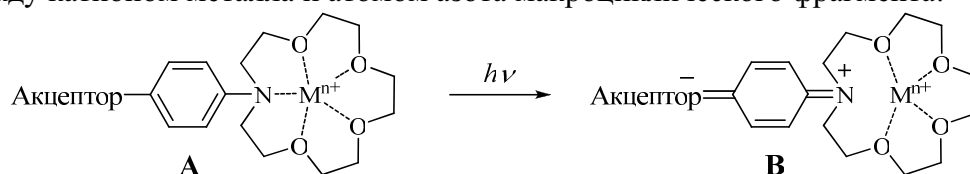
Е.Н. Ушаков<sup>1</sup>, С.Н. Дмитриева<sup>2</sup>, М.В. Алфимов<sup>2</sup>, С.П. Громов<sup>2</sup>

*1 - Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, РФ*

*2 - Центр фотохимии РАН, Москва, РФ*

*en-ushakov@mail.ru*

Интерес к реакциям фотоиндуцированной рекоординации в комплексах катионов металлов с краун-эфирами [1,2] и другими лигандами [3], имеющими донорно-акцепторный хромофор, возник в связи с разработкой флуоресцентных молекулярных сенсоров на основе донорно-акцепторных хромоионофоров. Наиболее изученной является фотоиндуцированная рекоординация в комплексах ионохромных азкараун-эфиров. Установлено, что при фотовозбуждении комплексов может разрываться координационная связь между катионом металла и атомом азота макроциклического фрагмента:



Детальный механизм фотоиндуцированной рекоординации до сих пор не известен. В ряде работ утверждается, что после разрыва этой связи происходит сверхбыстрая диссоциация комплекса с элиминированием катиона металла из полости макроцикла [4]. Однако некоторые экспериментальные факты дают основание усомниться в этой интерпретации.

Ранее мы предположили, что рекоординация может происходить и в основном состоянии комплексов ионохромных краун-эфиров с катионами металлов [5]. То есть, комплекс состава 1:1 в основном состоянии может существовать в двух находящихся в динамическом равновесии формах (типа А и В на схеме выше). Однако экспериментально подтвердить это предположение до последнего времени не удавалось.

В докладе обсуждаются механизмы реакций фотоиндуцированной и термической рекоординации, кинетические аспекты взаимодействий катион-макроцикл, представлены новые экспериментальные данные, убедительно доказывающие возможность протекания термической рекоординации в комплексах ионохромных краун-эфиров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Минобрнауки РФ.

Литература: [1] М.М. Martin *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 202, 425-430; [2] Р. Dumon *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 10391-10396; [3] V. Van den Bergh *et al.*, *Biophys. J.*, 1995, 68, 1110-1119; [4] С. Ley *et al.*, *ChemPhysChem*, 2009, 10, 276-281; [5] Е.Н. Ушаков и др., *Изв. АН, Сер. хим.*, 1997, 484-492.

## 1Н ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕТИЛИРОВАННЫХ 2-МЕТИЛИНДЕНИЛЦИРКОНОЦЕНОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ТРИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЕМ, В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1

Е.Е. Файнгольд, Н.М. Бравая

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия*

*fevgeny@mail.ru*

При изучении тройных каталитических систем цирконоцендиметил/триэобутилалюминий (ТИБА)/  $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  была обнаружена эффективная активация ряда диметильных цирконоценов с заместителем во втором положении инденильного лиганда ТИБА в гомополимеризациях этилена и пропилена [1]. Катализаторы, активированные ТИБА, проявляли высокую активность и стереоспецифичность в

полимеризации пропилена. Этот факт является необычным, поскольку ранее в литературе не описывалось эффективной активации цирконоценовых комплексов алюминийалкилами. Цель настоящей работы состояла в изучении методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопией реакций, проходящих при взаимодействии компонентов каталитической системы, установлении каталитических интермедиатов и механизма активации 2-замещенных бисинденилцирконоценов ТИБА.

В качестве объектов исследования были выбраны два 2-замещенных бисинденилцирконоцена – высокоактивный при активации ТИБА *rac*-Et(2-MeInd) $_2$ ZrMe $_2$  (**1**) и неактивный *rac*-Me $_2$ Si(2-Me,4-PhInd) $_2$ ZrMe $_2$  (**2**). Исследования проводили с системами без мономера и в присутствии гексена-1 в среде толуола. Обнаружено, что в системе **1**/ТИБА происходит быстрый обмен  $\sigma$ -связанных метильных лигандов комплекса на изобутильные группы ТИБА, в то время как для системы **2**/ТИБА этот процесс проходит в течение 96 часов. Добавление к системам гексена-1 приводит к накоплению полигексена и изобутена во времени. Процесс полимеризации гексена-1 в условиях ЯМР экспериментов в 30-40 раз более эффективен для системы **1**/ТИБА/гексен-1. Накопление изобутена в системах во времени является результатом передачи цепи в процессе полимеризации на ТИБА. Предложена схема активации 2-замещенных бисинденилцирконоценов ТИБА, в которой на первой стадии происходит переалкилирование комплекса, а на последующих –  $\beta$ -гидридный сдвиг на Zr с выделением изобутена, внедрение гексена-1 по связи Zr–H и последующее внедрение олефина.

### Литература

1. Panin A. N., Dzhabieva Z. M., Nedorezova P. M., Tsvetkova V. I., Saratovskikh S. L., Babkina O. N., Bravaya N. M., *J.Polym.Sci. Part A: Polym.Chem.*, **2001**, *39*, 1915.

## О РОЛИ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (I) В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

В.Р. Флид, Р.С. Шамсиев

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
vitaly-flid@yandex.ru

Интерес к комплексам переходных металлов с нехарактерными для них степенями окисления, во многом, связан с их возможным участием в каталитических процессах. Парамагнитные комплексы Ni(I) зафиксированы в реакциях олигомеризации пропена, тримеризации фенилацетилена, полимеризации стирола, циклодимеризации норборнадиена (НБД), однако их роль в катализе до сих пор неясна.

При взаимодействии NiI $_2$  (all – C $_3$ H $_5$ , 1-CH $_3$ C $_3$ H $_4$ , 2-CH $_3$ C $_3$ H $_4$ , 1-C $_6$ H $_5$ C $_3$ H $_4$ ) с НБД зафиксирован парамагнитный комплекс Ni (I), характеризующийся при 77 К трехосной анизотропией g-фактора.

Комплексы никеля (I) впервые наблюдаются в системе, не содержащей традиционные стабилизирующие лиганды. Напротив, их присутствие приводит к исчезновению парамагнитных частиц. Формированию Ni (I) способствует понижение положительного заряда никеля в NiI $_2$ . При взаимодействии НБД с NiI $_2$  относительные стационарные концентрации Ni (I) существенно различаются, находясь при 298К в диапазоне 10 $^{-3}$  - 10 $^{-6}$  от общей концентрации никеля.

Очевидно в состав комплекса никеля (I) в качестве стабилизирующего лиганда входит молекула НБД. Зависимость концентрации парамагнитных частиц от строения NiI $_2$  указывает на возможное участие в формировании Ni(I) аллильного лиганда. Предложен механизм образования Ni(I). В его основе лежат реакции стехиометрического аллилирования НБД и контрдиспропорционирования NiI $_2$  и Ni(НБД) $_2$ . Основные стадии

получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем.

Вероятно, при формировании комплекса Ni (I) существенную роль играют гидриды никеля. Экспериментально доказано их наличие в реакционной системе. В то же время наблюдаемые спектры ЭПР относятся к соединениям негидридной природы. Вероятно, парамагнитные гидриды никеля весьма лабильны и легко внедряют НБД по связи Ni-H. Формирующиеся при этом  $\pi, \sigma$ -комплексы никеля с НБД значительно более устойчивы и доминируют среди соединений Ni(I).

Методом DFT/PBE теоретически обоснован «гидридный» маршрут в каталитической димеризации НБД. Тем не менее, его вклад в суммарный процесс незначителен.

Полученные результаты не позволяют однозначно установить роль парамагнитных комплексов никеля в катализе. Не вызывает, однако, сомнений, что образование Ni (I) обусловлено уникальной способностью НБД к стабилизации малоустойчивых соединений в не характерных для них валентных состояниях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00743).*

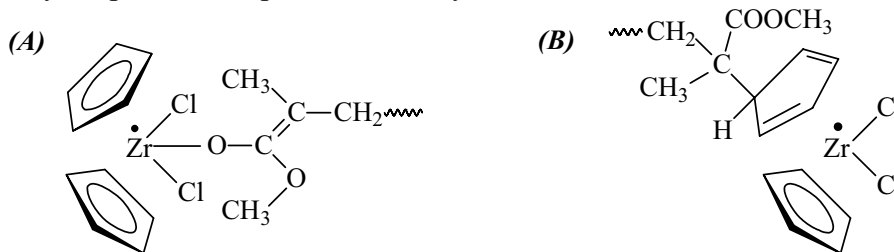
## РЕАКЦИИ ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫМ РАДИКАЛОМ

А.К. Фризен

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
FriesenAK@rambler.ru*

Металлоорганические соединения (МОС) применяются в качестве регуляторов радикальной полимеризации виниловых мономеров. Их присутствие в полимеризационной системе в некоторых случаях приводит к подавлению процессов рекомбинационного обрыва. Это обусловлено протеканием реакций между МОС и растущими макрорадикалами. Из литературных данных известно, что цирконоцендихлорид ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) оказывает регулирующее действие на процесс полимеризации метилметакрилата, однако механизм этого действия до конца не ясен. В настоящей работе при помощи квантово-химических расчётов, выполненных с использованием теории функционала плотности, исследованы возможные направления взаимодействия  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  с полиметилметакрилатным радикалом (далее R).

Обнаружено, что наиболее вероятным процессом является присоединение R к атому циркония, причём эта реакция протекает с участием карбонильной группы радикала (структура *A*). Аналогичное взаимодействие через атом углерода, имеющий неспаренный электрон, в силу стерических препятствий осуществиться не может.



Присоединение R возможно и по циклопентадиенильному кольцу (структура *B*). Реакции образования интермедиатов *A* и *B* эндотермичны – рассчитанные значения изменения энтальпии для температуры 298 К составляют 34 и 40 кДж/моль, соответственно. Отметим, что отрыв радикалом атома хлора от  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  энергетически невыгоден, поскольку изменение энтальпии в таком процессе составляет 116 кДж/моль. По-видимому, регулирующее действие  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  при полимеризации ММА обусловлено дальнейшими превращениями интермедиатов *A* и *B*.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-12043-офи) и фонда Президента РФ по поддержке научных школ (грант НШ 2186.2008.3).*

### **МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ РЕАГЕНТОМ 1-2-(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)- ПРОПИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-2-ИЛ-МЕТИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ**

Р.А. Хисамутдинов, Г.Р. Анпилогова, Ю.И. Муринов

*ИОХ УНЦ РАН*

*hisam@anrb.ru*

Третичные амины, применяемые в гидрохлоридной технологии переработки никель-кобальтовых концентратов, не обеспечивают достаточно эффективного экстракционного отделения Cu(II) от Co(II).

Установлено, что экстракцией слабоосновным реагентом 1-2-(2,4-дихлорфенил)-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил-1Н-1,2,4-триазолом ( $pK_a=1.09$ ) медь(II) может быть полностью отделена от Co(II) и Ni(II) при кислотности водной фазы  $\leq 4$  М HCl. Основные закономерности равновесной экстракции Cu(II) из солянокислых растворов изучены при  $t=25^\circ\text{C}$ , O:V=1:1 и времени контакта фаз 20 мин, разбавитель реагента – толуол. Наиболее эффективно Cu(II) извлекается данным реагентом из растворов 3-5 М HCl. Однако и при низкой кислотности водной фазы, например 0.5 М HCl, повышение концентрации хлорид-ионов (NaCl) значительно увеличивает коэффициент извлечения Cu(II). При постоянной ионной силе водного раствора 3 или 4 М (NaCl) извлечение Cu(II) почти не зависит от концентрации ионов  $\text{H}^+$  в области от 0.5 до 3 или 4 М HCl. Степень протонирования экстрагента при контакте с растворами 3 и 5 М HCl составляет 4 и 98% соответственно. Это позволило предположить координационный механизм экстракции Cu(II) непротонированным реагентом в области  $\leq 3$  М HCl. По равновесным изотермам экстракции Cu(II) из растворов 3 М HCl установлено сольватное число, равное 2. Элементный состав и молекулярная масса экстракционного комплекса, полученного в условиях насыщения органической фазы медью(II) при кислотности водного раствора 3 М HCl, соответствуют составу моноядерного комплекса  $\text{CuCl}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Данные ИКС комплекса и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (метод добавок) свидетельствуют о том, что реагент координируется с Cu(II) по атому азота триазолового кольца в положении 4. Методом ЭСП установлена искаженно-октаэдрическая конфигурация комплекса в толуольном растворе (718 нм,  $\epsilon = 94$ ). Из рассмотрения ЭСП экстрактов меди(II) следует, что координационный механизм экстракции соблюдается в области кислотности водной фазы 2-5 моль/л, из растворов с большей кислотностью Cu(II) экстрагируется как по координационному, так и по анионообменному механизму, а из растворов 10 М HCl медь(II) извлекается протонированной формой реагента по анионообменному механизму с образованием ионных ассоциатов  $(\text{LH})_2\text{CuCl}_4$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ-5 РАН.*

### **МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ РЕАГЕНТОМ 1-2-(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)- ПРОПИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-2-ИЛ-МЕТИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ**

Р.А. Хисамутдинов, Г.Р. Анпилогова, Ю.И. Муринов

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа*

*hisam@anrb.ru*

Изучены основные закономерности экстракции палладия(II) из азотнокислых растворов слабоосновным комплексообразующим реагентом 1-2-(2,4-дихлорфенил)-пропил-1,3-

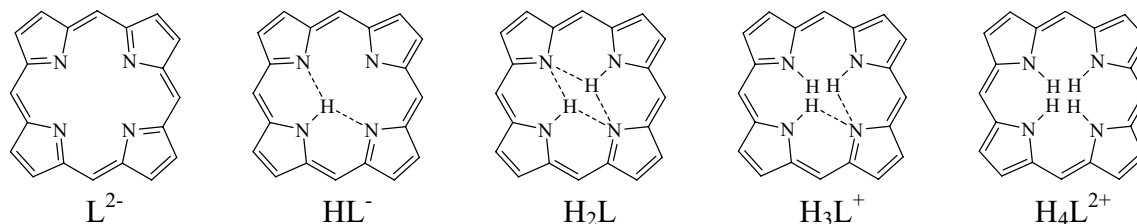
диоксолан-2-ил-метил-1H-1,2,4-триазолом (L) при  $t=20^{\circ}\text{C}$ , O:B=1:1 и времени контакта фаз 10 мин, разбавитель – толуол. Палладий(II) эффективно экстрагируется реагентом в интервале концентраций  $\text{HNO}_3$  0.2-6 моль/л, при этом в области 0.5-6 моль/л  $\text{HNO}_3$  извлечение не зависит от кислотности водной фазы. Крутизна начальных участков изотерм экстракции палладия(II) из растворов 0.5 и 2.5 М  $\text{HNO}_3$  свидетельствует о высоком экстракционном сродстве реагента к Pd(II). Методом насыщения органической фазы определено соотношение Pd:L в экстрагируемом комплексе, равное 2:3. Для установления механизма экстракции Pd(II) исследован извлекаемый комплекс, полученный при насыщении органической фазы палладием(II) при кислотности водной фазы 2 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Его состав по данным элементного анализа соответствует комплексу типа  $\text{Pd}_2(\text{NO}_3)_4\text{L}_3$ . По данным ИК спектроскопии, нитрат-ионы находятся во внутренней координационной сфере ионов палладия(II). Низкое значение величины молярной электрической проводимости раствора комплекса в ацетоне ( $4.5 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$ ) подтверждает отсутствие внешнесферных ацидолигандов в комплексе. Узкий диапазон температуры плавления комплекса ( $63-65^{\circ}\text{C}$ ) и хорошая растворимость в обычных органических растворителях, исключая предельные углеводороды, указывает на то, что данное соединение не является полимерным. По данным ИК и ЯМР спектроскопии установлен способ координации молекул реагента к ионам Pd(II). Показано, что две концевые молекулы реагента координированы к ионам Pd(II) через атомы азота N4 триазольного кольца, а третья молекула соединяет ионы металла через атом азота N4 триазольного кольца и атом кислорода O3 диоксоланового кольца. Совокупность полученных данных свидетельствует о координационном механизме экстракции палладия(II) реагентом из азотнокислых растворов. За одну ступень палладий(II) реэкстрагируется из органической фазы растворами аммиака или тиомочевины нацело.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ-5 РАН.*

## ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

В.Б. Шейнин  
ISC RAS, Ivanovo, Russia  
sheinin@yandex.ru

Реакции образования металлопорфиринов являются рН-зависимыми. Несмотря на то, что эти реакции изучаются давно, влияние рН в их отношении до сих пор не исследовано. Это обстоятельство связано с проблемой измерения рН неводных растворов. Естественным выходом из этой ситуации была разработка спектропотенциометрического метода (спектрофотометрия + рН-метрия со стеклянным электродом) для неводных сред, который позволяет исследовать параметры ЭСП порфириносодержащих систем в зависимости от рН [1]. Порфирины ( $\text{H}_2\text{L}$ ) представляют собой амфотерные соединения. В зависимости от рН растворов они могут образовывать четыре ионные формы  $\text{HL}^-$ ,  $\text{L}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{L}^+$  и  $\text{H}_4\text{L}^{2+}$ , которые обладают различной реакционной способностью в отношении катионов металлов.



Кислотно-основные свойства порфиринов изменяются в широких пределах и определяют механизм реакции образования металлопорфиринов. С порфириновыми анионами



металлокомплексы образуются уже в момент смешивания растворов, в то время как молекулярная форма  $H_2L$  реагирует с измеримой скоростью. Порфириновые катионы  $H_3L^+$  и  $H_4L^{2+}$  не координируются катионами металлов. В присутствии анионов галогенов  $X^-$  дикацион  $H_4L^{2+}$  дополнительно стабилизируется за счет образования прочных комплексов  $H_4L^{2+} \cdot X^-$  и  $H_4L^{2+} \cdot 2X^-$ . Разрушение (диссоциация)  $H_3L^+$ ,  $H_4L^{2+}$ ,  $H_4L^{2+}X^-$  и  $H_4L^{2+}(X^-)_2$  происходит в результате повышения температуры, диэлектрической проницаемости реакционной среды или при добавлении оснований (например,  $Pu$ ). Скрытым источником протонов в неводных реакционных средах могут быть продукты гидролиза солей металлов и сами растворители. Контроль pH растворов реакционных систем позволяет объяснить особенности образования металлопорфиринов без привлечения идеи образования SAT-комплексов Флейшера [2].

[1] Шейнин В. Б., Симонова О. Р., Раткова Е. Л.. *Макрогетероциклы*, 2008, Т. 1, №1, С. 72.  
[2] Fleischer E. B., Wang J. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, V. 82, P. 3498.

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОМОТОРА

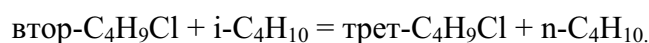
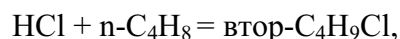
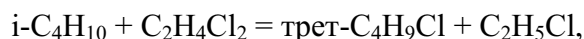
Р.Р. Шириязданов, У.Ш. Рысаев, С.А. Ахметов  
*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*  
*petroleum9@bk.ru*

Традиционно реакция алкилирования изобутана бутенами проводится в присутствии сильнокислотных катализаторов. Одним из перспективных направлений в данном процессе является разработка новых твердокислотных катализаторов алкилирования на основе цеолитов.

Авторами изучалось влияние хлорсодержащего органического промотора 1,2 – дихлорэтана (ДХЭ) на показатели процесса алкилирования изобутана бутенами на модифицированном ультрастабильном цеолите типа Y в поликатион-декаатионированной форме, приготовленного по известной методике [1] и предложен вероятностный механизм протекания реакции в присутствии данного промотора.

При введении промотора ДХЭ наблюдалось увеличение выхода алкилата в результате самоалкилирования изобутана, с образованием дополнительных количеств  $C_5$ - $C_7$  (благодаря реакциям диспропорционирования и крекинга усиливающихся в результате избыточной кислотности цеолитных катализаторов в присутствии ДХЭ) и н-бутана, при сохранении 100% степени конверсии бутенов. Испытания, как при добавлении промотора, так без него - прекращали при снижении степени конверсии бутиленов до 92%. Также наблюдалось увеличение срока службы катализатора в два раза.

Самоалкилирование изобутана при введении промотора ДХЭ происходит, скорее всего, через стадию гидродехлорирования ДХЭ (донор водорода изобутан) адсорбированного на кислотных центрах катализатора, с образованием трет-бутилхлорида:



1. Шириязданов Р.Р., Рысаев У.Ш., Ахметов С.А., Туранов А.П., Морозов Ю.В., Николаев Е.А. Получение алкилатбензина на поликатион – декаатионированной форме цеолита типа Y, модифицированного Ni и Co // *Нефтехимия*. 2009. № 1. С. 90

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ DMSO-NX-H<sub>2</sub>O, ГДЕ X= Cl, Br, ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЕРЕХОДНЫМ МЕТАЛЛАМ

Л.В. Ширшова, И.П. Лаврентьев

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московской обл., Россия  
luda@cat.icp.ac.ru*

В донорно-акцепторных электронотранспортных (ДАЭТ) системах формирование окисляющих металл частиц и растворение металла происходит в присутствии органического донора-комплексообразователя, что позволяет осуществлять прямой одностадийный синтез координационных соединений. К системам такого типа относятся исследуемые в данной работе ДАЭТ-системы DMSO-NX-H<sub>2</sub>O, где X=Cl, Br, окислительное растворение металлов в которых осуществляется за счет промежуточных частиц - продуктов донорно-акцепторного взаимодействия компонентов жидкой фазы между собой и с поверхностью твердой фазы (металла). Отличительной особенностью растворения металлов в указанных системах является наличие нескольких максимумов на кривой зависимости скорости растворения металлов (Ag, Au, Pd, Pt и Cu) от соотношения компонентов, что может свидетельствовать об образовании в системе (при взаимодействии компонентов) нескольких типов реакционноспособных частиц, окисляющих металл. Показано, что в системе в качестве окислителей накапливаются и расходуются не только галогенсодержащие  $[Me_2S(OH)X, Me_2S^*X_2]$ , но и кислородсодержащие соединения, предположительно H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HBrO.

Вода, вводимая вместе с NX, является не только компонентом системы (растворителем), но и образуется в равновесной реакции взаимодействия компонентов и поэтому влияет на равновесную концентрацию генерируемых в системе частиц, способных окислить металл. С учетом влияния воды на скорость растворения металла (брали исходные NX различной концентрации HCl=27-37%, HBr=33-48%), построены поверхности реакционной способности системы DMSO-NX-H<sub>2</sub>O по отношению к металлической меди в инертной атмосфере и в условиях свободного доступа воздуха в 3D-координатах:  $[W]/[H_2O]/n_{NX}$ , где W – скорость растворения меди в ат.сл./с (количество атомных слоёв, растворяющихся за секунду),  $n_{NX}$  – мольная доля NX в системе. Исследование растворения меди в безводной системе DMSO-HCl<sub>solv.</sub>, где *solv.* = ацетонитрил, нитробензол, резистометрическим методом показало, что скорости растворения меди в безводных системах значительно выше, чем в водной системе. Вода, таким образом, оказывает тормозящее действие на процесс растворения металла. Кроме того, показано, что на характер процесса окисления металла оказывает также влияние и молекулярный кислород.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН №14, проект № 3.4.2.*

## ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ПЕРЕНОС ПРОТОНА, В ХИМИИ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.С. Шубина, Н.В. Белкова, Л.М. Эпштейн

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

Гидриды переходных металлов в роли кислот и оснований взаимодействуют с органическими субстратами в реакциях, имеющих важное значение в каталитических и биохимических процессах. В последнее десятилетие были открыты водородно-связанные комплексы новых типов: M...HA, MH...HA,  $[M(H_2)]^+...A^-$ ,  $[MH]^+...A^-$ , MH...B, которые являются интермедиями различных процессов и могут определять направление и



Таблица 1. Конверсия изобутилена на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> и 5% NiSO<sub>4</sub>/ SnO<sub>2</sub>

| № опыта | Катализатор   | Температура реакции, °С | Выход, %       |                 |                 |
|---------|---|-------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
|         |   |                         | C <sub>8</sub> | C <sub>12</sub> | C <sub>16</sub> |
| 1       | 5% NiSO <sub>4</sub> / SnO <sub>2</sub>               | 18                      | 7              | 87              | 6               |
| 2       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub>      | 18                      | 2              | 68              | 30              |
| 3       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub>      | 120                     | 48             | 48              | 4               |
| 4       | 5% NiSO <sub>4</sub> / SnO <sub>2</sub>               | 150                     | 54             | 44              | 2               |
| 5       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub>      | 150                     | 54             | 43              | 3               |
| 6       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub> per. | 150                     | 53             | 45              | 2               |
| 7       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub>      | 180                     | 73             | 27              | 0               |

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что состав продуктов конверсии зависит от температуры, ее повышение с 18 °С до 180 °С резко повышает выход изооктенов, а также уменьшает количество тримеров C<sub>12</sub> и тетрамеров C<sub>16</sub>, что, по-видимому, связано с уменьшением времени контакта продуктов димеризации с поверхностью катализатора. Сравнение результатов опытов 4 и 5 позволяет делать вывод о том, что присутствие иона Ni<sup>2+</sup> не оказывает влияния на состав продуктов олигомеризации.

[1]. O'Connor C. T., Kojima M. *Catal. Today* **1990**, 6, 329.

[2]. Sohn J. R. *J. Ind. Eng. Chem.* **2004**, 10, 1

### MECHANISM AND RATES OF PYRIDINE-LIGAND EXCHANGES AT THE DIFFERENT SITES OF HETEROMETALLIC AND MIXED VALENCE M<sub>3</sub>-OXO-TRINUCLEAR CLUSTERS

A. Gulea<sup>1</sup>, G. Novitchi<sup>2</sup>, F. Riblet<sup>3</sup>, R. Scopelliti<sup>3</sup>, L. Helm<sup>3</sup>, A.E. Merbach<sup>3</sup>

*1 - Department of Chemistry Moldova State University, Chisinau, Moldova*

*2 - Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Moldova*

*3 - Laboratoire de Chimie Inorganique et Bioinorganique, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Switzerland*

*dociu1946@yahoo.com*

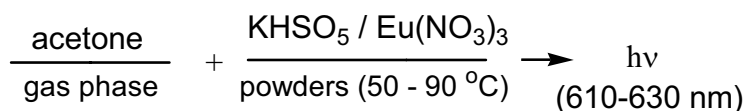
The syntheses and single crystal X-ray structural analysis of five novel hetero- and homo-metallic oxocentered cluster with the formula [Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>M<sup>II</sup>(μ<sub>3</sub>-O)(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(4-Rpy)<sub>3</sub>] •x(4-Rpy)•y(CH<sub>3</sub>CN) where R = Ph for **1**(Fe<sub>2</sub>Mn), **2**(Fe<sub>2</sub>Fe), **3**(Fe<sub>2</sub>Co), **4**(Fe<sub>2</sub>Ni) and R = CF<sub>3</sub> for **5**(Fe<sub>2</sub>Co), are reported. The persistence of the structure of compounds **2-5** in dichloromethane solution in the temperature range 190 – 320 K is demonstrated by <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR spectroscopy. Even at the lowest temperature, the electron exchange in the homometallic mixed-valence compound **2**(Fe<sub>2</sub>Fe) is in the fast regime at the NMR time scale. Variable temperature and pressure NMR line broadening allowed quantifying the fast coordinated/free 4-Rpy exchange at the two labile metal centers in these clusters: **2**: Fe<sup>III</sup>(k<sup>298</sup>/10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> = 16.6; ΔH<sup>‡</sup> = 60.32 kJ mol<sup>-1</sup>; ΔS<sup>‡</sup> = + 34.8 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>; ΔV<sup>‡</sup> = +12.5 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>); **3**: Fe(11.9; 58.92; +30.7; +10.6) and Co(2.8; 68.24; +49.8; +13.9); **4**: Fe(12.2; 67.91; +61.0; -) and Ni(0.37; 78.62; +67.8; +12.3); **5**: Fe(45.3; 58.21; +39.3; +14.2) and Co(4.7; 55.37; +11.2; +10.9). A limiting D mechanism is assigned to these exchange reactions. This assignment is based on a first order rate law, the detection of intermediates, the positive and large entropies and volumes of activation. The order of reactivity k<sup>Co</sup> > k<sup>Ni</sup> is expected for a D mechanism at these metal centers: their low exchange rates are due to their strong binding with the 4-Rpy donor. Surrounded by oxygen donors the d<sup>5</sup> iron(III) usually reacts associatively, however here due to low affinity of this ion for nitrogen the mechanism is D and the rate of exchange is very fast, even faster than on the 2 divalent ions.

There is no significant effect of the divalent ion in cluster **2**, **3** and **5** on the exchange rates of 4-Phpy at the iron center, which seems to indicate that the specific electronic interactions between the 3 ions making the clusters do not influence the Fe-N bond strength

## CHEMILUMINESCENCE OF LANTHANIDE NITRATES FROM THE SOLID PHASE REACTION OF POTASSIUM MONOPEROXYSULFATE WITH KETONES

V.P. Kazakov, D.V. Kazakov, F.E. Safarov  
*Institute of Organic Chemistry, RAS, Ufa, Russia*  
kazakov@anrb.ru

It is known [1] that ketone-catalyzed decomposition of the potassium monoperoxysulfate  $\text{KHSO}_5$  leads to the formation of dioxirane [2] - three-membered ring cyclic peroxide and singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ); the latter is known to emit in the infrared (IR) spectral region [3,4]. But the CL observed in the visible spectral region in the reaction of  $\text{HSO}_5^-$  with acetone in aqueous solution is only very weak with a CL yield as low as  $10^{-11}$  Einstein  $\text{mol}^{-1}$  even in the presence of the chemiluminescence activator europium nitrate. However, we discovered that a simple change of the reaction conditions, namely going from the liquid to the solid phase (Scheme 1), results in a drastic increase of the CL efficiency by several orders of magnitude, such that under appropriate conditions in the presence of  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  the luminescence may be observed in a slightly darkened room even by naked eye.



Scheme 1.

The light is emitted by excited  $\text{Eu}^{3+}$  at  $\lambda_{\text{max}} = 615$  nm. Data of products study and luminescent-kinetics investigations show that the solid phase CL reaction occurs in the europium coordination sphere.

CL observed in this solid phase system appeared to be a more general phenomenon, since light emission was also revealed during interaction of methylethyl ketone and trifluoropropanone with europium nitrate as well as of acetone with nitrates of terbium and samarium. We propose that excitation of the metals occurs as a result of energy transfer from the singlet-oxygen dimol or/and excited ester – a product of dioxirane isomerization.

*We thank RFFI (08-03-00147-a), and OKhNM-1 of the RAS.*

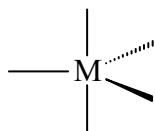
Literature:

[1] A. Lange, H.-D. Brauer, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1996**, 805. [2] V.P. Kazakov, A.I. Voloshin, D.V. Kazakov, Russ. Chem. Rev. **1999**, 68, 253. [3] C. Schweitzer, R. Schmidt, Chem. Rev. **2003**, 103, 1685. [4] W. Adam, D.V. Kazakov, V.P. Kazakov, Chem. Rev. **2005**, 105, 3371.

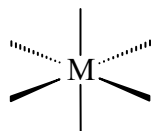
## DYNAMIC STEREOCHEMISTRY OF HYPERCOORDINATED SILICON, GERMANIUM AND TIN COMPOUNDS

V.V. Negrebetsky, I.Yu. Belavin, Yu.I. Baukov

Russian State Medical University, Department of general and Bioorganic Chemistry, Moscow, Russia  
negrebetsky1@rsmu.ru



**TBP**



**Oh**

The structures and stereodynamic behavior of the penta- (**TBP**) and hexacoordinated (**Oh**) (C,O)-chelate of acetamide and lactam derivatives with different coordination sets ( $\text{OMC}_3\text{X}$ ,  $\text{OMC}_2\text{F}_2$ ,  $\text{OMCF}_3$  and  $\text{O}_2\text{MC}_2\text{X}_2$ ;  $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X} = \text{Me, MeO, } i\text{-PrO, F, Cl, Br, I, OTf}$ ) were studied by multinuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) and  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$

dynamic NMR (DNMR) spectroscopy.

Ligand permutations in **TBP** and **Oh** and fluorine exchange at metal catalysed by acids were detected. The activation parameters ( $\Delta G^\ddagger_{298}$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ) of all processes were determined by DNMR on various nuclei. The  $\Delta S^\ddagger$  values for ligand permutation in the series of **TBP** complexes with the strongest intramolecular coordination (for example  $\text{X} = \text{Br, I, OTf}$ ) are negative while a lesser degree of  $\text{O} \rightarrow \text{M}$  interaction, for example, in some complexes with  $\text{X} = \text{Cl}$  increases the entropy of activation. The influence of solvent, nature of the central atom, nucleofugacity of the X substituent in the different coordination sets and the presence of external nucleophiles on the activation ( $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ) parameters of the stereodynamic processes were determined. Possible regular and non-regular mechanisms are discussed on the basis of experimental (DNMR) data and quantum-chemical calculations using a DFT model.

The work was supported by RFBR (project 07-03-01067).

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## МАГНИТНО-РЕЛАКСАЦИОННОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

Р.Р. Амиров

*Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия,  
ramirov@ksu.ru*

Метод ядерной магнитной релаксации (ЯМ-релаксации) с парамагнитными зондами является чувствительным инструментом исследования реакций комплексообразования в растворах, с его использованием определены состав, устойчивость и кинетические характеристики простых, разнолигандных и гетероядерных комплексов многих переходных и редкоземельных металлов [1]. Недавно было показано, что метод ЯМ-релаксации может быть успешно применен при исследовании супрамолекулярных ансамблей различных дифильных соединений, включая наноразмерные агрегаты, содержащие металлокомплексы [2].

В докладе показаны возможности парамагнитного зондирования растворов, содержащих простые и смешанные агрегаты различных дифильных веществ. Представлены результаты исследования особенностей реакций комплексообразования в организованных средах на основе растворов ПАВ и макроциклов.

Особое внимание уделено возможности образования комплексов парамагнитных ионов металлов, имеющих высокие значения релаксационной эффективности, что важно с точки зрения разработки нового поколения контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (06-03-32063, 09-03-00437) и Программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2006-2008 гг.» Минобрнауки РФ (2.1.1.4794) с использованием прибора “Minispec MQ20” (Bruker).

### Литература

1. Попель А.А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. М.: Химия, 1978. 224 с.
2. Амиров Р.Р. Соединения металлов как магнитно-релаксационные зонды для высокоорганизованных сред. Применение в МР-томографии и химии растворов. - Казань: "Новое знание", 2005. 316 с.

## КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ: ОТ НАНОЧАСТИЦ ДО ПОЛИМЕРОВ

И.С. Антипин<sup>1</sup>, И.И. Стойков<sup>1</sup>, С.Е. Соловьева<sup>2</sup>, А.И. Коновалов<sup>2</sup>

*1 - Казанский государственный университет*

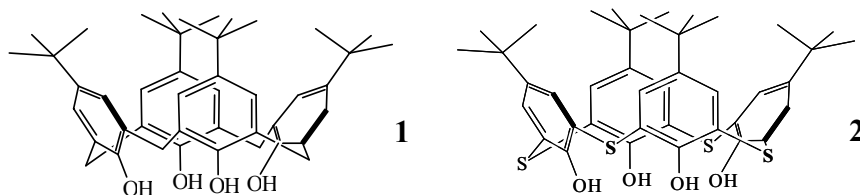
*2 - Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН*

*Igor.Antipin@ksu.ru*

Одним из важных направлений исследований в координационной и супрамолекулярной химии является молекулярный дизайн и синтез комплексообразователей, способных на принципах молекулярного распознавания и многоточечного связывания к селективному образованию комплексов гость-хозяин, а также самоорганизующихся наноразмерных систем и координационных сеток.

Каликс[4]арены (1) и (2) являются важными молекулярными платформами для конструирования на их основе широкого круга пространственно предорганизованных

рецепторов, поскольку имеют ряд важных преимуществ, в частности, разнообразие пространственных структур, относительная доступность и легкость функционализации. Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение, поскольку селективная функционализация верхнего и нижнего обода макроцикла подходящими гетероатомными группами позволяет многократно повысить эффективность и селективность связывания субстратов.



На основе функционализированных каликс[4]аренов сконструированы эффективные и селективные комплексообразователи для катионов щелочных металлов, а также переходных *d*- и *f*-элементов, а также установлены важные закономерности, связывающие структуру макроцикла с его экстракционной и комплексообразующей способностью. Каликсареновая платформа оказалась чрезвычайно удобной для создания моно- и гетероядерных металлокомплексов, а также наноагрегатов в растворе и твердой фазе. С использованием концепции молекулярной тектоники получены молекулярно-координационные сетки различной сложности и топологии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 07-03-00834, 07-03-92211).*

### **СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТЕРМ СЖАТИЯ 3-ТЕТРАДЕЦИЛПЕНТАН-2,4-ДИОНА ОТ pH СУБФАЗЫ**

И.Н. Архипова, М.Е. Соколов, М.О. Отинова, Ф.А. Колоколов  
 Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
 sokolovme@mail.ru

В последние годы интерес к изучению наноразмерных частиц металлов существенно возрос. В зависимости от характера взаимодействия между частицами, используют различные методы конструирования их упорядоченных ансамблей. Одним из новых и перспективных направлений получения подобных структур является метод Ленгмюра-Блоджетт.

Целью настоящей работы являлось проведение синтеза нового устойчивого лиганда с перспективой его использования в качестве вещества, формирующего сплошной упорядоченный монослой на поверхности водной субфазы. Для решения данной задачи нами был синтезирован 3-тетадецилпентан-2,4-дион и исследованы изотермы сжатия его монослоя. Соединение получали алкилированием ацетилаcetона 1-бромтетрадеканом в среде абсолютного этанола.

Полученное соединение идентифицировали ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопическими методами. Были получены изотермы сжатия 3-тетадецилпентан-2,4-диона при различных pH среды водной субфазы, на которых видны два фазовых перехода и коллапс монослоя. Было замечено, что с увеличением pH среды водной субфазы сила, необходимая для разрушения монослоя, возрастает, что может быть объяснено смещением кето-енольного равновесия, а также образованием енолят иона 3-тетадецилпентан-2,4-дион.

Таким образом, полученное соединение одновременно проявляет свойства, характерные для  $\beta$ -дикарбонильных соединений и соединений поверхностноактивной природы, что делает его перспективным для формирования на поверхности твердых материалов монослоев органических соединений с высокими координирующими свойствами.



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи) и гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (грант № МК-5807.2008.3).

## ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫМИ БИЯДЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ АЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОМЕТИНОВ

Н.Е. Борисова<sup>1</sup>, Ф.Е. Журкин<sup>1</sup>, К.К. Бабиевский<sup>2</sup>, М.Д. Решетова<sup>1</sup>, В.А. Книжников<sup>3</sup>,  
Ю.А. Устынюк<sup>1</sup>

1 - Кафедра органической химии, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

2 - ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия

3 - ИФОХ НАН Белоруссии, Минск, Белоруссия

borisova.nataliya@gmail.com

Основные затруднения прямого определения энантиомерного избытка (*ee*) хироптическими методами, заключаются в низкой чувствительности метода, низкая толерантность к хиральным примесям и отсутствие в большинстве промышленных хиральных субстратов хромофорных групп. Мы предположили, что многофункциональный комплекс позволит определять *ee* в случае, если комплекс несет центры хиральности, центры связывания субстрата и хромофорные центры. Для этого мы разработали и синтезировали серию азометиновых лигандов **1** и их восстановленных аналогов на основе производных аминокислот и коротких пептидов.

Мы показали, что электронейтральные биядерные медные комплексы, полученные на основе лигандов **1**, способны эффективно связывать хиральный субстрат. Мы показали, что биядерные комплексы типа **2** способны стереоселективно распознавать энантимеры фенилаланина, тирозина, валина в водной среде с образованием диастереомерных аддуктов. Было показано, что связывающейся частицей является цвиттер-ион или анион аминокислоты. На основании квантовохимического моделирования были предложены структуры диастереомерных аддуктов.

Показано, что системы типа **2** способны индуцировать интенсивный сигнал в спектрах КД (рис.1в) за счет образования аддуктов с аминокислотами, что позволяет надеяться на создание сенсоров прямого скрининга и мониторинга *ee* субстратов без их ковалентной модификации.

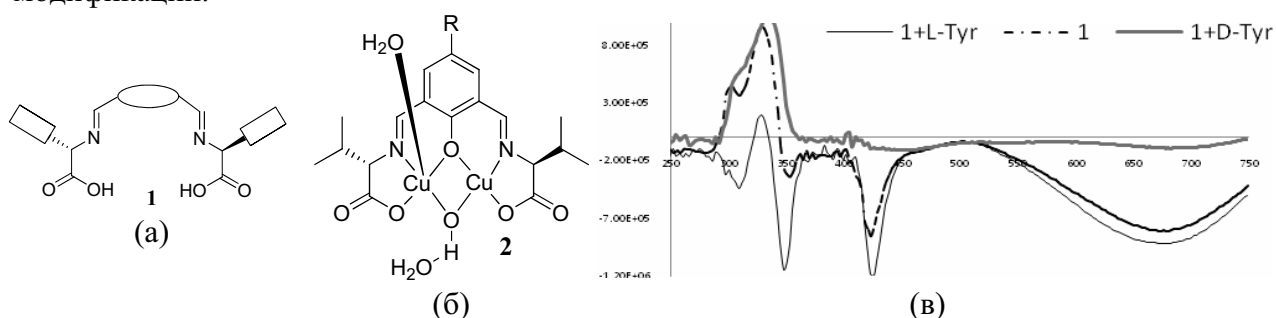


Рис. 1. Общий вид лигандов **1** (а), строение комплексов **2** (б) и спектры кругового дихроизма (КД) (в) комплекса **2** и его смесей с энантиомерами Тирг.

Квантово-химические расчеты выполнены на кластере *mvs50k* МСЦ РАН с использованием программы *Priroda*. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (X08P-051) и РФФИ (08-03-90025)

## ВЛИЯНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА НА ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

В.А. Бурмистров, И.П. Грифонова, М.К. Исляйкин, В.В. Александрийский, О.И. Койфман  
*Ивановский государственный химико-технологический университет*  
burmistrov@isuct.ru

Обоснование закономерностей влияния природы растворителя на реакционную способность макроциклических лигандов позволяет оптимизировать условия получения металлокомплексов и подойти к пониманию механизмов функционирования природных порфиринов и их аналогов. Ранее нами были зафиксированы кинетические аномалии образования Zn и Cd комплексов тетрафенилпорфина (ТФП), заключающиеся в наличии двух экстремумов на зависимостях кинетических констант реакции от состава бинарного растворителя спирт-хлороформ (дихлорэтан). Было установлено, что частичная ионизация солей в смесях с высоким содержанием сольватирующего растворителя не может явиться причиной экстремальных зависимостей кинетических параметров.

В связи с этим в настоящей работе приведены результаты исследования специфической сольватации порфиринов методами ЯМР  $^1\text{H}$  и квантовой химии. Путем компьютерной обработки концентрационных зависимостей химического сдвига внутрициклических NH протонов рассчитаны константы устойчивости комплексов порфирина-этанол (1:1 и 1:2). Установлено, что в состав первой сольватной оболочки макрогетероцикла входят 8 молекул этанола. Методом динамического ЯМР показано, что специфическая сольватация приводит к незначительному торможению обмена внутрициклических протонов.

Все отмеченные факты не в состоянии объяснить природу кинетических аномалий комплексообразования. Учитывая это, нами были проведены квантово-химические расчеты (B3LYP 6/31G(d,p)) сольватов порфина, включающих от 1 до 8 молекул этанола. Показано, что специфическая сольватация приводит к искажению плоской структуры порфирина. При этом установлено, что характер электрофильной сольватации не меняется при изменении состава сольватной оболочки. В то же время эффективность нуклеофильной сольватации пиррольных ядер демонстрирует экстремальную зависимость от количества молекул этанола в сольвате, являясь максимальной для двух молекул спирта и уменьшаясь при его ассоциации в сольватной оболочке. Показано, что особенности нуклеофильной сольватации порфирина могут явиться причиной кинетических аномалий его реакции с солями металлов.

## ДВОЙНЫЕ (ПСЕВДО)СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИС(КРАУН)СТИЛЬБЕНОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ИЛИ АЛКАНДИАММОНИЯ И ИХ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

А.И. Ведерников<sup>1</sup>, Н.А. Лобова<sup>1</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>2</sup>, С.С. Басок<sup>3</sup>, J.A.K. Howard<sup>4</sup>,  
М.В. Алфимов<sup>1</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

*1 - Центр фотохимии РАН, Москва, РФ*

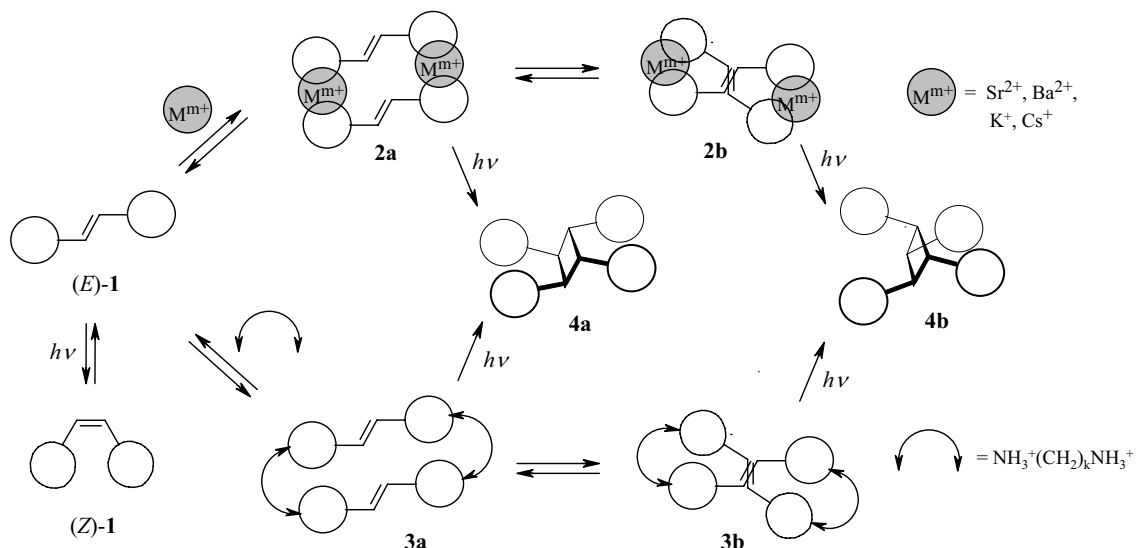
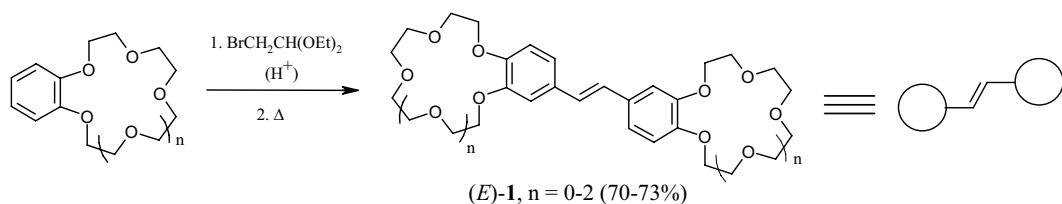
*2 - Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, РФ*

*3 - Физикохимический институт НАН Украины, Одесса, Украина*

*4 - Chemistry Department, Durham University, Durham, UK*

*artem@photonics.ru*

Разработан простой синтез симметричных бис(12(15,18)-краун-4(5,6))стильбенов **1**. Строение *транс*-изомеров стильбенов в твердом состоянии и в растворе установлено методами РСА, ЯМР и электронной спектроскопии.



В MeCN стильбены **1** образуют устойчивые с *син*- и *анти*-ориентацией непредельных лигандов двойные сэндвичевые комплексы **2a,b** в присутствии катионов металлов большого ионного радиуса или двойные псевдосэндвичевые комплексы **3a,b** с ионами алкандиаммония  $NH_3^+(CH_2)_kNH_3^+ 2ClO_4$  ( $k = 2-10, 12$ ). Облучение таких комплексов светом с длиной волны  $> 320$  нм приводит к стереоселективному протеканию реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием двух симметричных тетракраунсодержащих циклобутанов **4a,b** с преобладанием **4a**.

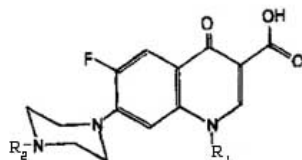
Работа получила финансовую поддержку РФФИ, Российской Академии наук и Royal Society (UK).

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ФТОРХИНОЛОНОВ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

Н.Н. Головнев, А.Д. Васильев, Н.Г. Наумов, Н.В. Дорохова, Г.В. Новикова

*Сибирский федеральный университет*  
*chem\_inorganic@lan.krasu.ru*

Фторхинолоны (FхН) - одна из важнейших групп современных синтетических антибиотиков. Они эффективны при различных инфекциях, обладают противоопухолевой и антиВИЧ-активностью. Широко используются в клинической практике ципрофлоксацин ( $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ , CfH) и пefлоксацин ( $C_{17}H_{20}FN_3O_3$ , PefH).



$R_1 = C_2H_5$  (для PefH),  $R_1 = C_3H_5$  (для CfH);  $R_2 = H$  (для CfH) и  $R_2 = CH_3$  (для PefH)

Структура их комплексов с ионами металлов представляет большой интерес для биологии и фармацевтики. Понимание природы различных молекулярных взаимодействий играет важную роль в супрамолекулярной химии и инженерии кристаллов [1]. Водородные связи

и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ароматическими кольцами во многом определяют топологию и конформацию молекулярных ансамблей в твердом состоянии.

Синтезированы новые соединения фторхинолонов с солями металлов:  $\text{PefH}_3[\text{MCl}_4]$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}$ ),  $\text{PefH}_3[\text{MCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Cd}, \text{Hg}$ ),  $\text{CfH}_3[\text{CuBr}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Они получены кристаллизацией из концентрированных растворов соляной или бромоводородной кислоты (в случае выделения  $\text{CfH}_3[\text{CuBr}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) при мольном соотношении  $\text{MX}_2 : \text{F}_x\text{H} = (2\div 5)$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ). Методом РСА установлена их кристаллическая и молекулярная структура. В кристаллах содержатся катионы  $\text{PefH}_3^{2+}$  или  $\text{CfH}_3^{2+}$  и соответствующие тетрагалогенидные анионы. Определены мотивы и геометрические характеристики внутри- и межмолекулярных водородных связей,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий (типа «плоскость-плоскость» [1]). Они сопоставлены с приведенными в литературе. Обсуждены закономерности и наблюдаемые особенности влияния водородных связей,  $\pi$ - $\pi$  стэкинг взаимодействий, молекул кристаллизационной воды на формирование кристаллической структуры синтезированных ионных соединений. Обсуждены вопросы физической и химической природы  $\pi$  стэкинг эффекта.

1. Стив. Дж. В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Ч.1-2. Москва. ИКЦ «Академкнига», 2007. 895с.

## САМОСБОРКА С УЧАСТИЕМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.П. Громов<sup>1</sup>, А.И. Ведерников<sup>1</sup>, Е.Н. Ушаков<sup>2</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>3</sup>, М.В. Алфимов<sup>1</sup>

*1 - Центр фотохимии РАН, Москва, РФ*

*2 - Институт проблем химической физики РАН, Москва, РФ*

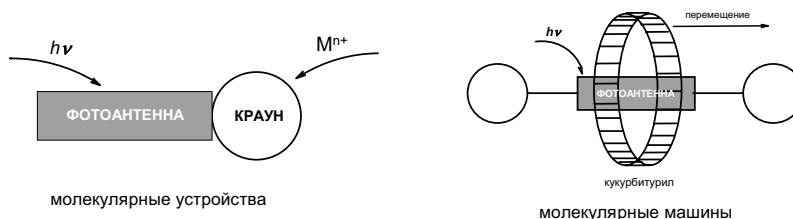
*3 - Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, РФ*

*spgromov@mail.ru*

В настоящее время формируется новое нанотехнологическое направление – органическая нанофотоника.

Нами предложен новый уникальный класс полифункциональных светочувствительных соединений – краунсодержащих непредельных красителей – фотохромов, флуорофоров и ионофоров. Выполнен большой цикл исследований по их синтезу, установлению пространственного строения, изучению закономерностей самосборки в наноразмерные системы, флуоресцентным, фотохимическим и комплексообразующим свойствам.

На основе полученных результатов впервые разработан универсальный молекулярный конструктор, позволяющий осуществлять сборку из ограниченного количества комплементарных соединений светочувствительные и светоизлучающие наноразмерные системы разнообразной архитектуры с заданными свойствами. В рамках фактически одного класса соединений удастся построить в растворах, твердой фазе и на границе раздела фаз новые типы молекулярных переключателей, фотопереключаемых молекулярных устройств, фотоуправляемые молекулярные машины, светочувствительные монослои ЛБ и монокристаллы, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов.



Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для

нанофотоники, что продемонстрировано прежде всего на примере создания практически значимых сенсорных и фотохромных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума и Отделения РАН, Минобрнауки РФ, РФФИ, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, ISF, Royal Society.

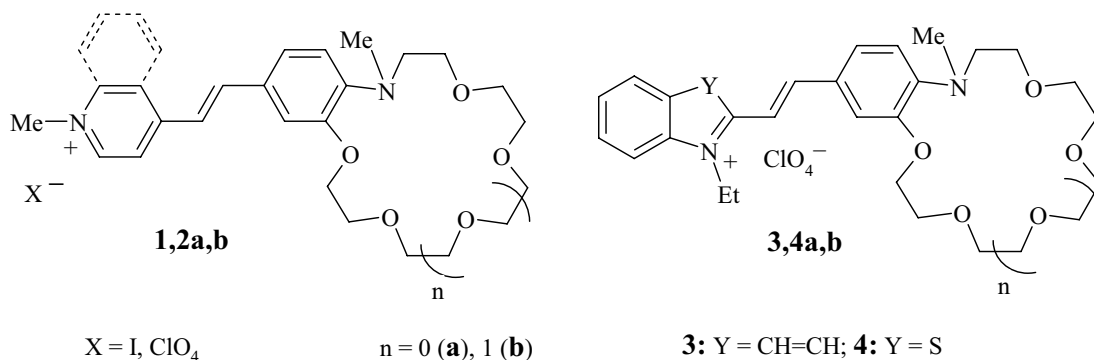
## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА НОВЫХ АЗАКРАУНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СОСТАВЕ ОПТИЧЕСКИХ НАНОКОМПЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.Н. Дмитриева<sup>1</sup>, А.И. Ведерников<sup>1</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>2</sup>, В.А. Лившиц<sup>1</sup>, В.П. Цыбышев<sup>1</sup>,  
М.В. Алфимов<sup>1</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

*1 - Центр фотохимии Российской академии наук, Москва, Российская федерация*

*2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская федерация  
dmitrieva@photonics.ru*

Разработан синтез новых азакраунсодержащих стироловых красителей (СК) ряда пиридина **1**, хинолина **2,3** и бензотиазола **4**. Соединения **1-4** получены путем конденсации солей 4-метилпиридиния, 2(4)-метилхинолиния и 2-метилбензотиазолия с формильными производными *N*-метилбензоаза-15(18)-краун-5(6)-эфиров.



Методом рентгеноструктурного анализа изучены структурные особенности полученных красителей и их металлокомплексов. Установлена высокая степень предорганизации фрагмента *N*-метилбензоазакраун-эфира к образованию комплексов с катионами металлов, которая обусловлена неполным сопряжением неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота с бензольным циклом, а также направленностью НЭП большинства гетероатомов к центру полости макроцикла. Методом спин-коатинга получены наноккомпозитные материалы, содержащие в качестве ионофлуорофора СК **1**, обладающие оптическими хемосенсорными свойствами по отношению к катионам  $Ca^{2+}$ . Полученные результаты демонстрируют перспективность красителей этого типа при использовании их в качестве эффективных оптических молекулярных сенсоров на катионы металлов и аммония в составе хемосенсорных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Президиума РАН и Минобрнауки РФ.

## СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ АМИНОКИСЛОТ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ БИЯДЕРНЫМ МЕДНЫМ КОМПЛЕКСОМ

Ф.Е. Журкин<sup>1</sup>, Н.Е. Борисова<sup>1</sup>, М.Д. Решетова<sup>1</sup>, К.К. Бабиевский<sup>2</sup>, В.А. Книжников<sup>3</sup>

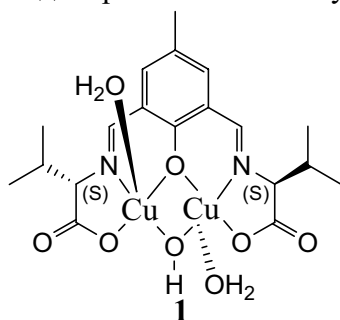
1 - МГУ им. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

2 - ИХЭОС РАН, Москва, Россия

3 - ИФОХ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

f.zhurkin@gmail.com

Молекулярное распознавание и селективное связывание играют основную роль в процессах самосборки и образования ассоциатов в биологических системах. Мы предположили, что комплексы металлов с оптически активными азометинами должны обладать способностью селективно связывать энантиомеры аминокислот. Для проведения подробного исследования механизма распознавания аминокислот на биядерных металлоцентрах нами был синтезирован электронейтральный биядерный комплекс меди с оптически активным азометиновым лигандом на основе L-валина **1**. Полученный комплекс был использован для исследования распознавания энантиомеров аминокислот. Методами УФ-спектрофотометрии, циркулярного дихроизма и квантовохимического моделирования мы изучили взаимодействие индивидуальных энантиомеров валина,



тирозина и фенилаланина с оптически активным биядерным медным комплексом **1**.

Было найдено, что все изученные аминокислоты связываются комплексом **1** стереоселективно. По спектральным данным были определены константы связывания для указанных выше аминокислот.

На основании полученных данных был предложен механизм связывания аминокислот комплексом **1**. Строение модельных соединений было изучено методом функционала плотности с использованием программ Priroda и GAMESS.

В результате был предложен механизм возникновения стереоселективности по отношению к аминокислотам, позволяющий предложить новое направление в создании энантиоселективных оптических сенсоров.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №08-03-90025-Бел\_a).*

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.И. Ибрагимова<sup>1</sup>, Н.В. Воробьев-Десятовский<sup>1</sup>, С.А. Кубышкин<sup>1</sup>, С.Ф. Гребенников<sup>2</sup>

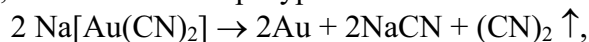
1 - ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия

2 - СПбГУТД, Санкт-Петербург, Россия

ibragimova@polymetal.ru

Известно, что при адсорбции цианидного комплексного аниона золота(I) на поверхности активированных углеродных материалов (АУМ) происходит прочное закрепление этого аниона. При РФЭ спектроскопическом анализе состояния металлов на поверхности нами показано, что значения энергии связи электронов с ядром для термов  $Au4f_{7/2}$  и  $Au4f_{5/2}$  составляют, соответственно, 85.1- 85.4 эВ и 88.8-89.1 эВ, это позволяет утверждать, что атомы золота находятся степени окисления +1 в составе цианидных комплексов. В некоторых случаях отмечено появление в РФЭ спектрах линий, соответствующих незначительным количествам золота(III). Методом ИК спектроскопии с Фурье преобразованием установлено, что на поверхности образцов АУМ после адсорбции на них частиц  $[Au(CN)_2]^-$  по крайней мере часть Au(I) находится в неизменном виде. При

исследовании прогретого до 300 °С АУМ с нанесенным на него цианидным комплексом Au(I) происходит полное восстановление центрального атома до металлического золота, выделяющегося в виде правильных кубоктаэдров с размером частиц от 20 до 500 нм. Исследования синтезированного чистого Na[Au(CN)<sub>2</sub>] методом ДТА показало, что это соединение разлагается, начиная с температуры 462 °С в соответствии с уравнением:



что является весьма высокой температурой для разложения неорганического комплекса благородного металла (убыль массы 9.94% против теоретически рассчитанной 9.52%, эндоэффект при 563 °С, соответствующий плавлению NaCN).

Образование крупных правильных кристаллов металлического золота происходит на поверхности АУМ при температуре до 300 °С, тогда как температура плавления компактного золота составляет 1063 °С. В докладе рассмотрен механизм образования этих кристаллов, включающий в себя промежуточное выделение наночастиц металла.

### ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ КОМПЛЕКСОВ ТРИПТОФАНА С ЕВРОПИЕМ (III) В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

В.П. Казаков, С.С. Остахов

УРАН Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия

kazakov@anrb.ru

Исследование супрамолекулярных систем в химии и биологии является насущной научной задачей. Ранее нами была обнаружена “аномальная” S<sub>2</sub> → S<sub>0</sub> флуоресценция (ФЛ) триптофана (Трп) в комплексах с Eu(III) в водно-этанольных растворах [1] и показано, что излучательный переход со второго возбужденного синглетного уровня аминокислоты на основной реализуется в результате образования супрамолекулярных ансамблей [2].

В настоящей работе изучена кинетика изменения квантового выхода S<sub>2</sub> → S<sub>0</sub> ФЛ Трп в 90% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН в присутствии ионов Eu(III), отражающая динамические процессы в молекулярной организации жидкой среды. Квантовый выход S<sub>2</sub> → S<sub>0</sub> ФЛ Трп растет в течение 10 дней, достигая насыщения в растворах не содержащих Eu(III). Установлено, что динамика образования супрамолекулярных агрегатов в присутствии комплексов EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O с аминокислотой, которая наблюдалась в течение 40 дней, состоит из двух участков (резкие изменения в течение первых 10 дней), и зависит от концентрации хлорида европия (с(Eu(III)) = 1 - 8·10<sup>-5</sup> моль/л).

Исследовано температурное тушение S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>- и S<sub>2</sub> → S<sub>0</sub> ФЛ Трп в 80% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН в присутствии EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (6·10<sup>-4</sup> моль/л). Определена энергия активации температурного тушения S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>- и S<sub>2</sub> → S<sub>0</sub> ФЛ триптофана в 80% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН: E(S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>) = 34.0 ± 3 кДж/моль и E(S<sub>2</sub> → S<sub>0</sub>) = 32.5 ± 3 кДж/моль, соответственно. После прогрева раствора при 323 К в течение часа и его охлаждения до 293 К, интенсивность S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> ФЛ Трп восстанавливается до первоначальных значений, полученных при той же температуре, а S<sub>2</sub> → S<sub>0</sub> ФЛ Трп не наблюдается вследствие разрушения супрамолекулярных комплексов.

#### Литература

1. Остахов С.С., Казаков В.П., Алябьев А.С., Осина И.О. //ДАН. 2007. Т. 413. № 5. С. 647.
2. Осина И.О., Остахов С.С., Казаков В.П. //Сборник трудов. "VIII Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии", Уфа, 2009. С. 123-128.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ № 08-03-00147-а и 08-03-99008-р\_офи, ОХНМ РАН (№ 1-ОХ).

# СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВОЙ ПЛАТФОРМЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ

Э.М. Касымова<sup>1</sup>, А.Р. Каюпов<sup>1</sup>, Т.Р. Шаехов<sup>2</sup>, Д.Р. Мухамедзянова<sup>2</sup>, Е.В. Гусева<sup>2</sup>,  
А.Р. Бурилов<sup>1</sup>, М.А. Пудовик<sup>1</sup>, А.И. Коновалов<sup>1</sup>

*1 - Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН, Казань, Россия*

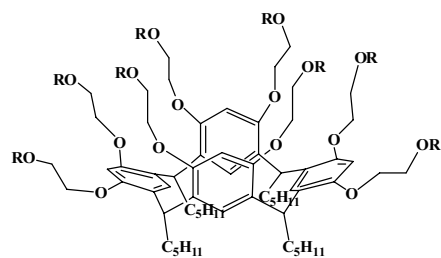
*2 - Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*

*elmirak@iopc.knc.ru*

Ключевые слова: каликс[4]резорцины, молекулярные рецепторы, комплексообразование. Каликсарены широко используются в качестве молекулярной платформы для создания предорганизованных трехмерных рецепторов. Модификация каликс[4]резорцинов представляет интерес по ряду причин, важнейшая из которых состоит в том, что они могут участвовать в образовании координационных связей с ионами переходных и редкоземельных металлов и формировании новых супрамолекулярных структур.

Ранее нами был осуществлен синтез полиэфиров на каликсареновой платформе путем кислотно-катализируемой конденсации 1,3-бис(2-гидроксиэтокси)бензола с различными алифатическими альдегидами. С целью получения новых фосфорсодержащих каликс[4]резорцинов, являющихся оригинальными и перспективными лигандами, мы осуществили взаимодействие каликс[4]резорцина с амидами и хлорангидридами кислот Р(III), Р(IV) и получили новые фосфорилированные производные каликсаренов.

Известно, что соединения родия отличаются высокой реакционной способностью в каталитических реакциях; также известна биологическая активность препаратов на основе соединений родия. Нами были исследованы реакции комплексообразования Rh (II,III) с каликсаренами, содержащими в качестве координационных центров гидроксильные и фосфорсодержащие фрагменты. Процесс комплексообразования был изучен в растворителях с различной сольватирующей способностью.



R = H; P(NAlk<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; PPh<sub>2</sub>; P(O)(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>; P(O)(OH)<sub>2</sub>

Строение полученных соединений доказано методами ЯМР <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-, ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрией (МАЛДИ), состав доказан методом элементного анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00512-а), и Гранта Президента Российской Федерации (МК-3747.2008.3).*

## ТЕРМОДИНИМИКА АДСОРБЦИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОЧАСТИЦ AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

А.Р. Киця, Л.И. Базыляк, Ю.Г. Медведевских

*Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им.*

*Л.М. Литвиненко НАН Украины*

*andriy\_kytsya@yahoo.com*

При создании полимерных слоев на поверхности неорганического субстрата используются в основном два метода: «прививка к поверхности» и «прививка от поверхности». Реализация последнего достигается предварительной функционализацией поверхности, т. е., закреплением на ней реакционноспособных групп, например, гидроксид-, эпокси-, пероксидных. Перспективными в данном аспекте являются **координационные соединения (комплексные соединения переходных металлов, в частности их β-**



дикетонаты), которые известны как катализаторы и инициаторы химических реакций в гомогенных условиях. Функционализация поверхности  $\beta$ -дикетонатами переходных металлов достигается их адсорбцией из растворов. Поэтому *целью данной работы было* изучить термодинамику адсорбции  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов на поверхности микрочастиц  $Al_2O_3$ . Получены изотермы адсорбции ацетилацетонатов Кобальта (III), Железа (III), Хрома (III), Ванадила  $VO(acac)_2$  и Марганца (II) на поверхности  $Al_2O_3$  из бензола (Рис. 1). Для описания полученных изотерм адсорбции использовано модифицированное уравнение адсорбции Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{(bc)^\gamma}{1 + (bc)^\gamma}.$$

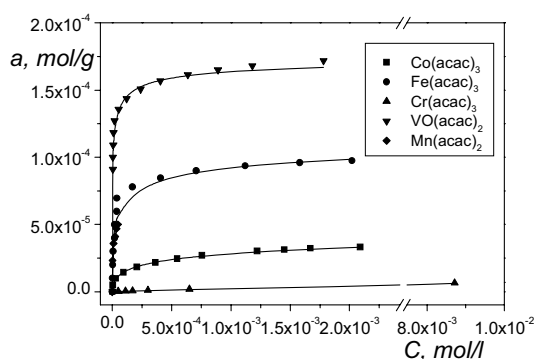


Рисунок 1. Изотермы адсорбции ацетилацетонатов переходных металлов на поверхности микрочастиц окиси Алюминия.  $t = 30^\circ C$ ; растворитель – бензол.

Установлено, что наименьшее отклонение расчетных значений от экспериментальных величин наблюдается при значении  $\gamma = 0,4$ ; это указывает на значительную энергетическую неоднородность поверхности  $Al_2O_3$ . Как видно из Рис. 1, равновесные концентрации  $\beta$ -дикетонатов Кобальта (III), Железа (III) и Ванадила в растворе, соответствующие предельному заполнению адсорбционного слоя, весьма малы, что является свидетельством их высокой поверхностной активности. При значениях  $\gamma = 0,4$  оценены граничные значения адсорбции  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов  $a_m$ , найдены значения коэффициентов  $b$  уравнения

Ленгмюра при различных температурах и, соответственно, теплоты адсорбции для ацетилацетонатов Кобальта (III), Железа (III) и Ванадила.

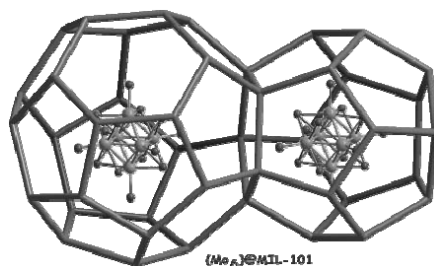
## СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ В МЕЗОПОРИСТЫЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР MIL-101: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

К.А. Коваленко, Д.Н. Дыбцев, В.П. Федин  
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия  
k.a.kovalenko@gmail.com

Координационные полимеры (металл-органические каркасы) — упорядоченные структуры, которые состоят из катионов металлов, соединенных через органические мостиковые лиганды. В мезопористых структурах размер пор составляет 2–50 нм. Представляет особый интерес включение в мезопористые каркасы больших молекул или целых кластерных комплексов, обладающих полезными свойствами (каталитическая активность, люминесценция), создавая таким образом новый класс гибридных функциональных материалов.

Нами был получен гибридный материал, с включёнными в полости мезопористой матрицы MIL-101 фторидных кластеров  $[Re_4S_4F_{12}]^{4-}$ . Эти кластеры образуют в нанополостях дополнительную полярную поверхность. Эта особенность была использована для улучшения сорбционных характеристик MIL-101 по отношению к водороду. Значение удельной волюмометрической сорбции водорода для гибридного сорбента  $\{Re_4\}@MIL-101$  составляет 29 г/л, что не только значительно превышает характеристики исходного «чистого» MIL-101, но и сопоставимо с емкостью MOF-177 (32 г/л) — материала с самыми лучшими сорбционными характеристиками на сегодняшний день.

Включение кластерных комплексов, обладающих люминесцентными свойствами, таких как  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  и  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  в полости MIL-101 привело к неожиданным и интригующим результатам. Для обоих кластерных комплексов в их «компактном» кристаллическом состоянии известно, что они имеют достаточно широкий (более 100 нм) пик люминесценции в районе 800 нм, который несколько сужается при уменьшении температуры от комнатной до 14–20 К. Соответствующие гибридные материалы, полученные включением кластерных комплексов в полости MIL-101, также показывают похожие широкие пики люминесценции при комнатной температуре. Однако, при низких температурах (14–20 К) пик люминесценции становится очень интенсивным и узким (менее 30 нм), характерный для «чистой» матрицы MIL-101, но с большей в 4 раза интенсивностью. Подобные уникальные материалы, содержащие наноструктурированные ансамбли изолированных люминесцентных частиц, могут служить основой для новых сенсорных или дисплейных устройств.



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №07-03-00436 и Интеграционного проекта СО РАН №107.*

## **МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КАЛИКСАРЕНОВ: ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ**

А.И. Коновалов

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской Академии наук, г. Казань, Российская Федерация,  
svetlana.fedorenko@yahoo.com*

В последние десятилетия наблюдается широкое применение нанотехнологии в области биохимического анализа, медицинской диагностики и оптоэлектроники. В основе большинства успешных нанотехнологических решений лежит использование так называемых “умных” материалов, способных к активному отклику на внешнее воздействие. Для создания таких материалов необходимо решение целого ряда проблем, важнейшими из которых являются разработка молекулярных блоков, способных давать активный отклик на внешнее воздействие, а также их включение в полимерную матрицу. Одним из наиболее перспективных путей разработки молекулярных устройств является нековалентная самосборка необходимых строительных блоков на молекулярной матрице. Каликсарены, вследствие своей трехмерно организованной структуры и наличия нескольких различных по природе связывающих центров являются перспективной матрицей для самосборки супрамолекулярных систем. Основой предлагаемого подхода к созданию переключаемых супрамолекулярных систем является закрепление люминесцентного и редокс-активного металлоцентров на каликсареновой платформе. В рамках данного сообщения рассматриваются основные закономерности формирования и функционирования данных супрамолекулярных комплексов. Предложен также подход к включению металлокомплексов каликсаренов в силикатную матрицу. Проведен анализ физико-химических характеристик силикатных наночастиц, содержащих в своем составе металлокомплексы каликсарена. Рассматриваются физико-химические свойства данных наночастиц и перспективы их использования в качестве био-маркеров и био-сенсоров.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНК-МЕТИЛПИРОФЕОФОРБИДА А С ДИАМИНАМИ

О.М. Куликова<sup>1</sup>, Д.В. Белых<sup>2</sup>, Г.М. Мамардашвили<sup>1</sup>

*1 - Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия*

*2 - Институт химии Коми Научного Центра Уральского Отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия  
omk@isc-ras.ru*

В последние 5-10 лет среди огромного разнообразия взаимодействий по типу *рецептор-субстрат* особое внимание привлекают процессы селективных взаимодействий порфиринов с малыми органическими молекулами с целью установления особенностей отклика тетрапиррольного хромофора на комплексообразование. Движущей силой образования супрамолекулярных систем на основе порфиринов металлов является аксиальная координация субстрата на координационно-ненасыщенном катионе порфирина за счёт донорно-акцепторных взаимодействий. Кроме процессов экстраординации, большое значение также имеют взаимодействия, протекающие с образованием водородных связей, ван-дер-ваальсовых и дисперсионных взаимодействий. В настоящей работе методом спектрофотометрического титрования и ЯМР <sup>1</sup>H исследована комплексообразующая способность цинкового комплекса метилпирофеофорбида *a* (I) по отношению к триэтилендиамину (II), диэтилендиамину (III) и 4,4-бипиридилу (IV) в толуоле. Установлено, что комплексообразование I с II-IV в зависимости от молярного соотношения реагентов приводит к образованию комплексов состава 2:1 и 1:1. Определены константы устойчивости соответствующих комплексов и концентрационные интервалы их существования. Показано, что устойчивость комплексов состава 2:1 в случае I выше устойчивости аналогичных комплексов на основе синтетических порфиринов (тетрафенилпорфин, октаэтилпорфин). Рассмотрены основные принципы, движущие силы и факторы позволяющие осуществлять эффективный контроль образующихся супрамолекулярных комплексов устойчивой стехиометрии.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 08-03-00009, 08-03-90000-Бел и 09-03-97500- р\_центр\_a)*

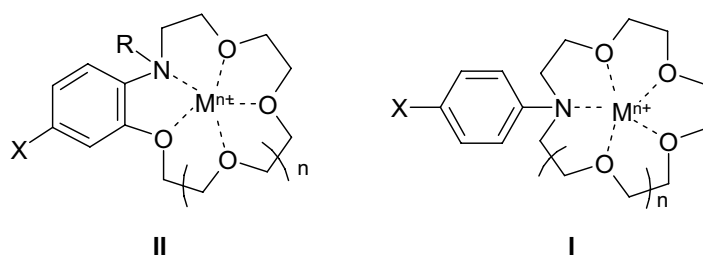
## 1D И 2D ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.А. Курчавов, А.И. Ведерников, С.Н. Дмитриева, А.Я. Фрейдзон, С.П. Громов

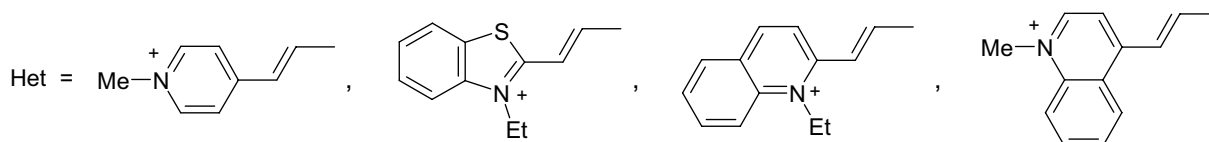
*Центр фотохимии Российской академии наук, Москва, Российская федерация*

*kurch@photonics.ru*

Методом ЯМР <sup>1</sup>H-титрования измерены константы комплексообразования функциональных производных бензо-, фенилаза-15(18)-краун-5(6)-эфиров и азакраунсодержащих стироловых красителей на их основе с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в MeCN-d<sub>3</sub>. Константы устойчивости комплексов были рассчитаны при помощи программы NupNMR и соответствуют схемам образования комплексов состава 1(L):1(M<sup>n+</sup>) и 2(L):1(M<sup>n+</sup>).



$X = NO_2, CHO, Het; R = H, Alk, n = 1, 2; M = Na, K, Ca, Ba$



Полученные значения констант комплексообразования азакраунсодержащих стироловых красителей по величине близки к константам комплексообразования соответствующих нитропроизводных.

Получены спектры ЯМР  $^{13}C$ , NOESY и COSY азакраунсодержащих стироловых красителей и их комплексов. Метод 2D ЯМР использован для расшифровки структур хромофоров и краун-эфирных фрагментов. Методом функционала плотности с функционалом PBE проведены расчеты структуры и устойчивости комплексов. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Президиума РАН и Минобрнауки РФ.*

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КПЗ

Н.А. Лобова<sup>1</sup>, А.А. Ефремова<sup>1</sup>, А.И. Ведерников<sup>1</sup>, Е.Н. Ушаков<sup>2</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>3</sup>,  
С.С. Басок<sup>4</sup>, М.В. Алфимов<sup>1</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

*1 - Центр фотохимии РАН, Москва, РФ*

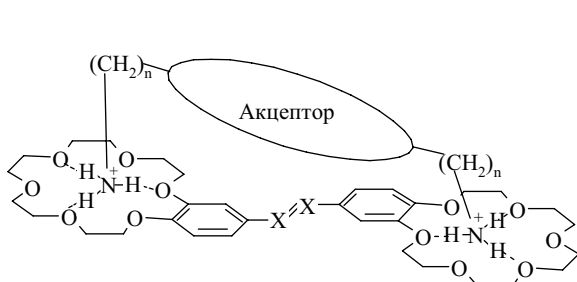
*2 - Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл., РФ*

*3 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

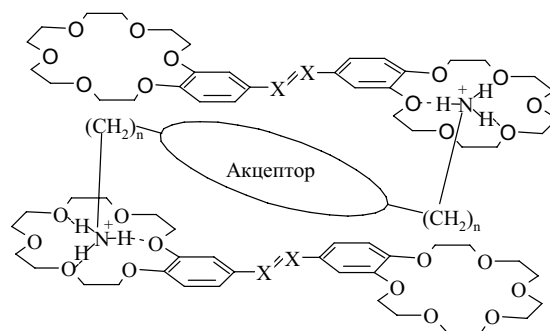
*4 - Физикохимический институт им. А.В. Богатского НАНУ, Одесса, Украина*

*lobova@photonics.ru*

Разработан синтез донорных бис(18-краун-6)стильбена или бис(18-краун-6)азобензола **D** и  $\pi$ -акцепторных соединений – аналогов виологена (**A**) и изучена их самосборка в высокоустойчивые супрамолекулярные комплексы с переносом заряда **D•A** и **D•A•D** в растворе MeCN и в твердой фазе.

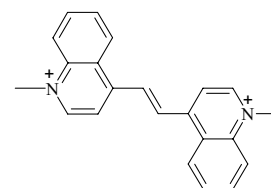
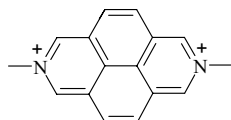
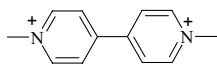
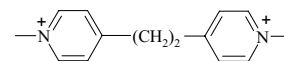
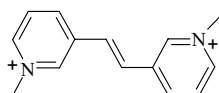
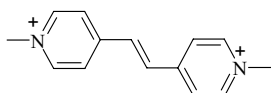


**D·A**



**D·A·D** n = 2, 3; X = CH, N

Акцепторы:



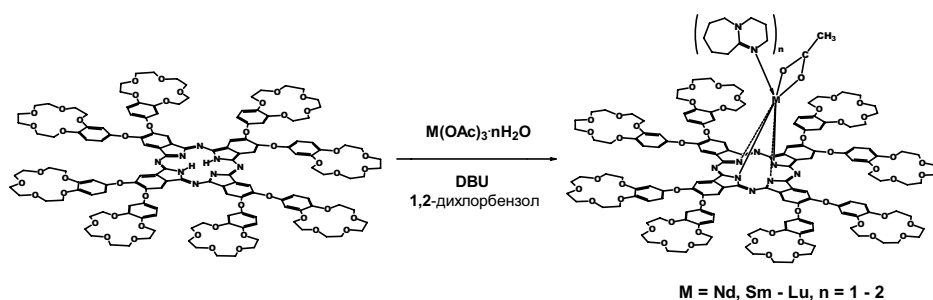
Обнаружено, что катионы металлов с высоким сродством к 18-краун-6-эфирному фрагменту разрушают КПЗ, что ведет к исчезновению полосы переноса заряда и сильному разгоранию флуоресценции от металлокомплекса бискраунсодержащего стильбена. Таким образом, супрамолекулярные КПЗ могут быть использованы в качестве флуоресцентных молекулярных сенсоров на катионы щелочноземельных металлов большого ионного радиуса.

Работа получила финансовую поддержку РФФИ, Президиума РАН и Royal Society (UK).

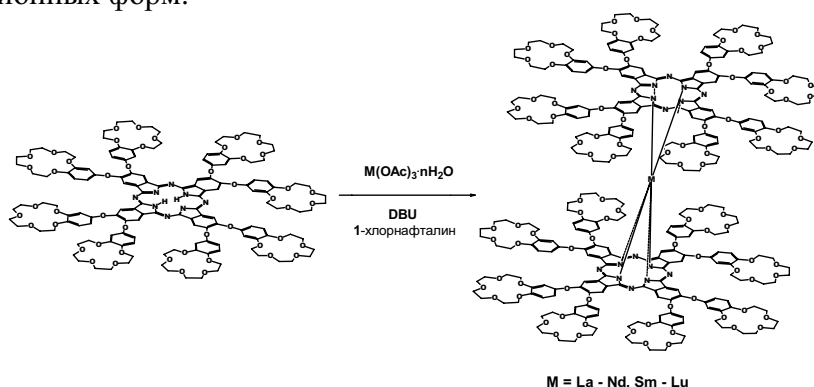
### СИНТЕЗ И КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ОКТА-БЕНЗО-15-КРАУН-5-ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ

Н.М. Логачева, Г.С. Саломатина, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе  
ИФХЭ РАН  
nad\_log@mail.ru

Краун-замещенные тетрапиррольные макроциклические соединения за счет присутствия краун-эфирных фрагментов могут проявлять уникальные ионофорные и электрофизические свойства. Ранее [1] нами был получен окта-бензо-15-краун-5-замещенный фталоцианин. В настоящей работе представлены результаты в области синтеза не известных ранее комплексов редкоземельных элементов с окта-бензо-15-краун-5-замещенным фталоцианином и исследования их катион-индуцированной димеризации. При кипячении окта-бензо-15-краун-5-замещенного фталоцианина с ацетатами РЗЭ в 1,2-дихлорбензоле в присутствии DBU образуются однопалубные фталоцианинаты металлов с практически количественными выходами.



При взаимодействии исследуемого фталоцианина с ацетатами РЗЭ в 1-хлорнафталине в присутствии DBU образуются двухпалубные фталоцианинаты металлов, выделенные нами в виде анионных форм.



Методом спектрофотометрического титрования показано, что при взаимодействии фталоцианинатов РЗЭ однопалубного строения с роданидом калия в растворах образуются димеры кофациального строения, а сэндвичевые фталоцианинаты в этих условиях формируют ассоциаты стопочного строения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-01208-а)*

1. Логачева Н.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. №7. С. 1439-1447.

## СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ МАТРИЦ - КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ УСТОЙЧИВОСТИ

В.А. Логвиненко

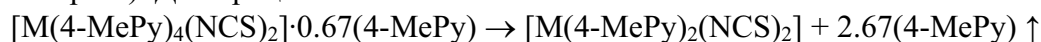
*Лаборатория синтеза кластерных соединений и материалов, Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия  
val@che.nsk.su*

Химия соединений включения, синтезированных на основе матриц координационных соединений (в том числе пористых металл-органических координационных полимеров), составляет интенсивно развивающийся раздел современной супрамолекулярной химии. Само существование таких соединений определяется их термодинамической и кинетической устойчивостью в процессах разложения с потерей молекул включенных гостей.

Процессы разложения (с удалением молекул гостей) были изучены для рядов соединений:  $[\text{MPy}_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{Py}$ ,  $[\text{MPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}$  и  $[\text{M}(4\text{-MePy})_4(\text{NCS})_2] \cdot n(4\text{-MePy})$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg}$ ),  $[\text{CuPy}_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{L}$  ( $L = \text{Py, C}_6\text{H}_6, \text{THF}$ );  $[\text{Mn}(\text{HCOO})_2] \cdot 0,33\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $[\text{Mn}(\text{HCOO})_2] \cdot 0,33\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Zn}_2(\text{camph})_2\text{L}] \cdot x\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  { $\text{H}_2\text{camph}$  = камфорная кислота,  $L = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$  (dabco),  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$  (bipy),  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$  (bpe),  $\text{DMF} = \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$  (N,N-диметилформамид)}.

Использованы термоаналитические методы (традиционная и квазиравновесная термогравиметрия, дилатометрия, сканирующая калориметрия). Получены

количественные данные по кинетике и термодинамике процессов разложения. Для некоторых клатратов было обнаружено отсутствие устойчивой фазы «пустой» матрицы:  $[M\text{Py}_4(\text{NO}_3)_2]$  («контактная стабилизация» структуры матрицы хозяина при образовании клатрата). Для процессов



увеличение кинетической устойчивости клатратов связано с уменьшением длины связи металл–лиганд во внутренней координационной сфере в ряду Cu–N, Cd–N, Mn–N, Co–N.

Для большей общности выводов привлечены данные по кинетической устойчивости соединений включения карбамида и интеркалатов на основе фторида диуглерода.

Обсуждается связь детальной структуры соединений включения, структуры «пустой» матрицы хозяина, размера пустот, размера молекул-гостей с величинами кинетических параметров ( $E_a$  и  $\lg A$ ) процессов разложения и термодинамической устойчивостью интермедиатов.

Отмечено, что если термодинамическая устойчивость соединений включения при синтезе в большей степени определяется энтальпией образования, то в эндотермическом процессе разложения существенным становится энтропийный фактор.

## ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

С.Г. Макаров<sup>1</sup>, О.Н. Суворова<sup>1</sup>, К. Литвински<sup>2</sup>, Е.А. Ермилов<sup>2</sup>, С. Таннерт<sup>2</sup>, Д. Фикс<sup>2</sup>,  
Б. Рёдер<sup>2</sup>, Д. Вёрле<sup>3</sup>

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

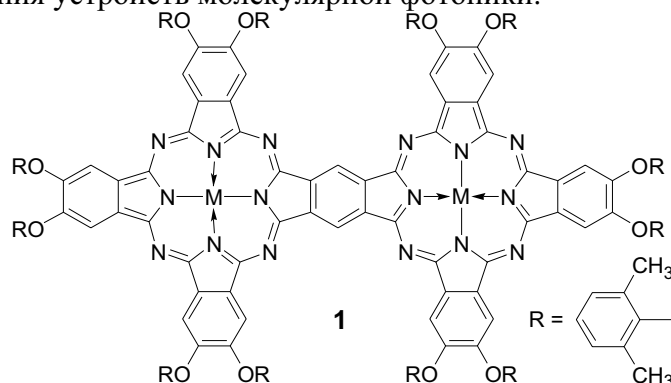
2 - Humboldt University of Berlin, Institute of Physics, Berlin, Germany

3 - University of Bremen, Institute of Organic and Macromolecular Chemistry, Bremen, Germany

makarsg@mail.ru

Большинство реальных и потенциальных применений фталоцианинов (катализ и фотокатализ, фотодинамическая терапия, фотопроводящие материалы), связан с их широкой  $\pi$ -сопряженной системой. Отсюда очевидна актуальность проблемы ее модификации, которая может решаться путем введения различных заместителей, а также путем ее расширения.

Ранее нами были получены сопряженные димерные фталоцианины, для которых наблюдается интенсивная полоса поглощения в ближней ИК-области (840–860 нм). В данной работе были исследованы фотофизические свойства цинкового комплекса **1** в сравнении со свободным лигандом, мономерным и несопряженным димерным аналогом: спектры поглощения, спектры, квантовые выходы и времена затухания флуоресценции, квантовые выходы триплетного состояния и синглетного кислорода, а также фотоокислительная стабильность. Обнаружено влияние таутомерии NH-протонов лиганда **1** на спектры и времена затухания флуоресценции, что является интересным эффектом и перспективно для создания устройств молекулярной фотоники.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03 97054) и DFG (гранты RO 1042/9-4 и RO 1042/11-1).

## СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА КАЛИКС[4]АРЕН-БИСПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИАМИНАМ И ДИКАРБОНОВЫМ КИСЛОТАМ

Г.М. Мамардашвили, О.И. Койфман  
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия  
gmm@isc-ras.ru

Химия полифункциональных макроциклических устройств – это чрезвычайно интересная и бурно развивающаяся в последнее десятилетие область органической и неорганической химии. Предмет ее изучения – соединения, появившиеся в результате объединения различных классов органических веществ – каликсаренов, каликспирролов, краун-эфиров, циклодекстринов, порфиринов и др. макроциклов.

Каликсарен-биспорфирины обладают следующими достоинствами. С одной стороны, каликсареновые макроциклы в этих супрамолекулах обладают способностью селективно связывать катионы металлов. С другой стороны, порфириновые фрагменты в каликсарен-биспорфиринах обладают способностью взаимодействовать с субстратами определенного типа с образованием внутривещных комплексов устойчивой стехиометрии.

Нами разработаны подходы и синтезированы новые каликсарен-биспорфирилаты с несимметричным порфириновым замещением и различной конформацией каликс[4]аренового фрагмента.

Методами спектрофотометрического титрования и ЯМР  $^1\text{H}$  изучены комплексообразующие свойства каликсарен-биспорфириновых конъюгатов по отношению к различным диаминам и дикарбонowymi кислотами в растворах. Выявлены структуры каликсарен-биспорфиринов, образующие устойчивые внутривещные комплексы с диаминами ( пиразином, ди- и триэтилендиамином) за счёт двух донорно-акцепторных связей и с м. э. дикарбонowych кислот (малоновой, янтарной и изофталевой) за счёт водородных связей.

Показано, что селективность ряда каликсарен-биспорфиринов по отношению лигандам различной природы может быть существенно увеличена за счет комплексообразования их каликсареновой части с катионами металлов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 08-03-00009, 08-03-90000-Бел и 09-03-97500- р\_центр\_а)*

## НАНОЧАСТИЦЫ D-ЭЛЕМЕНТОВ, ИМПЛАНТИРОВАННЫЕ В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

В.Т. Панюшкин, В.Д. Буиклиский  
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
panyushkin@chem.kubsu.ru

В докладе рассматривается несколько вариантов введения наночастиц металла в полимерные матрицы. 1. Получение двумерно-упорядоченных наночастиц металлов методом Ленгмюра-Блоджетт. Синтезирован новый устойчивый лиганд (3-тетрадецилпентан-2,4-дион), способный формировать сплошной упорядоченный монослой на поверхности водной субфазы. Лиганд идентифицирован методами ИК, ЯМР и массспектропии. Изучены изотермы сжатия лиганда на установке KSV MINITROUQH2 при различных значениях pH. Установлено, что лиганд одновременно проявляет свойства, характерные для  $\beta$ -дикарбонильных соединений и соединений поверхностноактивной природы, что дает возможность имплантировать в мономолекулярный слой ионы металлов (Fe, Co, Ni). Наноструктурированные материалы



изучены методами атомно-силовой сканирующей микроскопии и сканирующей электронной спектроскопии. Магнитные свойства изучены методом ЭПР спектроскопии.

2. Синтезированы нанокompозитные материалы реакцией восстановления ионов d-металлов гидразин моногидратом в толуольном растворе полиэтилметакрилата или его сополимера с акриловой кислотой. Оработана методика наблюдения наночастиц металлов в полимерных матрицах методами атомно-силовой и электронной растровой микроскопии. Получены изображения синтезированных наночастиц, позволяющие идентифицировать их форму и определять их размеры. Изучено влияние условий синтеза (температуры, pH среды, концентрации компонентов в полимерной матрице) на форму наночастиц металлов; исследованы спектры парамагнитного резонанса синтезированных наносистем.

3. Синтезирован полиидентатный лиганд акриловой кислоты и акриламида (copolyL) и координационные соединения Co(II), Ni(II) на его основе; показано, что они имеют криптанную природу с псевдооктаэдрической структурой координационного полиэдра. При восстановлении координированных ионов кобальта и никеля образуются композиционные материалы с наноразмерными частицами металла 5-20 нм. Доказано, что наночастицы металлов в композиции ведут себя как ансамбль «суперпарамагнитных частиц».

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а).*

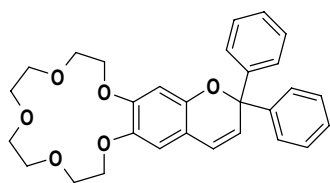
## РАЗРАБОТКА ФОТОХРОМНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ХРОМЕНОВ

С.В. Парамонов<sup>1</sup>, О.А. Федорова<sup>1</sup>, Ю.В. Федоров<sup>2</sup>, В.П. Перевалов<sup>1</sup>

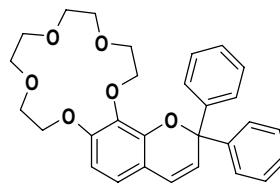
*1 - Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева, Москва, Россия*

*2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия  
serguei.paramonov@gmail.com*

В работе представлены два новых хромена, содержащих фрагмент 15-краун-5-эфира. Их фотохромные и комплексообразующие свойства были изучены при помощи УФ- и ЯМР-спектроскопии.

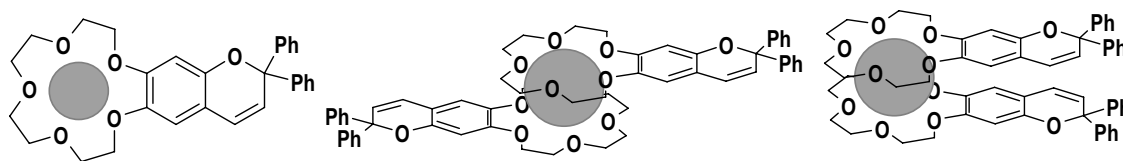


линейный изомер



ангулярный изомер

Изучение комплексообразования с катионами металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ ) с закрытыми и фотоиндуцированными открытыми формами показало, что соединения образуют комплексы различного состава (хромен/ $M^{2+}$  = 2/1 и 1/1) и структуры в зависимости от типа металла.



При облучении УФ светом наблюдалась ступенчатая трансформация комплексов 2/1, включающая образование комплексов смешанного типа, состоящих из закрытых и открытых молекул. Присутствие металлов существенно влияет на стабильность

комплексов с открытыми формами, вызывая их разрушение и быструю обратную трансформацию мероцианиновых форм в закрытые формы.

Полученные результаты продемонстрировали, что комбинирование хромоновых молекул с ионофорными фрагментами позволяет получить фотохромные супрамолекулярные ансамбли.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ, программы ОХМ РАН по Супрамолекулярной химии и финансовой поддержке Réseau Formation-Recherche Franco-Russe du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.*

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН СЕЛЕКТИВНЫХ РЕЦЕПТОРОВ D-ИОНОВ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ

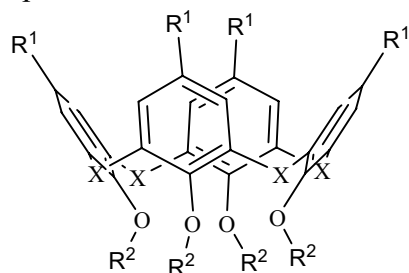
С.Н. Подъячев<sup>1</sup>, С.Н. Судакова<sup>1</sup>, Н.Е. Бурмакина<sup>2</sup>, А.И. Коновалов<sup>1</sup>

*1 - Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН КНЦ*

*2 - Казанский государственный технологический университет*

*spodyachev@iopc.knc.ru*

Координационные соединения переходных металлов находят широкое применение в различных областях науки и техники. Несмотря на достигнутые успехи, актуальной остается задача обнаружения и селективного извлечения определенных ионов металлов. Необходимым условием обеспечения высокой селективности связывания является реализация многоцентровых взаимодействий, которая может быть осуществлена только при использовании полидентатных лигандов.



Предорганизация координирующих групп на единой платформе приводит к кооперативному эффекту и возможности одновременной координации двух и более центральных ионов. Это обуславливает уникальные рецепторные свойства этих соединений, которые находят применение в сенсорах и различных молекулярных устройствах. Широкие возможности для молекулярного конструирования подобного типа лигандов открывает

направленная модификация каликс[4]аренов различными донорными группами.

Для обеспечения эффективного связывания ряда переходных металлов необходимо присутствие как относительно жестких, так и мягких донорных атомов. Такой баланс может быть достигнут в каликс[4]аренах, функционализированных ацетилгидразидными или гидразонными фрагментами. Эффективность координации обеспечивается одновременной координацией карбонильной и аминной(иминной) групп в этих фрагментах с образованием 5-ти членного металлоцикла. Дополнительная настройка связывающих свойств может быть достигнута выбором типа и конформации каликс[4]ареновой платформы, варьированием заместителей по ее верхнему ободу. В соответствии с этим подходом была синтезирована серия новых рецепторов ( $R^1 = \text{H}, t\text{-Bu}$ ;  $R^2 = -\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2, -\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHN}=\text{C}-\text{Ar}$ ) и исследованы их комплексообразующие свойства по отношению к ионам щелочных, щелочно-земельных и переходных (d- и f-) металлов. Установлено, что функционализированные де-*трет*-бутильные каликс[4]арены наиболее селективно экстрагируют d-ионы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00325-а).*

## КОМПЛЕКС FE(II)-ФОРМИАТ-ГИДРАЗИН, КАК ПРЕКУРСОР СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ

А.А. Роговцов, Е.А. Мазуренко

*Институт общей и неорганической химии, отдел газофазного синтеза неорганических материалов, Киев, Украина  
arogovtsov044@rambler.ru*

Вопрос получения тонких пленок металл-содержащих продуктов (металлов, оксидов, карбидов, нитридов и др.) является наиболее важным для получения функциональных покрытий. Наноразмерные частицы и тонкие пленки соединений переходных металлов могут быть синтезированы на границе раздела фаз вода-воздух. Новый подход к синтезу и самоорганизации наноструктур в предельно анизотропной двухмерной двухфазной реакционной системе был осуществлен ранее [1]. Основной идеей данного подхода является синтез ультрадисперсных частиц в мономолекулярном слое на границе раздела фаз газ-жидкость в отсутствие взаимодействия с подложкой. При конденсации молекул прекурсора  $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{COO})_2$  в поверхностном монослое происходят процессы нуклеации и реакции двухмерного роста наночастиц. Процессами роста и самоорганизации частиц управляли различными способами: добавляя ПАВ (олеат аммония), изменяя температуру (5-70°C) синтеза.

При образовании конденсированной двухмерной фазы, монослой с образовавшимися структурами переносили на подложку (кварц) и отжигали в атмосфере с различным содержанием кислорода в атмосфере.

Выполненные эксперименты показали, что таким методом можно получать слабо-агломерированные порошки и тонкие пленки оксидов металлов и композитов на их основе. При этом средний размер частиц лежит в области 3-12 нм. Форма частиц близка к сферической, распределение близко к нормально-логарифмическому.

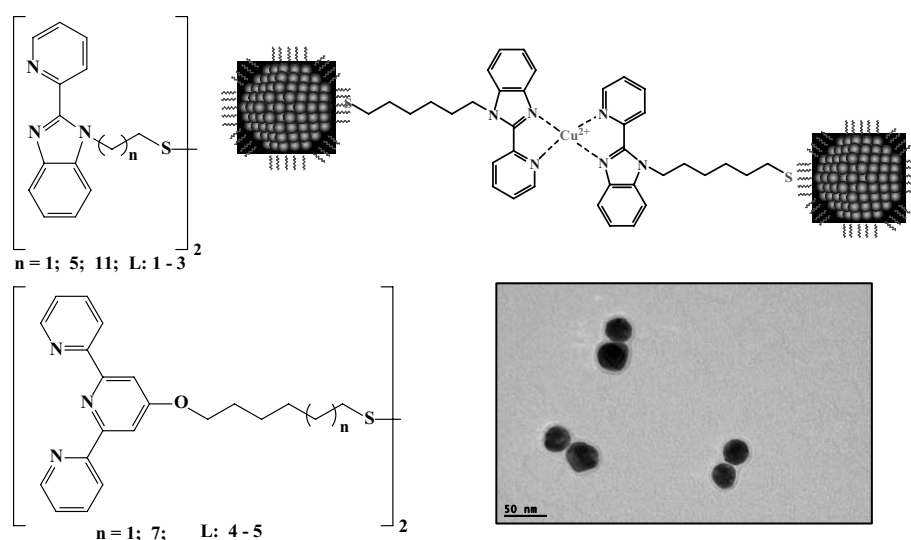
1. G.B.Khomutov, S.P.Gubin, V.V.Khanin, Y.A.Koksharov, A.Yu.Obydenov, V.V.Shorokhov, E.S.Soldatov, A.S.Trifonov. *Colloids and Surfaces A*, 198-200, 593 (2002)

## НОВЫЕ НАНОГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р.Б. Ромашкина, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Н.В. Зык

*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова  
renatik\_86@mail.ru*

Одной из актуальных задач современной нанохимии и нанотехнологии является направленное и контролируемое получение ансамблей наночастиц металлов – димеров, тримеров и полимеров. В настоящей работе мы предлагаем новый способ получения димерных агрегатов за счет координационных взаимодействий лигандов, адсорбированных на поверхности наночастиц золота, с ионами переходных металлов. Такой подход позволяет сделать процесс образования димеров контролируемым и обратимым, что может быть использовано, например, в наноэлектронике для создания нанопереключателей. Нами были синтезированы новые органические лиганды на основе бензимидазола и терпиридина, содержащие в своем составе дисульфидные группировки для хемосорбции на поверхность золота.



При адсорбции на поверхности наночастиц золота заранее приготовленного комплекса бензимидазола **2** с хлоридом меди, были выделены устойчивые димерные агрегаты, охарактеризованные данными просвечивающей электронной микроскопии и электронной спектроскопии в УФ и видимой области. По данным ПЭМ средний размер полученных димеров составляет 25 нм; расстояние между двумя наночастицами составляет 1,7 нм, что хорошо соотносится с расчетными данными. Содержание димеров в смеси составляет приблизительно 60%, что превосходит большинство имеющихся на данный момент результатов.

## ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ И КАЛИКС[4]АРЕНОВ

Н.В. Русакова, Н.Н. Семенишин, О.В. Снурникова, С.С. Смола  
 Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины  
 lanthachem@te.net.ua

В области супрамолекулярной химии все большее число гетероядерных комплексов лантанидов представляет интерес в связи с широким кругом их потенциального применения. В частности, это является следствием того, что вышеназванные соединения, как правило, обладают уникальными фотофизическими, магнитными и электрохимическими свойствами. Соответственно, перспективным представляется подход, который предполагает разработку стратегии объединения свойств двух или нескольких металлоцентров на основе одного полидентатного ди- или политопного лиганда для достижения высоких спектрально-люминесцентных и/или магнитно-релаксационных характеристик.

Объектами наших исследований в последние годы являются комплексные соединения лантанидов с функционализированными различными заместителями порфиринами и каликс[n]аренами. Нами установлено, что наиболее перспективными заместителями, с помощью которых возможно получение дитопных лигандов, являются некоторые полиаминокарбоновые кислоты (например, диэтилентриаминпентауксусная, этилендиаминтетрауксусная и 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусная). Данные функционализированные соединения интересны тем, что, с одной стороны, варьируя заместители в порфириновом макрокольце, а также в нижнем, либо верхнем "ободке" каликс[n]ареновой матрицы, можно получить соединения, обладающими высокими квантовыми выходами 4f-люминесценции трехзарядных ионов лантанидов. С другой стороны, наличие иона гадолиния в молекуле функционализированных порфиринов и каликс[n]аренов, а также определенное сочетание парамагнитных свойств в гадолиний-

содержащих d-f-гетероядерных комплексах с этими лигандами открывает путь для получения соединений с эффективными магнитно-релаксационными характеристиками. Таким образом, на базе одного порфирина-каликс[4]аренового лиганда возможно получение бифункционального люминесцентно-парамагнитного зонда.

На конкретных примерах детально обсуждаются факторы, влияющие на образование металлоцентров в гетероядерных комплексах, условия проявления 4f-люминесцентных и магнитно-релаксационных свойств, а также варианты конъюгации этих комплексов, прежде всего, с биологически активными молекулами.

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С П- СУЛЬФОНАТОТИАКАЛИКС[4]АРЕНОМ**

В.В. Скрипачева<sup>1</sup>, А.Р. Мустафина<sup>1</sup>, В.А. Бурилов<sup>1</sup>, С.В. Федоренко<sup>1</sup>, А.Т. Губайдуллин<sup>1</sup>,  
В.В. Янилкин<sup>1</sup>, Р.Р. Амиров<sup>2</sup>, С.Е. Соловьева<sup>1</sup>, И.С. Антипин<sup>1</sup>, А.И. Коновалов<sup>1</sup>

*1 - Институт органической и физической химии им.А.Е. Арбузова, Казань, Россия*

*2 - Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия  
vskripacheva@mail.ru*

Внешнесферное комплексообразование металлокомплексов играет огромную роль в биохимических и каталитических процессах, используется для хирального распознавания органических соединений, а также лежит в основе функционирования ряда молекулярных машин. С точки зрения моделирования биохимических процессов и дальнейшего практического применения особый интерес вызывает внешнесферное комплексообразование металлокомплексов с макроциклическими лигандами. Наибольший интерес в ряду макроциклов представляют собой каликсарены вследствие легкости получения их водорастворимых производных, что позволяет приблизить изучаемые процессы к происходящим в живых организмах, а также изучать внешнесферную ассоциацию наиболее интересных с точки зрения спектральных и магнитных свойств заряженных трис- и бис-дипиридилов d- и f-ионов. В рамках данного сообщения рассмотрены закономерности внешнесферного комплексообразования кинетически инертных и лабильных металлокомплексов с п-сульфонато-тиакаликс[4]ареном (TCAS). На основании данных РСА, рН-метрии, <sup>1</sup>Н ЯМР, УФ-спектроскопии, ЯМ релаксации показано, что варьирование природы иона металла трис-дипиридила позволяет получать внешнесферные комплексы включения различной структуры. В частности показано как удлинение связи металл-азот в ряду Со(III)<Ru(II)<Fe(II) влияет на структуру и константу внешнесферной ассоциации с TCAS. Дальнейшее удлинение связи металл-азот при переходе к трис-дипиридилу цинка приводит к изменению конформации аниона-хозяина. Показано влияние кислотности среды на процессы внешнесферного комплексообразования. Найдено, что сродство анионов TCAS к ионам лантанидов является причиной разрушения соответствующих бис-дипиридилов лантанидов с образованием лантанидных комплексов TCAS, в полости которых находится молекула дипиридила. Показана возможность использования полученных закономерностей для направленного получения гетерометаллических комплексов различной структуры.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОТОНИКА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ НАФТОПИРАНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Б. Смоленцев<sup>1</sup>, Е.М. Глебов<sup>1</sup>, В.В. Королев<sup>1</sup>, В.Ф. Плюсин<sup>1</sup>, А.В. Чебункова<sup>2</sup>,  
С.В. Парамонов<sup>2</sup>, О.А. Федорова<sup>2</sup>

*1 - Институт Химической Кинетики и Горения СО РАН, Новосибирск, РФ*

*2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ  
smolentsev@kinetics.nsc.ru*

Введение макроциклического фрагмента в фотохромные молекулы приводит к созданию нового класса искусственных рецепторов. Изменения в структуре таких молекул, вызванные фотопревращениями, могут оказывать значительное влияние на их комплексообразующие свойства. Подобные системы могут быть использованы в таких областях как фотопереключаемый транспорт через мембраны, системы записи оптической информации, фотопереключаемая экстракция катионов металлов.

Нафтопираны (хромены) являются одним из наиболее перспективных классов органических фотохромов, благодаря своей устойчивости к фотодеградационным процессам. Фотохромизм нафтопиранов обусловлен разрушением-восстановлением спироузла (Рис. 1).

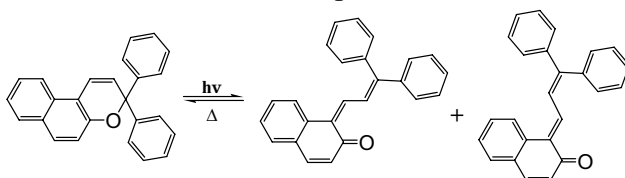


Рис. 1

В работе исследовали краунсодержащие нафтопираны А и В (рис. 2), а также их аналоги, не содержащие макроциклического фрагмента. Для данных фотохромных систем методами стационарного фотолиза и лазерного импульсного фотолиза (Nd:YAG лазер, 7 нс, 266 и 355 нм) были определены спектральные и кинетические параметры.

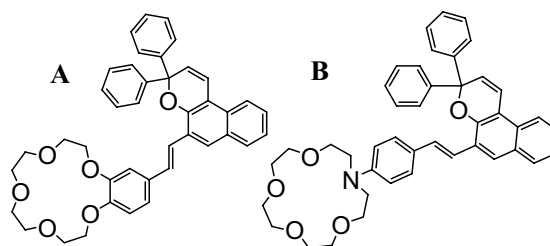


Рис. 2

При облучении раствора нафтопирана в ацетонитриле светом с длиной волны 266 или 355 нм возникает характерное поглощение в области 450 нм, принадлежащее открытой форме нафтопирана. Далее в ходе темновой реакции открытая форма хромена переходит в закрытую. Были определены аррениусовские параметры темновой реакции. Времена жизни открытых форм нафтопиранов при комнатной температуре составили несколько десятков секунд.

В эксперименте по лазерному импульсному фотолизу (355 нм) получены спектры промежуточного поглощения нафтопиранов, а также кинетические кривые образования открытой формы. Характерные времена изменений составляют ~100 мкс, что соответствует установлению равновесия между различными изомерами открытой формы (см. рис 1).

Краунсодержащие хромены образуют устойчивые комплексы различного состава с катионами щелочноземельных металлов. Обнаружено влияние комплексообразования на спектральные свойства закрытой формы нафтопиранов. Определены состав и константы устойчивости комплексов с катионами  $Mg^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ . Ожидали наблюдать эффект стабилизации открытой формы за счет комплексообразования, однако для исследованных нафтопиранов эффект не был обнаружен даже при концентрациях металла в 6000 раз превышающих концентрацию хромена, что весьма необычно.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 08-03-00313 и 07-02-91016-АФ) и Программой интеграционных проектов Сибирского отделения Российской академии наук на 2009-2011 гг. (грант № 70).

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ И СЛОИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

О.Н. Суворова, Г.С. Кудрявцева, Е.А. Щупак, А.И. Кириллов, С.Ю. Кетков, Г.А. Домрачев  
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*  
suvor@iomc.ras.ru

Реакции интеркаляции органических комплексов металлов в слоистые неорганические соединения широко используется для получения новых функциональных материалов.

В данной работе получены новые интеркалатные соединения  $\text{Cr}_2\text{M} - \text{MoS}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{M} - \text{TiSe}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{M} - \text{V}_2\text{O}_5$ , ( $\text{Cr} = \text{C}_5\text{H}_x\text{R}_{5-x}$ , R – алкильные и функциональные заместители, M = Fe, Co, Ni) и органо-неорганические композиционные материалы состава  $\text{PcM} - \text{MoS}_2$ ,  $\text{PcM} - \text{TiSe}_2$ ,  $\text{PcM} - \text{V}_2\text{O}_5$  (M = Fe, Co, Zn), с различными заместителями в порфириновом и фталоцианиновом циклах. Исследовано влияние строения органических комплексов металлов на процесс интеркаляции, состав, строение и свойства полученных наноструктурированных систем.

Были проведены физико-химические исследования полученных соединений методами рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, электронной спектроскопии поглощения и отражения, ИК-спектроскопии, ЯГР-спектроскопии, электронной микроскопии. Впервые изучена структура интеркалатных соединений с замещенными металлоценами, определен характер деформации решетки-матрицы и сэндвичевой молекулы, вызываемые интеркаляцией. Комплекс полученных данных позволяет установить характер электронных взаимодействий между компонентами интеркалированной системы, влияние электронных и структурных факторов на электрофизические свойства полученных материалов. Изучены температурные зависимости сопротивления полученных материалов. Впервые показано, что внедрение многоэлектронных металлоценовых систем в полупроводниковые соединения приводит к получению материалов с металлическим типом проводимости.

Исследованы интеркалатные соединения на основе катионных форм замещенных порфиринов и фталоцианинов, внедренных в слоистую решетку ксерогеля  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В зависимости от строения заместителя в порфириновом или фталоцианиновом кольцах получены интеркалатные материалы с разными ориентациями органической молекулы в слоях  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-97054).*

## ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

В.П. Федин, Д.Н. Дыбцев, Д.Г. Самсоненко  
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*  
cluster@che.nsk.su

Целью исследований, проводимых в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, является создание новых наноматериалов с использованием методов супрамолекулярной химии. Объектами нашего интереса, в частности, являются каркасные пористые металл-органические полимеры, построенные из чередующихся в пространстве атомов металла и координированных к ним органических лигандов. Рассмотрены методы синтеза и строение (данные рентгеноструктурного анализа) микро- и мезо(нано)пористых координационных полимеров, в которых размеры пор изменяются от долей нанометра до нескольких нанометров. Стабильные пористые координационные полимеры являются новым классом материалов для хранения газов. В работе приведены результаты

исследований по сорбции водорода и метана. Мезопористые каркасы способны включать большие молекулы кластерных комплексов или полиоксометаллатов. Для таких гибридных материалов рассмотрены люминесцентные и каталитические свойства. Пористые координационные полимеры могут быть нанореакторами, в которых протекают каталитические реакции. Рассмотрен новый подход к синтезу уникальных серий гомохиральных пористых координационных полимеров цинка, меди и кадмия с использованием оптически чистых органических соединений, например, молочной, миндальной, камфорной кислоты. Рассмотрены примеры использования гомохиральных пористых координационных полимеров для стереоселективной сорбции сульфоксидов, вторичных спиртов и некоторых лекарственных форм.

Наши исследования поддержаны проектами РФФИ (07-03-91208, 07-03-00436, 08-03-90413) и грантом Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых (МК-3073.2008.3).

D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 916; A. L. Nuzhdin, D. N. Dybtsev, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 12958; D. N. Dybtsev, M. P. Yutkin, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, C. Serre, G. Ferey, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 6843.

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТРИСДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ EU(III) И ТВ(III) С НАФТАЛИНСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

М.В. Фомина<sup>1</sup>, Л.Г. Кузьмина<sup>2</sup>, С.Б. Бричкин<sup>3</sup>, А.Я. Фрейдзон<sup>1</sup>, А.В. Щербинин<sup>4</sup>,  
А.А. Багатурьянц<sup>1</sup>, М.В. Алфимов<sup>1</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

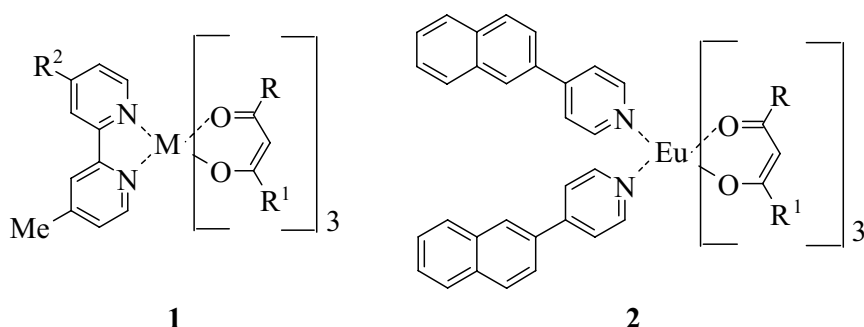
*1 - Центр фотохимии РАН, Москва, РФ*

*2 - Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

*3 - Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской области, РФ*

*4 - Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, РФ  
fomina@photonics.ru*

Были синтезированы модельные комплексы Eu(III) и Tb(III) с дипиридиллом и комплексы Eu(III) с нафтилдипиридиллом **1** и нафтилпиридином **2**. Все комплексы были синтезированы с хорошими выходами (48-76%).



R = 2-тиенил, Ph, Me; R<sup>1</sup> = Ph, CF<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = Me, 2-нафтил;  
M = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>

Структура модельных комплексов с дипиридиллом была определена методом рентгеноструктурного анализа. Структура комплексов Eu(III) с дипиридиллом рассчитана методом DFT, результаты расчета согласуются с экспериментальными данными.

Были исследованы спектральные свойства комплексов в различных растворителях. Установлено, что введение нафтильного остатка приводит к значительному увеличению



интенсивности люминесценции. Комплексы европия имеют узкие интенсивные линии в области 610 – 625 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Отделения РАН и Royal Society.

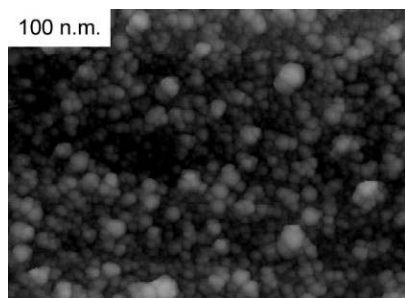
## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА РАЗМЕР ОБРАЗУЮЩИХСЯ НАНОЧАСТИЦ

У.А. Цух, М.Е. Соколов, В.Т. Панюшкин  
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
sokolovme@mail.ru

В последнее время наблюдается растущий интерес исследователей к проблеме синтеза наночастиц металлов, внедренных в полимерную матрицу. Однако химическое и механическое взаимодействие наночастиц металлов с полимерной матрицей создает иные условия для их роста в отличие от синтеза без участия полимерной матрицы. Поэтому в данной работе было изучено влияние концентрационного соотношения сополимера полиэтилметакрилата с акриловой кислотой (100: 1) и вводимого  $\text{Co}^{2+}$  на размер образующихся наночастиц кобальта.

Нами была получена серия 10%-ных растворов данного сополимера в толуоле с содержанием  $\text{Co}^{2+}$  на одну карбоксильную группу сополимера (1:1; 0,9:1; 0,8:1; 0,6:1). Восстановления  $\text{Co}^{2+}$  проводили гидразин моногидратом. После проведения восстановления ионов кобальта в электронном спектре поглощения в области 240 нм. появляется полоса поглощения, косвенно подтверждающая образования частиц нанометрового размера.

Величины размерных параметров, характеризующих полученные наноструктуры, контролировались методами атомно-силовой и электронной растровой микроскопией. Образцы для исследования получали нанесением на алюминиевую фольгу с последующим высушиванием и отжигом при 550°C. Микроскопические исследования полученных образцов показали наличие в структуре полимерной матрицы сферических металлических включений (Рис.1) с размером от 90 до 10 нм. в зависимости от соотношений  $\text{Co}^{2+}$  : сополимер (Таблица 1).



**Рис.1** ТЕМ- изображение сферических кобальтовых наночастиц в полимерной матрице

**Таблица 1.** Размеры наночастиц в зависимости от соотношения координационных групп полимера к содержанию металла

| Соотношение $\text{Co}^{2+}$ на одну карбоксильную группу сополимера | Размер образовавшихся частиц, нм |
|--|----------------------------------|
| 1 : 1  | 80-100                           |
| 0,9 : 1  | 50-60                            |
| 0,8 : 1  | 20-30                            |
| 0,6 : 1  | 10-20                            |

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р\_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а).

## КУКУРБИТ[7]УРИЛ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНТЕЙНЕР СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Е.Ю. Черникова<sup>1</sup>, О.А. Федорова<sup>1</sup>, Ю.В. Федоров<sup>1</sup>, Е.Н. Гулакова<sup>1</sup>, А.С. Перегудов<sup>1</sup>,  
К.А. Лысенко<sup>1</sup>, Г. Йонушаускас<sup>2</sup>, Л. Исаакс<sup>3</sup>

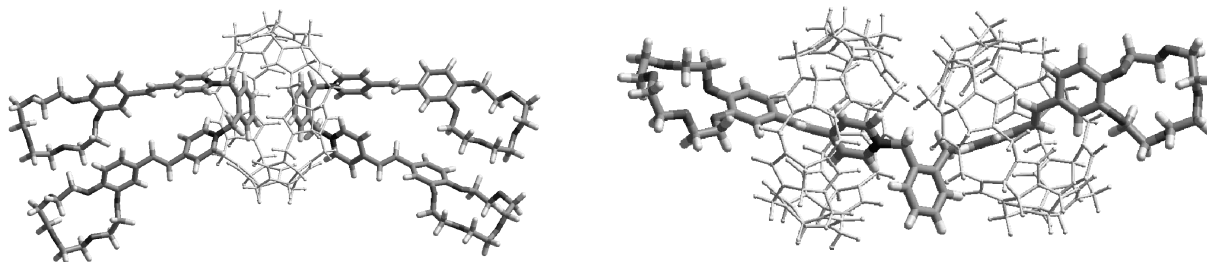
*1 - Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

*2 - Центр оптической и электромагнитной молекулярной физики Университета Бордо 1, Талансе, Франция*

*3 - Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland, College Park, USA  
chernikova@ineos.ac.ru*

Одним из перспективных строительных блоков для создания разнообразных супрамолекулярных ансамблей являются молекулы кукурбитурила. Обладая довольно большой внутримолекулярной полостью, кукурбитурил позволяет включать подходящие по размеру органические молекулы, образуя комплексы по принципу «гость-хозяин». А отрицательный заряд на карбонильных порталах кукурбитурила способствует образованию ассоциатов с катионами металлов. Таким образом, супрамолекулярные комплексы формируются за счет нековалентных (водородных, ион-дипольных) взаимодействий «гостя» с гидрофобной полостью «хозяина».

Целью данной работы является изучение процесса комплексообразования кукурбит[7]урилла с краунсодержащими стироловыми и бисстироловыми красителями в водном растворе. Взаимодействие моностироловых красителей приводит к образованию инклюзивных комплексов состава 1:1. В случае бисстироловых красителей состав и структура образующихся комплексов сильно зависит от соотношения реагирующих частиц, а также от строения самих красителей:



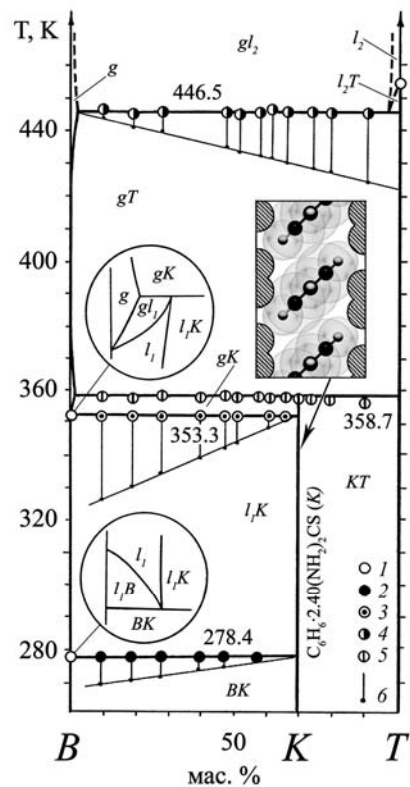
Структура полученных молекулярных ансамблей установлена с использованием УФ-, ЯМР-спектроскопии, ЭИР-масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Методом спектрофотометрического титрования определен состав супрамолекулярных комплексов. Рассчитаны константы устойчивости комплексов и квантовые выходы флуоресценции. Проведенное исследование показано, что обратимость включения молекул красителей в полость макроцикла можно достичь за счет конкурентного комплексообразования кукурбит[7]урилла с катионами металлов.

*Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований президиума РАН.*

## КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ТИОМОЧЕВИНА - БЕНЗОЛ

Г.Н. Чехова, Ю.В. Шубин, Т.Я. Арапова, Д.В. Пинаков  
 Институт неорганической химии СО РАН  
 graphite@ngs.ru

К настоящему времени сложилось представление, что бензол и другие ароматические углеводороды с шестичленными циклами не способны образовывать классические клатраты с тиомочевинной [1, 2]. Между тем в работе [3] на основании изучения изотермы растворимости (0°C) тиомочевина (*T*) – бензол (*B*) – уксусная кислота был установлен факт существования индивидуального соединения, сведения о котором касались в основном стехиометрии при фиксированной температуре. В настоящей работе методами физико-химического анализа (ДТА, РФА) в интервале температур 260-460 К изучены фазовые равновесия в бинарной системе *T*(хозяин) – *B*(гость), определена стехиометрия и установлена область существования соединения  $2.40(\pm 0.02)(\text{NH}_2)_2\text{CS}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ , которое инконгруентно разлагается при 358.7 К на ромбическую тиомочевину и бензол (рис.). Для клатрата (*K*) найдены параметры ромбоэдрической ячейки Бравэ (пр. гр. *R3c*)  $a = 15.921(6)$ ,  $c = 12.417(8)$  Å;  $V = 2725(5)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч.}} = 1.192$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{\text{экср.}} = 1.195(7)$  г/см<sup>3</sup>. Моделирование способа укладки молекул-гостей в ромбоэдрическом каркасе хозяина с учётом стехиометрии и параметров элементарной ячейки показало, что плоскости молекул бензола наклонены относительно *c*-оси канала с образованием мономолекулярной плотноупакованной цепочки в гостевой подсистеме (врезка на рис.) – по принципу «максимального использования мест» [4]. Согласно всему набору изученных в данной работе свойств, нестехиометрическое индивидуальное соединение бензола с тиомочевинной относится к классическим клатратам на основе ромбоэдрической β-модификации хозяина.



Фазовая диаграмма бинарной системы тиомочевина (*T*) – бензол (*B*), где *B*, *T*, *K* – тв. фазы гостя, хозяина и клатрата, *g* – газ, *l* – жидкость. Фигуративные точки: 1 – плавление *B* и *T* и кипение *B*, 2 – солидус (*B*+*l*<sub>1</sub>+*K*), 3 – равновесие *g*+*l*<sub>1</sub>+*K*, 4 – *g*+*l*<sub>2</sub>+*T*, 5 – *g*+*K*+*T*, 6 – удельные величины остановок на кривых нагревания. На врезке заштрихованы фрагменты молекул хозяина.

1. Non-stoichiometric Compounds. / Ed. by L. Mandelcorn. N.Y., L.: Academic Press, 1964. P. 598.
2. Hollingsworth M.D., Harris K.D.M. Comprehensive supramolecular chemistry. V. 6. Solid state supramolecular chemistry crystal engineering. / Ed. by J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. N.Y.: Pergamon, 1996. P. 177.
3. Дядин Ю.А., Чехова Г.Н., Арапова Т.Я. // Изв. СО АН СССР. 1977. Серия хим. наук. Вып. 1. С. 45.
4. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspective. Weinheim; N.Y.; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.

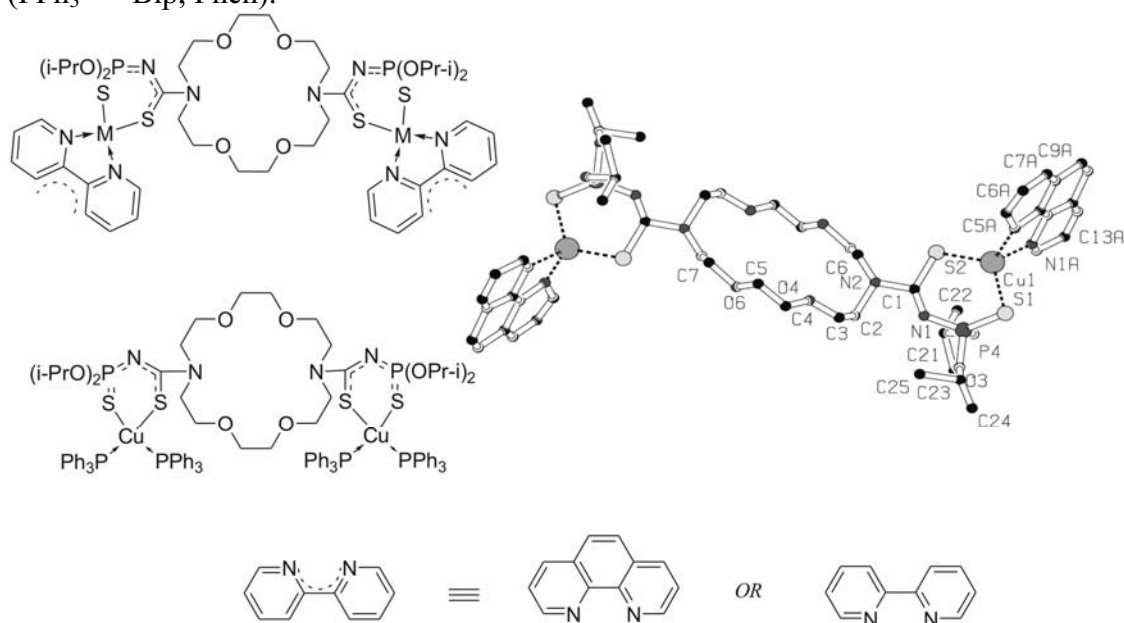
## МОДИФИКАЦИЯ ДИАЗА-18-КРАУН-6 ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКИМИ ХЕЛАТАМИ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I)

Э.Р. Шакирова<sup>1</sup>, Ф.Д. Соколов<sup>1</sup>, М.Г. Бабашкина<sup>1</sup>, М.В. Мелёшина<sup>1</sup>, Д.Б. Криволапов<sup>2</sup>,  
И.А. Литвинов<sup>2</sup>, Н.Г. Забиров<sup>1</sup>, Р.А. Черкасов<sup>1</sup>

1 - Казанский государственный университет, Казань

2 - Институт Органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань  
elmishka@mail.ru

Модификация макроциклов экзоциклическими хелатными группами представляет интерес в качестве способа влияния на селективность образования комплексов "гость-хозяин" [F. D. Sokolov, et al. *Polyhedron*, 2007, 26, 7, 1550-1560]. Исследование новых производных 1,10-диаза-18-краун-6, содержащих в качестве экзоциклических групп, хелаты меди(I) и серебра(I), показало, что селективность и эффективность комплексообразования с катионом калия в существенной степени зависит от строения дополнительных лигандов ( $PPh_3 \gg Vip, Phen$ ).



Работа выполнена при поддержке программы BRHE НОЦ 007.

## THE COMPLEXATION ABILITY OF THE SYNTHETIC RECEPTORS BASED ON THIACALIX[4]ARENES TOWARD A NUMBER OF $\alpha$ -HYDROXY- AND DICARBOXYLIC ACIDS

M.N. Agafonova<sup>1</sup>, A.Yu. Zhukov<sup>1</sup>, I.I. Stoikov<sup>1</sup>, V.I. Kalchenko<sup>2</sup>, I.S. Antipin<sup>1</sup>

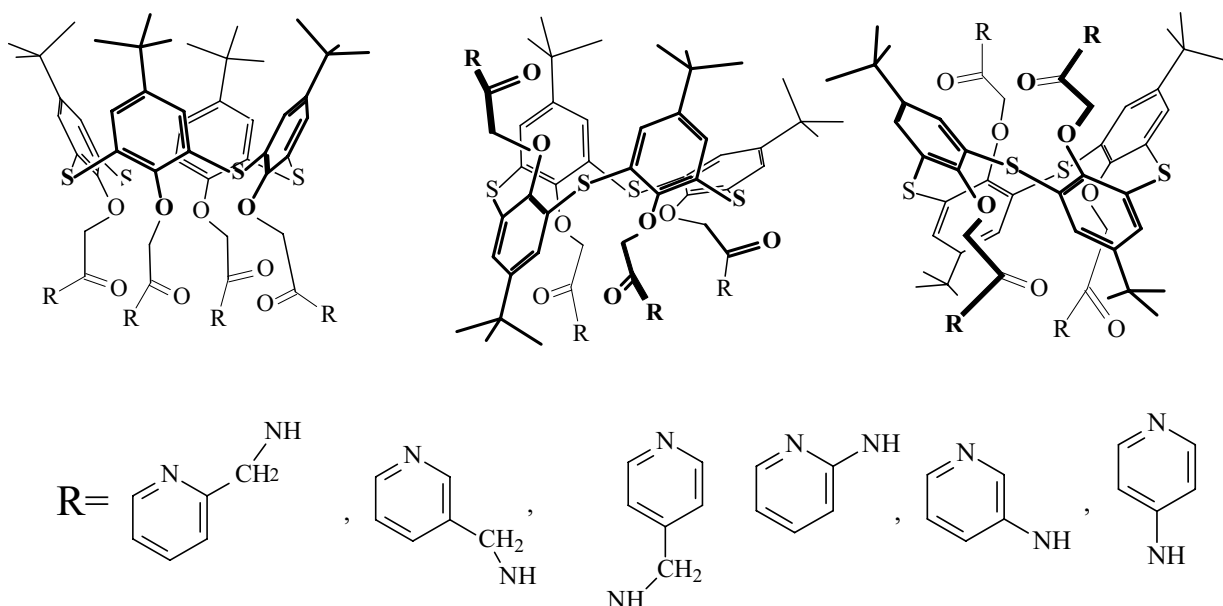
1 - A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan State University

2 - Institute of Organic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine  
homkinn@yandex.ru

The recognition realized at intracellular level is prospect for modeling of biological processes and artificial living systems. One of the mainstreams in this field design and screening new synthetic structures is creation of selective receptor molecules.

The thiacalix[4]arenes containing amido pyridine and amido methyl pyridine fragments at the lower rim for effective and selective recognition  $\alpha$ -hydroxy- and dicarboxylic acids were suggested. The interaction between synthetic receptor molecules and a number of  $\alpha$ -hydroxy- and dicarboxylic acids was investigated by UV-visible method. It was shown that the obtained

synthetic receptor structures are able to molecular recognition of some  $\alpha$ -hydroxy- and dicarboxylic acids. The selective and efficient receptors for tartaric, oxalic, glycolic and malonic acids were found. Besides efficiency and selectivity of complexation of investigated compounds was characterized.



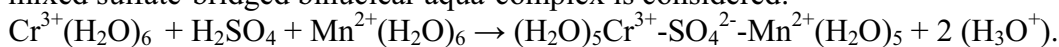
The financial support from RFBR (08-03-90403-Ukr) is gratefully acknowledged.

## QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF COORDINATION PROBABILITY OF TRANSITION METAL AQUA-COMPLEXES VIA A SULFATE ION

V.V. Bondar, I.I. Zakharov, N.F. Tyupalo

*East Ukrainian National University of Volodymyr Daly Technological Institute, Severodonetsk, Ukraine  
kaleriya05@rambler.ru*

The molecular and electronic structures of chrome (III) and manganese (II) aqua-complexes were investigated by means of quantum chemical method DFT/B3LYP with the effective core potential and double- $\zeta$  basis sets LANL2DZ for atoms of transition elements and basis sets 6-31G \*\* for other atoms. Model reaction of aqua-complexes coordination with formation of mixed sulfate-bridged binuclear aqua-complex is considered:



The results of quantum-chemical B3LYP/LANL2DZ\_6-31G\*\* calculations of the total energy  $E_{\text{total}}$ , zero-point energy  $E_0$  and entropy  $S_{298}^{\circ}$  for ground state of molecular systems in the model reaction resulted in the table.

Table. The results of quantum-chemical calculation of the total energy  $E_{\text{total}}$ , zero-point energy  $E_0$ , entropy  $S_{298}^{\circ}$  for ground state of molecular systems and thermodynamics values  $\Delta_r G_{298}^{\circ}$ ,  $\Delta_r H_{298}^{\circ}$  and  $\Delta_r S_{298}^{\circ}$  in the model reaction of formation sulfate-bridged binuclear aqua-complex.

| Molecular system<br>(electronic state)  | B3LYP/LANL2DZ 6-31G**                         |                                     |   |
|---|---|-------------------------------------|---|
|   | Total energy<br>$E_{\text{total}}$ (a. u.)    | Zero-point energy $E_0$<br>(kJ/mol) | Entropy $S_{298}^0$<br>J/(mol·K)              |
| $\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ ( $^4\text{A}_g$ )   | -543,882523                                   | 401,82                              | 459,27  |
| +<br>$\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ ( $^6\text{A}_g$ )  | -562,097952                                   | 389,16                              | 554,1   |
| +<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $^1\text{A}$ )   | -700,206644                                   | 100,63                              | 301,98  |
| ↓<br>$(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$<br>$\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$ ( $^9\text{A}$ ) | -1652,974398                                  | 714,63                              | 888,25  |
| +<br>$2(\text{H}_3\text{O}^+)$ ( $^1\text{A}_1$ )   | 2(-76,704782)                                 | 2(90,45)                            | 2(193,5)                                      |
| -----<br>$\Delta_r G_{298}^0 =$<br>-500,97 kJ   | -----<br>$\Delta_r H_{298}^0 =$<br>-512,92 kJ |                                     | -----<br>$\Delta_r S_{298}^0 =$<br>-40,10 J/K |

The calculated vibration spectrum of sulfate-bridged binuclear aqua-complex (without imaginary frequency) characterizes a stationary state of a complex. The calculated reduction of Gibbs Free Energy for model reaction ( $\Delta_r G_{298}^0 = -501$  kJ) characterizes the thermodynamic probability of sulfate-bridged binuclear aqua-complex spontaneous formation. On the basis of these received results it is assumed [1], that such binuclear aqua-complex may play a role of the catalyst in liquid phase oxidation of organic and inorganic compounds in water solutions of a sulfuric acid.

*Computational time from the Ukrainian-American Laboratory of Computational Chemistry SSI «Institute for Single Crystals» NAS of Ukraine is gratefully acknowledged.*

[1] V.V. Bondar, O.I. Zakharova, Yu.B. Vysotsky, N.F. Tyupalo. J. Mol. Struct.(Theochem)-2009 (in press).

## SELF-ASSEMBLING METAL-POLYMER SYSTEMS AS A BASE OF NEW FUNCTIONAL MATERIALS HAVING SPECIAL PROPERTIES

E.A. Chigorina, M.V. Bestaev, A.A. Arutunyanz  
North-Ossetian state university, Vladikavkaz, Russia  
vchigorin@mail.ru

Invention of the modern functional nanocomposition materials stimulates the contemporary transition from microelectronics to nanoelectronics. The presence of nanoparticles of metals or their derivatives in polymeric matrix, allows creating compositions, possessing specific electrophysical characteristics. Of special interest are the materials based on polymeric matrixes with inorganic backbone and nanoparticles of the transitional metals or their derivatives, evenly distributed in them.

In the present work designed composition materials were prepared on the basis of siloxane block-copolymers and their mixture with polymers of other chemical types. Polymeric or frame oligometallosiloxanes containing metal bound to oligosiloxane chain were studied as metal precursors for the first time. Nanodimensional particles of metal oxides and sulfides in polymeric matrix were prepared by chemical way: thermolysis or sulfidating of composition material obtained.

Metallopolymeric systems and compositions on their basis with nanodimensional particles of copper and zinc sulfides (oxides) were obtained and their electric, thermal, mechanical and optical characteristics studied. Dependence of the properties of polymeric composition on the nature and contents of the additive was studied.

The electric characteristics of obtained compositions are studied over the temperature range of +25 C<sup>0</sup> to +250 C<sup>0</sup>. All compositions displayed the magnitude of specific three-dimensional electric resistance of 10<sup>14</sup>÷10<sup>16</sup> Ohm /Cm under 25 C<sup>0</sup> and constant specific surface electric

resistance of  $8 \cdot 10^{14}$  Ohm. The value of the dielectric loss tangent angle appeared to be within the range of  $4 \cdot 10^{-3} \div 1.7 \cdot 10^{-2}$ . Permittivity values of  $2.3 \div 3.3$  for copper-containing and  $4.0 \div 4.7$  for zinc-containing samples were found. Heat resistance maximum of the studied samples was  $270^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$  (5% of the weight loss).

Light transmission quotient and optical density values of the samples in interval of the wavelength  $210 \div 1150$  nm were determined. Refraction indices for all compositions within  $1.736 - 1.739$  range differ favorably from the  $1.486 - 1.495$  value of the common polymeric matrixes used in the field.

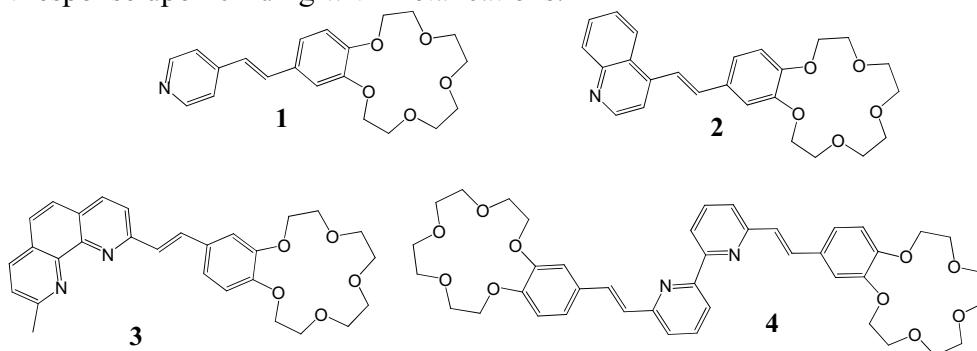
To summarize we hope that reported here polymeric compositions due to their interesting properties are promising materials for design of transparent dielectric nanomaterials for electronics.

## SUPRAMOLECULAR COMPLEX FORMATION OF MODIFIED CYCLODEXTRINS WITH CROWN-CONTAINING HETARYLPHENYLETHENES

Yu.V. Fedorov, O.A. Fedorova, E.N. Gulakova

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS  
fedorov@ineos.ac.ru*

Cyclodextrins (CDs), water-soluble, doughnut-shaped cyclic oligosaccharides are able to form supramolecular complexes with a wide variety of guest organic molecules and to modify significantly physical and chemical properties of the included guests. Crown-containing hetarylphenylethenes **1-4** are the sensor molecules which can bind metal cations possessing easily recognizable changes in the absorption or fluorescence spectra. It can be suggested that the inclusion complexes of CDs with **1-4** should be water-soluble and display a more pronounced fluorescent response upon binding with metal cations.



In this study an electronic absorption and fluorescence spectrometric investigation of the host-guest interactions of CDs with crown-containing hetarylphenylethenes **1-4** in aqueous media was carried out. The stoichiometry and thermodynamic characteristics of the inclusion complexes were evaluated. A 1:1 and 1:2 stoichiometries were found for complexes of CDs with **1-4**. It was found the interaction with metal cations results in fluorescence quenching of supramolecular complexes. The photochemical behaviour of supramolecular complexes includes trans-cis photoisomerization and electrocyclization reactions.

*The study was supported by RFBR (Project No. 09-03-00241a) and Russian Academy of Sciences.*

# ASSEMBLY OF 1D COORDINATION POLYMERS FROM HEXANUCLEAR MANGANESE CARBOXYLATE CLUSTERS AND NICOTINAMIDE OR PYRAZINE LINKER LIGANDS

V.Ch. Kravtsov<sup>1</sup>, Iu. Malaestean<sup>2</sup>, G. Dulcevscaia<sup>3</sup>, Yu.A. Simonov<sup>1</sup>, J. Lipkowski<sup>4</sup>, A. Ellern<sup>5</sup>,  
P. Kogerler<sup>2</sup>, S.G. Baca<sup>3</sup>

<sup>1</sup> - Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, R. Moldova

<sup>2</sup> - Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen University, Germany

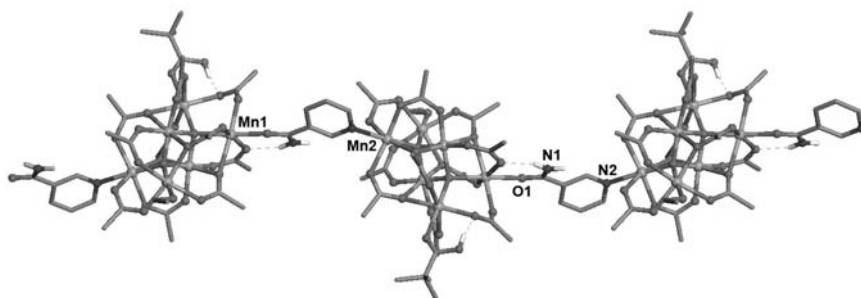
<sup>3</sup> - Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, R. Moldova

<sup>4</sup> - Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poland

<sup>5</sup> - Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, USA

kravtsov.xray@phys.asm.md

Hexanuclear manganese carboxylate  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{RCO}_2)_{10}\text{L}_4]$  clusters featuring the  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2\}$  core are of current intense interest because of their magnetic properties and as nanoscale building units for the design of polymeric magnetic materials and porous solids. Replacement of the neutral capping ligand L by an *exo*-bidentate nicotinamide (NA) or pyrazine (pyz) has afforded 1D coordination polymers with composition  $\{[\text{Mn}_6\text{O}_2(t\text{BuCO}_2)_{10}(t\text{BuCO}_2\text{H})(\text{EtOH})(\text{NA})]\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**) and  $\{[\text{Mn}_6\text{O}_2(i\text{PrCO}_2)_{10}(\text{pyz})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**), respectively. Cluster moieties in **1** and **2** comprise  $\{\text{Mn}_6\text{O}_2\}^{10+}$  core, which can be described as two edge-sharing  $(\text{Mn}^{\text{III}}\cdots\text{Mn}^{\text{III}})$ , 2.823 Å in **1** and 2.814 Å in **2**)  $\text{Mn}_4\text{O}$  tetrahedra, at the center of each is a  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  ion. Inside the cluster nucleus



two central Mn atoms are in the oxidation state 3+, and four terminal Mn atoms are in the lower oxidation state 2+. Peripheral ligation to the octahedrally coordinated Mn atoms is provided by ten bridging pivalate (**1**)

or isobutyrate (**2**) monoanionic ligands, two *exo*-bidentate and two terminal ligands. In the structure of **1** the NA molecule is coordinated via oxygen and pyridine nitrogen atoms to  $\text{Mn}^{\text{II}}$  atoms of two neighboring clusters and links them in a polymeric chain. The intra-chain inter-cluster  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$  distance is 8.690 Å. The NA molecules are oriented in head-to-tail manner along the chain (Fig). In the structure of **2** clusters reside on two fold axis. Four outer  $\text{Mn}^{\text{II}}$  atoms are coordinated to pyz molecules. Two of them in *cis* arrangement are terminal and two other are *exo*-bidentate, reside around the center of symmetry, and bind the clusters in a zigzag-like chain. The  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$  distance through the linker ligand is 7.288 Å.

*Acknowledgements.* This study is supported by Supreme Council for Science and Technological Development of R. Moldova, project 09.836.05.02A



## LOWER RIM SUBSTITUTED THICALIX[4]ARENES AND CLATHROCHELATES: CONJUGATES, CONTAINING ENCAPSULATED METAL ION

S.E. Soloveva<sup>1</sup>, A.A. Tyuftin<sup>1</sup>, Y.Z. Voloshin<sup>2</sup>, M. Gruner<sup>3</sup>, W.D. Habicher<sup>3</sup>, I.S. Antipin<sup>1</sup>,  
A.I. Konovalov<sup>1</sup>

1 - A.E.Arbutov Institute of Organic & Physical Chemistry, Kazan, Russia

2 - A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow

3 - Technical University, Institute of Organic Chemistry, Technical University, Dresden, Germany  
svsol@iopc.knc.ru

Calixarenes are well known receptors to various types of guests: metal ions, organic substrates and metal complexes due to unique structure of calixarenes. The nice possibility of their decoration of upper or lower rims by various donating groups and the presence of hydrophobic cavity, which is itself a center of binding, are the factors, which mainly affect on receptor properties of calixarenes. Clathrochelates are the other well known macrocyclic compounds with a metal ion encapsulated in a three-dimensional macrocyclic ligand cavity, the most interesting properties of them are redox and photochemical properties. The possibility to obtain new nanoscale size macrocycles is the combination of two interesting class of precursors. The first step is decoration thiacalixarene platform by a suitable substituents containing omega mercapto groups to obtain 1,3- *alternate* stereoisomer. It was established that the most effective method of obtaining mercaptoderivatives with the methylene spacer length  $n=2-5$  is hydrazinolysis of the corresponding thioacetates. Conjugates of lower rim substituted thiacalix[4]arenes in 1,3- *alternate* conformation and clathrochelates (dihalogenide trisdioximate of iron (II)) were synthesized. It was established that length of methylene spacer in calixarene  $n=3$  is not enough for conjugate forming. Methylene spacer  $n=4$  is the most optimal for obtaining the conjugate: in this case the yield reaches 50%. Increasing the methylene chain length of calixarene substituents of lower rim to  $n=5$  gives the conjugate of a ratio clathrochelate: calixarene 2:1 as a minor product. The main product in this case contains 3 fragments of clathrochelate per one calixarene fragment.

The structure and conformation of firstly obtained conjugates of the substituted thiacalix[4]arenes and clathrochelates were characterized by the means of 1D <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and different methods of 2D NMR spectroscopy, IR spectroscopy, mass spectrometry.

*The support from RFBR (N 08-03-00399) is gratefully acknowledged.*

## COMPLEX FORMATION OF B-CYCLODEXTRIN WITH ENANTIOMERS OF SOME DIPEPTIDES

I.V. Terekhova<sup>1</sup>, M. Hammitzsch-Wiedemann<sup>2</sup>, G.K.E. Scriba<sup>2</sup>

1 - Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

2 - University of Jena, Department of Pharmaceutical Chemistry, Jena, Germany  
ivt@isc-ras.ru

It is well known that enantiomeric forms of biomolecules can display different properties and activity. Therefore, determination of enantiomeric formulation and enantiomeric purity is of interest for biochemistry and pharmacology. Enantiomeric separation can be achieved by using chiral receptors, which selectively interact with isomers. Cyclodextrins can be proposed as macrocyclic receptors for including various molecules and this unique ability can be the reason for their widespread application in separation techniques. Cyclodextrins are natural cyclic oligosaccharides consisting of  $\alpha$ -(1,4)-linked D-glucopyranose units forming a torus with a hydrophilic exterior and hydrophobic cavity, which gives them the ability to selectively interact with a wide range of organic compounds and to form inclusion complexes.

The goal of this work was to investigate the ability of  $\beta$ -cyclodextrin to selective complex formation with DD- and LL-enantiomers of dipeptides (Ala-Phe, Ala-Tyr and aspartame).

Capillary electrophoresis was used as the main experimental method, which provides the separation of samples as well as determination of stability constants of the complexes. The electrophoretic mobilities of dipeptides in the absence and at variable concentrations of  $\beta$ -cyclodextrin were measured by means of Beckman P/ACE 5510 instrument at 298.15 K. Apparent mobilities and stability constants of the complexes were estimated using nonlinear regression analysis. Since the measurements were made at several pH values it was possible to get information on binding of  $\beta$ -cyclodextrin with protonated and zwitterionic species of dipeptides.

The obtained results were discussed in terms of influence of dipeptide structure on complexation process. The following order of increase in complex stability was revealed: aspartame > Ala-Tyr > Ala-Phe. It was observed that separation and binding constants depend on ionization state of dipeptides. In particular, complexes with protonated dipeptides are characterized by higher stability in comparison with those formed by zwitterions. This difference can be explained by stronger solvation of zwitterions. Selectivity of interaction was revealed for complex formation of  $\beta$ -cyclodextrin with protonated dipeptides. In this case, more stable complexes are formed with DD-enantiomers of all dipeptides under study. The difference in the binding of  $\beta$ -cyclodextrin with zwitterionic enantiomers lays in the error limits.

## 1H NMR STUDY ON COMPLEX FORMATION OF RIBOFLAVIN WITH CYCLODEXTRINS

I.V. Terekhova, R.S. Kumeev, G.A. Alper

*Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*  
ivt@isc-ras.ru

Riboflavin known as vitamin B<sub>2</sub> is involved in vital metabolic processes and it is necessary for normal cell function, growth, and energy production. It is also a photosensitive drug, which aqueous solubility is not so high (0.012%). Capsulation can be useful method to increase photostability and solubility of riboflavin. Cyclodextrins can be proposed as nontoxic encapsulating materials, which are widely used in food, cosmetic and pharmaceutical industries. This property of cyclodextrins is based on their ability to form inclusion complexes (or host-guest complexes) with various organic compounds. Placed inside the cyclodextrin cavity the guest can considerably change their physicochemical properties (stability, solubility, test, activity and etc.).

This work was devoted to <sup>1</sup>H NMR study on complex formation of native and modified cyclodextrins with riboflavin in water at 298.15 K. The <sup>1</sup>H NMR spectra of riboflavin were recorded in D<sub>2</sub>O by means of Bruker AC-200 spectrometer operating at 200 MHz. The measurements of the chemical shift changes of riboflavin protons were done in the presence of variable amounts of cyclodextrins. Stability constants of the complexes were calculated on the basis of concentration dependences of the chemical shift changes of riboflavin protons using nonlinear regression analysis.

It was found that  $\alpha$ -, hydroxypropyl- $\alpha$ -,  $\beta$ -, hydroxypropyl- $\beta$ - and methyl- $\beta$ -cyclodextrins form with riboflavin 1:1 complexes, the stoichiometry of which was determined according to Benezi-Hildebrand method. Binding constants that were not so high ( $\lg K < 2$ ) denote the formation of weak molecular complexes. Stability of the complexes is determined by the cyclodextrin cavity dimensions. In particular, complexes of riboflavin with  $\beta$ -cyclodextrin possessing the larger cavity diameter are more stable in comparison with those formed by  $\alpha$ -cyclodextrin. Introduction of hydroxypropyl substituents in cyclodextrin molecule results in increase of complex stability only in the case of  $\alpha$ -cyclodextrin. On the contrary, hydroxypropyl- and methyl-substituents weaken the binding of  $\beta$ -cyclodextrin with riboflavin due to steric hindrance. Binding mode of riboflavin with cyclodextrins was also proposed.

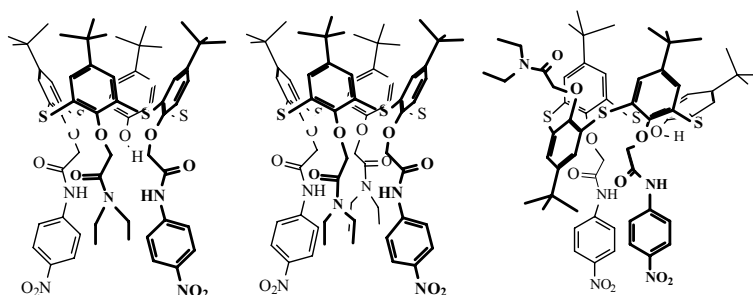
This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 09-03-97563).

# COMPLEXATION OF NOVEL *p*-TERT-BUTYLTHIACALIX[4]ARENES CONTAINING SECONDARY AND TERTIARY AMIDE GROUPS WITH SOME METAL CATIONS

A.A. Yantemirova, A.C. Aniskin, I.I. Stoikov

*A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan State University, Kazan, Russian Federation  
ivan.stoikov@mail.ru*

On the basis of materials with thermal and ionic sensitivity can be used heterotopic macrocycles with cooperative and allosteric effects and which can be programmed on the molecular level. The aim of this work is develop an approach to synthesis receptors for single-charged metal cations on the basis of substituted *p*-tert-butylthiacalix[4]arene with simultaneously secondary and tertiary amide groups at the lower rim. Tetra-substituted thiacalix[4]arene and tri-substituted thiacalix[4]arenes in *cone* and *partial cone* conformations were synthesized by sequential alkylation of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene by *N*-(*p*-nitrophenyl)- $\alpha$ -bromoacetamide and then by *N,N*-diethylbromoacetamide.



Derived compounds were studied by various physical methods: NMR-spectroscopy, IR-spectroscopy, mass-spectrometry (MALDI-TOF) and elemental analysis. By picrate extraction degree of extraction of alkali metal cations and silver cation by synthesized *p*-tert-butylthiacalix[4]arenes were defined. Selective extragent of silver cation was prepared.

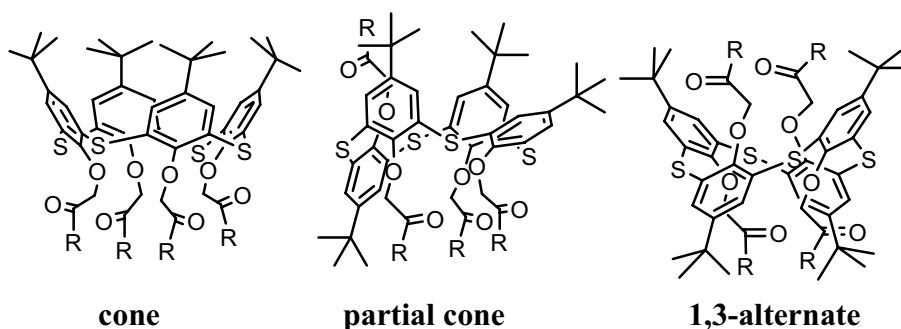
*This work was supported by programs of RFBR (08-03-91106-CRDF, 09-03-00426), CRDF (RUC1-2910-KA-07).*

## SELF-ASSEMBLY OF STEREOISOMERS OF *p*-TERT-BUTYL THIACALIX[4]ARENES TETRA-SUBSTITUTED AT THE LOWER RIM BY AMIDE AND HYDRAZIDE GROUPS WITH METAL CATIONS IN THE ORGANIC PHASE

E.A. Yushkova, I.I. Stoikov

*Kazan State University, A.M. Butlerov Chemical Institute  
melange2004@mail.ru*

Self-association and self-organizing processes which provide spontaneous generation of the polymolecular associates from separate compounds in a narrow conditions interval are an interesting topic of supramolecular chemistry. For this reason, the establishment of the "structure - property" relationships that allow controlling size, form and chemical properties of the nanoscale aggregates at the spatial structure level of organic molecules is considered very actual. In this work, the relationships of interaction of *p*-tert-butyl thiacalix[4]arenes tetra-substituted at the lower rim by amide and hydrazide groups in *cone*, *partial cone* and *1,3-alternate* conformations with the cations of alkali metals, *p*- and *d*-elements were studied by picrate extraction and dynamic light scattering (DLS).



The ability of *p-tert-butyl* thiacalix[4]arenes functionalized with amide and hydrazide groups at the lower rim in *cone*, *partial cone* and *1,3-alternate* conformations to recognize metal ions was investigated by picrate extraction method. DLS was used for determination of hydrodynamic diameter, polydispersity index and molecular weight of nanoscale aggregate systems consisting of *p-tert-butyl* thiacalix[4]arenes molecules and metal nitrates. It was shown that stereoisomers of *p-tert-butyl* thiacalix[4]arenes in three conformations and silver cations form complexes with identical values of extraction constants and the same stoichiometry determined by the picrate extraction formed aggregates of the same size.

The financial support from RFBR (08-03-91106-CRDF, 09-03-00426) and CRDF (RUC1-2910-KA-07) is gratefully acknowledged.

## РЕАКЦИИ ЛИГАНДОВ И ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

### СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОНФОРМАЦИОННО- НАСТРОЕННЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Э.Б. Аманов, Н.А. Зейналов, Р.Г. Сулейманова, Р.И. Кязимова, Л.А. Кадирова  
*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева, г.Баку, Национальная Академия Наук Азербайджана*  
*elmararvana1@rambler.ru*

Сорбенты на основе винилпиридинов обладают комплексообразующими свойствами по отношению к ионам некоторых переходных металлов, в частности, меди, кобальта и никеля. Однако сорбционная емкость этих сорбентов по ионам комплексообразующих металлов невелика. Нами на примере поли-4-винилпиридина было показано, что частичная кватернизация полимеров с последующим сшиванием полученных образцов приводит к получению сорбентов с улучшенными сорбционными свойствами с этими же металлами. Несмотря на то, что в полученных нами сорбентах, сорбционная емкость больше промышленных аналогов, был разработан новый принцип получения полимерных комплексообразователей, использующих память полимерной композиции и заключающейся в предварительной настройке сорбента в несшитой форме на сорбируемый ион с последующей фиксацией оптимальных для сорбции конформаций путем межмолекулярного сшивания.

Общая методика настройки заключается в осуществлении взаимодействия линейного комплексообразующего полимера и сорбируемого иона в растворе, с последующим сшиванием комплекса полимера с металлом и удалением ионов металла из сшитой системы.

К кватернизованным образцам поли-4-винилпиридина с концентрацией около 5 % прибавляли 0,1 н водно-этанольные, взятые в соотношении 1:1, растворы хлористой меди, хлористого кобальта, хлористого никеля и сшивали. Для сшивания комплекса из измельченной смеси прессовали таблетки. Таблетки нагревали в течение 2-3 часов в вакуумированных до  $10^{-4}$  тор ампулах при 120-130<sup>0</sup>С.

Из полученных сшитых образцов десорбировали ионы металла обработкой их 1н соляной кислотой, после чего сорбенты промывали водой, переводили в гидратную форму обработкой их 0,001н раствором щелочи, снова промывали водой до удаления избытка щелочи и высушивали.

Были исследованы набухаемость и сорбционные свойства настроенных на ионы меди, кобальта и никеля сорбентов, сшитых различными количествами сшивающего агента. Настройка частично кватернизованных поли-4-винилпиридина на ионы меди, кобальта и никеля позволит существенно увеличить сорбционную емкость сорбентов по указанным ионам по сравнению с теми же образцами поли-4-винилпиридина, сшитыми путем без настройки. При этом больше увеличивается емкость сорбентов по отношению к тому металлу, на ионы которого они были настроены. Чем больше металла содержится в сшиваемых комплексах, тем эффективнее прием настройки.

В зависимости от настройки один и те же полимеры проявляют различные сорбционные свойства. Это свидетельствует о той роли, которую играет фиксация определенного расположения групп в сшитых макромолекулах в химических реакциях полимерных комплексообразователей.

## ВНУТРИСФЕРНЫЕ РЕАКЦИИ ДИАЛКИЛЦИАНАМИДОВ В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Т.Б. Анисимова, Н.А. Бокач, В.Ю. Кукушкин

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
lucky\_nord@mail.ru

Нами было изучено взаимодействие диалкилцианамидов  $\text{NCNR}_2$  ( $\text{R}_2 = \text{Me}_2, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) с водным раствором  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})]$ . Установлено, что при взаимодействии  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})]$  с  $\text{NCNMe}_2$  в водной среде при температуре  $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$  образуется бисхелатный комплекс платины(II)  $[\text{Pt}\{\text{N}(\text{H})=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OC}(\text{NMe}_2)=\text{N}(\text{H})\}_2][\text{PtCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})]_2$  (схема 1, В). Предположительно, это соединение формируется в результате гидролитического сочетания соседних диалкилцианамидных лигандов. При более высоких концентрациях реагентов был получен комплекс *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCNMe}_2)(\text{Me}_2\text{SO})]$  (схема 1, А). Аналогичные ему соединения были получены с 1-пиперидинкарбонитрилом и 4-морфолинкарбонитрилом (схема 1, А).

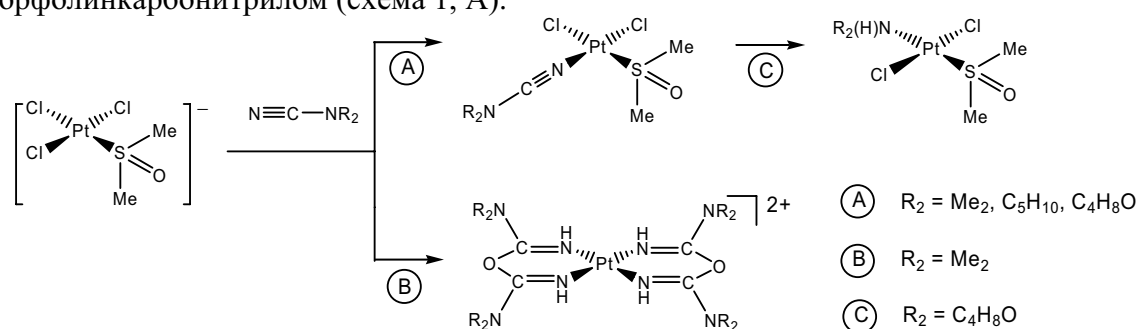


Схема 1

Был также обнаружен необычный тип платинапромотируемого гидролиза диалкилцианамидов, который представляет собой гидролитическое расщепление связи  $\text{C—N}$  с образованием комплекса  $[\text{PtCl}_2\{\text{N}(\text{H})\text{R}_2\}(\text{Me}_2\text{SO})]$  (схема 1, С).

Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа (СНН-элементный анализ, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , РСА, ТСХ). С помощью метода РСА была установлена *цис*-конфигурация комплексов  $[\text{PtCl}_2(\text{NCNR}_2)(\text{Me}_2\text{SO})]$  ( $\text{R}_2 = \text{Me}_2, \text{C}_5\text{H}_{10}$ ) и *транс*-конфигурация комплекса  $[\text{PtCl}_2\{\text{N}(\text{H})\text{R}_2\}(\text{Me}_2\text{SO})]$  ( $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) (схема 1, С).

Таким образом, показано, что комплекс  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})]$  реагирует с диалкилцианамидами с образованием соединений типа  $[\text{PtCl}_2(\text{NCNR}_2)(\text{Me}_2\text{SO})]$ ; координированные лиганды  $\text{NCNR}_2$  реакционноспособны и гидролизуются в водной среде с образованием хелатных комплексов  $[\text{Pt}\{\text{N}(\text{H})=\text{C}(\text{NR}_2)\text{OC}(\text{NR}_2)=\text{N}(\text{H})\}_2]^{2+}$ . В докладе обсуждается реакционная способность соединений платины(II) с диалкилцианамидами и приводятся данные характеристики полученных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №08-03-12027-офи).

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ –КАРБОНИЛФОСФИНОКСИДОВ И ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ

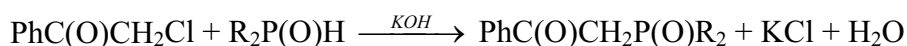
А.Э. Антошин<sup>1</sup>, Ю.Н. Рейхов<sup>1</sup>, К.В. Тугушов<sup>1</sup>, И.В. Рыбальченко<sup>2</sup>, В.Ф. Таранченко<sup>2</sup>,  
С.А. Лермонтов<sup>3</sup>, А.Н. Малкова<sup>3</sup>, Л.Л. Юркова<sup>3</sup>

*1 - Академия гражданской защиты МЧС России*

*2 - ФГУ «27 Научный центр МО РФ*

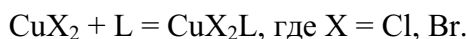
*3 - Институт физиологически активных веществ РАН  
veis444@mail.ru*

Ранее мы сообщали о синтезе и исследовании комплексообразующих свойств  $\beta$ -карбонилфосфиноксидов по отношению к катионам щелочных металлов [1]. Эти соединения были получены нами при реакции хлорацетофенона (ХАФ) с фосфинистыми кислотами и рассматривались как перспективные продукты утилизации ХАФ.



Реакцию проводится в мягких условиях (растворитель ДМСО или ДМФА, температура 60 – 65 °С, время реакции 1,5 – 2 часа).

В настоящей работе нами исследовано взаимодействие  $\beta$ -карбонилфосфиноксидов общей формулы  $\text{PhC(O)CH}_2\text{P(O)R}_2$ , (L) где R =  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  с хлоридом и бромидом меди. Реакцию проводили в спиртовой среде при соотношении  $\text{CuX}_2 : \text{L} 1 : 1$



Комплексные соединения были выделены в твердом виде с выходом до 40%, их состав подтвержден элементным анализом.

В ИК-спектрах наблюдали сдвиг частот валентных колебаний P=O и C=O групп на 20 – 40  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о координации металла с лигандом.

Таким образом, полученные из ХАФ соединения являются эффективными комплексообразователями и могут использоваться для выделения металлов из растворов.

1. Антошин А. Э., Рейхов Ю. Н., Тугушов К. В., Рыбальченко И. В., Таранченко В. Ф., Лермонтов С. А., Малкова А. Н. Сборник НТС военной академии РХБ защиты 2008 г, стр. 24 - 29

## PT(II)-ПРОМОТИРУЕМОЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ОКСАЗОЛИН-N-ОКСИДОВ К НИТРИЛАМ PT(II)-MEDIATED STEREOSELECTIVE 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION OF OXAZOLINE N-OXIDES TO NITRILES

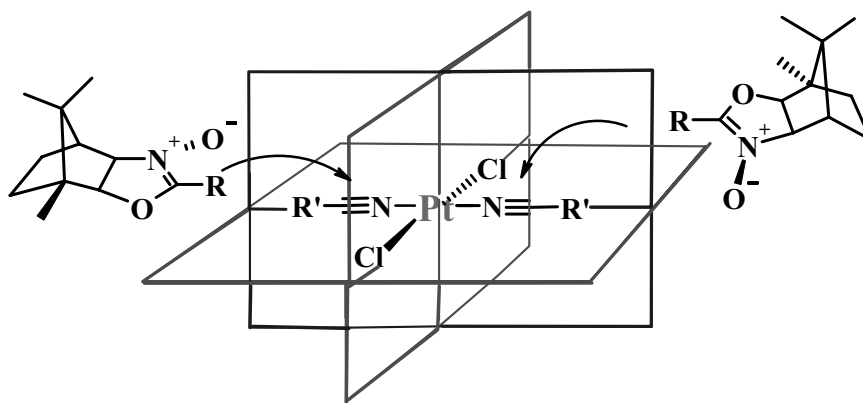
И.А. Балова, Н.А. Бокач, В.Ю. Кукушкин

*Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
irinabalova@yandex.ru*

1,3-Диполярное циклоприсоединение (1,3-ДЦП) является одним из наиболее универсальных и востребованных методов синтеза пятичленных гетероциклических систем, многие из которых имеют важное фармакологическое значение. Примеры использования нитрилов в качестве диполярофилов ограничены в связи с их низкой реакционной способностью, однако, координация нитрилов к Pt(II,IV) служит эффективным и селективным методом активации  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи и позволяет снять это ограничение. Кроме того, металлоцентр может оказывать влияние и на

стереоселективность реакций. Ранее было показано, что стереоселективное 1,3-ДЦП нитронов к моонитрильному комплексу Pt(II) можно осуществить за счет хирального содействия со стороны комплекса платины, содержащего в качестве второго лиганда метилфенилсульфоксид [1].

Нами было обнаружено, что 1,3-ДЦП ахиральных циклических нитронов – 4,4-диметилксазолин-*N*-оксидов к C≡N связи биснитрильных комплексов Pt(II) проходит диастереоселективно [2]. Энантиселективное циклоприсоединение осуществлено при использовании оксазолин-*N*-оксидов, полученных на основе камфоры. Результаты исследований 1,3-ДЦП биснитрильных комплексов Pt(II) с оксазолин-*N*-оксидами будут обсуждаться в докладе.



1. G. Wagner, A. J. L. Pombeiro, V. Yu. Kukushkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3106  
A. V. Makarycheva-Mikhailova, J. A. Golenetskaya, N. A. Bokach, I. A. Balova, M. Naukka, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8323.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПЕРВЫХ ТРИС-ДИОКСИМАТОВ КОБАЛЬТА(II) С НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ

А.С. Белов<sup>1</sup>, Я.З. Волошин<sup>1</sup>, О.А. Варзацкий<sup>2</sup>, А.В. Вологжанина<sup>1</sup>, З.А. Старикова<sup>1</sup>,  
А.В. Долганов<sup>1</sup>, В.В. Новиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

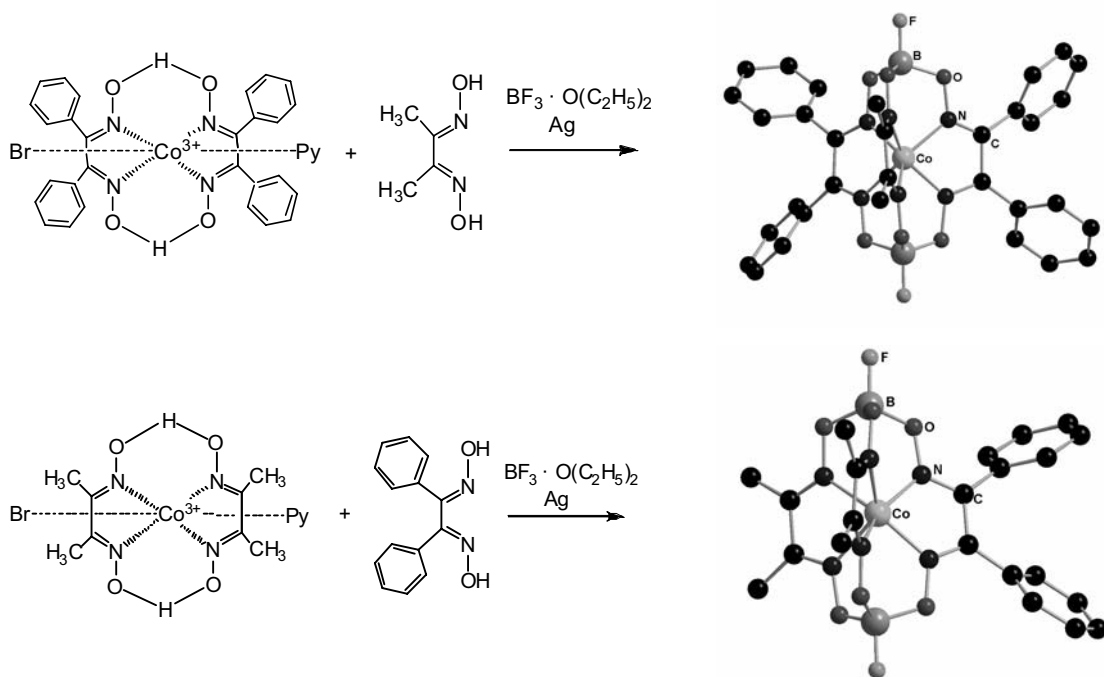
<sup>2</sup> - Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ, Киев, Украина

as\_belov@mail.ru

Интерес к клатрохелатам кобальта различной симметрии и функциональности вызван их каталитической активностью в реакциях продуцирования водорода и перспективами использования этих комплексов в качестве катализаторов полимеризации олефинов и переносчиков электрона.

Клатрохелаты кобальта(II) с неэквивалентными α-диоксиматными фрагментами были получены исходя из кинетически-инертных немакроциклических бис-диоксиматов кобальта(III), которые претерпевали *one-pot* макроциклизацию под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и восстановление металлическим серебром с образованием промежуточных бис-диоксиматов кобальта(II). Циклоприсоединение к последним молекулы α-диоксима другого типа привело к макробициклическим лигандам с неэквивалентными хелатирующими фрагментами.





В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  полученных соединений наблюдаются значительные парамагнитные сдвиги сигналов, имеющие контактную природу. Спектры ЭПР замороженных растворов свидетельствуют о том, что инкапсулированный низкоспиновый ион кобальта(II) находится в  $\text{N}_6$ -координационном окружении, симметрия которого искажена из-за эффекта Яна-Теллера. Эти результаты хорошо согласуются с данными РСА (Схема).

По данным ЦВА полученные клатрохелаты претерпевают квазиобратимые и обратимые кобальт-центрированные одноэлектронные процессы восстановления и окисления.

*Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-4360.2008.03, РФФИ (грант № 09-03-00540 и 08-03-90107-Мол\_а) и Российской академии наук (программы № 7 и 18).*

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-ЛИГАНДАМИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ СЕРЫ

Н.Т. Берберова<sup>1</sup>, И.В. Смолянинов<sup>2</sup>, А.О. Охлобыстин<sup>1</sup>

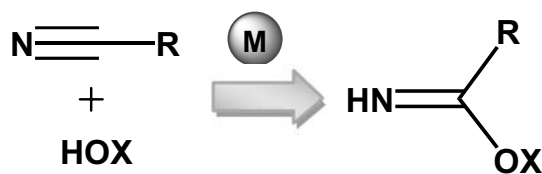
<sup>1</sup> - Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

<sup>2</sup> - Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

*berberova@astu.org*

Одним из значимых направлений в органической химии является использование «малых» серосодержащих молекул ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_n$ ,  $\text{RSH}$ ) в синтезе различных производных серы. Применение комплексных соединений переходных металлов с редокс-лигандами в активации сероводорода и низших тиолов открывает новые перспективы в органическом синтезе производных серы. Для исследования принципиальной возможности использования в качестве активаторов малых сернистых молекул комплексных соединений использованы комплексы Pt, Pd, Ni, Zn, Co, Cr:





В докладе рассматриваются реакции координированных нитрилов с *HO*-нуклеофилами: оксимами, водой и спиртами. Обсуждаются влияние степени окисления металла на направление протекания реакции и условия проведения синтеза, а также роль металлоцентра в стабилизации образующегося имида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00247).

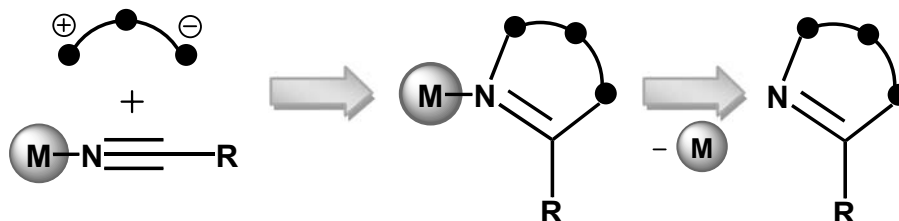
Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин, *Успехи химии*, **2005**, *74*, 164; N. A. Bokach, T. B. Pakhomova, V. Yu. Kukushkin, M. Naukka, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 7560; N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, M. Naukka, J. J. R. F. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3602.

### РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К МЕТАЛЛОАКТИВИРОВАННЫМ НИТРИЛЬНЫМ СУБСТРАТАМ

Н.А. Бокач, В.Ю. Кукушкин

*Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*  
bokach@nb17701.spb.edu

Нитрилы, по сравнению с другими органическими субстратами, содержащими кратные связи, отличаются пониженной реакционной способностью и большинство реакций по связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  требует дополнительной активации. Одним из способов активации нитрильной группы является координация нитрила к металлоцентру. Хотя для нитрильных комплексов наиболее характерны реакции нуклеофильного присоединения [1], при координации  $\text{RCN}$  к металлоцентру возможны и другие виды активации, например, по отношению к 1,3-диполярному циклоприсоединению с нормальным электронным распределением [2–5]. Для протекания таких реакций важным условием является координация дипольофила к металлоцентру и наличие свободного диполя; возможность соблюдения этого условия определяет выбор металла-активатора.



В докладе будут обсуждаться следующие вопросы:

- выбор металлов для промотирования реакции циклоприсоединения к нитрилам;
- активация нитрильных субстратов в реакциях с диполями аллил-анионного (циклические и ациклические нитроны, нитронаты) и пропаргил/алленил-анионного типа (нитрилоксиды);
- факторы, определяющие возможность протекания реакции циклоприсоединения: природа и степень окисления металлоцентра, структурные особенности диполя, природа заместителей в нитриле;
- стереоселективность реакций металлопромотированного 1,3-диполярного циклоприсоединения к нитрилам;

- выделение образующихся гетероциклов (2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолов, 1,2,4-оксадиазолов) в свободном состоянии в ходе реакции замещения лигандов.

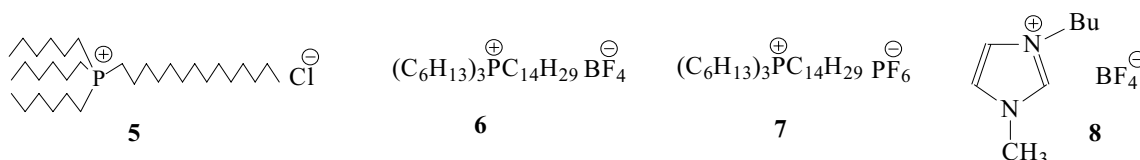
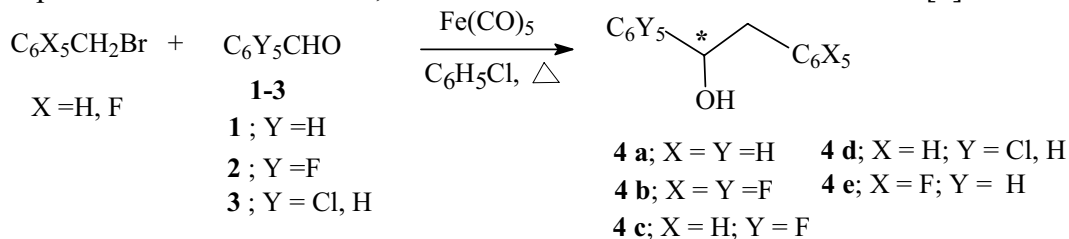
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00247).

- [1] Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин, *Успехи химии*, **2005**, *74*, 164;  
 [2] Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин, *Известия АН, серия химическая*, **2006**, 1803;  
 [3] A. V. Makarycheva-Mikhailova, J. A. Golenetskaya, N. A. Bokach, I. A. Balova, M. Naukka, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8323;  
 [4] N. A. Bokach, M. L. Kuznetsov, M. Naukka, V. I. Ovcharenko, E. V. Tretyakov, V. Yu. Kukushkin, *Organometallics*, **2009**, в печати, doi: 10.1021/om800963d;  
 [5] N. A. Bokach, S. L. Ioffe, F. M. Dolgushin, M. Yu. Antipin, V. A. Tartakovskii, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem. Comm.*, **2009**, 173.

### БЕНЗИЛБРОМИД В РЕАКЦИИ ТИПА ЗАЙЦЕВА-БАРБЬЕ, ПРОМОТИРУЕМОЙ ПЕНТАКАРБОНИЛОМ ЖЕЛЕЗА В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Т.Т. Васильева, О.В. Чаховская, А.А. Амбарцумян, К.А. Кочетков  
 Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова  
 asmik@ineos.ac.ru

Гомогенные металлокомплексные системы на основе  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  являются промоторами реакций типа Реформатского, причем наиболее эффективно они идут с пентафторбензальдегидом **1**, что позволило реализовать присоединение различных галогенорганических соединений, однако за исключением бензальдегида [1].



Реакция типа Зайцева-Барбье присоединения бензилбромида к бензальдегидам **1-3** осуществлена при использовании  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в сочетании с нуклеофильными добавками (ГМФТА или (S)-N-бензоил-2-метоксикарбонилпирролидин) и найдены условия, в которых целевой спирт **4c** получается в растворе гептана без примеси дибензила. Реакцию можно проводить также и без нуклеофильных добавок в присутствии мольного количества ионных жидкостей (ИЖ) **5-8**, причем выход реакции при этом повышается. Предложена схема реакции с учетом известных закономерностей взаимодействия  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с нуклеофилами, объясняющая эффект действия ИЖ в зависимости от их строения. Проведено расщепление полученного соединения на оптические изомеры энантиоселективным ацилированием винилацетатом под действием липаз.

- [1] Терентьев А.Б., Васильева Т.Т., Чаховская О.В., Мысова Н.Е., А.А.Амбарцумян, Кочетков К.А., *ЖОрХ*, **2009**, в печати.  
 [2] Васильева Т.Т., Чаховская О.В., А.А.Амбарцумян, Кочетков К.А., *ЖОрХ*, **2009**, в печати.

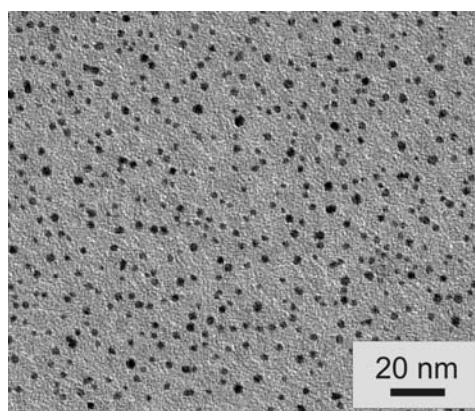
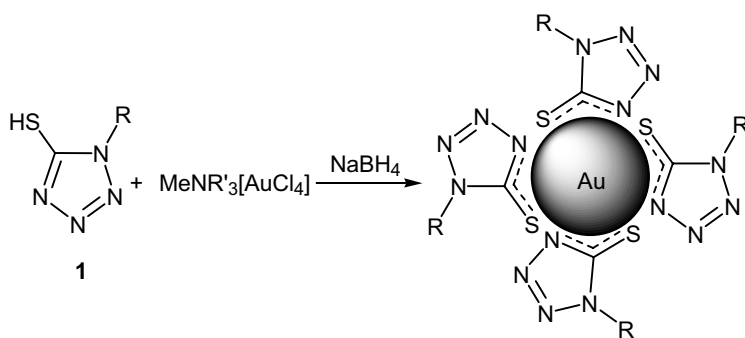
## 5-МЕРКАПТОТЕТРАЗОЛЫ - НОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

С.В. Войтехович, М.Н. Ничик, А.И. Лесникович, О.А. Ивашкевич

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь  
azole@rambler.ru

Способность 1-R-5-меркаптотетразолов **1** образовывать устойчивые комплексы с ионами различных металлов широко используется в фотографических процессах, при защите металлов от коррозии [1]. Недавно показано, что кадмиевые соли тетразолов **1** могут выступать в качестве прекурсоров в синтезе наночастиц сульфида кадмия [2].

Нами обнаружено, что тетразолы **1** способны стабилизировать наночастицы золота. Предлагаемый синтез наночастиц основан на восстановлении тетрахлороаурат иона борогидридом натрия в системе вода – толуол в присутствии тетразолов **1** и межфазного переносчика Aliquat 336.



ТЕМ наночастиц золота при R = t-Bu

Данный подход позволяет синтезировать сферические наночастицы золота с достаточно однородным распределением по размеру, который существенно зависит от природы заместителя R в тетразоле **1**. При R = Et, t-Bu, 1-Adamantyl диаметр наночастиц составляет 4,7 нм, 2,8 нм и 3,2 нм, соответственно. Полученные частицы хорошо редиспергируются в органических неполярных растворителях и стабильны в растворах в течение нескольких месяцев. Приведенные данные в совокупности с доступностью и стабильностью меркаптотетразолов открывают перспективы для их применения в синтезе наночастиц металлов.

1. П.Н. Гапоник, С.В. Войтехович, О.А.Ивашкевич, *Успехи химии*, **2006**, 75, 569-603.
2. S.V. Voitekhovich, D.V. Talapin, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4545-4547.

## СОЧЕТАНИЕ НИТРИЛОВ И ИМИНОВ, ПРОМОТИРОВАННОЕ МЕТАЛЛАМИ ПОДГРУППЫ ПЛАТИНЫ

П.В. Гущин<sup>1</sup>, Н.А. Бокач<sup>1</sup>, А.В. Грибанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> - Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

p\_v\_gushchin@mail.ru

Металлопротированные реакции находят широкое применение как в препаративной химии, так и в промышленности, являясь ключевыми в процессах металлокомплексного катализа. В частности, процессы с участием органонитрилов приводят к получению

целого ряда практически значимых веществ, выпускаемых во всем мире миллионами тонн в год, таких как акриламид и фталоцианины, а также веществ, имеющих биологическую и фармакологическую значимость, таких как никотинамид и S-(+)-ибупрофен.

В докладе рассматриваются реакции нитрилов, активированных координацией к платине(II и IV), с такими специфическими имидами  $\text{HN}=\text{CR}_n$  как гуанидины ( $\text{R}_n = (\text{NMe}_2)_2, (\text{NPh})_2$ ) и сочетание 3-иминоизоиндолинонов с нитрилами, промотированное никелем(II) [1–3]. Будут показаны закономерности и специфика реакций нуклеофильного присоединения иминов к металлоактивированным нитрилам.

Будет отмечено, что металлопромотированные превращения функционализированных органонитрилов позволяют получать соединения, обладающие значимыми люминесцентными свойствами. Работы в этом направлении дают возможность детально исследовать металлопромотируемую конверсию нитрилов и расширяют возможности для синтеза новых координационных соединений с заданной функциональностью. *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-12027-офи).*

[1] Gushchin, P. V.; Tyan M. R.; Bokach, N. A.; Revenco, M. D.; Haukka, M.; Wang, M.-J.; Lai, A.; Chou, P.-T.; Kukushkin, V. Yu. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 11487. [2] Gushchin, P. V.; Bokach, N. A.; Luzyanin, K. V.; Nazarov, A. A.; Haukka, M.; Kukushkin, V. Yu. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 1684. [3] Gushchin, P. V.; Luzyanin, K. V.; Kopylovich, M. N.; Haukka, M.; Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Yu. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 3088.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЛИГАНДОВ В ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ 3D ЭЛЕМЕНТОВ

Д.П. Домонов<sup>1</sup>, С.И. Печенюк<sup>1</sup>, А.А. Аведисян<sup>2</sup>

*1 - Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

*2 - Институт геологии КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия  
domonov@chemy.kolasc.net.ru*

Термическое разложение двойных комплексных соединений (ДКС) в восстановительной атмосфере приводит к образованию высокодисперсных твердых растворов металлов. Поэтому эти соединения можно рассматривать как прекурсоры для получения активной фазы катализаторов. Исследователи обычно подробно изучают образование металлической фазы, комбинируя центральные атомы и используя простые лиганды, чаще всего галогенид-ионы и аммиак. Однако если лиганды имеют сложный состав, вопрос об их поведении при термоллизе представляет значительный интерес как с теоретической, так и практической точки зрения.

Нами были синтезированы комплексы состава  $[\text{M}(\text{NH}_3)_k]_x[\text{M}'\text{L}_n]_y$  ( $\text{M} - \text{Ni}, \text{Co}$ ;  $\text{M}' - \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Cu}$ ;  $\text{L} - \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) и изучены твердые и газообразные продукты их термоллиза в атмосфере водорода в интервале температур 200 – 900°C. Найдено, что при термоллизе соединений, содержащих Ni и Fe, а также Co и Fe, образуются однофазные системы - твердые растворы NiFe и CoFe. При термоллизе ДКС, содержащего Co и Cu, получен двухфазный порошок Co+Cu. Термолиз ДКС, содержащих Cr, не приводит к образованию металлических фаз хрома.

Установлено, что содержащийся в соединениях азот полностью выделяется в виде аммиака (координированный аммиак + азот ацидолигандов). Сера тиоциано-групп превращается в сульфид-ион, часть которого расходуется на образование сульфидов металлов, а остальная часть выделяется в виде сероводорода. Углерод, входящий в состав ДКС, выделяется в виде смеси углеводородов (УВ) (в случае оксалатных комплексов, еще и в виде  $\text{CO}_2$ ), среди которых преобладает метан. Наблюдается зависимость состава смеси УВ от температуры. Если при низких и высоких температурах термоллиза (200 и 700, 900°C) УВ представлены исключительно метаном, то при средних (350, 500°C) образуется многокомпонентная смесь УВ с длиной цепи до  $\text{C}_5$ . В ряде случаев метану сопутствуют

заметные количества алкенов, главным образом, этена и пропена. Последнее можно связать с каталитическим действием образующейся металлической фазы.

## ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ L-СЕРИНА С ИОНАМИ ЗD-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

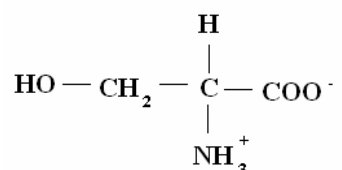
О.М. Дробилова, Л.А. Кочергина

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет  
drobillova@mail.ru

Термохимическое исследование растворов аминокислот весьма актуально. Поскольку все биохимические процессы происходят в водной среде, особенно важным представляется изучение свойств аминокислот в растворах. В биохимической термодинамике одним из наиболее часто применяемых методов является калориметрия, которая служит источником термодинамической информации в физикохимии растворов.

Исключительный интерес представляет изучение комплексообразующей способности аминокислот по отношению к ионам «металлов жизни»; оно напрямую связано с решением многих проблем биологии, неорганической биохимии, медицины и некоторых важных вопросов координационной химии. В сочетании с аминокислотами «металлы жизни» работают в составе металлоферментов, обеспечивающих нормальный ход огромного числа биохимических реакций и «транспорта» различных соединений. К «металлам жизни» обычно относят никель(II), кобальт(II), цинк(II) и кадмий(II).

Серин имеет дополнительную OH- группу, и хотя в свободной аминокислоте гидроксильная группа может быть депротонирована лишь при очень высоких значениях pH, наличие в молекуле аминокислоты гидроксогруппы влияет на строение и устойчивость комплексов.



Целью настоящего исследования является прямое калориметрическое определение тепловых эффектов реакций комплексообразования иона никеля(II), цинка(II), кобальта(II) и кадмия(II) с L-серином; изучение влияния концентрации фонового электролита (KNO<sub>3</sub>) на термодинамические характеристики процессов комплексообразования; расчет стандартных термодинамических характеристик изучаемых реакций.

Для определения энтальпий реакций комплексообразования была использована следующая методика. В калориметрический стакан помещали раствор L-серина, объемом 50,10 мл, с заданным значением ионной силы и pH раствора; в ампуле находилась точная навеска раствора нитрата металла(II); измерения проводили при различных соотношениях [металл]:[лиганд] и различных значениях pH. Были также измерены теплоты разведения раствора нитрата металла(II) в растворах фонового электролита для внесения соответствующих поправок.

Опыты проводили в интервале значений ионной силы 0,25; 0,50 и 0,75 на фоне нитрата калия и при температурах 288,15; 298,15 и 308,15К. Обработка экспериментальных данных была выполнена на PC Atlon 2600+ с учетом протекания реакций комплексообразования, протолитического взаимодействия лиганда, а также процессов гидролиза иона кобальта и диссоциации воды.

Для измерения теплот смешения и разведения использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура - время.

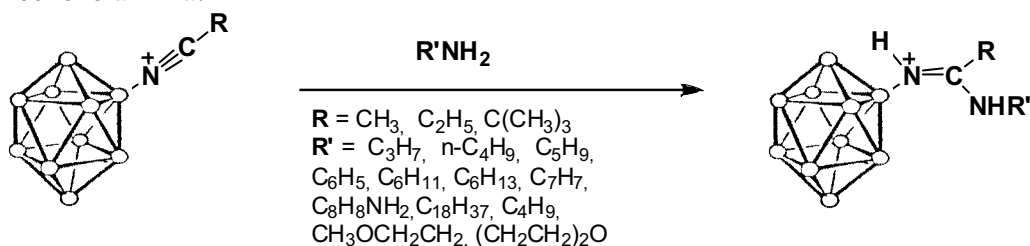
Рассчитаны термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе ион металла(II) - L-серин и стандартные энтальпии образования комплексных частиц MeSer<sup>+</sup>, MeSer<sub>2</sub> и MeSer<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Отмечены некоторые закономерности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования L-серина с ионами 3d-переходных металлов.

## НОВЫЙ МЕТОД НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ <sup>10</sup>B-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ

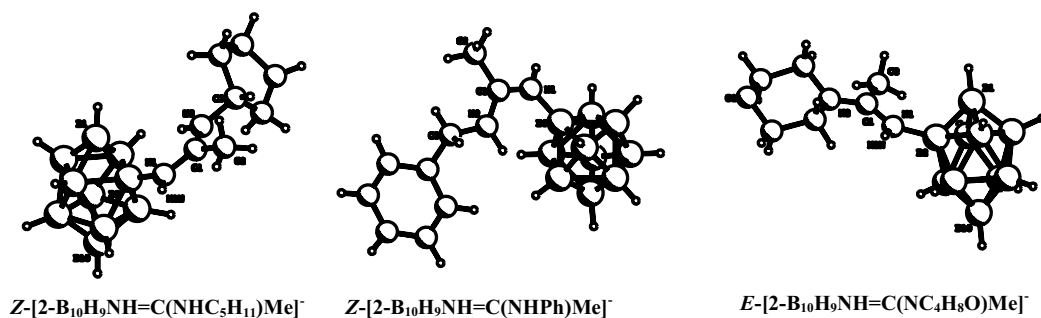
А.П. Жданов, Г.А. Разгоняева, И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов  
 Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН  
 zhizhin@igic.ras.ru

Нами предложен новый метод химической модификации замещенных клозо-декаборатов, основанный на реакциях образования амидинов при присоединении одной молекулы органического амина:



Полученные продукты нуклеофильного присоединения не окисляются кислородом в водных растворах, они гидролитически устойчивы в нейтральной и кислой средах. Это позволяет использовать предложенные нами реакции для создания борсодержащих соединений для <sup>10</sup>B-НЗТ.

Во всех случаях нуклеофильного присоединения первичных аминов реализуются Z-изомеры, причем внутримолекулярная водородная связь может возникать как с экваториальной вершиной В(5), так и с ребром у апикальной вершины В(1)-В(3).



В случае вторичных аминов происходит образование E-изомеров. Так, методом РСА было установлено строение аниона  $[2-B_{10}H_9\{E-N(H)=C(Me)(N(CH_2CH_2)_2O)\}]^-$ , в котором заместитель имеет *транс*-конфигурацию. Анализ полученной структуры указывает на наличие сопряжения в амидиновом заместителе, так длины *экзо*-полиэдрических связей N(1)C(1) и C(1)N(2) существенно укорочены и составляют 1.308(3) и 1.345(4) Å, соответственно.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (гранты 08-03-01008, 07-03-00552)



## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА СОЛИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРОЛИЗА ИОНОВ ИНДИЯ

А.А. Звонов, Е.В. Кощей, Д.А. Лазарев, А.А. Колесников, Т.И. Кленина

*Оренбургский госуниверситет*

*zvonov84@mail.ru*

Исследование комплексообразования индия с неорганическими ацидолигандами и установление физико-химических параметров гидролиза является одной из актуальных проблем связанных с извлечением этого редкого металла из минерального сырья. Однако, значения данных параметров до сих пор достоверно не установлены.

Нами одновременно методами рН-, кондукто- и турбидиметрического титрования растворов перхлоратов, хлоридов, нитратов и сульфатов индия ( $10^{-3}$  М) щелочью при ионной силе  $I=0,01 \div 1$  ( $\text{NaClO}_4$ ) и температуре  $298 \pm 0,2$  К были найдены равновесные параметры гидролиза ионов индия. Так, значения констант гидролиза ионов индия по первой ступени ( $pK_1$ ) составили в перхлоратной среде  $3,20 \pm 0,16$ ; хлоридной –  $3,73 \pm 0,19$ ; нитратной –  $4,27 \pm 0,21$ ; сульфатной –  $4,81 \pm 0,24$ .

Установлено, что форма кривых титрования  $pH - n$  ( $n = [\text{OH}^-]/[\text{In}^{3+}]$ ) не зависит от анионного состава соли. Однако, в ряду анионов  $\text{ClO}_4^- - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$  наблюдается сдвиг рН начала гидролиза в сторону увеличения, что объясняется присутствием в растворах при данных условиях катионных ацидокомплексов, значения констант устойчивости которых при  $I=0,01$  составили  $\lg\beta(\text{InCl}^{2+})=2,91 \pm 0,15$ ;  $\lg\beta(\text{InNO}_3^{2+})=2,94 \pm 0,16$ ;  $\lg\beta(\text{InSO}_4^+) = 3,00 \pm 0,16$ .

Анализ зависимостей  $pH - n$ ,  $1/\kappa - n$  и  $1/\kappa - pH$  (где  $\kappa$  – удельная электропроводность) показал, что на начальном этапе гидролиза образуются одноядерные моногидроксикомплексы состава  $\text{InOH}^{2+}$  взаимодействующие с акваионами с образованием димерных частицы упрощенного состава  $\text{In}_2\text{OH}^+$ , устойчивость которых падает в ряду  $\text{ClO}_4^- - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ . Продуктом гидролиза солей индия в данных условиях являются основные соли состава  $\text{In}_2(\text{OH})_5\text{A}$  (где  $\text{A} = \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$  или  $0,5 \text{SO}_4^{2-}$ ). Дальнейшее превращение их в гидроксид не происходит и при  $n=4$ .

Природа аниона соли оказывает влияние на возникновение и рост мутности ( $A$ ) в исследуемых системах. Так, в сульфатной среде гидролиз осложнен полимеризацией уже при  $n>0$ , а в перхлоратной, хлоридной и нитратной – при  $n>0,5$ . Максимальное значение мутности ( $A_{\max}$ ) систем достигается при  $n \approx 2,5$  и возрастает в ряду  $A_{\max}(\text{ClO}_4^-) < A_{\max}(\text{Cl}^-) < A_{\max}(\text{NO}_3^-) < A_{\max}(\text{SO}_4^{2-})$ .

Были рассчитаны предельные термодинамические константы устойчивости образующихся гидроксикомплексов, значения которых в перхлоратной среде составили  $\lg\beta_1^0(\text{InOH}^{2+}) = 9,78 \pm 0,52$ ;  $\lg\beta_{21}^0(\text{In}_2\text{OH}^{5+}) = 3,15 \pm 0,16$ ;  $\lg\beta_{22}^0(\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+}) = 10,76 \pm 0,51$ .

## ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ КАЛИКС[4]АРЕНЫ: КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ЛАНТАНИДАМИ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

С.С. Кость<sup>1</sup>, С.И. Мирошниченко<sup>2</sup>, В.И. Кальченко<sup>2</sup>, Н.В. Русакова<sup>1</sup>

*1 - Физико-химический институт им. А.В. Богатского*

*2 - Институт органической химии НАН Украины*

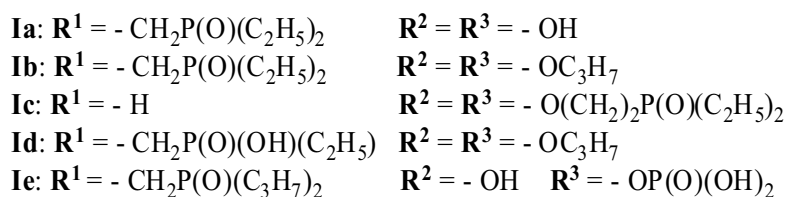
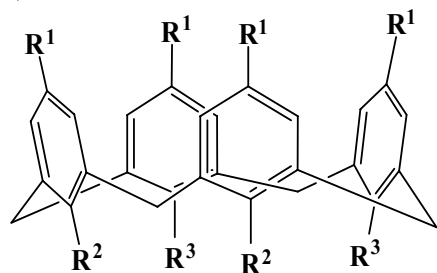
*lanthachem@te.net.ua*

Комплексы лантанидов привлекают все большее внимание ввиду необычных фотофизических и магнитных свойств. Они уже нашли использование в таких областях новой техники, как оптоэлектронные материалы, молекулярная спинтроника, ДНК интеркаляторы, люминесцентные метки для диагностики в биомедицине и т.п. Однако

проблема достижения значительной фотостабильности и хорошего люминесцентного сигнала в водных растворах является актуальной и в данное время.

Известно, что каликс[*n*]арены, модифицированные различными группами, содержащими такие донорные атомы, как O, N, S и P, являются подходящими молекулярными платформами для создания координационных соединений с лантанид-ионами. В частности, фосфорсодержащие каликс[4]арены являются селективными экстрагентами для лантанидов и актинидов. В последнее время в химии «гость-хозяин» особое внимание уделяется водорастворимым каликс[*n*]аренам, в том числе, содержащим атомы фосфора в различных группах, как по верхнему ободу, так и по нижнему.

В настоящей работе проведено изучение комплексообразующих способностей и спектроскопических свойств водорастворимых фосфорсодержащих каликс[4]аренов (I a-e):



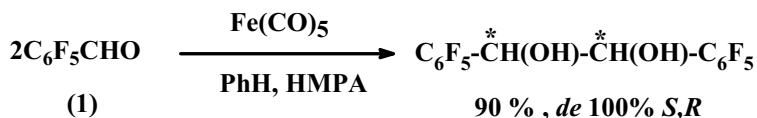
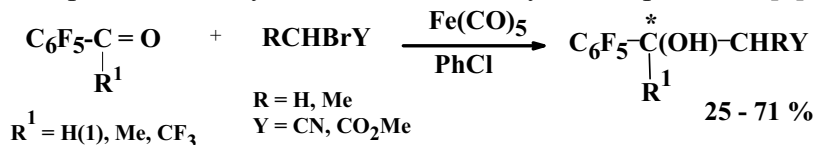
С помощью данных рН-метрического титрования для лигандов Ia,d,e рассчитаны константы диссоциации и построены зависимости распределения протонированных форм от рН. Изучены спектры поглощения, возбуждения и люминесценции всех лигандов и комплексов. Установлено, что собственная молекулярная люминесценция характерна для всех изученных фосфорсодержащих каликс[4]аренов, а в комплексах с Id-e зафиксирована также 4f-люминесценция ионов тербия и диспрозия. Обсуждаются процессы переноса энергии и возможные пути их оптимизации в люминесцирующих соединениях на основе фосфорсодержащих каликс[4]аренов.

## ПЕНТАФТОРФЕНИЛЬНЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ТИПА РЕФОРМАТСКОГО, ПРОМОТИРУЕМЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

К.А. Кочетков, Т.Т. Васильева, О.В. Чаховская, Н.Е. Мысова, А.А. Амбарцумян

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова*  
const@ineos.ac.ru

Ранее нами показано, что гомогенные металлокомплексные системы на основе Fe(CO)<sub>5</sub> являются промоторами реакций типа Реформатского. Так, наиболее эффективно реакции идут с пентафторбензальдегидом **1**, что позволило реализовать присоединение к нему различных галогенорганических соединений, в тоже время в других условиях **1** претерпевает диастереоселективную восстановительную димеризацию [1].



Впервые осуществлена реакция перфтор- и пентафторацетофенона с рядом галогенорганических соединений в присутствии  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и предложен одностадийный способ получения вторичных и третичных гидроксифированных и нитрилов, содержащих перфторфенильную группу в сочетании с метильной или трифторметильной. Электроноакцепторный характер пентафторфенильной группы оказывает существенное влияние на ход реакции и соотношение образующихся продуктов [2]. Реакции с участием металлокомплексных систем на основе  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  отличаются простотой проведения в гомогенной среде, отсутствием необходимости в абсолютных растворителях и инертной атмосфере. Найденны условия препаративного получения соединений с потенциальной биологической активностью и предложена схема реакции, объясняющая образование спектра продуктов. Продемонстрирована возможность стереоселективного расщепления образующихся рацематов с использованием липаз на отдельные энантиомеры.

[1] Терентьев А.Б., Васильева Т.Т., Чаховская О.В., Мысова Н.Е., Кочетков К.А., ЖОрХ, 2007, 43, 521.

[2] A.V. Terent'ev, T.T. Vasil'eva, O.V. Chahovskaya, N.E. Mysova, N.N. Hambardzumyan, K.A. Kochetkov, *J. Fluorine Chem.*, 2008, 669-673.

### ПРЕВРАЩЕНИЕ ФЕНАНТРОЛИНА ВНУТРИ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ АЛЛИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ

П.Б. Крайкивский<sup>1</sup>, В.В. Сараев<sup>1</sup>, В.В. Бочарова<sup>1</sup>, Н.Ф. Klein<sup>2</sup>

*1 - Иркутский государственный университет*

*2 - TU-University Darmstadt, Germany*

*peter10@list.ru*

Высокую эффективность в олиго- и полимеризации низших олефинов дииминовых комплексов никеля (II) показал Брукхард с сотрудниками [1]. При описании механизма полимеризации олефинов на комплексах никеля азотным лигандам отводится как правило пассивная роль, и не рассматривается возможность какой либо трансформации самого лиганда или изменения природы связи азот-металл. В связи с этим нами было исследована возможность превращения азотсодержащих лигандов внутри координационной сферы никеля.

В работе изучено взаимодействие бис( $\pi$ -аллил)никеля с фенантролином. Показано, что в ходе реакции происходит внедрение двойной связи азот-углерод по связи металл-углерод в бисс-аллильном комплексе никеля. При этом в молекуле фенантролина происходит раскрытие одного гетероароматического цикла и образование  $\sigma$ -связи никель-азот. Образующийся комплекс выделен в индивидуальном виде, состав и строение комплекса изучены методами элементного и рентгеноструктурного анализа, двумерной ЯМР спектроскопией, МАСС-спектрометрией. В результате исследований установлено, что комплекс существует в виде двух устойчивых пространственных изомеров характеризующихся различным расположением аллильных фрагментов, относительно плоскости фенантролинового кольца. Определены константы спин-спинового взаимодействия между ядрами  $\text{C}^{13}$  и  $\text{H}^1$  аллильной группы при никеле, полученные данные сопоставлены с аналогичными для бисс(аллил)никеля.

Полученные данные впервые демонстрируют возможность трансформации азотсодержащих бидентантных лигандов в координационной сфере металлорганического комплекса никеля. Для молекул, в которых азот включен в ароматический цикл, происходит раскрытие ароматического кольца. Таким образом, при рассмотрении механизмов каталитических реакций с участием комплексов никеля, стабилизированных азотсодержащими лигандами, нельзя пренебрегать возможностью формирования связи металл-азот на определенных этапах каталитического цикла.

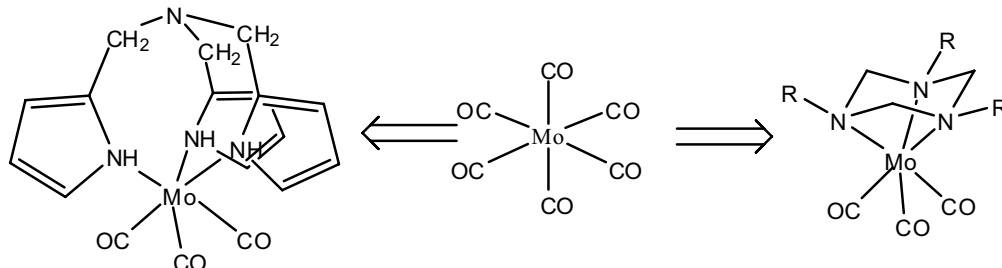
Работа выполнена при финансовой поддержке международных грантов РФФИ-CRDF (грант № 07-03-91123) и «Михаил Ломоносов» (грант DAAD A/08/74908).

1. Lynda K. Johnson, Christopher M. Killian, and Maurice Brookhart. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 23. P. 6414-6415.

## СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТРИДЕНТАТНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

А.И. Курамшин, Е.В. Колпакова, А.А. Николаев, Р.А. Черкасов  
Казанский государственный университет, кафедра ВМи ЭОС, Казань, Российская Федерация  
fea\_naro@mail.ru

Ранее нами была продемонстрирована возможность использования гомолигандного металлокарбонильного остова, содержащего металлы группы хрома для мягкого селективного внутрисферного гидрофосфорилирования сопряженных гетеродиенов и диенонов, а также для промотирования реакций диалкилфосфитов с субстратами, инертными в классических условиях реакции Пудовика. Однако карбонильные лиганды обуславливают низкую стабильность металлоорганических соединений и их производных. Мы предположили что переход от координационного узла  $M(CO)_x$  к ядру стабилизированному хелатирующим лигандом позволит избавиться от диспропорционирования характерного для гомолигандных карбонильных комплексов. С этой целью нами было проведено экспериментальное и теоретическое (DFT, B3LYP/LANL2Z) исследование комплексов металлов группы хрома с тридентатными азотсодержащими хелатирующими лигандами – 1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексановыми (триазиановыми) и трис(пиррол- $\alpha$ -метил)амином.



Наши предположения о большей стабильности триазиановых и трис(пиррол- $\alpha$ -метил)аминовых комплексов по сравнению со своими карбонильными аналогами подтвердились, тридентатные азотсодержащие лиганды смогли стабилизировать как гетеродиеновые комплексы металлов группы хрома и продукты их гидрофосфорилирования, так и продукты взаимодействия соединений  $LM(CO)_3$  (L – тридентатный азоторганический лиганд) с диалкилфосфитами, содержащие связь Mo–H. Нами предложены способы синтеза и механизмы образования комплексов  $L(Het)M(CO)_n$  ( $n = 1, 2$ ; Het – сопряженные гетеродиены), изучены реакции диалкилфосфитов с соединениями  $LM(CO)_3$  и  $L(Het)M(CO)_n$ , изучено влияние металла, гетеродиена и условий проведения реакции фосфорилирования на ее синтетический результат.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00082-а)

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КЛАТРОХЕЛАТНЫХ ОКСИМГИДРАЗОНАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ФУНКЦИОналиЗИРУЮЩИМИ 1,4-ПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ АПИКАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

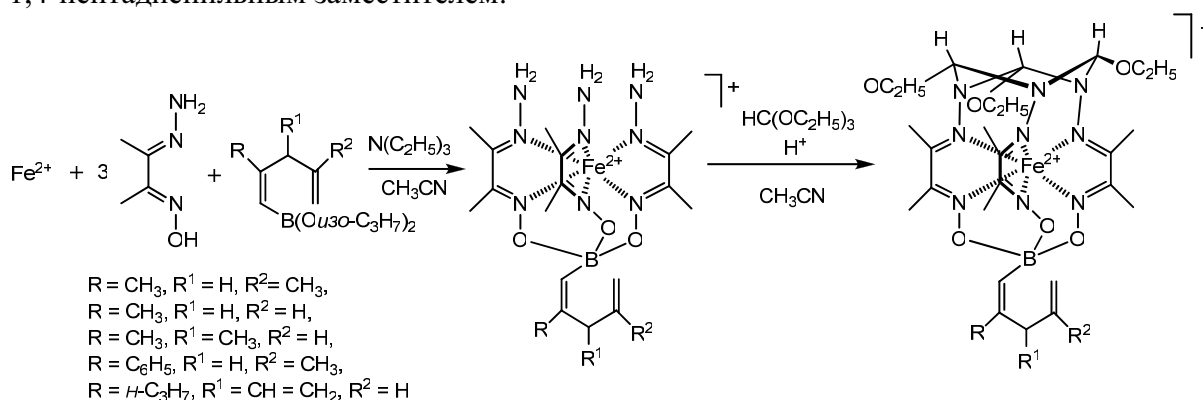
И.Г. Макаренко<sup>1</sup>, Я.З. Волошин<sup>1</sup>, С.Ю. Ердяков<sup>2</sup>, Е.Г. Лебедь<sup>1</sup>, М.Е. Гурский<sup>2</sup>,  
Ю.Н. Бубнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

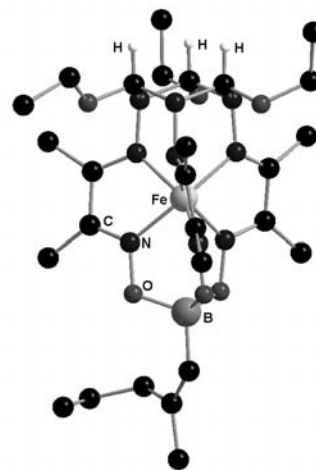
<sup>2</sup> - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

voloshin@ineos.ac.ru

Темплатной конденсацией на матрице – ионе железа(II) гидразона диацетилмонооксима и эфиров 1,4-пентадиенилбороновых кислот как кислот Льюиса получены полуклатрохелатные оксимгидразонаты железа(II), кислотно-катализируемая макроциклизация которых под действием избытка триэтилортоформиата позволила получить макробициклические комплексы с единственным апикальным 1,4-пентадиенильным заместителем.



Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B и <sup>13</sup>C ЯМР, ИК, ЭСП, <sup>57</sup>Fe мессбауэровскими спектрами и методом рентгеноструктурного анализа. Данные РСА и ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что все этоксильные заместители в 1,3,5-триазациклогексановом сшивающем фрагменте имеют *син,син,син*-ориентацию относительно клатрохелатного остова.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00765, 08-03-90107 и 09-03-90454), Российской академии наук (программы № 7 и 18) и Гранта Президента РФ МК-5074.2008.3.

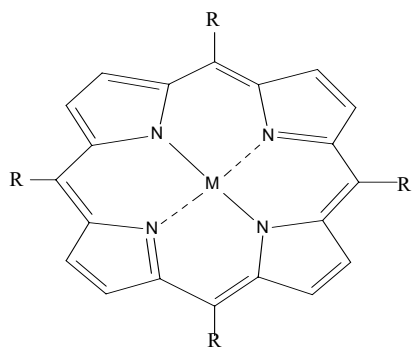
## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНАТОВ РУТЕНИЯ 2+

Н.Ж. Мамардашвили, Н.В. Чижова

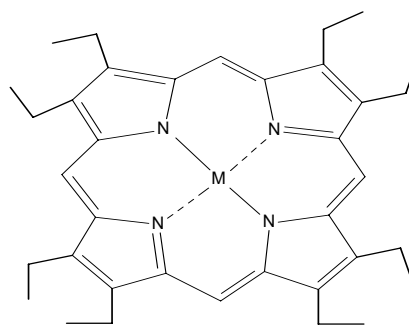
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

nvc@isc-ras.ru

В настоящей работе спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие 5,10,15,20-тетрафенилпорфина, 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфина и тетра(4-метоксифенил)порфина с Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> в растворителях различной природы.



$M = H_2, R = C_6H_5$  (I),  
 $M = H_2, R = C_6H_4-4OCH_3$  (II),  
 $M = Ru^{2+}(CO)(H_2O), R = C_6H_5$  (IV),  
 $M = Ru^{2+}(CO)(H_2O), R = C_6H_5-4OCH_3$  (V)



$M = H_2$  (III),  
 $M = Ru^{2+}(CO)(H_2O)$  (VI).

Установлено сильное электронное влияние заместителей на реакционную способность тетрапиррольного макроцикла в процессе образования соответствующих порфиринов. Скорость образования соединения VI возрастает в 20 раз по сравнению с IV. По сравнению с реакцией I, III с  $Ru_3(CO)_{12}$  в пиридине время образования соединений IV и VI в кипящем феноле снижается на 1-2 порядка. Найдены оптимальные условия синтеза 5,10,15,20-тетрафенилпорфирината  $Ru^{2+}(CO)(H_2O)$ , тетра(4-метоксифенил)порфирината  $Ru^{2+}(CO)(H_2O)$  и 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината  $Ru^{2+}(CO)(H_2O)$ . Выходы соединений IV и V после колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$  хлороформом составили 73 и 76% соответственно. Выход соединения VI после колоночной хроматографии на силикагели хлороформом составил 72%. Состав и структура полученных соединений подтверждены методами элементного анализа, тонкослойной хроматографии, электронной абсорбционной, ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектроскопии. В докладе обсуждается влияние среды на реакцию комплексообразования исследованных порфиринов с  $Ru_3(CO)_{12}$ .

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 08-03-00009, 08-03-90000-Бел и 09-03-97500-р\_центр\_а)*

## НОВЫЕ МЕТАЛЛ-ПРОМОТИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ ТИОСЕМИКАРБАЗИДНОГО ФРАГМЕНТА

М.Д. Ревенко<sup>1</sup>, Ю.А. Симонов<sup>2</sup>

*1 - Государственный университет Молдовы, Кишинев, Молдова*

*2 - Институт прикладной физики Академии наук Молдовы, Кишинев, Молдова*

*revenco@usm.md*

Тиосемикарбазид  $N(1)H_2-N(2)H-C(3)(S)-N(4)H_2$  является реакционноспособным органическим соединением, которое главным образом вступает в реакциях:

1. конденсации по группе  $N(1)H_2$  с образованием тиосемикарбазонов;
2. циклизации с участием концевых  $N(1)H_2$  и  $N(4)H_2$  групп, результатом которых являются гетероциклические соединения;
3. алкилирования, в которых преимущественно затрагивается атом серы группы  $N(2)H-C(3)(S)$  и образуются S-алкилизотиосемикарбазиды  $-N=C(-S-Alk)-$ .

Тиосемикарбазид и его производные тиосемикарбазоны ( в том числе и алкилированные) легко вступает в реакциях комплексообразования с ионами металлов, которые оказывают значительное влияние на реакционную способность тиосемикарбазидного фрагмента. Природа комплексообразователя сильно сказывается на направлении и

полноту наблюдающихся превращений. Эти металл промотированные превращения включают:

1. одно электронные окислительно-восстановительные реакции 1-фенилпроизводных с образованием анион-радикалов, которые стабилизируются как лиганды в конечных комплексных соединениях;
2. конфигурационные изменения, которые обеспечивают селективное присоединение тиосемикарбазидного фрагмента к комплексообразователю;
3. активизация кислотно-основных свойств, приводящая к стабилизации определенных таутомерных форм;
4. конденсацию тиосемикарбазида и, особенно, S-алкилизотиосемикарбазидов с альдегидами с выделение двух молекул воды и образованием тетрадентатных или макроциклических производных

В бис(салицилиден)изотиосемикарбазидатах никеля тиосемикарбазидный фрагмент подвергается :

1. реакции переэтерификации с образованием O-алкил-изосемикарбазидных производных;
2. реакции десульфуризации в присутствии никеля Ренея.

Особую реакционную способность приобретают алкилированные тиосемикарбазиды и тиосемикарбазоны. Увеличение дентатности лигандов за счет сшивания исходных блоков происходит по разным механизмам и приводит к разнообразной гамме стабилизированных в состав комплекса частиц.

В присутствии ионов никеля и меди(II) удается осуществить сборку тетрадентатных несимметричных лигандов за счет реакции:

10. присоединения карбонильного соединения к тиаомидной группе;
11. редокс-сшивания карбонильных производных.

Предрасположенность алкилированного изотиосемикарбазидного фрагмента проявляется и в промотированной ионами палладия реакции:

12. нитрозирования координированного конечного атома азота с образованием нитрозоамидов, содержащих группировку –NH-NO.

В докладе рассматриваются различные факторы, определяющие или влияющие на ход металл-промотированных реакции тиосемикарбазидного фрагмента (природа металла, растворителя и карбонильного соединения, размер цикла, устойчивость и растворимость конечного продукта, стереохимические и электронные аспекты и др.)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ LN (III) - SN (IV), LN (III) - VI (III) КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

С.С. Смола, В.К. Витульская, Н.В. Русакова, Ю.В. Коровин  
*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины*  
*lanthachem@fe.net.ua*

Большинство работ, посвященных изучению гетероядерных комплексных соединений лантанидов, преимущественно направлено на поиск оптимальных методов их синтеза, изучение структуры, в то время как практически отсутствуют данные об их свойствах. При этом методы синтеза разнометалльных соединений, описанные в литературе, условно можно подразделить на две группы: основанные на направленном молекулярном дизайне и те, в которых используются процессы самоорганизации, приводящие к образованию полиядерных структур. При этом основными требованиями, которые предъявляются к комплексообразующему лиганду, следует считать таковые: наличие донорных атомов в количестве, достаточном для связывания двух разных металлов, а также пространственная организация лиганда и его конформационная гибкость, которые должны обеспечивать возможность образования устойчивой полихелатной координационной структуры. Таким

требованиям, в частности, удовлетворяют аминополикарбоновые кислоты, мооядерные комплексы которых могут служить «строительными блоками» для получения гетероядерных лантанидсодержащих комплексов. Следует отметить также, что данные о спектроскопических свойствах гетероядерных f-p-комплексов на основе аминополикарбоновых кислот практически отсутствуют.

В настоящей работе описан синтез новых гетероядерных Ln(III)-Sn(IV) комплексов на основе этиленбис(оксиэтиленнитрило)-N,N,N',N'-тетрауксусной (H<sub>4</sub>Egta) и триэтилентетрамин-N,N,N',N'',N''',N''''-гексауксусной (H<sub>6</sub>Ttha) кислот, а также Ln(III)-Bi(III) комплексов на основе H<sub>4</sub>Egta, H<sub>6</sub>Ttha, этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, 1,3-диамино-2-пропанол-N,N,N',N'-тетрауксусной, диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной и транс-1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусной кислот. Исследованы спектры поглощения полученных соединений в области 4f-4f-переходов ионов лантанидов. Проанализированы характеристики 4f-люминесценции, сделаны выводы относительно факторов, сказывающихся на ее интенсивности, обсуждено влияние координационного окружения лантанида на спектрально-люминесцентные свойства разнометалльных соединений.

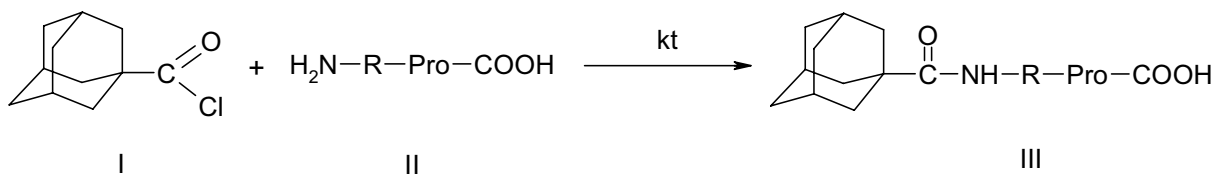
## РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПЕПТИДОВ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ С-КОНЦЕВОЙ АМИНОКИСЛОТЫ

Е.А. Степанов, А.О. Чунаев, П.П. Пурыгин  
Самарский государственный университет  
samarec@list.ru

Многие производные адамантана проявляют широкий спектр биологической активности: антивирусную, противоопухолевую, антибактериальную и др. Аналогичную активность проявляют пептиды, содержащие пролин в качестве С-концевой аминокислоты. Целью нашей работы являлось создание биологически активного пептида, содержащего адамантановый фрагмент и остаток пролина.

Большинство методик синтеза пептидов основано на предварительной защите С-концевой аминокислоты, что сопровождается усложнением цепочки превращений, а также снижением выхода конечного продукта.

Нами впервые был отмечен факт возможности катализа взаимодействия хлорангидрида 1-адамантанкарбоновой кислоты (I) с пептидами (II), содержащими пролин (Pro) в качестве С-концевой аминокислоты с помощью комплексных соединений иридия (III): гексабромиридиата натрия, гексаиодиридиата калия и гексахлориридиата аммония:



где -R- = -Gly-Gly-, -Gly-Ala-, -Gly-Phe-;

kt = Na<sub>3</sub>[IrBr<sub>6</sub>], K<sub>3</sub>[IrJ<sub>6</sub>], (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>].

В присутствии вышеуказанных катализаторов хлорангидрид 1-адамантанкарбоновой кислоты замещает водород только аминогруппы пептида и не затрагивает карбоксильную группу С-концевой аминокислоты. Таким образом, нами впервые были получены адамантансодержащие пептиды (III). По всей видимости, протекание ацилирования исключительно по N-концевой аминокислоте связано с образованием комплекса между комплексными соединениями иридия (III) и остатком пролина, входящим в состав пептида. Возможно, иридиевые комплексы координационно связываются с имидазольным фрагментом остатка пролина и карбоксильной группой, что в свою очередь блокирует проведение реакции по карбоксильной группе.



Очистка соединений была проведена методом их возгонки в глубоком вакууме при небольшом нагревании, при котором разрушалось промежуточное комплексное соединение.

## СИНТЕЗ ДИАГНОСТИЧЕСКОГО АГЕНТА ДЛЯ ПОЗИТРОННОЙ ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВОГО КОМПЛЕКСА ОСНОВАНИЯ ШИФФА

М.А. Степанова<sup>1</sup>, А.Н. Беляев<sup>1</sup>, О.С. Федорова<sup>2</sup>, Р.Н. Красикова<sup>2</sup>, В.И. Малеев<sup>3</sup>,  
Ю.Н. Белоконь<sup>3</sup>

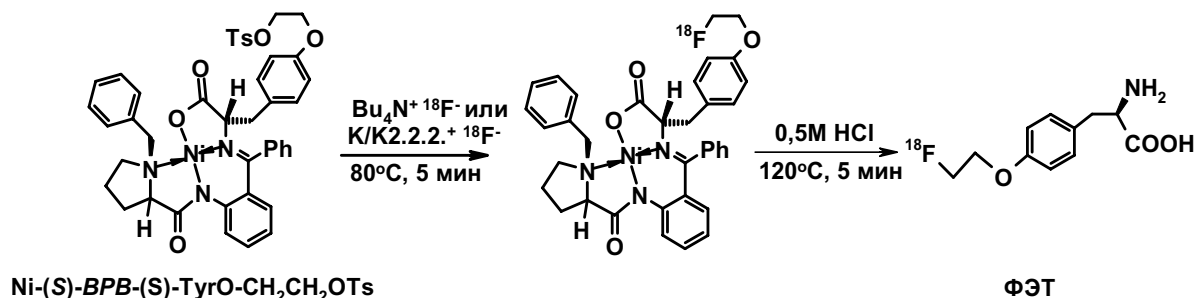
1 - СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

2 - ИМЧ РАН, Санкт-Петербург, Россия

3 - ИИЭОС им А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия

maristepanova@gmail.com

Разработан новый метод синтеза важного представителя радиотрейсеров для позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ) - *O*-(2'-[<sup>18</sup>F]фторэтил)-*L*-тирозина (ФЭТ). Метод является оригинальным и основан на реакции прямого нуклеофильного радиофторирования хирального комплекса никеля(II) основания Шиффа (*S*)-[*N*-2-(*N*'-бензилпролил)амино]бензофенона (ВРВ) и замещенного (*S*)-тирозина (Ni-ВРВ-Тур-ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>ОТs) фторидом-<sup>18</sup>F (T<sub>1/2</sub> = 110 мин). Реакция протекает в ацетонитриле в присутствии катализатора фазового переноса - тетрабутиламмоний карбоната или криптофикаса с высоким выходом (50-60%, по данным радиоТСХ).



Благодаря защите amino- и карбокси- групп молекулы этилтирозина в составе комплекса удается предотвратить процесс рацемизации и обеспечить сохранение *L*-конфигурации аминокислоты в жестких щелочных условиях радиофторирования. Другим преимуществом метода является снятие «защиты» в мягких условиях водно-кислотного гидролиза. Другими авторами для этой цели применялась реакция с трифторуксусной кислотой в смеси с хлористым метиленом, что затрудняло автоматизацию процесса синтеза с участием высокоактивного фтора-18. Радиохимическая и энантиомерная чистота полученного ФЭТ превышает 95%, что является основным условием применения в методе ПЭТ.

В России до настоящего времени отсутствовали как технологии синтеза ФЭТ, так и методы получения соответствующих прекурсоров для прямого введения метки фтор-18. Таким образом, синтез подобного никелевого комплекса и создание на его основе автоматизированной технологии получения ФЭТ является крайне актуальным.

# РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРО(5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ ПОРФИНАТО)РОДИЯ(III) В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Е.Ю. Тюляева, Т.Н. Ломова

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Российская Федерация  
teu@isc-ras.ru

Известно, что многие комплексы катионов металлов VIII группы с порфириновыми лигандами высоко устойчивы и не диссоциируют в среде сильных кислот, подвергаясь в них реакциям окисления без разрушения координационных связей. Такие реакции, протекающие по различным механизмам, ранее описаны для комплексов мезо-тетрафенилпорфина с Os(II), Ru(IV) [1], Pd(II) [2]. Для аналогичного комплекса Rh(III) в литературе имеются данные по устойчивости в смесях HOAc – 3–5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [3], где имеет место реакция диссоциации комплекса. В данной работе представлены новые результаты по формам существования и реакциям (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)родия(III) (Cl)RhTPP в концентрированной серной кислоте.

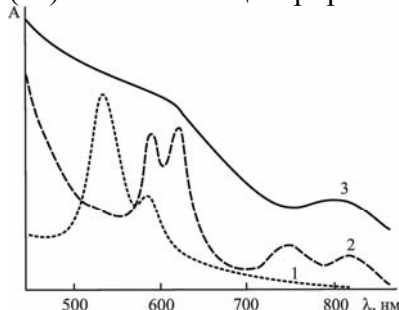


Рисунок. ЭСП (Cl)RhTPP в HOAc (1) и в 17.3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2, 3) сразу после растворения (2) и после нагревания при 328 К в течение 5 часов (3).

Комплекс трудно растворим в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией до 16 моль/л. В 16.3 – 17.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соединение образует новую форму с ЭСП (рисунок), аналогичным спектру устойчивых π-катион-радикалов других родственных металлопорфиринов [1]. В отличие от упомянутых комплексов осмия, рутения и палладия, эта форма образуется уже в ходе растворения, но не является неизменной во времени и при нагревании (рисунок). Спектрофотометрическим методом изучена скорость превращения в 16.3 – 17.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в политермических условиях. Константа скорости формального первого порядка равна  $2.5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (16.58

М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 328 К) Конечный продукт превращения представляет еще одну форму комплекса и не является продуктом его диссоциации. Этот вывод подтвержден спектральным исследованием продукта после его выделения из серной кислоты. В работе методами УФ, видимой, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии установлена природа соединений - интермедиатов и механизм их взаимопревращений.

[1] Тюляева Е. Ю., Ломова Т. Н., Можжухина Е. Г. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 8. С. 605.

[2] Тюляева Е. Ю., Ключева М. Е., Косарева О. В., Ломова Т. Н. // Ж. неорг. хими. 2008. Т. 53. № 9. С. 1504.

[3] Ломова Т.Н. Дисс. ... д-ра хим. наук. Иваново. ИХНР РАН СССР. 1990. 456 с.

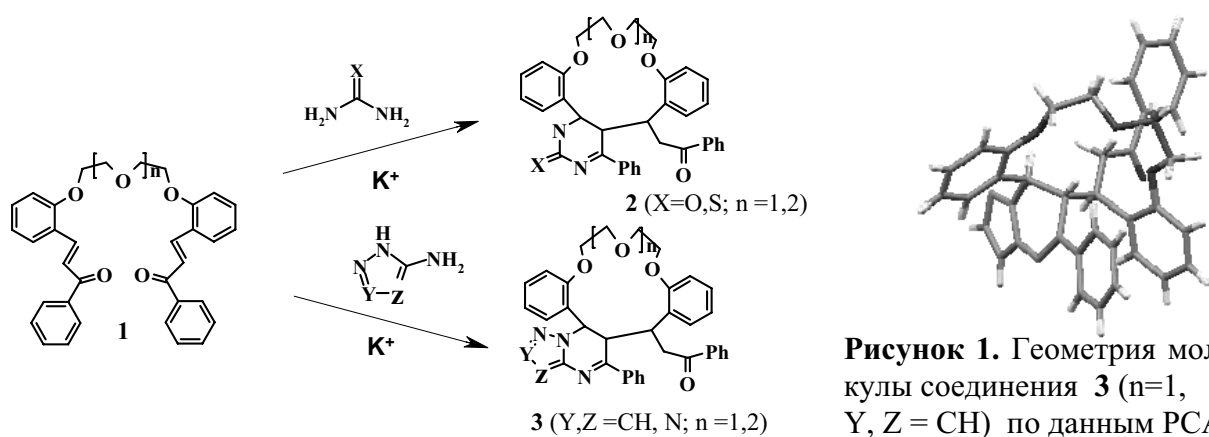
Выполнено при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН номер 18 и РФФИ, грант № 07-03-000639

## ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ПИРИМИДИН-СОДЕРЖАЩИХ КРАУН-ЭФИРОВ

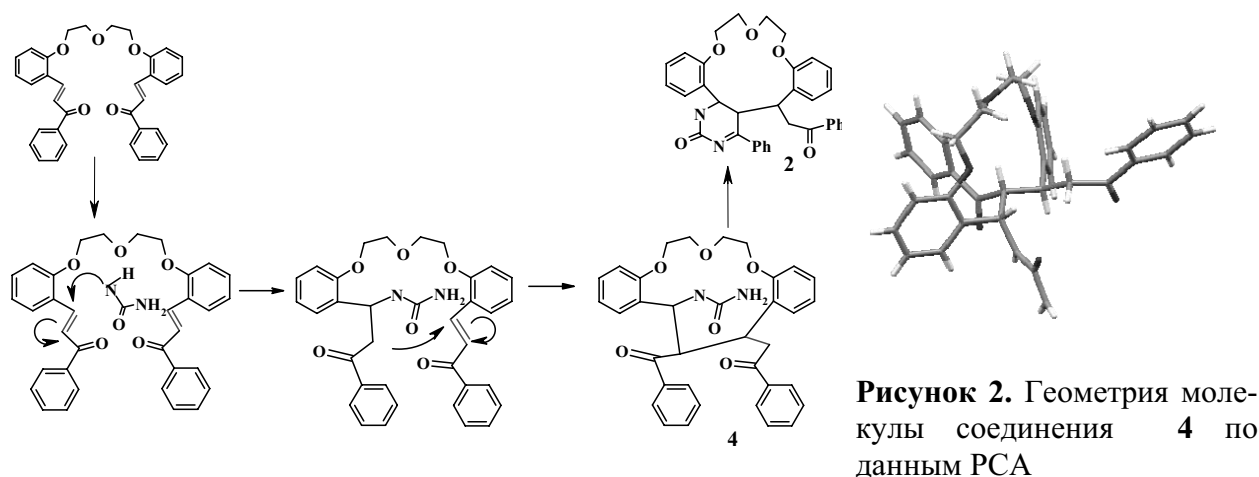
О.В. Федорова, И.Г. Овчинникова, М.С. Валова, Г.Л. Русинов

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
fedorova@ios.uran.ru

Нами разработан новый подход к одностадийному синтезу несимметричных краун-эфиров (Рис. 1), которые представляют интерес в качестве лигандов катионов металлов и органических (в том числе хиральных) молекул.



РСА анализ халконо-подандов **1** и некоторых интермедиатов (Рис. 2) исследуемых реакций позволяет прояснить ее механизм. Характерная для молекул халконо-подандов **1** S-образная конфигурация со сближенными до 5 – 8 Å терминальными группами, а также присутствие катиона калия способствует образованию молекулярной полости, в которую встраивается молекула N-нуклеофила. Далее в результате двух последовательных процессов 1,4-присоединения формируется молекула краун-эфира **2, 3**.



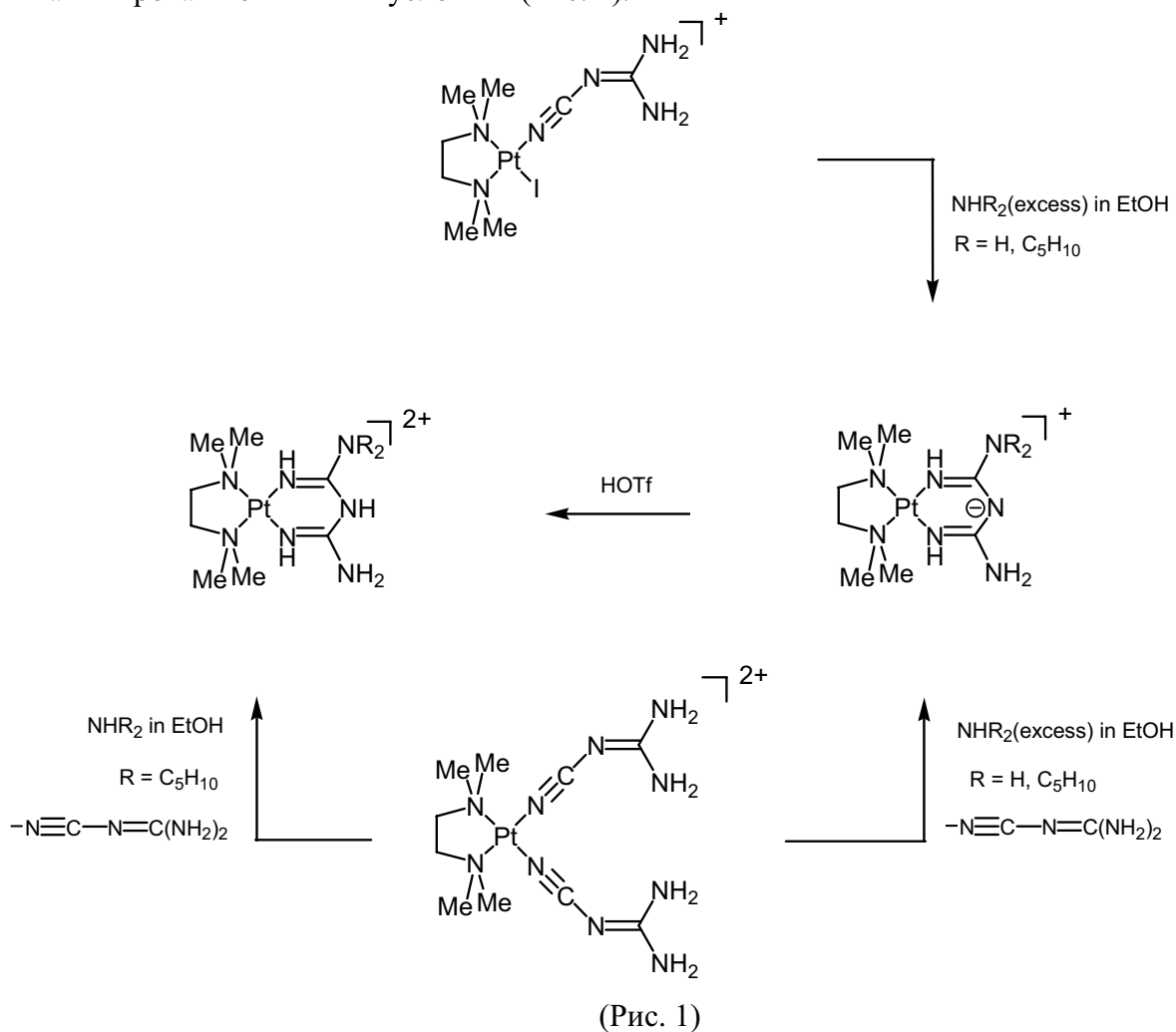
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 07-03-96111-урал, 07-03-96113-урал), Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ 3758.2008.3); а также Президиума РАН (проект «Дизайн новых супрамолекулярных структур содержащих гетероциклические фрагменты»). Исследование строения соединений проводилось в центре коллективного пользования ИОС УрО РАН.

## АМИНИРОВАНИЕ ЦИАНОГУАНИДИНА, ПРОМОТИРУЕМОЕ ПЛАТИНОЙ 2

А.Г. Цховребов, Н.А. Бокач, В.Ю. Кукушкин  
СПбГУ, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
tsh88@bk.ru

Соединения переходных металлов с цианогванидином ( $N\equiv CN=C(NH)_2$ ) и их реакционная способность к настоящему времени практически не исследованы. Цианогванидин, координированный к металлоцентру, представляет интерес в качестве прекурсора в синтезе более сложных соединений, содержащих большое количество атомов азота.

Было обнаружено, что координированный к платине(II) цианоганидин подвергается аминированию в мягких условиях (Рис. 1).



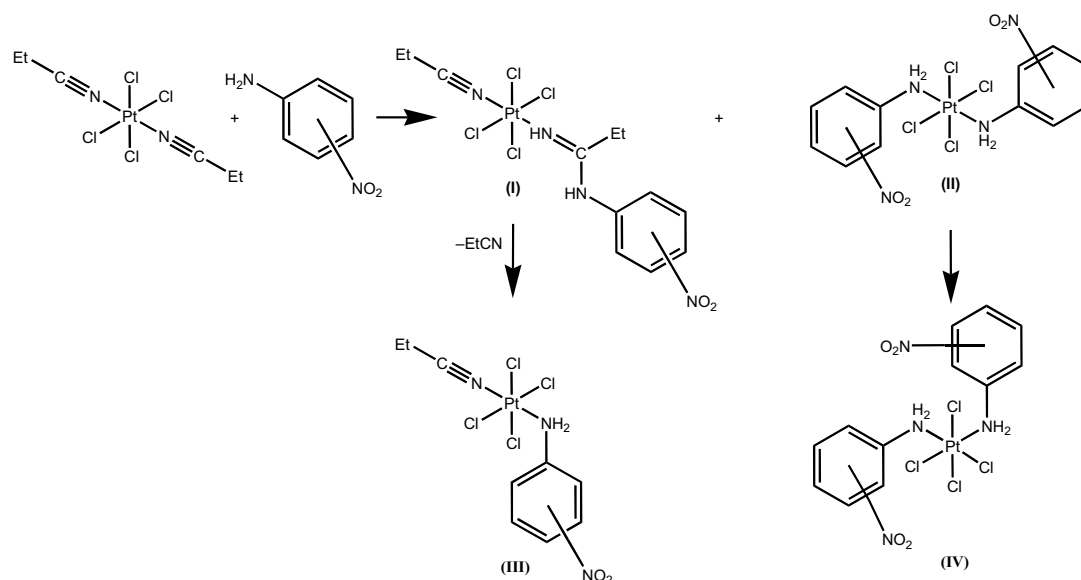
В докладе будет обсуждаться присоединение аминов к координированному цианоганидину (Схема 1). Будет показано, что ход реакции зависит от внешних условий, а также от стехиометрии исходных соединений.

Полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (элементный анализ, ЭС-масс-спектрометрия, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), а их строение в твердой фазе изучено с помощью метода РСА.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОМЕРНЫХ НИТРОАНИЛИНОВ С ТРАНС- [PtCl<sub>4</sub>(EtCN)<sub>2</sub>]

А.Н. Чернышев, П.В. Гушин, А.В. Хрипун, Н.А. Бокач, В.Ю. Кукушкин  
Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
Alex\_Dark@list.ru

Было изучено взаимодействие *орто*-, *мета*- и *пара*-нитроанилинов  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  с комплексом *транс*-[PtCl<sub>4</sub>(EtCN)<sub>2</sub>] в соотношении 1:1 и 2:1 при 20–25 °С. Результатом реакции во всех случаях является смесь продуктов моноприсоединения **I** нитроанилина к пропионитрилу, активированному координацией к платине(IV), и дизамещения **II**. Причём выход продукта **II** в случае мольного соотношения реагентов 2:1 увеличивается (Схема 1).



**Схема 1**

Следует отметить, что при 20-25°C сочетание свободных неактивированных нитрилов с нитроанилинами не протекает. Необходимо подчеркнуть различие в реакционной способности изомерных нитроанилинов. В случае *орто*-нитроанилина взаимодействие протекает медленно (8 суток), основным продуктом реакции является продукт **II** а комплекс **I** присутствует в незначительных количествах. В случае *мета*-нитроанилина превращение проходит быстро (1 сутки) и образуется, в основном, продукт **I**. В случае *пара*-нитроанилина реакция также протекает относительно быстро (1 сутки), но основным продуктом является соединение **II**. С помощью методов ТСХ и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии установлено, что комплекс **II** во всех случаях представляет собой смесь геометрических изомеров, причём изомеризация протекает как в жидкой, так и в твёрдой фазе в направлении формирования *цис*-изомера **IV**. Показано, что комплекс **I** при нагревании подвергается превращению, сопровождающемуся элиминированием EtCN с образованием продукта **III**.

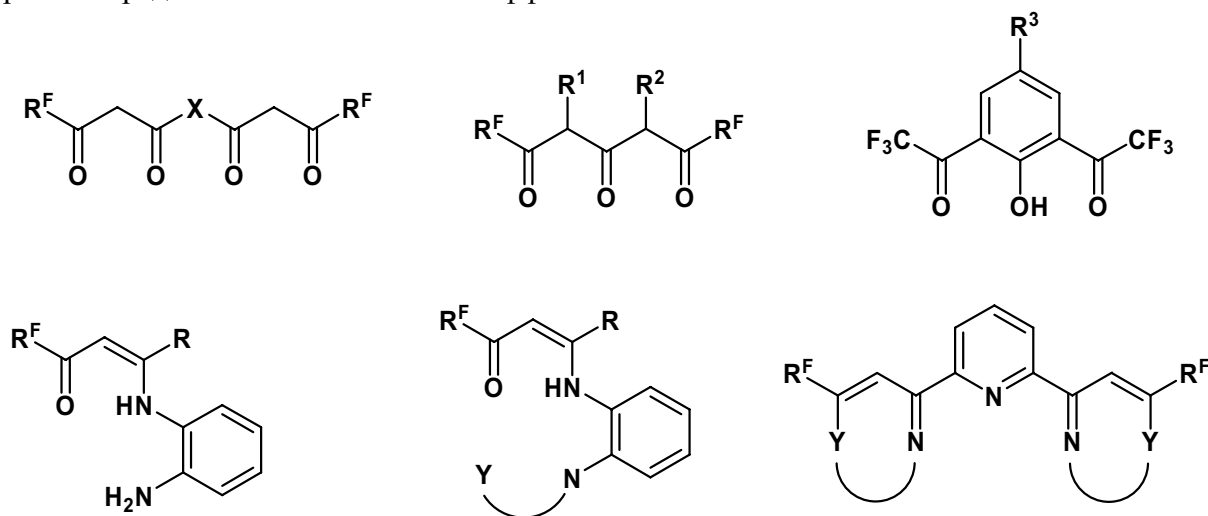
Полученные соединения были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа (элементный анализ, FAB<sup>+</sup> масс-спектрометрия, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), а их строение в твердой фазе изучено с помощью метода РСтА. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00065).

## НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ХЕЛАТИРУЮЩИЕ ЛИГАНДЫ

Д.Л. Чижов, Е.Ф. Хмара, Д.С. Ячевский, П.А. Слепухин, В.И. Филякова, В.Н. Чарушин  
 Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
 dlchizhov@ios.uran.ru

Комплексы фторсодержащих 1,3-дикарбонильных соединений и их азааналогов продолжают привлекать внимание исследователей, это обусловлено тем, что введение фторированных заместителей приводит к повышению стабильности, летучести, липофильности, а также снижает склонность комплексов к полимеризации. Повышаются как кислотность исходных лигандов, так и льюисовская кислотность самих комплексов. В некоторых случаях проявляются специфические межмолекулярные взаимодействия с участием атомов фтора. Все эти изменения могут быть полезными для создания новых координационных соединений и материалов, обладающими специфическими магнитными, оптическими, каталитическими и т.п. свойствами.

Систематические исследования в области фторсодержащих ди- и поликарбонильных соединений, проводимые в ИОС УрО РАН, позволили нам разработать методы получения новых фторсодержащих хелатирующих лигандов различной дентатности и прекурсоров для их синтеза, среди которых можно отметить бис(1,3-дикетоны) и их азагетероциклические производные, 1,3,5-трикетоны, 2,6-бис(трифторацетил)фенолы, три- и тетрадентатные основания Шиффа.



В докладе будут представлены эффективные пути синтеза и модификации указанных лигандных систем, а также приведены примеры комплексов, полученных на их основе.

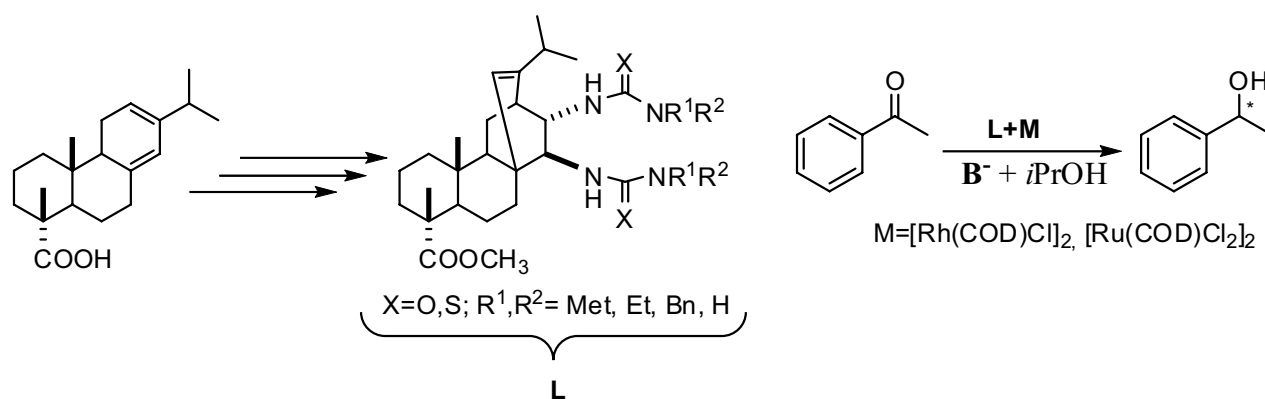
Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Государственная поддержка ведущих научных школ» Грант № НШ-3758.2008.3.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕВОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Д.Ю. Ющенко, В.Н. Конев, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай  
 Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
 dyu@catalysis.ru

Металлокомплексный катализ является эффективным методом, применяемым в синтетической химии. Интерес представляет его асимметрический вариант, позволяющий получать оптически чистые вещества. Особую значимость имеет создание новых хиральных катализаторов асимметрических трансформаций с использованием в качестве исходных оптически активных соединений терпенов, относящихся к возобновляемому сырью и выделяемых в достаточных количествах из продуктов переработки древесных растений.

В данной работе в качестве исходного вещества для синтеза катализаторов использовали левопимаровую кислоту. (Схема 1).



**Схема 1**

Мочевины и тиомочевины, полученные на основе превращений левопимаровой кислоты, использовали в качестве лигандов для синтеза *in situ* каталитических систем на основе Rh(I) и Ru(II). Исследование активности и стереоселективности синтезированных комплексов проводили в реакции восстановления ацетофенона методом гидридного переноса (Схема 1). В качестве донора гидрид-ионов использовали изопропанол.

Превращение ацетофенона, катализируемое комплексами мочевины и тиомочевин (L) с Rh(I) и Ru(II) (M), проводилось в кипящем 2-пропанол при соотношениях [L]/[M]=3, 2 или 1.5. В качестве основания (B<sup>-</sup>) использовали гидроксид калия или изопропилат натрия. В зависимости от условий восстановления были получены смеси, обогащённые, либо (+)-(R)- либо (+)-(S)-фенетиловым спиртом.

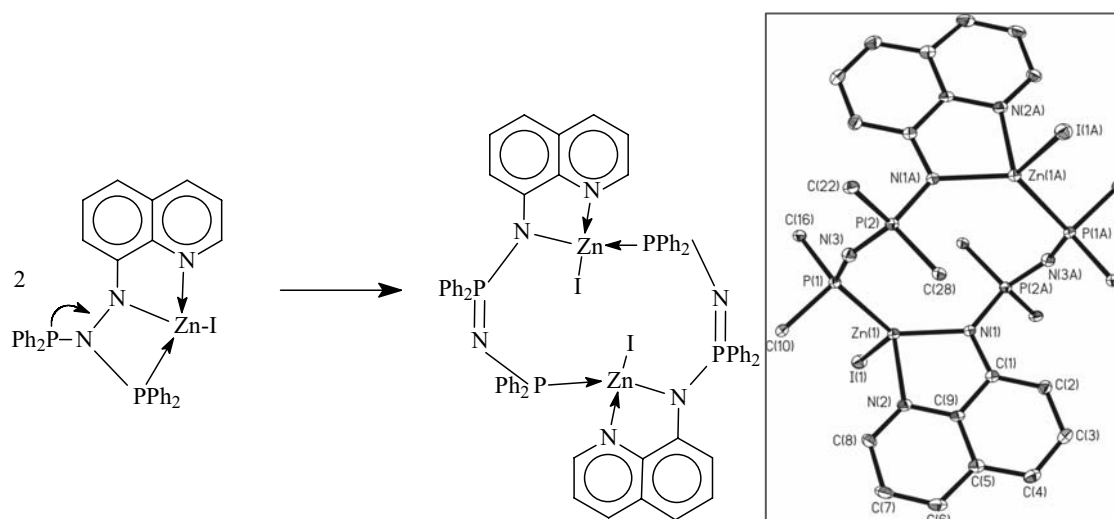
### CHARGE INDUCED REARRANGEMENT OF PHOSPHORUS-NITROGEN LIGANDS, {X<sub>2</sub>P-NR'-NR-} => {R'N=PX<sub>2</sub>-NR-}, AS A NOVEL APPROACH TO THE SYNTHESIS OF COORDINATION AND ORGANOMETALLIC COMPOUNDS. THE STABILITY AND PROPERTIES OF PHOSPHINOHYDRAZIDES

A.N. Kornev, N.V. Belina, V.V. Sushev, G.A. Abakumov

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Rus. Acad. Sci., Nizhny Novgorod, Russia  
akornev@iomc.ras.ru

The present communication highlights a novel type of rearrangement in phosphorus-nitrogen ligand chemistry [1,2], which is accompanied by migratory insertion of an R<sub>2</sub>P-group into the nitrogen-nitrogen bond of a phosphinohydrazone ligands: R<sub>2</sub>P-NR-NR- → RN=PR<sub>2</sub>-NR-.

The rearrangement takes place in the coordination sphere of transition metals (Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Zn<sup>2+</sup>) and lanthanides. Moreover, there are some examples where alkali metal phosphinohydrazides gave isomeric iminophosphoranes. The rearrangement covers several types of hydrazines: mono-, di-, and triphosphinohydrazines, as well as several types of R<sub>2</sub>P-groups: Ar<sub>2</sub>P-, (ArO)<sub>2</sub>P-, Alk<sub>2</sub>P- (Ar = aryl, Alk = alkyl). The tendency of the phosphinohydrazone system toward rearrangement depends mainly on negative charge at the hydrazido nitrogen, which is determined by metal nature and ligand environment. This rearrangement is interesting not only in itself; it is also the key to the synthesis of various useful metal complexes of phosphazene and amidophosphine type. So, zinc phosphinoamide (see figure) demonstrates strong luminescence (510 nm, φ<sub>q</sub> = 45%); cobalt derivatives shows high reactivity toward small molecules (CO).



[1] V.V. Sushev, A.N. Kornev, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 879-889.

[2] V.V. Sushev, N.V. Belina, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2212.

**Acknowledgements:** this work was supported by President of RF grant for the support of leading scientific schools (No 4182.2008.3).

### FIRST EXAMPLE OF AN IMINE ADDITION TO COORDINATED ISONITRILE

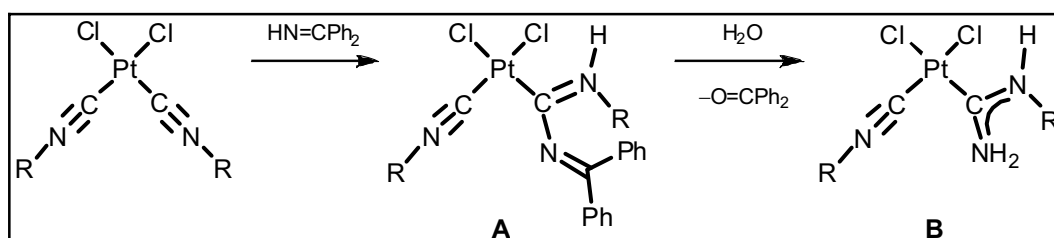
K.V. Luzyanin<sup>1</sup>, M.F.C. Guedes Da Silva<sup>2</sup>, A.J.L. Pombeiro<sup>1</sup>, V.Yu. Kukushkin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> - Centro de Quimica Estrutural, Instituto Superior Tecnico, TU Lisbon, Lisbon, Portugal

<sup>2</sup> - Centro de Quimica Estrutural, Instituto Superior Tecnico, TU Lisbon, Lisbon, Portugal & Universidade Lusofona de Humanidades e Tecnologias, ULHT Lisbon, Lisbon, Portugal

<sup>3</sup> - Department of Chemistry, St. Petersburg State University, Stary Petergof, Russian Federation  
kluzyanin@ist.utl.pt

During our studies on activation of isonitriles by their coordination to metal centers, we discovered the first example of reaction between a Pt-bound isonitrile and an imine, *i.e.*,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ . Thus, the interaction between the isonitrile species in  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{CNC}_6\text{H}_3(2,6\text{-Me}_2)\}_2]$  and  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$  in chloroform at 55 °C for 2 h, results in the *previously unreported addition of an imine to one isonitrile ligand* leading to the aminoimino-carbene complex  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{CNC}_6\text{H}_3(2,6\text{-Me}_2)\}\{\text{C}(\text{N}=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-Me}_2)\}]$  (**A**, see **Scheme**).



The formulation of the latter compound is based on the coherent  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR and ESI-MS data. This adduct is not stable in solution even at room temperature, and is a subject of a hydrolytic conversion accomplishing diamino-carbene  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{CNC}_6\text{H}_3(2,6\text{-Me}_2)\}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-Me}_2)\}]$  (**B**), which is, formally, the product of the addition of ammonia to one isonitrile ligand in  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{\text{CNC}_6\text{H}_3(2,6\text{-Me}_2)\}_2]$  [1].



**Acknowledgements:** The work has been supported by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal – POCI 2010 program (FEDER funded). K.V.L express gratitude to FCT for a fellowship SFRH/BPD/27094/2006.

[1] Luzyanin, K. V.; Guedes da Silva, M. F. C.; Kukushkin, V. Yu.; Pombeiro, A. J. L., *Inorg. Chim. Acta (Topical Volume Dedicated to B. Lippert)*, **2009**, 362, 833–888.

## REGIOSELECTIVE ADDITION OF BIFUNCTIONAL OXIMEHYDROXAMIC ACID BY THE HYDROXAMIC GROUP TO PT(IV)-COORDINATED NITRILES

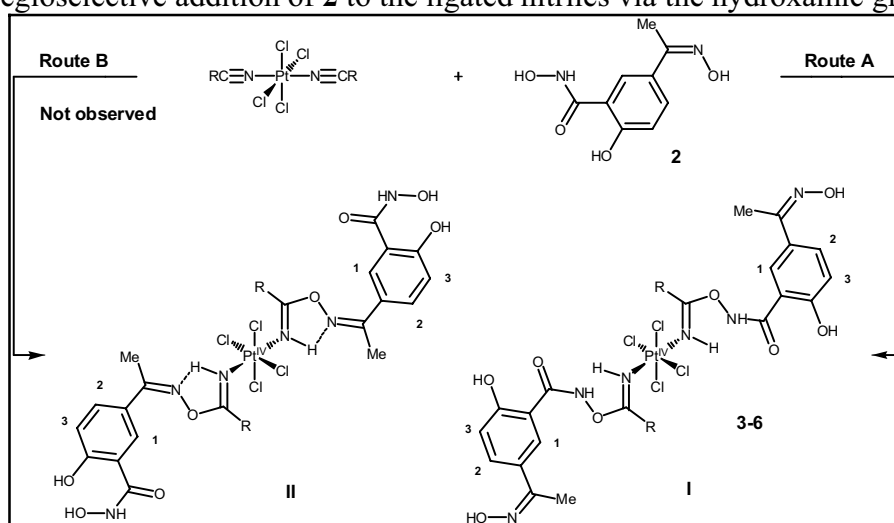
K.V. Luzyanin<sup>1</sup>, A.J.L. Pombeiro<sup>2</sup>, V.Yu. Kukushkin<sup>3</sup>

*1 - Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, TU Lisbon, Lisbon, Portugal & Department of Chemistry, St. Petersburg State University, Stary Petergof, Russian Federation*

*2 - Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, TU Lisbon, Lisbon, Portugal*

*3 - Department of Chemistry, St. Petersburg State University, Stary Petergof, Russian Federation  
kluzyanin@ist.utl.pt*

The metal-mediated coupling between the nitriles RCN in the platinum(IV) complexes *trans*-[PtCl<sub>4</sub>(RCN)<sub>2</sub>] (R = Me, Et, CH<sub>2</sub>Ph, Ph) and the newly synthesized bifunctional HON-nucleophile, such as oximehydroxamic acid (**2**, see **Scheme**), *viz.* *N*,2-dihydroxy-5-(1-hydroxyiminoethyl)benzamide, proceeds smoothly in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 40–45 °C to furnish via **Route A** the platinum complexes *trans*-[PtCl<sub>4</sub>{NH=C(R)ONHC(=O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(2-OH)(5-C(Me)=NOH)}<sub>2</sub>] (**3–6**) in good 80–90% yield. The prepared complexes are accomplished through the regioselective addition of **2** to the ligated nitriles via the hydroxamic group.



The structures of the isolated compounds are established on the basis of elemental analyses (C, H, N), IR, 1D <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, and 2D NMR correlation experiments, *i.e.* <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-COSY, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C long range COSY, <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N-COSY, and <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N-long range COSY [1].

**Acknowledgements:** The work has been supported by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal – POCI 2010 program (FEDER funded). K.V.L express gratitude to FCT for a fellowship SFRH/BPD/27094/2006.

[1] Luzyanin, K. V.; Galanski, M.; Kukushkin, V. Yu.; Garnovskii, D. A.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta (Topical Volume Dedicated to Piero Zanella)*, **2008**, 361, 1738–1743.

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ

### ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНАТ КОБАЛЬТА - КАТАЛИЗАТОР ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРИТА ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ

Е.С. Агеева<sup>1</sup>, А.С. Погорелова<sup>2</sup>, С.В. Макаров<sup>1</sup>

*1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия*

*2 - Институт химии растворов РАН, Россия*

*alen6283@isuct.ru*

В последние годы показано, что нитрит, являясь основным резервуаром оксида азота (II) в организме, участвует во многих важнейших биологических процессах. Особое внимание уделяется взаимодействию нитрита с гемоглобином<sup>1</sup>. В связи с этим проводятся интенсивные исследования редокс-реакций с участием нитрита, катализируемых комплексами металлов с тетрапиррольными лигандами.

В настоящей работе исследованы процессы восстановления нитрита диоксидом тиомочевина (ДОТМ) в присутствии тетрасульфоталлоцианината кобальта  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{TSPc})^{4-}$ . Показано, что в ходе каталитической реакции, азотсодержащим продуктом которой является аммиак, реализуется цикл  $\text{Co}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ . Установлено, что скоростьюопределяющей реакцией первой стадии каталитического процесса – восстановления комплекса  $\text{Co}^{\text{II}}$  – является разложение ДОТМ, сопровождающееся образованием сульфоксилата  $\text{SO}_2^{2-}$  ( $\text{SO}_2\text{H}^-$ ). Подробно изучена кинетика восстановления комплекса  $\text{Co}^{\text{I}}$  сульфоксилатом. Полученные данные сопоставлены с результатами исследований каталитического восстановления нитрита дитионитом.

Литература:

1. M.T. Gladwin, R. Grubina, M.P. Doyle, Acc. Chem. Res., 2009, 42, №1, 157-167.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Румынская Академия (07-03-91687-РА-а).*

### ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА С ПЛАТИНОЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Э.Б. Аманов, Н.А. Зейналов, И.В. Ахмедова, Д.Т. Бабаева

*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева Национальной Академии Азербайджана*

*elmararvana1@rambler.ru*

Гидрирование ароматических и гетероциклических соединений представляет большой интерес, потому что, продукты реакции представляют практическую ценность. Представляло интерес исследовать возможность использования металлополимерных комплексов в качестве катализаторов процесса гидрирования бензола. С этой целью нами проведено гидрирование бензола с использованием комплексов поли-4-винилпиридина (П-4-ВП) с платиной при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Для получения комплекса П-4-ВП с платиной (П-4-ВП/Pt) использован кватернизованный на 40% П-4-ВП, который растворяли в этиловом спирте 1:100, при температуре 60<sup>0</sup>С, pH раствора доводили до 3- 4. В этот раствор по каплям добавляли раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в этаноле в расчете от 0,25 до 1,5 моль на 1 г П-4-ВП. Смесь медленно титровали 0.1 н раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  до образования комплекса.

Выпавший светло-желтый комплекс отфильтровывали, промывали этанолом от непрореагировавших ионов металла и полимера, не вошедшего в комплекс, и сушили под вакуумом при комнатной температуре. Для активации катализатора его восстанавливали

атомарным водородом или боргидридом ( $\text{NaBH}_4$ ). Гидрирование бензола в присутствии комплексов П-4-ВП/Pt проводили при 18-20<sup>0</sup>С и атмосферном давлении в течение 4-5 часов.

Теоретически при гидрировании бензола продуктами реакции могут быть циклогексен, циклогексадиен и циклогексан. В нашем случае в ходе эксперимента конечным продуктом являлся циклогексан. Из кинетического расчета видно, что при низкой концентрации платины в катализаторе (0,25 моль) процесс гидрирования идет медленно и получаются циклогексен и циклогексан. При повышении концентрации от 0,5 моль до 1,5 моль конечным продуктом является циклогексан, который является ценным сырьевым продуктом. Ценность его определяется тем, что из него легко получают адипиновую кислоту и гексаметилендиамин, из которых получается нейлон. Дальнейшее повышение концентрации платины в катализаторе (выше 1,5 моль) приводит к понижению выхода конечного продукта. Можно предположить, что при этой концентрации катализатора происходит ингибирование реакции гидрирования

Продукты реакции гидрирования проанализировали на газожидкостном хроматографе марки 3700.

Результаты реакции гидрирования бензола в присутствии П-4-ВП/Pt катализатора показывают, что в присутствии катализатора П-4-ВП/Pt при гидрировании бензола в течение 5 часов выход достигает 35-45% циклогексана.

## ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКСИДОВ МАРГАНЦА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

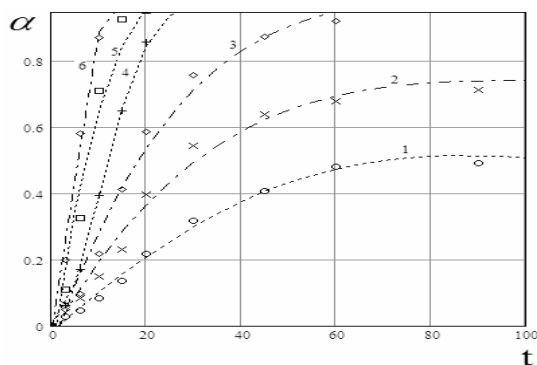
И.В. Артамонова<sup>1</sup>, И.Г. Горичев<sup>1</sup>, В.Н. Гуськов<sup>2</sup>, А.И. Рубцов<sup>1</sup>

1 - Московский государственный технический университет «МАМИ»

2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

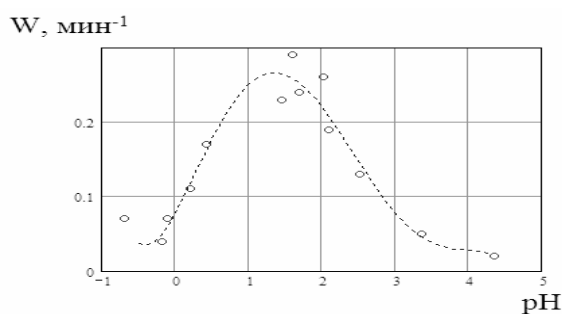
Dolgaleva\_inna@mail.ru

Проведено исследование кинетики выщелачивания оксидов марганца различных степеней окисления в растворах серной кислоты, содержащей добавки оксалат-ионов при различных их концентрациях, рН и температурах. Найдено, что кинетика процессов выщелачивания может быть описана уравнением гетерогенной кинетики:  $\alpha = 1 - \exp(-A \cdot sh(Wt))$ , которое позволяет рассчитать все кинетические параметры выщелачивания ( $W$ ,  $n_{H^+} = 0,5$ ,  $E_a = 80$  кДж/моль). Результаты исследований по влиянию щавелевой кислоты на растворение оксидов марганца (рис. 1) показывают, что оптимальное соотношение  $C_{ox} / C_{Mn}$  при 80<sup>0</sup>С составляет 1:10.



**Рис. 1.** Зависимость доли растворенного оксида ( $\alpha$ ) от времени ( $t$ , мин) при растворении диоксида марганца в щавелевой кислоте различных концентраций (моль/л): 1 – 0,005; 2 – 0,0075; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,03; 6 – 0,04 ( $T=353\text{K}$ ).

С целью поиска оптимальных технологий выщелачивания оксидов марганца из техногенного сырья исследовано влияние рН. Результаты зависимости удельной скорости растворения  $\text{MnO}_2$  от рН представлены на рис. 2., из которого следует, что максимум скорости выщелачивания оксидов марганца ( $\text{MnO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) находится при рН = 1,5 – 2,2.



**Рис. 2.** Зависимость удельной скорости растворения  $MnO_2$  от pH при  $C_{ox}=0,01$  моль/л,  $T=353K$ .

Для объяснения зависимости влияния различных добавок на скорость выщелачивания  $MnO_2$  в кислых средах предложен механизм процесса, позволяющий оптимизировать существующие технологии выщелачивания.

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ МАГНЕТИТА

И.В. Артамонова<sup>1</sup>, И.Г. Горичев<sup>1</sup>, Е.О. Забенькина<sup>1</sup>, А.Д. Изотов<sup>2</sup>

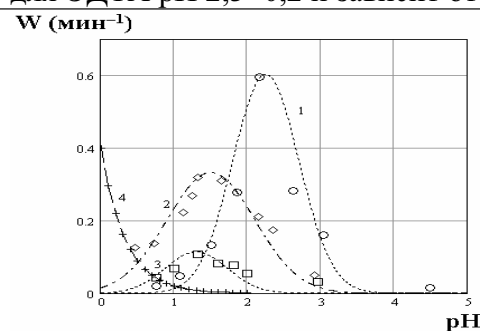
1 - Московский государственный технический университет «МАМИ»

2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Dolgaleva\_inna@mail.ru

Проведено исследование влияния различных факторов на растворение  $Fe_3O_4$  в растворах серной кислоты, содержащей добавки ОЭДФ и ЭДТА.

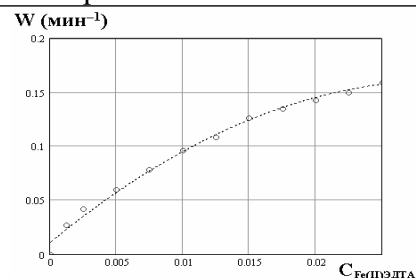
**Влияние pH среды.** Максимум скорости растворения в ОЭДФ соответствует pH  $1,5 \pm 0,2$ , а для ЭДТА pH  $2,3 \pm 0,2$  и зависит от концентрации в растворе этих реагентов.



**Рис. 1.** Зависимость скорости растворения магнетита в серной кислоте от pH при концентрации ЭДТА – 0,01М (1), ОЭДФ-0,1М (2)-0,01М (3),  $H_2SO_4$  контроль без добавок комплексонов (4).

**Влияние температуры раствора.** Величина  $E_a = 60 \pm 6$  кДж/моль и не зависит от природы комплексообразователя, что свидетельствует об одинаковой природе лимитирующей стадии растворения  $Fe_3O_4$  в исследованных комплексонах.

**Влияние добавок ионов железа (II) и комплексных соединений железа (II).** Как следует из рис. 2. добавки  $Fe(II)$  ускоряют процесс растворения  $Fe_3O_4$ . В ЭДТА и ОЭДФ формальные порядки реакций по ионам железа (II) равны +0,5, что доказывает электрохимический механизм растворения.



**Рис.2.** Влияние концентрации комплексонов  $Fe(II)$  с ЭДТА на скорость растворения магнетита при pH=3,7 и  $C(ЭДТА)=0,02$  моль/л,  $T=25^0C$ .

Стимулирующая роль добавок комплексонов и комплексонов связана с изменением окислительно-восстановительного потенциала раствора, который определяется реакцией вида:  $FeY^- + H^+ + e = FeHY^-$  и может быть рассчитан по уравнению:

$$E = E^0 - 0,060 \cdot \lg[\text{ЭДТА}] - 0,280 \cdot \text{pH} - 0,060 \lg \frac{\text{Fe(III)Y}^-}{\text{Fe(II)HY}^-}$$

Лимитирующая стадия растворения определяется анодным процессом окисления протонированных комплексонатов  $\text{Fe(II)Y}^-$ .

## ОСОБЕННОСТИ БЛОЧНОЙ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИС-ЦИКЛООКТЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Ю.Е. Беганцова, Л.Н. Бочкарев, Г.А. Абакумов

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
bega@iomc.ras.ru*

Карбеновые комплексы молибдена с углеводородными заместителями при карбеновом углероде –  $\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR})_2$ ,  $\text{PhMe}_2\text{C}-\text{CH}=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR})_2$  и их кремнийсодержащие аналоги –  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR})_2$ ,  $\text{PhMe}_2\text{Si}-\text{CH}=\text{Mo}(\text{NAr})(\text{OR})_2$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}-\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$ ) были использованы в качестве катализаторов метатезисной полимеризации *цис*-циклооктена.

Установлено, что при блочной полимеризации *цис*-циклооктена для всех катализаторов с увеличением конверсии происходит возрастание содержания *транс*-звеньев в полимере: от 8 – 10 % на начальных степенях превращения до 87 % при 100% конверсии. Наибольшее изменение стереорегулярности происходит на конверсиях свыше 70 – 80 %.

Среднечисловые молекулярные массы линейно возрастают с увеличением конверсии до 70 – 80%, с дальнейшим ростом конверсии наблюдается снижение молекулярных масс.

Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что исходный катализатор сохраняется в реакционной системе в заметном количестве даже при 90 % конверсии мономера. Очевидно, по этой причине на высоких степенях превращения полимеризационный процесс осложняется реакциями вторичного метатезиса, приводящими к изомеризации полимерной цепи и уменьшению молекулярной массы полиоктенамеров. В подтверждение этого найдено, что при взаимодействии каждого из катализаторов с полиоктенамером, содержащим 20 % *транс*-звеньев, происходит увеличение *транс*-доли до 78 – 83 % и понижение молекулярной массы полимера.

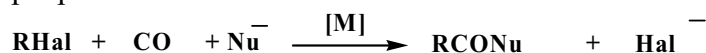
*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00436)*

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ МАЛОАКТИВНЫХ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЛА КОБАЛЬТА

В.П. Боярский

*Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
vadimpb@yahoo.com*

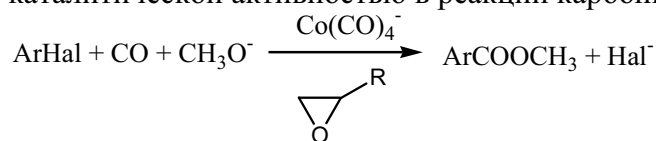
Карбонилирование арилгалогенидов с использованием в качестве катализаторов гомогенных комплексов палладия и кобальта является одним из наиболее современных и перспективных способов промышленного и лабораторного синтеза ароматических и гетероароматических кислот:



где [M] - комплекс переходного металла, Nu - нуклеофил (OH, OR, NR<sub>2</sub>)

Для вовлечения арилгалогенидов в реакцию кобальткатализируемого карбонилирования используют модификацию аниона  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  различными органическими соединениями, способными вступать с ним в реакцию нуклеофильного замещения. Мы показали [1,2],

что алкилкобальткарбонильные анионные комплексы, образующиеся *in situ* из моноалкилоксиранов и тетракарбонилкобальтат-аниона, обладают уникальной каталитической активностью в реакции карбонилирования арилгалогенидов:



Активация арилгалогенида протекает по анион-радикальному механизму [3]. Исследование каталитической системы методом ИК спектроскопии позволило предположить, что каталитический комплекс в условиях кобальткатализируемого карбонилирования арилгалогенидов принимает форму циклического металлолактона. Это предположение подтверждено теоретическим расчетом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-90104-Мол\_а).

1. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А. *ЖПХ*. **2005**. 78(11). 1875.
2. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ларионов Е.В., Полукеев В.А. *ЖПХ*. **2007**. 80(4). 584.
3. Боярский В.П., Полякова С.М., Ларионов Е.В., Жеско Т.Е., Боярская И.А. *ЖОХ*. **2007**. 77(5). 819.

### РАСЧЕТ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛА РЕАКЦИИ КОБАЛЬТКАТАЛИЗИРУЕМОГО КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ

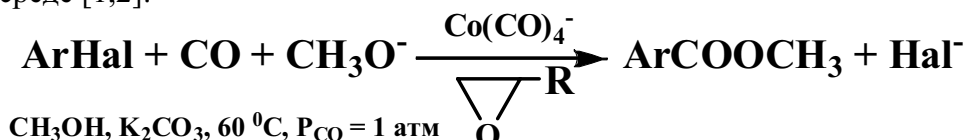
В.П. Боярский<sup>1</sup>, Г.Г. Дука<sup>2</sup>, И.А. Боярская<sup>1</sup>

1 - Санкт-Петербургский государственный университет

2 - АН Республики Молдова

iralbo@yahoo.com

Комплексы, образующиеся при взаимодействии гидрокарбонила кобальта с оксиранами, являются эффективными катализаторами карбонилирования арилгалогенидов в спиртово-основной среде [1,2]:



В работе [3] показано, что активация арилгалогенида протекает по анион-радикальному механизму, а каталитический комплекс в условиях кобальткатализируемого карбонилирования арилгалогенидов принимает форму циклического металлолактона, что подтверждено теоретическим расчетом [4].

В данной работе нами проведен теоретический анализ отдельных стадий каталитического цикла реакции кобальткатализируемого карбонилирования с использованием расчета методом DFT UB3LYP/6-31+G\*\*. Показано, что предложенный нами ранее как гипотеза [3] механизм кобальткатализируемого карбонилирования арилгалогенидов термодинамически возможен и подтверждено предположение о том, что кобальтлактонная структура сохраняется на всем протяжении реакции карбонилирования.

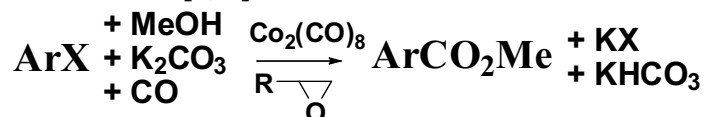
**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-90104-Мол\_а).

1. Жеско Т.Е., Боярский В.П. *Кинетика и катализ*. **1994**. 35(2). 320.
2. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А. *ЖПХ*. **2005**. 78(11). 1875.
3. Боярский В.П., Полякова С.М., Ларионов Е.В., Жеско Т.Е., Боярская И.А. *ЖОХ*. **2007**. 77(5). 819.
4. Боярский В.П., Боярская И.А., Дука Г.Г. *ЖОХ*. **2008**. 78(7). 1144.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНА В ПОЛИГАЛОГЕНБЕНЗОЛАХ НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ КОБАЛЬТКАТАЛИЗИРУЕМОГО КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ

В.П. Боярский<sup>1</sup>, М.С. Фонарь<sup>2</sup>, Т.Ш. Хайбулова<sup>1</sup>  
 1 - Санкт-Петербургский государственный университет  
 2 - Институт прикладной физики АН Республики Молдова  
 taniaxria@mail.ru

Недавно нами была разработана для процесса карбенилирования арил- и гетарилгалогенидов эффективная каталитическая система на основе модифицированного оксидом карбонилла кобальта [1, 2]:



В работе [3] было показано, что активация арилгалогенида протекает по анион-радикальному механизму. Данный механизм принципиально отличается от обычного механизма  $S_NAr$  тем, что арилфториды менее реакционноспособны в таких реакциях, чем арилхлориды и арилбромиды, и обычно совсем не подвергаются нуклеофильному замещению.

Для дополнительного доказательства механизма кобальткатализируемого карбенилирования мы провели реакцию с использованием в качестве субстрата 2-фтор-1,4-дихлорбензола. При этом были получены либо 2-фтор-4-хлорбензойная кислота (при небольшой конверсии субстрата), либо 2-фтортерефталевая кислота (при полной конверсии). Продукты замещения фтора в условиях реакции не образовывались. Селективность карбенилирования в данном случае определяется исключительно природой галогена, так как карбенилирование в тех же условиях 1,2,4-трихлорбензола приводит к преимущественному получению 2,5-дихлорбензойной кислоты. Полученные результаты свидетельствуют в пользу анион-радикальной активации арилгалогенидов кобальтовым катализатором.

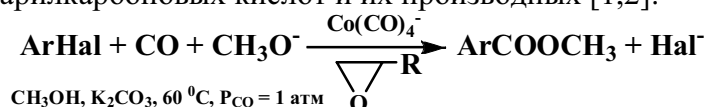
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-90104-Мол\_а).

1. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А. *ЖПХ*. **2005**. 78(11). 1875.
2. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ларионов Е.В., Полукеев В.А. *ЖПХ*. **2007**. 80(4). 584.
3. Боярский В.П., Полякова С.М., Ларионов Е.В., Жеско Т.Е., Боярская И.А. // *ЖОХ*. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 819.

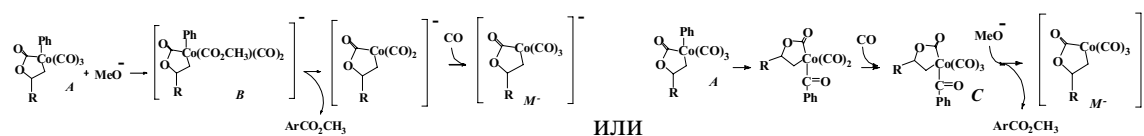
## КОНКУРЕНЦИЯ ДВУХ ВОЗМОЖНЫХ ПУТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ КОБАЛЬТКАТАЛИЗИРУЕМОГО КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ

В.П. Боярский<sup>1</sup>, Ю.М. Чумаков<sup>2</sup>, И.А. Боярская<sup>1</sup>, Ю.А. Симонов<sup>2</sup>, Г.Г. Дука<sup>3</sup>  
 1 - Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
 2 - Институт прикладной физики АН Республики Молдова, Кишинев, Молдова  
 3 - АН Республики Молдова, Кишинев, Молдова  
 duca@asm.md

Кобальткатализируемое карбенилирование арилгалогенидов является удобным способом синтеза различных арилкарбоновых кислот и их производных [1,2]:



В работах [3,4] показано, что активация арилгалогенида протекает через образование арилкобальтового циклического металлолактона. Дальнейший путь реакции ранее не был исследован. Образование конечного продукта реакции – метилового эфира арилкарбоновой кислоты – из арилкобальтового комплекса *A* возможно двумя путями, различающимися последовательностью стадий:



В литературе постулировано протекание реакции через образование анионного комплекса *B*, однако никаких доказательств в пользу этого не приводится. В данной работе нами проведен расчет геометрии переходного состояния и определены энергии активации для стадий, отвечающих за выбор того или иного пути протекания реакции.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-90104-Мол\_а).

Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А. *ЖПХ*. **2005**. 78(11). 1875.

Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ларионов Е.В., Полукеев В.А. *ЖПХ*. **2007**. 80(4). 584.

Боярский В.П., Полякова С.М., Ларионов Е.В., Жеско Т.Е., Боярская И.А. *ЖОХ*. **2007**. 77(5). 819.

Боярский В.П., Боярская И.А., Дука Г.Г. *ЖОХ*. **2008**. 78(7). 1144.

## ОКТАСУЛЬФОФЕНИЛТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИН КОБАЛЬТА – ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРИТА ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ

Е.А. Власова<sup>1</sup>, А.С. Погорелова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

<sup>2</sup> - Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

vea@isuct.ru

Известно, что нитрит необходим для нормальной жизнедеятельности человеческого организма, являясь важнейшим резервуаром оксида азота (II). В связи с этим в последние годы активно проводятся исследования редокс-реакций с участием нитрита, катализируемых комплексами металлов с порфиразиновыми лигандами.

В настоящей работе исследована каталитическая активность октасульфобензилтетрапиразинопорфиразина кобальта в реакции восстановления нитрита диоксидом тиомочевина (ДОТМ). Первый этап исследования заключался в изучении реакции металлокомплекса с ДОТМ в анаэробных условиях при разных значениях pH. Показано, что при pH 8.3 наблюдается линейная зависимость константы скорости восстановления от концентрации ДОТМ, при pH 9.7 – данная зависимость нелинейна, но линеаризуется в координатах  $1/k_{\text{набл1}} - 1/[\text{ДОТМ}]$  во всем изученном интервале концентраций, т.е. реализуется кинетика Михаэлиса-Ментен. Установлено, что в нейтральных средах восстановление комплекса кобальта определяется распадом ДОТМ с образованием сульфоксилата, в щелочных - протекает по ассоциативному механизму.

Второй этап исследования заключался в изучении взаимодействия восстановленного комплекса кобальта с нитритом в анаэробных условиях. Показано, что зависимость константы скорости от концентрации нитрита нелинейна, но линеаризуется в координатах  $1/k_{\text{набл2}} - 1/[\text{NaNO}_2]$ . На основании активационных параметров сделан вывод о том, что скоростьопределяющая стадия является ассоциативным процессом, сопровождающимся присоединением нитрита к комплексу, за которым следует быстрый внутримолекулярный перенос электрона.

Установлено, что промежуточным продуктом восстановления нитрита диоксидом тиомочевина является NO, конечным – NH<sub>3</sub>. Полученные в работе данные сопоставлены с



результатами исследований взаимодействия нитрита с ДОТМ в присутствии тетрасульфоталоцианина кобальта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Румынская Академия (07-03-91687-РА-а).

## P,N - И P,P - БИДЕНТАТНЫЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТОРЫ НА ОСНОВЕ (2-АНИЛИНОМЕТИЛ)ПИРРОЛИДИНА

К.Н. Гаврилов<sup>1</sup>, Е.А. Расторгуев<sup>1</sup>, С.Е. Любимов<sup>2</sup>, Н.Н. Грошкин<sup>1</sup>, М.Г. Максимова<sup>1</sup>,  
А.С. Сафронов<sup>2</sup>, В.А. Даванков<sup>2</sup>, М.Т. Reetz<sup>3</sup>

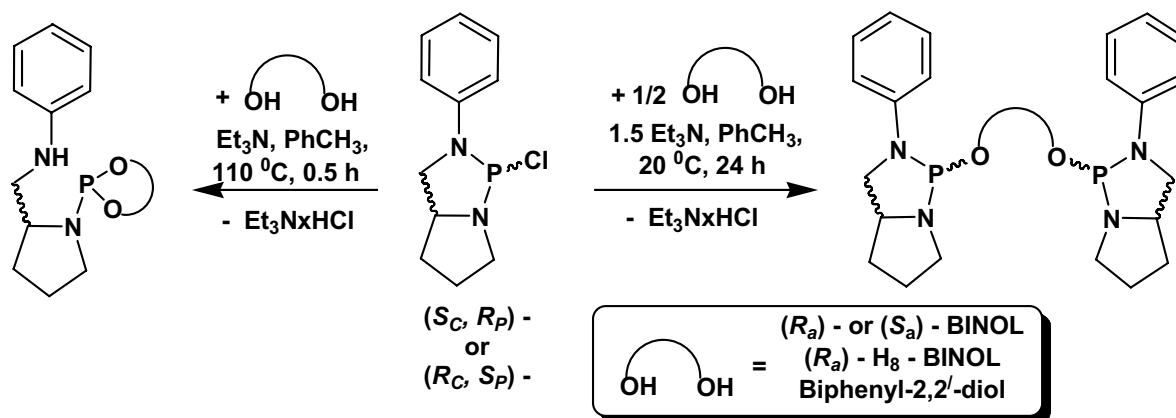
<sup>1</sup> - Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина, Рязань, Россия

<sup>2</sup> - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> - Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mulheim an der Ruhr, Germany

k.gavrilov@rsu.edu.ru

На основе доступных (*S*)- и (*R*)- (2-анилинометил)пирролидинов получены (2*R*,5*S*)- и (2*S*,5*R*)- энантиомеры удобного фосфорилирующего реагента - 3-фенил-2-хлоро-1,3-диаза-2-фосфобикало[3.3.0]октана. С их участием синтезированы две группы *P,N* - и *P,P* - бидентатных лигандов фосфитной природы:



Новые амидофосфиты и диамидофосфиты продемонстрировали хорошую энантиоселективность в Pd-катализируемом аллилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата действием  $\text{NaSO}_2p\text{Tol}$  (до 88% *ee*),  $(\text{CH}_2)_4\text{NH}$  (до 98% *ee*),  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  (до 94% *ee*) и  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  (до 95% *ee*). Практически значимая Pd-катализируемая реакция алкилирования аллилацетата этил 2-оксохроман-3-карбоксилатом осуществлена с оптическим выходом 98%. Кроме того, эти лиганды показали превосходную энантиоселективность в Rh-катализируемом гидрировании ряда сложных эфиров  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот (до 99.9% *ee*).

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 05-1000008-8064) и РФФИ (грант № 08-03-00416-а).

# ПЕРВЫЙ ПРИМЕР КАТАЛИТИЧЕСКОГО СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАРИЛДИСУЛЬФИДОВ К ИНТЕРНАЛЬНЫМ АЛКИНАМ

К.А. Гайдук<sup>1</sup>, Н.В. Орлов<sup>1</sup>, В.П. Анаников<sup>1</sup>, И.П. Белецкая<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

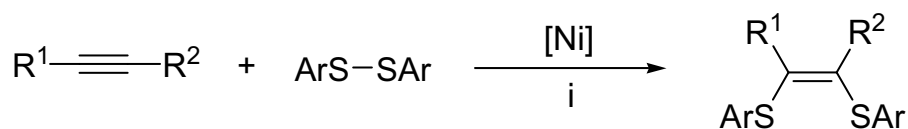
<sup>2</sup> - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
k-gayduk@ya.ru

Катализируемое комплексами переходных металлов присоединение S-S и S-H связей к алкинам является удобным способом получения винилсульфидов. С начала 90-х годов разработаны синтетические методы для проведения стереоселективного присоединения связи S-S к терминальным алкинам, а так же регио- и стереоселективного присоединения связи S-H к терминальным и интернальным алкинам. [1] Однако, не смотря на продолжительные усилия, до настоящего времени не было известно ни одного примера катализируемого комплексами переходных металлов присоединения связи S-S к интернальным алкинам.

Ранее в нашей лаборатории были найдены новые каталитические системы для проведения стереоселективного (Z/E>99/1) присоединения диалкилдисульфидов и диалкилдиселенидов к алкинам с высокими выходами (60-90%). В качестве катализаторов использованы дешевые и доступные соединения Ni и Pd. Оптимальным лигандом для Ni каталитической системы оказался PMe<sub>2</sub>Ph, а для Pd каталитической системы - PCy<sub>2</sub>Ph. Обе каталитические системы были в значительной степени толерантны к заместителям при тройной связи в алкине. [2]

Обнаружение явления "leaching" и его использование в дизайне каталитической системы позволило разработать синтетический метод для присоединения циклических дихалькогенидов к терминальным алкинам с высокими выходами продуктов (50-90%). [3]

В настоящей работе мы описываем новую каталитическую систему для стереоселективного присоединения диарилдисульфидов к интернальным алкинам с высокими выходами (55-90%) и превосходной стереоселективностью (Z/E>99/1). Важным достоинством каталитической системы является толерантность к заместителям при тройной связи в алкинах, а так же в ароматическом кольце диарилдисульфидов.



i = 100 °C; 8ч; 30 мол.% MePh<sub>2</sub>P; 3 мол.% Ni(acac)<sub>2</sub>; без растворителя

Исследование механизма каталитической реакции позволило выяснить причины различной активности терминальных и интернальных алкинов в реакциях присоединения S-S связи.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-03-00851 и Программы №1 ОХНМ РАН.

## Список литературы

[1] I. P. Beletskaya, V. P. Ananikov, *Eur.J.Org.Chem.* **2007**, 3431.

[2] V.P. Ananikov, K.A. Gayduk, I.P. Beletskaya, V. N. Khrustalev, M. Yu. Antipin, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 2420.

[3] V.P. Ananikov, K.A. Gayduk, I.P. Beletskaya, V. N. Khrustalev, M. Yu. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1149.

## ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'-КАРБОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА КООРДИНАЦИОННО СВЯЗАННОГО С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГЕОТЕКСТИЛЬНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО МАТЕРИАЛА

О.В. Горнухина<sup>1</sup>, И.А. Вершинина<sup>2</sup>, О.А. Голубчиков<sup>1</sup>

*1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*2 - Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия*

*gornoukhina@isuct.ru*

Области применения металлокомплексов порфиринов значительно расширяются за счет создания самоорганизующихся координационных систем, как в растворе, так и на поверхности полимерных носителей.

С практической точки зрения большой интерес представляет высокая активность металлопорфиринов в техническом катализе химических, электрохимических и фотохимических процессов. Поэтому в данной работе предложен метод модификации геотекстильного полипропиленового материала (ГОПП) Со-5,10,15,20-тетракис(4'-карбоксифенил)порфирином (СоТСРР).

Цель работы заключалась в получение гетерогенного катализатора на основе 5,10,15,20-тетракис(4'-карбоксифенил)порфирина кобальта координационно связанного с поверхностью геотекстильного полипропиленового материала. Поверхность ГОПП предварительно подвергалась химической активации, которую проводили в две стадии: 1 стадия – бромирование; 2 – гидролиз или аминолиз образовавшихся связей углерод-галоген.

Изменения, происходящие на поверхности ГОПП в результате модифицирования, исследовали методами: ИК МНПВО и UV-VIS спектроскопии.

Образовавшиеся на поверхности ГОПП функциональные группы можно использовать для дальнейшей модификации. Для этой цели был использован (СоТСРР). Закрепление макромолекул металлопорфирина происходит за счет координационного связывания.

Полученный материал был исследован на каталитическую активность в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия. Выбраны оптимальные условия проведения реакции, при которых окисление диэтилдитиокарбамата идет с наивысшей скоростью, что позволяет с большей точностью определять кинетические параметры. Значение скорости максимально при pH = 7,6. Во всех случаях процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка по субстрату.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-00635а.

## НИКЕЛЬ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЭЛЕКТРОФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

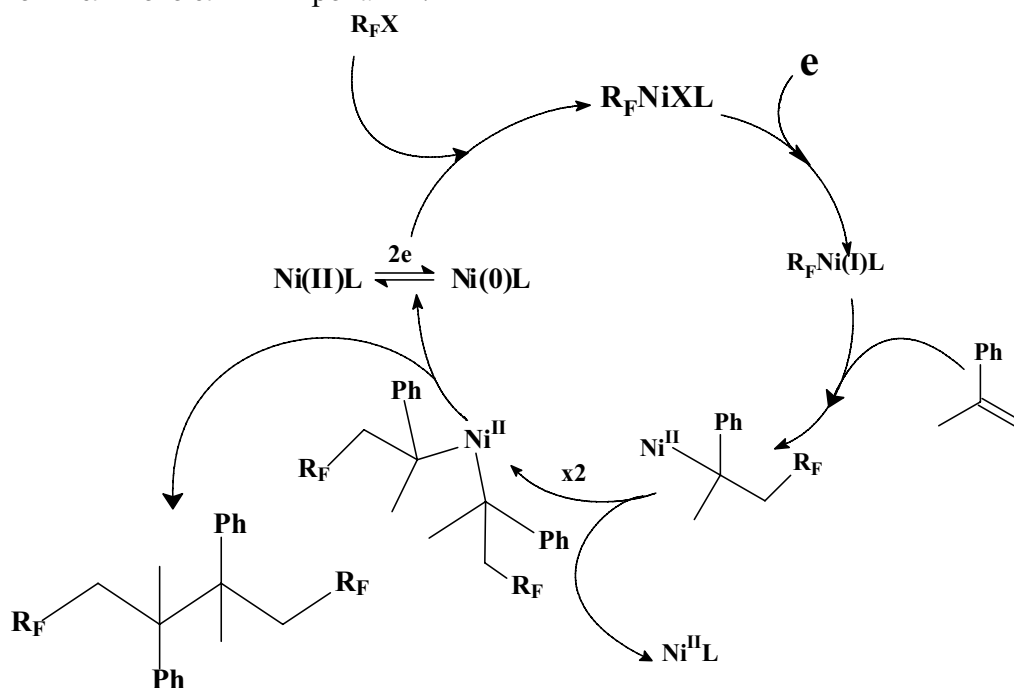
Т.В. Грязнова, Д.Ю. Михайлов, Ю.Г. Будникова, О.Г. Синяшин

*Учреждение РАН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань*

*tatyanag@iopc.knc.ru*

Фторорганические соединения обладают уникальными физическими и биологическими свойствами, благодаря которым широко используются в медицине, агрохимии и в качестве различных материалов. Существуют разнообразные методы введения фторалкильных синтонов в субстраты. Успешно осуществляется и электрохимическое генерирование фторалкильных радикалов. С целью поиска новых путей электрохимического полифторалкилирования олефинов было изучено электрокаталитическое генерирование полифторалкильных радикалов в присутствии никельорганических катализаторов. Обнаружено, что эффективное перфторалкилирование олефинов протекает в условиях электрокаталитической генерации

комплекса Ni(0)bipy (предшественника NiBr<sub>2</sub>bipy). Анализ спектральных характеристик полученных соединений позволил приписать продуктам реакции димерное строение, что подтверждено методом РСА. На основании полученных результатов была предложена схема протекания реакции, включающая стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования.



В отсутствие Ni-органических катализаторов процесс полифторалкилирования олефинов не протекает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранта N 07-03-00213-а, Комплексных программ ОХНМ РАН № 1 и 8.

## НОВЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С N-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В РЕАКЦИЯХ АКТИВАЦИИ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

А.В. Долганов<sup>1</sup>, А.В. Якиманский<sup>2</sup>, М.Я. Гойхман<sup>2</sup>, И.В. Подешво<sup>2</sup>, Т.В. Магдесиева<sup>3</sup>

<sup>1</sup> - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва

<sup>2</sup> - Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> - Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

dolganov\_sasha@mail.ru

Одним из актуальных направлений в химии координационных соединений является создание эффективных каталитических систем для активации H<sup>+</sup> и O<sub>2</sub> на основе структурных и функциональных моделей природных процессов. Исследованы комплексы переходных металлов с полимерными лигандами, содержащими бихинолильные фрагменты.

Разработан новый тип «конформационно-настраиваемых» каталитических систем для активации молекулярного O<sub>2</sub> в окислительных процессах на основе Cu(I)-содержащих полиамидокислот с различной степенью конформационной жесткости полимерной цепи. На основе данной реакции разработан ряд эффективных электрокаталитических процессов окисления различных классов органических соединений с участием молекулярного O<sub>2</sub>:

- окисление алифатических спиртов и аминов до карбонильных соединений;
- окислительная димеризация алкинов;
- гидроксирование фенолов;

Реакции протекают в мягких условиях, что обеспечивает высокую селективность процессов.

На основании электрохимических, спектральных данных и результатов квантово-химических расчетов предложены электродокаталитические схемы, имеющие аналогию с природными ферментативными процессами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00743)

## ОБЪЁМНЫЕ P- ХИРАЛЬНЫЕ ДИАЗАФОСФОЛИДИНЫ КАК МОНОДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ АСИММЕТРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

С.В. Жеглов<sup>1</sup>, К.Н. Гаврилов<sup>1</sup>, Э.Б. Бенецкий<sup>2</sup>, Т.Б. Гришина<sup>1</sup>, Е.А. Расторгуев<sup>1</sup>,  
М.Г. Максимова<sup>1</sup>, В.А. Даванков<sup>2</sup>, S. Rosset<sup>3</sup>, G. Bailat<sup>3</sup>, A. Alexakis<sup>3</sup>, B. Schaffner<sup>4</sup>,  
A. Borner<sup>4</sup>

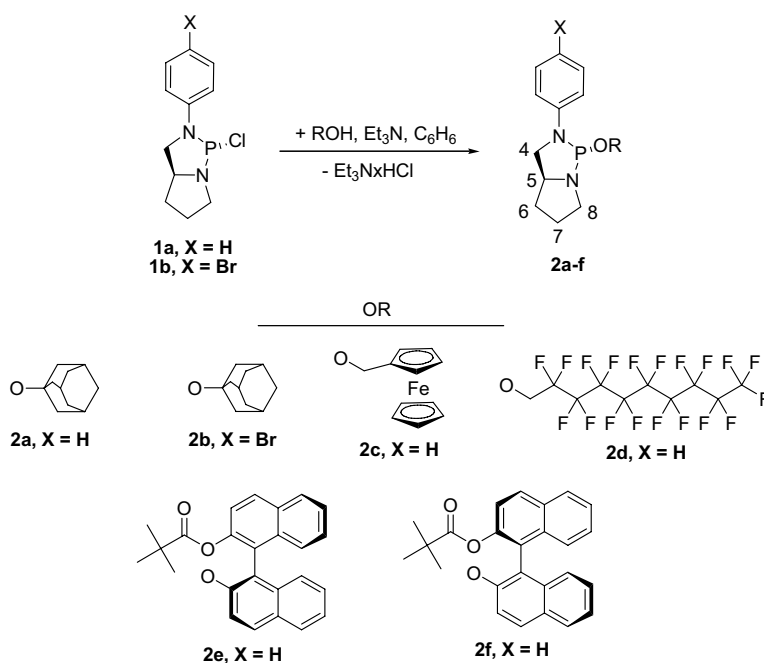
1 - Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина, Рязань, Россия

2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

3 - Departement de Chimie Organique Universite de Geneve, 30 quai Ernest Ansermet, 1211 Geneve 4, Switzerland

4 - Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V., Rostock, Germany  
shuttlezh81@mail.ru

Новые монодентатные диамидофосфиты были получены на основе доступных (*S*)-(2-анилинометил)пирролидина и (*S*)-(2-*para*-бром-анилинометил)пирролидина. Взаимодействием этих соединений с  $\text{PCl}_3$  синтезированы фосфорилирующие реагенты **1a** и **1b**.



Показана возможность использования полученных *P*-хиральных диазафосфолидинов в качестве лигандов в реакциях асимметрического аллильного замещения. В частности, в катализируемом палладием сульфониловании 1,3-дифенилаллилацетата *p*-толуолсульфинитом натрия достигается до **87%** ее (с использованием лиганда **2e**), в алкилировании диметилмалонатом – до **92%** ее (**2a**), аминировании дипропиламном до **93%** ее (**2d**) и аминировании пирролидином до **99%** ее (**2f**). Кроме того в Rh-катализируемом гидрировании ряда сложных эфиров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот лиганды **2a** и **2d** показали высокую энантиоселективность (**98** и **76** % *ee* соответственно).

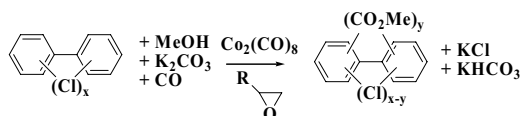
Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 05-1000008-8064) и РФФИ (грант № 08-03-00416-а).

## СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ

Т.Е. Жеско, В.А. Никифоров, К.А. Степанов, Е.А. Савичева  
Санкт-Петербургский государственный университет  
zhesko@mail.ru

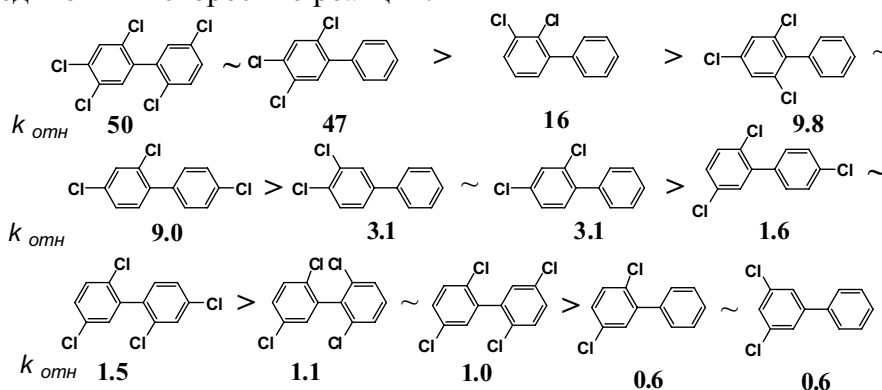
Полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к группе 12 стойких органических загрязнителей (СОЗ). До 90-х годов ПХБ широко использовались в технике. Являясь высоко токсичными соединениями, ПХБ чрезвычайно стойки к биологическому и химическому разложению. По этой причине интерес к поиску эффективных методов обезвреживания ПХБ очень велик.

Ранее на примере технических смесей ПХБ «Трихлордифенил» (ТДХ) и «Совтол» нами была впервые показана возможность вовлечения ПХБ в реакцию каталитического карбонилирования:



Сложный состав технических смесей ПХБ, содержащих более 70 конгенов, не дает возможности оценить влияние строения исходных ПХБ на селективность карбонилирования.

Нами было проведено изучение реакции карбонилирования на примере 13 специально синтезированных конгенов ПХБ. Изучение влияния структуры ПХБ на селективность карбонилирования в каталитической системе карбонил кобальта – оксид пропилена – основание показало отсутствие прямой зависимости между степенью хлорированности исходных соединений и скоростью реакции:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-90104-Мол\_а).

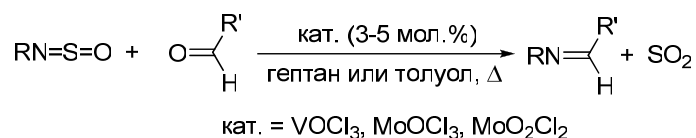
## ОКСОХЛОРИДЫ ВАНАДИЯ И МОЛИБДЕНА - КАТАЛИЗАТОРЫ ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА МЕЖДУ N-СУЛЬФИНИЛАМИНАМИ И КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

П.А. Жижко, А.А. Жижин, Д.Н. Зарубин, Н.А. Устынюк  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва,  
Россия  
zhibob@mail.ru

В последние годы наблюдается неуклонный рост интереса к процессам гетерометатезиса кратных связей углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом, протекающим в условиях металлокомплексного катализа. Реакции метатезисного переноса имидо-группы

составляют одно из наиболее привлекательных направлений гетерометатезиса как в теоретическом, так и прикладном отношении.

Недавно мы нашли, что оксохлориды ванадия и молибдена катализируют реакцию оксоимидного метатезиса между *N*-сульфиниламинами и альдегидами, и разработали новый безводный метод синтеза оснований Шиффа на основе данной реакции [1]:



Найдено, что иммобилизация оксохлорида ванадия на силикагеле приводит к значительному повышению его каталитической активности, как это продемонстрировано на примере реакции 2,4,6-Cl<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NSO с бензальдегидом:

| Кат. (5 мол %)  | Условия реакции   | Время полного завершения реакции |
|---|-------------------|----------------------------------|
| VOCl <sub>3</sub>                                     | 98°C              | 6 ч                              |
| VOCl <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>                   | 98°C              | < 10 мин                         |
| VOCl <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>                   | T <sub>комн</sub> | 3.5 ч                            |
| VOCl <sub>x</sub> /(SiO <sub>2</sub> ) <sub>300</sub> | T <sub>комн</sub> | 1.5 ч                            |

Показано, что использование гетерогенных катализаторов на основе оксохлорида ванадия позволяет распространить данную реакцию на более широкий круг субстратов, включая некоторые кетоны, и, таким образом, существенно расширить возможности метода.

[1] Zhizhin A.A., Zarubin D.N., Ustynyuk N.A. *Tetrahedron Lett.* **2008**, v.49, p.699-702

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00939)*

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА

Р.М. Загитов<sup>1</sup>, А.Ш. Мухтаров<sup>2</sup>, Л.А. Петухова<sup>3</sup>, О.П. Яблонский<sup>4</sup>, А.А. Петухов<sup>5</sup>

<sup>1</sup> - ОАО "Нижнекамскнефтехим", НТЦ, Нижнекамск, Россия

<sup>2</sup> - Казанский государственный университет, Казань, Россия

<sup>3</sup> - Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

<sup>4</sup> - Ярославский государственный технологический университет, Ярославль, Россия

<sup>5</sup> - Нижнекамский химико-технологический институт казанского государственного технологического университета, Нижнекамск, Россия  
petukhova\_liubov@mail.ru

Проведено изучение влияния воды на процесс взаимодействия молибдена с гидропероксидом этилбензола (ГПЭБ) в смеси этилбензола и этанола. Анализ состава раствора проводился методом ЯМР <sup>1</sup>H. Характер кинетических кривых показал, что скорость убыли гидроперекиси зависит от исходного содержания воды. Определен порядок реакции по воде. В ходе экспериментов замечено изменение ширины, формы линии и химического сдвига ЯМР<sup>1</sup>H ОН-протона этанола. Зависимость ширины линии от времени имеет ярко выраженный максимум. Время наступления максимума зависит от исходного содержания воды в реакционной смеси. Наблюдаемая в экспериментах зависимость ширины и формы линии ОН протона этанола объяснена многопозиционными обменными взаимодействиями между ОН-протонами этанола и промежуточными кислотно-основными частицами образующимися в процессе разложения ГПЭБ в присутствии металлического молибдена. На основании анализов спектров ЯМР <sup>1</sup>H модельных смесей высказано предположение о природе этих частиц.

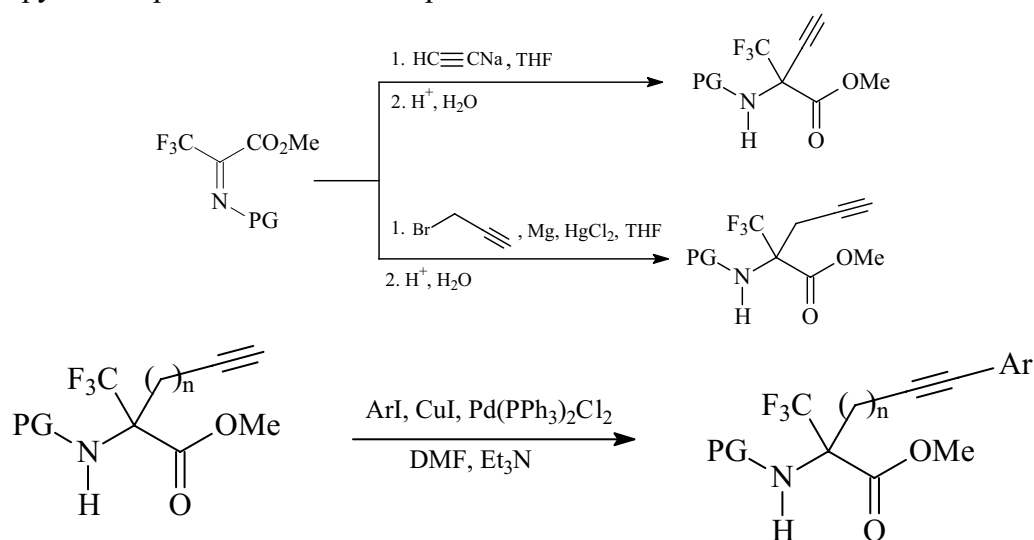
## РЕАКЦИЯ СОНОГАШИРЫ В СИНТЕЗЕ АЛЬФА-СF3-АЛЬФА-АМИНОКИСЛОТ

М.А. Зотова, Г.Т. Щетников, С.Н. Осипов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН  
osipov@ineos.ac.ru

На большом числе примеров показано, что введение фторалкильных группировок в молекулы биоактивных соединений значительно улучшает их фармако-кинетические свойства, такие как липофильность, устойчивость по отношению к протеолитическим ферментам, а также конформационная стабильность. Установление этих уникальных особенностей способствовало бурному развитию химии фторированных аминов и  $\alpha$ -аминокислот, способных селективно блокировать ряд важных ферментов, проявляя при этом широкий спектр биологических свойств<sup>1</sup>.

Нами разработан эффективный подход к синтезу новых производных  $\alpha$ -трифторметилсодержащих  $\alpha$ -аминокислот, основанный на взаимодействии иминов метилтрифторпирувата с ацетитенсодержащими C-нуклеофилами с последующим Pd-катализируемым кросс-сочетанием с арилгалогенидами.



Ar = Ph; 2- $\text{CH}_3\text{Ph}$ ; 2- $\text{NO}_2\text{Ph}$ ; PG = Boc, Cbz,  $\text{SO}_2\text{Ph}$ ; n = 0, 1

В результате получена серия новых  $\alpha$ -трифторметилзамещенных аминокислот содержащих интернальную тройную связь. Последние представляют интерес в качестве интермедиатов для синтеза функциональных производных пролина<sup>2</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА:

[1] Welch, J.T. *Tetrahedron* **1987**, 43, 3123.

[2] G.T. Shchetnikov, S.N. Osipov, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Synlett*, **2008**, 4, 578.

ФИНАНСЫ: гранты РФФИ № 07-03-00593, № 07-03-92171



## О СОСТОЯНИИ ПЛАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ CE–ZR–LA–O

М.И. Ивановская, Д.А. Котиков, Е.В. Фролова  
НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь  
ivanovskaya@bsu.by

Методами РФЭС и ЭПР исследованы особенности электронного состояния платины и ее координационного окружения на поверхности  $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ . Ранее показано, что система  $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$  (1,5 масс. %) является эффективным катализатором селективного окисления метана в синтез-газ. Установлено, что на хорошо развитой поверхности Ce–Zr–La–O происходит эффективная хемосорбция ионов Pt(IV) и их взаимодействие при нагревании (700 °C) с матрицей, что обеспечивает высокую каталитическую активность и термическую стабильность структурно-фазового состояния оксидной системы [1].

Оксидная матрица  $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  включает высокодисперсные фазы  $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$  и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  с кубической структурой, на границе раздела которых происходит локализация активных в катализе состояний платины. Из данных РФЭС и ЭПР следует, что наряду с кластерами  $[\text{Pt}^0\text{PtO}]$  присутствуют комплексы платины с ионами циркония и церия.

Методом ЭПР не обнаружены состояния  $\text{Pt}^+(5d^9)$  и  $\text{Pt}^{3+}(5d^7)$ . Поэтому появление в РФЭС-спектре Pt  $4f_{7/2}$  линий с  $E_{\text{св}}$  меньшей (71,2–71,8 эВ) и большей (73,7 эВ), чем в PtO (72,5 эВ) связано с образованием комплексов с переносом заряда:  $[\text{Pt}^{\delta+}-\text{Zr}^{(4-\delta)+}]$ ,  $[\text{Pt}^{(2+\delta)+}-\text{Ce}^{(4-\delta)+}]$ . На образование комплекса  $[\text{Pt}^{\delta+}-\text{Zr}^{(4-\delta)+}]$  указывает и появление после нанесения платины линии Zr  $3d_{5/2}$  с  $E_{\text{св}} = 180,5\text{--}181,5$  эВ значительно меньшей, чем в  $\text{ZrO}_2$  (182,3 эВ). Присутствие при этом в РФЭС-спектре линии O  $1s$  с  $E_{\text{св}} = 527,2$  эВ, меньшей, чем в оксидах  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2/\text{CeO}_x$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , указывает на активацию кислорода в окружении атомов циркония при хемосорбции платины на поверхности  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Изменение электронного состояния церия при нанесении платины (IV) с образованием активных поверхностных состояний  $\text{Ce}^{3+}$  подтверждается методом ЭПР, который позволяет различать поверхностные и объемные центры  $\text{Ce}^{3+}$ . Полученные данные позволяют предположить расположение Pt(II) как в кислородной вакансии в окружении атомов церия  $[\text{Pt}^{(2+\delta)+}-\text{Ce}^{(4-\delta)+}]$ , так и на поверхностном кислороде кристаллической решетки  $\text{CeO}_2 - [\text{Pt}^{(2+\delta)+}-\text{O}-\text{Ce}^{(4-\delta)+}]$ .

1. E. Frolova, M. Ivanovskaya, V. Sadykov et al., Progress in Solid State Chemistry, 2006. Vol. 33, № 2-4. P. 254-262.

*Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 3234).*

## ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ДИХЛОРОДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТО CU(II)

М.В. Ключев<sup>1</sup>, Д.Н. Рамазанов<sup>1</sup>, А.Л. Максимов<sup>2</sup>, Э.А. Караханов<sup>2</sup>

*1 - Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

*2 - Московский государственный университет, Москва, Россия*

*klyuev@inbox.ru*

Дихлородиметилглиоксимато Cu(II) в водно-ацетонитрильной среде при 293–343 К катализирует окисление циклогексана (ЦГ), циклогексена, бензола, этилбензола пероксидом водорода до соответствующих спиртов, кетонов, фенолов и кислот. На примере окисления ЦГ показано, что в оптимальных условиях получается 15% циклогексанола (ЦГЛ), 3% циклогексанона (ЦГН) и 10% адипиновой кислоты (АДК). При этом селективность процесса по спирту (по отношению к кетону) составила 83%. Энергия активации процесса составила  $62 \pm 10$  кДж/моль.

Исследование растворов дихлородиметилглиоксимато Cu(II) в ацетонитриле методом ESI-MS показало, что комплекс становится биядерным, причем один из атомов меди имеет степень окисления +1. При добавлении пероксида водорода уже через 2-3 минуты оба атома меди имеют степень окисления +1, но комплекс остается биядерным. По-видимому, именно он участвует в активации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> по мостиковому типу. Следует отметить, что при этом селективность по ЦГЛ и ЦГН существенно возрастает, а выход кислот уменьшается. Кинетические измерения показали, что скорость процесса окисления снижается через 5-7 минут реакции, несмотря на присутствие в системе значительного количества непрореагировавшего H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Данные масс-спектрологии показали, что к этому моменту биядерные комплексы меди переходят в моноядерные, которые малоэффективны.

Методом ВЭЖХ-МС изучено окисление ЦГЛ, ЦГН и АДК в присутствии дихлородиметилглиоксимато Cu(II). Скорость реакции во всех случаях оказалась выше, чем для ЦГ. Показано, что при окислении ЦГЛ практически не образуется ни ЦГН, ни АДК, а основными промежуточными продуктами являются диолы и триолы, кето-спирты и далее – 2-гидроксипентандиовая кислота. При окислении ЦГН, напротив, с первых минут реакции образуется АДК, которая образуется через промежуточные циклогексанон-2-ол и 1,2 циклогександион.

Приводятся и обсуждаются возможные схемы окисления и маршруты образования продуктов реакции.

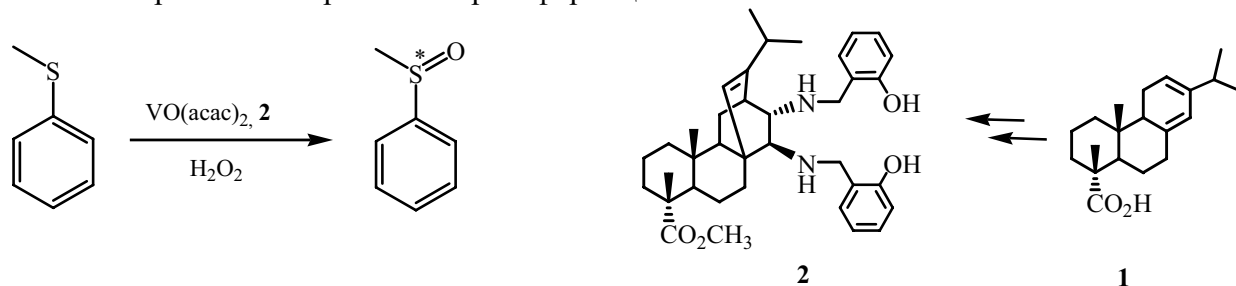
*Работа выполнена в рамках Программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект РНП.2.2.1.1, а также поддержана грантом РФФИ № 09-03-97556.*

## ХИРАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИТЕРПЕНОВ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В.Н. Конев, Д.Ю. Ющенко, Т.Б. Хлебникова, Ю.В. Матцат, З.П. Пай  
 Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия  
 konevv@catalysis.ru

В последние годы в асимметрическом металлокомплексном катализе достигнуты значительные успехи в области получения хиральных органических соединений в энантиомерно чистой форме. Тем не менее, несмотря на свои очевидные преимущества, широкое промышленное применение метода асимметрического катализа сдерживается рядом факторов. Одними из таких факторов являются высокая стоимость оптически чистых лигандов и чувствительность некоторых катализаторов к влаге и воздуху, что также приводит к увеличению стоимости асимметрического процесса.

Использование природных соединений, которые уже содержат хиральные центры, в качестве стартовых веществ для получения лигандов является одним из путей снижения их стоимости. Терпеноиды, выделяемые в достаточных количествах из многотоннажных продуктов переработки древесных растений могут использоваться в качестве оптически активных исходных соединений для создания ряда хиральных составляющих катализаторов асимметрических трансформаций.



Ранее мы разработали методы синтеза металлокомплексных катализаторов с фосфор- и азотсодержащими лигандами на основе производных левопимаровой (1) и дегидроабетиновой кислот, входящих в состав живиц и канифолей хвойных деревьев рода *Pinus* [1]. В результате наших дальнейших исследований были разработаны методы синтеза тетрадентатных лигандов (например, соединение 2) из левопимаровой кислоты. Полученные соединения в составе металлокомплекса с V(IV) были использованы для асимметрического окисления тиоанизола пероксидом водорода.

Литература:

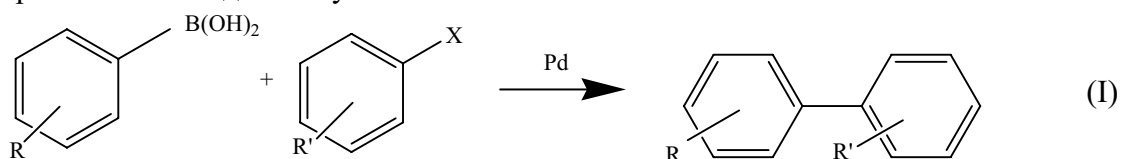
[1] T.B. Khlebnikova, N.N. Karpyshev, O.V. Tolstikova, A.G. Tolstikov. Synthesis of New Chiral Phosphorous- and Nitrogen-containing Ligands from Resin Acids. // *Chirality*.- 2004.- V. 16.- S40-S50.

## РЕАКЦИЯ СУЗУКИ-МИЯУРЫ С НЕАКТИВИРОВАННЫМИ АРИЛБРОМИДАМИ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт

*Иркутский государственный университет, химический факультет, Иркутск, Россия*  
*aschmidt@chem.isu.ru*

Открытая в 1981 г. катализируемая палладием реакция кросс-сочетания между борорганическими соединениями и арилгалогенидами (I) является важным препаративным методом получения С–С связей.



В литературе имеется лишь несколько примеров проведения реакции Сузуки с неактивированными арилбромидами при комнатной температуре. При этом недавно предложенная в [1] каталитическая система на основе Pd(OAc)<sub>2</sub> и алколюатов щеточных металлов в качестве оснований, вероятно, является наиболее простой и доступной. В настоящем докладе сообщается об еще более простой каталитической системе на основе PdCl<sub>2</sub> и NaOH, способной количественно превращать неактивированные и дезактивированные арилбромиды в реакции Сузуки с фенилборной кислотой при комнатной температуре в аэробных условиях.

Было установлено, что применение NaOH в качестве основания в реакции Сузуки при комнатной температуре в среде этанола или смеси этанол-вода способно обеспечить высокие выходы целевых продуктов перекрестного сочетания при тщательном подборе количества основания. Обнаруженное нами оптимальное количество основания было значительно меньшим, чем используемые большинством исследователей два и более эквивалента. Значительный избыток основания в случае использования щелочи приводил к практически полной остановке реакции, в то время как применение 20-30% избытка сопровождалось максимальной каталитической активностью и выходом продукта (80-90%). Время реакции при 22<sup>0</sup> С не превышало 1-2 часов. Реакция протекала селективно по продуктам перекрестного сочетания. Продуктов гомосочетания арилгалогенида и фенилборной кислоты обнаружено не было, что связано, по-видимому, с чрезвычайно мягкими условиями проведения реакции.

Литература

1. Deng C.L., Guo S.M., Xie Y.X., Li J.H., *Eur. J. Org. Chem.* (2007) P. 1457-1462.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ОКСИДОВ ЦИКЛОПЕНТЕНА И ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ф.М. Мамедов, З.А. Эхтибарова, А.А. Дашдамирова, М.И. Надири

*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева, г.Баку, Национальная Академия Наук Азербайджана  
elmararvana1@rambler.ru*

Реакции превращения оксидов циклоолефиновых углеводородов в присутствии гетерогенных катализаторов исследованы недостаточно.

Основными продуктами реакции превращения окисей циклоолефинов являются соответствующие кетоны, непредельные спирты и диеновые углеводороды, количество которых зависит от природы катализатора и структуры исходных окисей.

Превращение оксидов цикlopентена и циклогексена изучалось в проточной системе со стационарным слоем катализатора, в реакторе, изготовленном из кварцевого стекла, с внутренним диаметром 18–20 мм. Реактор помещался в трубчатую электропечь, оксиды циклоолефинов подавались в реактор дозатором при температурах от 100–400<sup>0</sup>С, объемной скорости подачи 0.5–1.0 ч<sup>-1</sup>. Продукты реакции собирались в змеевиковую ловушку, охлаждаемую смесью льда с солью. После отделения от реакционной воды и сушки, продукты реакции анализировали на хроматографе "Цвет-100" с пламенно-ионизационным детектором, используя в качестве подвижной фазы динонилфталат, нанесенный на хроматон N-AW (с зернением 0.2–0.25мм) в количестве 12% от веса носителя. При анализе использовалась стеклянная колонка длиной 1.0 м с наружным диаметром 6 мм. Рабочая температура колонки составляла 100<sup>0</sup>С, испарителя – 120<sup>0</sup>С. Предел точности измерителя малых токов ИМТ (0.5–1)·10<sup>-11</sup> А. Рекомендуемые расходы газов: водорода – 1.4–1.5 см<sup>3</sup>/мин, воздуха – 2.1 см<sup>3</sup>/мин, газа-носителя – гелия – 20 см<sup>3</sup>/мин.

При разработке метода газожидкостного хроматографического анализа в качестве эталона использованы цикlopентанон, циклогексанон, цикlopентенон, циклогексенон, цикlopентадиен и циклогексадиен, которые были получены нами встречным синтезом. Анализ продуктов реакции показали, что превращение оксидов протекает в двух направлениях – изомеризации и дегидратации.

Таким образом, проведенные нами опыты показали, что продуктами превращения оксидов цикlopентена и циклогексена над катализатором Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от температуры являются соответствующие кетоны, непредельные спирты и диеновые углеводороды. В этих условиях не наблюдалось сужение цикла исходных оксидов, а также их продуктов превращения.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОПЕРОКСИДАМИ

А.Ш. Мухтаров<sup>1</sup>, Р.М. Загитов<sup>2</sup>, Л.А. Петухова<sup>3</sup>, Д.Н. Земский<sup>4</sup>, Х.Э. Харлампиди<sup>3</sup>,  
А.А. Петухов<sup>4</sup>

*1 - Казанский государственный университет, Казань, Россия*

*2 - ОАО "Нижнекамскнефтехим", НТЦ, Нижнекамск, Россия*

*3 - Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*

*4 - Нижнекамский химико-технологический институт казанского государственного технологического университета, Нижнекамск, Россия  
petukhova\_liubov@mail.ru*

Процессы эпoксидирования олефинов органическими гидропероксидами нашли широкое применение в технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Наиболее часто в качестве катализаторов этих процессов используются соединения тяжелых металлов переменной валентности, такие как молибден в виде растворов

карбоксилатов, дикетонатов, алкоголятов и диолатов в соответствующем растворителе [1,2]. Известно и использование в качестве подобного катализатора каталитического молибденового комплекса (КМК), полученного на основе порошкообразного металлического молибдена (ПММ), окисленного этилбензола и этанола [2,3].

Нами предпринято изучение состава растворенного металлического комплекса, получаемого по методике [2] путем химического растворения ПММ в смеси этанола и гидропероксида этилбензола (ГПЭБ).

С целью выяснения состава приготовленного по прописи [2] каталитического комплекса, мы разрушили раствор КМК путем последовательного введения в него таких растворителей как этилбензол и изопентан с последующим отделением и сушкой образовавшегося осадка в атмосфере азота. По данным элементного анализа выделенный порошок содержал ~ 55,8 % масс Мо в расчёте на металл.

На основании данных ЯМР<sup>1</sup>H, нами установлено, что в выделенном осадке, содержание органических протонсодержащих фрагментов незначительно и составляет менее 10<sup>-2</sup> М.

Сделано предположение, что эти протонодонорные группы представляют собой ОН-группы. Результаты последующих исследований показали, что в сухом молибденсодержащем осадке концентрация подвижных протонов составляет ~6·10<sup>-2</sup> моль/г в пересчете на ОН группы.

ИК-спектр осадка имеет интенсивное поглощение в области 980 см<sup>-1</sup>, 500-900см<sup>-1</sup>, 1614см<sup>-1</sup> и 2500-3600 см<sup>-1</sup>. На основании этого сделан вывод, что осадок представляет собой смесь изополисоединений молибдена, характеризующихся наличием изолированных Мо = О связей, повышенной кратности [4] в цепях → Мо = О → Мо = О →.

Сигналов заметной интенсивности, ответственных за колебания типа углерод-углерод и углерод-водород не обнаружено. Данные ИК спектроскопии подтверждают выводы, полученные методом ЯМР.

Результаты выполненных обследований методами электронной и ЭПР спектроскопии подтвердили вывод, что выделенный из КМК осадок представляет собой смесь изополисоединений молибдена, характеризующихся различным соотношением между валентными состояниями Мо<sup>5+</sup> и Мо<sup>6+</sup>.

Литература

1. Кирпичников П.Л., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986. С. 104.
2. Карпенко Л.П., Серебряков Б.Р., Галантерник Р.Е., Кочаров В.Г. // Журн. прикл. химии. 1975. вып 8. С.1706.
3. Коновальчуков А.Г., Серебряков Б.Р., Рейтман Т.А., Кочаров В.Г., Дадашев Т.Б., Карпенко Л.Г. // Нефтехимия. 1975. Т.15. №3. С. 420.
4. Харитонов Ю.Я., Буслаев Ю.А., Кузнецова А.А. // Журн. неорг. химии. 1966. Т.11. вып.4. С. 821.

## СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА ПРИ ХРАНЕНИИ

Л.А. Петухова<sup>1</sup>, В.Н. Сапунов<sup>2</sup>, Д.Н. Земский<sup>3</sup>, Х.Э. Харлампиди<sup>1</sup>, А.А. Петухов<sup>3</sup>

*1 - Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*

*2 - Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*

*3 - Нижнекамский химико-технологический институт казанского государственного технологического университета, Нижнекамск, Россия  
petukhova\_liubov@mail.ru*

На стадии эпоксидирования процесса совместного получения стирола и окиси пропилена гидропероксидным методом используют каталитический молибденовый комплекс (КМК), получаемый взаимодействием порошкообразного металлического молибдена (ПММ) с

окисленным этилбензолом, содержащим  $\approx 25\%$  масс гидроперекиси этилбензола (ГПЭБ), и этанолом, взятых в соотношении  $\approx 1:1$ , при температуре  $55 \pm 5^\circ\text{C}$  [1].

Взаимодействие металлического молибдена с ГПЭБ и этанолом представляет собой сложный процесс, который приводит к образованию раствора, содержащего 0,1-0,5% масс растворенного молибдена (Mo), в расчете на металл.

Приготовленные молибденсодержащие растворы не стабильны при хранении и разрушаются с образованием молибденсодержащего осадка. Образующийся при разложении катализатора шлам не активен в реакции эпоксицирования, приводит к забивкам и отложениям в технологическом оборудовании и, как следствие, приводит к загрязнению окружающей среды.

Нами изучено влияние температуры, начального содержания растворенного молибдена, ГПЭБ и этанола на стабильность КМК при хранении.

В результате проведенных исследований установлено, что выпадение осадка из растворов КМК связано с процессами полимеризации и поликонденсации кислородсодержащих соединений молибдена, происходящими под влиянием температуры и содержащихся в нем компонентов. Определены константы и энергии активации разрушения катализатора. Показано, что зависимость константы разрушения КМК от начального количества растворенного в нем Mo имеет сложный вид. Установлено, что увеличение содержания растворенного молибдена в свежеприготовленном КМК до  $[\text{Mo}]_0 \approx 0,04$  г-ат/л приводит первоначально к увеличению константы скорости разрушения КМК. Увеличение начального содержания растворенного Mo (более 0,04 г-ат/л) приводит к уменьшению константы скорости разрушения КМК. Сделан вывод о механизме стабилизации КМК.

Выполнено, сравнительное изучение активности и избирательности образцов КМК, характеризующихся различным составом растворителя и  $[\text{Mo}]_0$ , в реакции эпоксицирования олефинов ГПЭБ. Сделан вывод об оптимальной величине  $[\text{Mo}]_0$ , характеризующейся стабильностью при хранении и активностью и избирательностью в реакции эпоксицирования олефинов.

Литература:

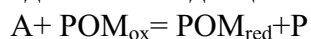
1. Карпенко Л.П. и др. Синтез катализатора эпоксицирования на основе металлического молибдена. / Карпенко Л.П., Серебряков Б.Р., Галантерик Р.Е., Коновальчуков А.Г., Кочаров В.Г. //Ж. прикл. химии, 1975, вып. 8, с. 1706-1709.
2. . Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986, с.104.

## **КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГВАЯЦИЛЬНОГО РЯДА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ**

Т.В. Поварницына, Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын, А.Л. Белоглазова  
*Архангельский государственный технический университет, г. Архангельск, Россия*  
*tpovarnitsyna@yandex.ru*

С целью изучения механизма и определения основных закономерностей каталитического окисления лигнинных веществ в процессах отбелки целлюлозы и окислительной делигнификации древесины проведены исследования кинетики окисления фенольных соединений гваяцильного ряда, являющихся модельными соединениями лигнина (феруловой кислоты и ванилинового спирта) молекулярным кислородом с использованием в качестве катализаторов комплексных соединений металлов переменной валентности – полиоксометаллатов (ванадомолибдофосфата натрия ГПА-5 и марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия ГПА-5-MnII). Исследовано влияние рН раствора, концентраций окисляемых веществ, молекулярного кислорода, катализатора и его природы на кинетику процесса. В результате проведенных исследований установлено, что в отсутствие катализаторов в кислой среде феруловая кислота и ванилиновый спирт не окисляются молекулярным кислородом. Использование

модифицированного ГПА-5-MnII – катализатора позволяет значительно интенсифицировать (в 2 раза) процесс по сравнению с применением ГПА-5. Установлено, что pH раствора оказывает значительное влияние на кинетику процесса. Зависимость константы скорости реакции от pH имеет экстремальный характер с оптимальным значением равным 3, что обусловлено активностью катализаторов и химизмом процесса. Экспериментальные данные по определению частных порядков реакции по окисляемому веществу, молекулярному кислороду и катализатору свидетельствуют о первом порядке реакции по основным реагирующим компонентам. Сравнение результатов исследований процесса в атмосфере кислорода и в инертной атмосфере (атмосфере аргона) позволило сделать вывод о циклическом механизме действия катализатора:



$POM_{red} + O_2 + 4H^+ = POM_{ox} + 2H_2O$ , где A- окисляемое вещество, P- продукт окисления, а  $POM_{ox}$  и  $POM_{red}$  соответственно окисленная и восстановленная форма катализатора.

На основании предложенного механизма разработана кинетическая модель процесса каталитического окисления при  $pH = const$ :

$-d[A]/dt = K' \cdot [O_2] \cdot [Kat] \cdot [A]$ , где  $K'$  – эффективная константа скорости каталитического окисления модельного соединения структурного звена лигнина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Архангельской области. Проект № 08-03-9880 p\_север\_a*

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.Р. Попова, А.Е. Кошелева, К.Г. Боголицын

*Архангельский государственный технический университет, г.Архангельск, Россия  
fishim@agtu.ru*

В соответствии с современными тенденциями приоритетные технологии должны базироваться на принципах “зеленой химии”, один из которых предусматривает использование селективных каталитических систем с целью повышения эффективности процесса. С этой точки зрения актуальной задачей является разработка теоретических основ и создание принципиально новых каталитических способов химической переработки растительной биомассы и лигносодержащих материалов с целью получения органических веществ с заданными свойствами. При этом в качестве окислителя в данных процессах чаще всего используется экологически безопасный окислитель - молекулярный кислород, а в качестве катализаторов комплексные соединения металлов переменной валентности.

На основании проведенных нами исследований разработан, обоснован и запатентован катализатор окисления лигнинных соединений фенольного ряда на основе комплексного соединения Mn (II) с органическими лигандами (ацетилацетон, N-фенилантраило-вая кислота).

С целью определения оптимальных условий, установления основных закономерностей превращения лигнинных веществ в процессе гомогенного каталитического окисления, разработки кинетической модели исследовано влияние pH раствора, концентрации катализатора, окисляемого вещества, молекулярного кислорода, температуры на кинетику процесса окисления родственных лигнину фенольных соединений (изоэвгенола, ванилина, феруловой кислоты) и малоизмененного диоксанлигнина растворенным кислородом в водно-щелочной среде. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия проведения процесса: pH раствора соответствует  $pK_a + 1$  (где  $K_a$  – константа ионизации фенольного соединения), концентрация катализатора до 10% от концентрации окисляемого вещества. Разработан механизм и кинетическая модель процесса. Установлено, что разработанный катализатор увеличивает скорость реакции на

100%, механизм каталитического окисления носит активационный характер, связанный с образованием промежуточного комплекса металл - фенольное соединение - кислород, в котором реализуется взаимная активация, как окисляемого вещества, так и окислителя.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ МЕТОДОМ ЭПР

И.В. Седов, П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян

*Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., г. Черноголовка  
isedov@icp.ac.ru*

Изучение механизма взаимодействия между компонентами металлоценовых каталитических систем полимеризации олефинов, строения активных центров полимеризации, механизма их функционирования и по сей день, спустя более 30 лет после открытия этих каталитических систем остается актуальной задачей. Наиболее известной и общепризнанной моделью механизма полимеризации является модель Коси – Арлмана, согласно которой активной в полимеризации частицей является металлцентрированный катион, детектирование которого является затруднительным. Однако, в некоторых работах [1] упоминается об образовании металлцентрированных радикалов в металлоценовых системах, которые могут быть активными центрами полимеризации.

В качестве объектов для изучения методом ЭПР нами были выбраны две металлоценовые системы  $(C_5H_5)_4Zr$ -MAO,  $(C_5H_5)_4Ti$ -MAO, проявляющие активность в полимеризации этилена. ЭПР-спектр системы  $(C_5H_5)_4Zr$  – MAO представляет собой синглетную линию с g-фактором 1,9972. ЭПР-спектр системы  $(C_5H_5)_4Ti$  – MAO содержит три линии с g-факторами 1.9705 (I), 1.9806 (II) и 1.9825 (III), интенсивность которых при комнатной температуре постепенно возрастает в течение 2 часов. При 60°C их появление наблюдается практически мгновенно.

В случае системы  $(C_5H_5)_4Zr$  – MAO после добавления к ней 1-гексена интенсивность наблюдаемого сигнала резко уменьшается, однако уже через час при 60°C наблюдается резкое (более чем в 5 раз по сравнению с исходной) возрастание интенсивности сигнала.

При добавлении к системе  $(C_5H_5)_4Ti$  – MAO после накопления в ней радикалов 1-гексена наблюдается резкое изменение интенсивности сигналов: уменьшение интенсивности сигнала (I) и увеличение сигналов (II) и (III). В дальнейшем, в течение часа наблюдается плавное увеличение интенсивности сигнала (I) и уменьшение интенсивности сигналов (II) и (III), т.е. система возвращается в начальное состояние. Вероятно, это связано с комплексообразованием титанцентрированных радикалов с 1-гексеном. Наряду с этим наблюдается появление слабого сигнала с g-фактором 2.0003, который, по-видимому, является углеродцентрированным радикалом, образовавшимся при присоединении титанцентрированного радикала к двойной связи молекулы 1-гексена.

[1] D. Cam, F. Sartori, A. Maldotti // *Macromol. Chem. Phys.* 1994, V. 195, P. 2817

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 08-03-00089а

## МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЙ КАТАЛИЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Н.Н. Сигаева, Д.Р. Газеева, Р.Х. Юмагулова, С.В. Колесов

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, г. Уфа  
gip@anrb.ru*

Присутствие металлоценов в составе иницирующей системы, содержащей пероксид бензоила либо азосоединение, оказывает влияние на скорость [1], характер протекания процесса полимеризации виниловых мономеров, в частности сглаживание гель-эффекта и выход стереорегулярного полимера. Ранее экспериментально была обнаружена



способность одного из металлоценов - ( $\text{Cp}_2\text{Fe}$ ) образовывать комплексы с пероксидом бензоила [2]. Было сделано предположение о координационно-радикальном механизме процесса полимеризации, что нашло подтверждение при исследовании кинетических зависимостей полимеризации метилметакрилата и стирола и молекулярных характеристик синтезируемых полимеров [3]. Полученные данные указывают на участие в процессе различных типов активных центров: свободнорадикальных и комплексно-связанных радикальных центров. Так, факт сглаживания гель-эффекта, свидетельствует о том, что часть радикальных центров не способна участвовать в реакции их квадратичного обрыва, и протекание реакции полимеризации происходит по типу “квазибезобрывной”. В системе одновременно находятся свободные радикалы, способные к реакции ограничения цепи, и комплексно-связанные, не способные из-за стерических затруднений вступать в реакции диспропорционирования или рекомбинации. Проявление действия металлоценов зависит от их состава, концентрации в полимеризационной системе и условия проведения полимеризации.

Учитывая результаты квантово-химических расчетов [4], предполагается, что радикал роста взаимодействует с атомом металла в металлоцене с образованием радикального комплекса. Рост цепи происходит как на радикалах роста:  $(\text{PhCOO})_2 \rightarrow 2 \text{PhCOO}^\bullet$ ;  $\text{PhCOO}^\bullet + \text{CH}_2=\text{CHPh} \rightarrow \text{PhCOO}-\text{CH}_2-\bullet\text{CHPh}$ , так и в результате внедрения мономера по лабильной связи углерод – железо с образованием нового координационно-связанного макрорадикала  $\text{PhCOO}^\bullet + \text{Cp}_2\text{Fe} \leftrightarrow \text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO}^\bullet)$ ;  $(\text{PhCOO})_2 + \text{Cp}_2\text{Fe} \rightarrow \text{Cp}_2\text{Fe}^\bullet(\text{OOCPh})_2$ ;  $\text{Cp}_2\text{Fe}^\bullet(\text{OOCPh})_2 + \text{CH}_2=\text{CHPh} \rightarrow \text{Cp}_2\text{Fe}-\text{C}^\bullet\text{HPh}-\text{CH}_2-\text{OCOPh}$

Металлоцен, координируясь с растущим радикалом, принимает непосредственное участие в стадии роста цепи и, вероятно, препятствует обрыву цепи по бимолекулярному механизму. При этом природа металла в иницирующей системе оказывает влияние на долю как свободных, так и комплексно-связанных радикальных активных центров.

1. Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А. // Высокомолек.соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 691.
2. Rixin L., Xiaohong Z., Shikang W. // Acta Polym. Sin. 1994. N. 3. P. 374, РЖХим - 1994. №8. - С.8С208.
3. Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Абдулгалимова А.У., Гарифуллина Р.Н., Прокудина Е.М., Сивак С.И., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. //Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1305.
4. Фризен А.К., Хурсан С.Л., Монаков Ю.Б.//ДАН. 2008. Т.422. № 3. С. 347.

## СТРОЕНИЕ 2-ХЛОР-3-ФЕНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.А. Симонов<sup>1</sup>, В.П. Боярский<sup>2</sup>, М.С. Фонарь<sup>1</sup>, К. Сувинска<sup>3</sup>

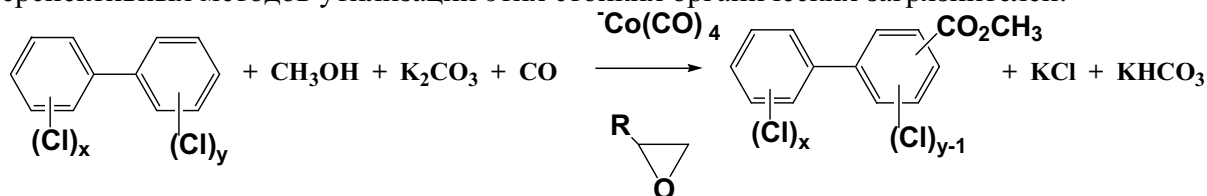
*1 - Институт прикладной физики АН Р. Молдова*

*2 - Санкт-Петербургский государственный университет, С.-Петербург, Россия*

*3 - Институт физической химии ПАН, Варшава, Польша*

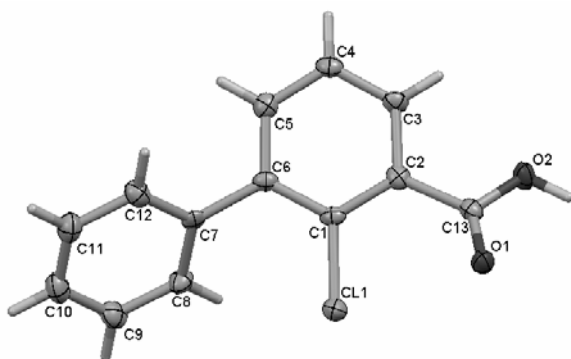
*simonov.xray@phys.asm.md*

Карбонилирование полихлорбифенилов (ПХБ) с использованием в качестве катализатора кобальткарбонильных комплексов интенсивно изучается в последние годы как один из перспективных методов утилизации этих стойких органических загрязнителей:



При этом важную роль играет выяснение региоселективности реакции, как критерий установления механизма процесса. Реакция карбонилирования 2,3-дихлорбифенила

протекает с замещением атома хлора в положении 3 и приводит к получению 2-хлор-3-фенилбензойной кислоты. Структура кислоты установлена методом РСА. Молекула имеет



угловое строение с диэдральным углом между ароматическими кольцами равным 48.7(1)°. Особенности кристаллической структуры данного соединения определяются стерическими взаимодействиями заместителей в положениях 2,4,2' и 6', устойчивым карбоксильным супрамолекулярным синтоном и слабыми взаимодействиями с участием карбонильного атома кислорода и атома хлора.

*Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Академией наук Р. Молдова, проект 08-03-90104 Мол\_a*

## ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ОКТЕНОМ-1 С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ КОНТРОЛЯ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ СТРУКТУРЫ

О.В. Смирнова<sup>1</sup>, В.И. Мащенко<sup>1</sup>, В.А. Тускаев<sup>2</sup>, Ю.Н. Белоконь<sup>3</sup>, С.С. Гагиева<sup>2</sup>, С.С. Галибеев<sup>1</sup>

*1 - Научно-исследовательская организация "Сибур-Томскнефтехим"*

*2 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*3 - Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова  
sov@niost.ru*

Интенсивные исследования в области синтеза новых каталитических неметаллоценовых систем полимеризации олефинов, среди которых выделяются бис(феноксиминные) комплексы переходных металлов, обусловлены возможностью получения с их помощью материалов с уникальными свойствами. Постметаллоценовые катализаторы проявляют повышенную активность и селективность в процессах получения диблок- и мультиблок-сополимеров. Также при использовании некоторых постметаллоценовых каталитических систем реализуется механизм «живой» полимеризации.

Олефиновые блок-сополимеры, получаемые в присутствии постметаллоценовых каталитических систем, являются перспективными полимерами и отличаются высокими потребительскими качествами. Такие блок-сополимеры легко перерабатываются в изделия и могут служить более технологичной и дешевой заменой многим традиционным эластомерным материалам.

Исследованы каталитические свойства бис-[N-(3,5-дитрет-бутилсалицилиден)-2,3,5,6-тетрафторфениламинат]титандихлорида в сополимеризации этилена с октеном-1. В качестве активатора использовали MAO (Aldrich). Результаты свидетельствуют, что в сополимеризации этилена с октеном-1 активность изучаемой системы в 1,5 раза выше, чем в гомополимеризации этилена. Температура плавления сополимера равна 110,7°C, тогда как гомополимера 142°C. Сополимер имеет степень кристалличности 31,25%, тогда как полиэтилен 37%.

Установлено, что при сополимеризации октена с этиленом активные центры катализатора более избирательно полимеризуют этилен, при соотношении  $[C_8H_{14}]/[C_2H_4] > 10$  в мономерной смеси образующиеся сополимеры содержат 75-85 мол.% этилена.

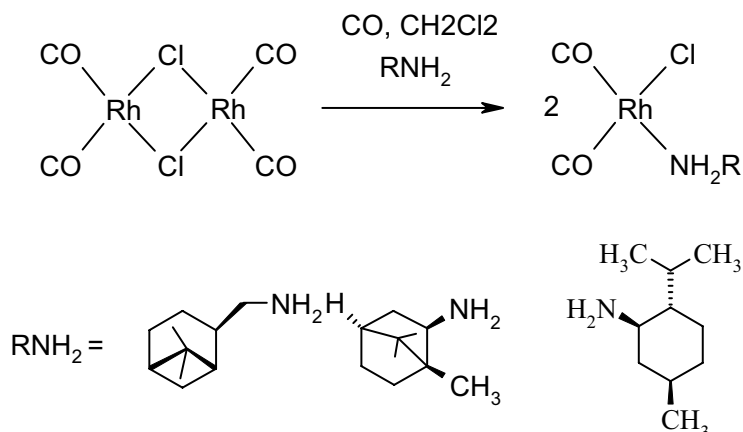
## ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОФЕНОНА ДИФЕНИЛСИЛАНОМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(I) С ХИРАЛЬНЫМИ АМИНАМИ

В.М. Уваров<sup>1</sup>, Д.А. Де Векки<sup>1</sup>, В.П. Решетилковский<sup>2</sup>, Н.К. Скворцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химии и технологии каучука и резины, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> - Dresden University of Technology, Institute of Industrial Chemistry, Dresden, Germany  
V.M.Uvarov@gmail.com

Синтезированы новые хиральные карбонильные комплексы родия с (-)-*cis*-MyrtNH<sub>2</sub>, (*R*)-(+)-BorneylNH<sub>2</sub> и (-)-MenthylNH<sub>2</sub>, строение доказано методами 2D ЯМР и ИК спектроскопии.



Изучены каталитические свойства полученных комплексов в реакции гидросилилирования ацетофенона дифенилсиланом. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает комплекс [Rh(CO)<sub>2</sub>(MenthNH<sub>2</sub>)Cl]; продуктами реакции являются 1-фенилэтоксидифенилсилан, 1-фенилвинилоксидифенилсилан и 1,1,3,3-тетрафенилдисилоксан.

Исследовано гидросилилирование ацетофенона дифенилсиланом в присутствии [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> и [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> и аминов *in situ*. Обнаружено, в присутствии [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> и при избытке амина, активность каталитической системы возрастает в ряду лигандов: (*R*)-(-)-*cis*-MyrtNH<sub>2</sub> < (*R*)-(-)-MenthylNH<sub>2</sub> ≈ (*R*)-(+)-BorneylNH<sub>2</sub>; селективность реакции увеличивается в ряду лигандов: (*R*)-(-)-*cis*-MyrtNH<sub>2</sub> < (*R*)-(+)-BorneylNH<sub>2</sub> < (*R*)-(-)-MenthylNH<sub>2</sub>. При использовании [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> и аминов *in situ* активность комплексов возрастает в ряду лигандов: (*R*)-(-)-MenthylNH<sub>2</sub> < (*R*)-(+)-BorneylNH<sub>2</sub> < (*R*)-(-)-*cis*-MyrtNH<sub>2</sub>, а селективность (*R*)-(-)-*cis*-MyrtNH<sub>2</sub> < (*R*)-(-)-MenthylNH<sub>2</sub> < (*R*)-(+)-BorneylNH<sub>2</sub>. Увеличение концентрации лиганда способствует повышению селективности реакции.

Исследовано гидросилилирование в микрореакторе, показана перспективность данного подхода. В частности, установлено, что время реакции может быть уменьшено в 3-5 раз, по сравнению с реактором смешения, что в свою очередь, положительно сказывается на выходе целевого продукта за счет уменьшения времени протекания побочных процессов, скорость которых может значительно возрастать с увеличением времени реакции.

## СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ТИТАНОЦЕНДИХЛОРИДА В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

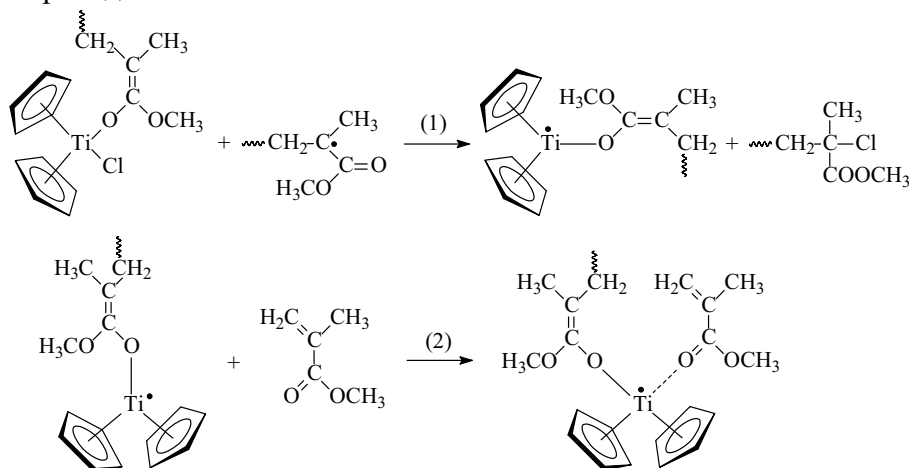
А.К. Фризен

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
FriesenAK@rambler.ru

В ряде работ было показано, что полиметилметакрилат (ПММА), получаемый радикальной полимеризацией в присутствии титаноцендихлорида (Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>), имеет

повышенную синдиотактичность. Это указывает на возможность непосредственного участия  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  в элементарных актах роста цепи. В данной работе на основании квантово-химических расчётов, выполненных с использованием теории функционала плотности, предложена схема формирования активного центра, ответственного за образование синдио-последовательности звеньев полимерной цепи.

Известно, что в процессе полимеризации происходит частичное восстановление молекул титаноцандихлорида до  $\text{Cr}_2\text{Ti}^+\text{Cl}$ . В настоящей работе показано, что рекомбинация (с выделением энергии 108 кДж/моль)  $\text{Cr}_2\text{Ti}^+\text{Cl}$  с ПММА-радикалами (R) приводит к образованию частиц  $\text{Cr}_2\text{Ti}^+(\text{R})\text{Cl}$ , содержащих связь титан – кислород. Их дальнейшие превращения приведены на схеме:



Изменения энтальпий реакций (1) и (2) составляют 46 и 7 кДж/моль, соответственно. В результате протекания реакции (2) образуется синдиоспецифический активный центр, рост цепи в котором происходит по координационно-радикальному механизму и имеет активационный барьер, равный 21 кДж/моль. Полученные результаты позволяют объяснить повышение синдиотактичности ПММА, синтезируемого в присутствии титаноцандихлорида.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 07-03-12043-офи) и фонда Президента РФ по поддержке научных школ (грант НШ 2186.2008.3).*

## СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ ВО ФРАКЦИЮ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

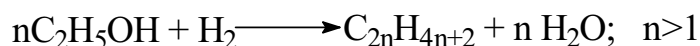
М.В. Цодиков<sup>1</sup>, А.В. Чистяков<sup>1</sup>, Ф.А. Яндиева<sup>1</sup>, В.Я. Кугель<sup>1</sup>, О.В. Бухтенко<sup>1</sup>, Т.Н. Жданова<sup>1</sup>, А.Е. Гехман<sup>2</sup>, М.Н. Варгавтик<sup>2</sup>, Н.Ю. Козицина<sup>2</sup>, И.И. Моисеев<sup>2</sup>

1 - ИИХС РАН

2 - ИОНХ РАН

chistyakov@ips.ac.ru

Ранее была обнаружена реакция прямого превращения алифатических спиртов  $\text{C}_2 - \text{C}_5$  во фракцию алканов с числом углеродных атомов до  $\text{C}_{20}$  в присутствии каталитической композиции, состоящей из гидроксида интерметаллида  $[\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mo}_{0.02}]\text{H}_{0.36}$  и промышленного алюмоплатинового катализатора АП-64, названная реакцией восстановительной дегидратации спиртов [1]:



Реакция протекает в Ag, содержание алканов с изоструктурой составляет 60% (1) было найдено, что добавление к композиции основной добавки оксида магния приводит к

возрастанию содержания алканов с изоструктурой до 92%. Добавление к каталитической композиции кислотного оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) не приводило к каким-либо изменениям состава алкановой фракции.

Гидрид интерметаллического соединения в ходе протекания реакции подвергается охрупчиванию, что препятствует практическому использованию каталитических композиций на основе таких соединений.

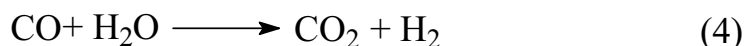
Однако найдены условия, при которых реакция осуществляется в присутствии промышленного алюмоплатинового катализатора АП-64, приготовленного, как известно, на основе кислотного гамма-оксида алюминия, с образованием алкан-олефиновой фракции. Выход продуктов достигает 30 масс. %, соотношение насыщенных углеводородов к ненасыщенным составляет 5:1, соотношение нормальных углеводородов в получаемой алкан-олефиновой фракции к углеводородам с изо- структурой составляет 10:1. К недостаткам восстановительной дегидратации спиртов в присутствии алюмоплатинового катализатора следует отнести высокое газообразование. Выход лёгких углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_3$  составляет 20 масс. %, также наблюдается потеря углеродной массы за счёт образования  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , чей суммарный выход составляет 35 масс. % [2].

Разработан новый катализатор на основе  $\gamma$ -оксида алюминия и наноразмерных оксидов металлов VI и VII групп периодической системы, полученных путем нанесения гетерометаллического алкоксидного комплекса на поверхность носителя, в присутствии которого этанол превращается во фракцию алифатических углеводородов до  $\text{C}_{10}$ , содержащую, главным образом, алканы и олефины с четным числом углеродных атомов[3]. Показано, что в присутствии полиметаллического катализатора, селективно протекает реакция кросс-конденсации углеводородного остова этанола и алифатических спиртов  $\text{C}_3\text{-C}_5$ , моделирующих органические продукты процессов ферментации биомассы. Суммарная конверсия смеси спиртов составляет 85-95%; выход олефин-алкановой фракции  $\text{C}_4 - \text{C}_{9+}$  зависит от природы сореагентов и составляет 30-45%. Соотношение насыщенных углеводородов к ненасыщенным зависит от природы сореагентов и составляет 1:1,5 до 1:4, соотношение нормальных углеводородов в получаемой алкан-олефиновой фракции к углеводородам с изо- структурой составляет 1:1.

Путем направленного изменения состава металлокомплексных прекурсоров показана принципиальная возможность регулирования селективностью в образовании олефинов и алканов путем усиления гидрирующей и конденсирующей функций в полифункциональных катализаторах.

Найдено, что этилен и ацетальдегид, образуемые из исходного этанола в результате протекания реакций дегидрирования и дегидратации, являются одними из промежуточных продуктов роста углеводородной цепи. В этой связи показано, что в режиме циркуляции газообразных продуктов существенно повышается выход углеводородной фракции по сравнению с проточным режимом организации процесса.

Часть исходного спирта превращается в оксигенаты, идентифицируемые в продуктах реакции, донируя в реакционную среду водород (2-5), который потребляется на образование алканов согласно реакций (1):



Обнаружено, что диэтиловый эфир, образуемый в результате протекания параллельной реакции этерификации, является альтернативным источником углеводородов, образуемыми на последующей стадии с участием продуктов его распада: этанола и этилена.



## ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ ОДНОРОДНО- И РАЗНОЛИГАНДНЫХ ПИВАЛАТНЫХ И АЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3D МЕТАЛЛОВ

Д.Г. Чихичин<sup>1</sup>, В.А. Коцеруба<sup>1</sup>, О.А. Левченко<sup>1</sup>, Е.В. Перова<sup>2</sup>, И.В. Ананьев<sup>2</sup>,  
С.Е. Нефедов<sup>2</sup>, Г.Л. Камалов<sup>1</sup>

1 - Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса

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

gerbert\_kamalov@ukr.net

Рассмотрены особенности жидкофазного окисления дибензилового эфира (ДБЭ, отхода ряда химических производств) при 70°C в присутствии моно-, би- и триядерных однородно- и разнолигандных пивалатных и ацетатных комплексов Co, Cu, Fe, Ni и Zn (более 20 соединений), содержащих «гетеролиганды» L = NEt<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, OPh<sub>3</sub>, PCu<sub>3</sub>, CO(NH<sub>2</sub>), MeCN, μ-OH<sub>2</sub>, μ-OH, μ-OMe, TGF, Hdmpz, μ-dmpz, Hotf, μ-otf. Обнаружено, что основными продуктами реакции являются гидропероксид (ГП) ДБЭ, бензальдегид (БА) и бензойная кислота (БК): ДБЭ → ГП → 2БА → 2БК.

Обсуждается влияние состава и структуры изученных комплексов на их каталитические свойства. Так, из сопоставления величин конверсии ДБЭ ( $Z_{ДБЭ}$ ), следует, что каталитическая активность комплексов, при прочих равных условиях, определяется, в основном, природой металла: **Co** (13÷25%) > **Cu** (4÷16%) > **Ni** (2÷11%) > **Zn** (2÷5%).

В присутствии комплексов **Co** процесс характеризуется большей селективностью по БА ( $S_{БА} \rightarrow 60\%$ ), в то время как в случае комплексов **Cu**, при сопоставимых величинах  $Z_{ДБЭ}$ , в оксидате доминирует ГП ( $S_{ГП} \rightarrow 73\%$ ). Вместе с тем, комплексы **Cu**, в сравнении с комплексами **Co**, проводят более глубокое окисление ДБЭ до БК – (27÷43)% и (14÷30)%, соответственно.

В обеих группах комплексов обнаружена тесная линейная связь между начальными скоростями ( $W^0$ ) накопления ГП и БА. Однако, для окисления ДБЭ в присутствии комплексов **Co** эта зависимость антибатна (т.е. доминирующей является приведенная выше последовательность превращений), тогда как для комплексов **Cu** величины  $W^0_{ГП}$  и  $W^0_{БА}$  симбатны.

Обсуждаются основные маршруты окисления ДБЭ и альтернативные каталитические циклы образования продуктов этой реакции. Высказано предположение, что одним из ключевых факторов, определяющим активацию дикислорода, субстратов и соответствующих интермедиатов (например, ГП), является формирование каталитической системы (комплексов-интермедиатов) в результате трансформации исходных металлокомплексов под воздействием компонентов реакционной среды.

Данная работа выполнена в рамках совместного «НАН Украины – РФФИ» научного проекта № 32-08.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОРОДНО- И РАЗНОЛИГАНДНЫХ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3D МЕТАЛЛОВ В РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Д.Г. Чихичин<sup>1</sup>, В.А. Коцеруба<sup>1</sup>, О.А. Левченко<sup>1</sup>, Е.В. Перова<sup>2</sup>, И.В. Ананьев<sup>2</sup>,  
С.Е. Нефедов<sup>2</sup>, Г.Л. Камалов<sup>1</sup>

1 - Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса

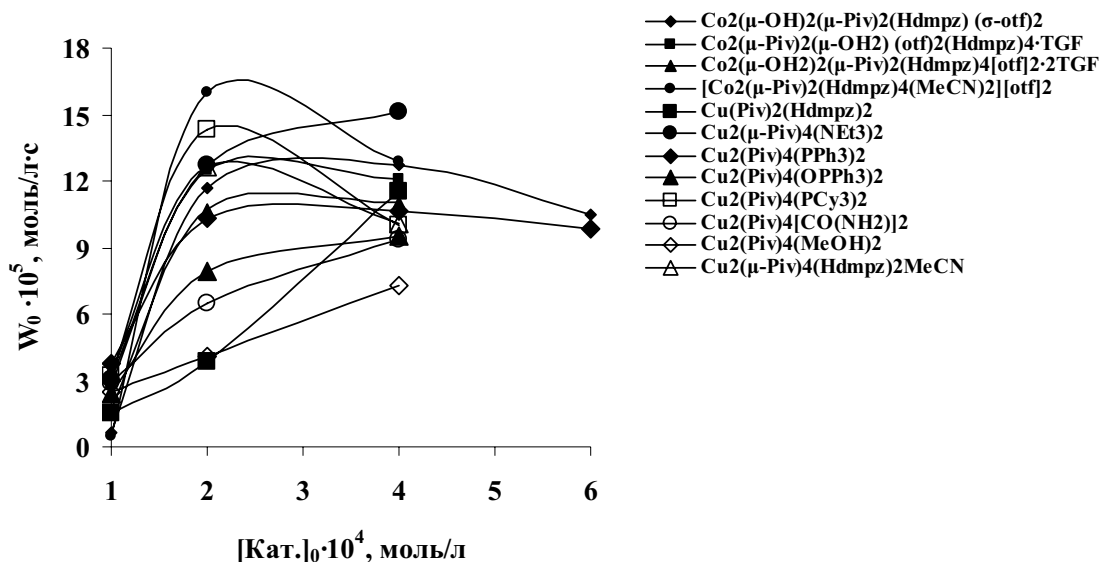
2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

gerbert\_kamalov@ukr.net

Изучена кинетика (25–45°C) разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (волюмометрия) в присутствии моно-, би- и триядерных однородно- и разнолигандных пивалатных комплексов Co, Cu, Fe, Ni и Zn (более 25 соединений), содержащих «гетеролиганды» L = NEt<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, OPh<sub>3</sub>, PCu<sub>3</sub>,

CO(NH<sub>2</sub>), MeCN, μ-OH<sub>2</sub>, μ-OH, μ-OMe, TGF, Hdmpz, μ-dmpz, Hotf, μ-otf. Обнаружено, например, что при 25°C, C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,225 моль/л и C<sub>кат.</sub> = 2·10<sup>-4</sup> моль/л разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не происходит в присутствии всех комплексов Cu, Fe, Ni и Zn, а также комплексов Co, содержащих мостиковые L = μ-OH<sub>2</sub>, μ-OH и μ-otf.

Вместе с тем, для последних и всех комплексов Cu отмечается экстремальный характер зависимости начальной скорости реакции (рис.) от C<sub>кат.</sub> при уменьшении C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> на порядок.



Обсуждается влияние условий реакции, а также состава и структуры изученных комплексов на особенности кинетики разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Выявлено, что концентрационные порядки скорости разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> изменяются в пределах n<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = -1,6 ÷ 0,3 и n<sub>кат.</sub> = 1 ÷ 3, что указывает на сложность и отсутствие единого механизма обсуждаемой реакции в изученных условиях.

Высказано предположение, что в ряду изученных комплексов активные каталитические системы образуются при определенных соотношениях H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:исходный металлокомплекс. При этом не исключено, что последний может пассивироваться избытком H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Данная работа выполнена в рамках совместного «НАН Украины – РФФИ» научного проекта № 32-08.

## ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА И ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3D МЕТАЛЛОВ

Д.Г. Чихичин<sup>1</sup>, В.А. Коцеруба<sup>1</sup>, О.А. Левченко<sup>1</sup>, Е.В. Перова<sup>2</sup>, И.В. Ананьев<sup>2</sup>,  
С.Е. Нефедов<sup>2</sup>, Г.А. Тимко<sup>3</sup>, Г.Л. Камалов<sup>1</sup>

1 - Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса

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

3 - Институт химии АН Республики Молдова, Кишинев

gerbert\_kamalov@ukr.net

Сопоставлены каталитические свойства комплексов состава Co(Piv)<sub>2</sub>, [Co(Piv)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>(Piv)<sub>6</sub>(NEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(NEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Co, Cu, Ni), CoM<sub>2</sub>OPiv<sub>6</sub>·3Ppy (M = Fe, Cr) и Co<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O(Piv)<sub>10</sub> в окислении циклогексена (ЦГ) и дибензилового эфира (ДБЭ) 30%-ным пероксидом водорода при 60°C.

Основными продуктами окисления ЦГ в присутствии большинства указанных комплексов являются гидропероксид (ГПЦГ), селективность (S) образования которого SГПЦГ = 62-92%, и циклогексенол (СЦГол = 7-22%), а эпексид (ОЦГ) и циклогексенон (ЦГон), как правило, образуются в небольших количествах. Обсуждается влияние состава комплексов и добавок ацетилацетонатов ванадила и молибденила на селективность процесса. Так, при замене в бинарной системе Co<sub>3</sub>(Piv)<sub>6</sub>(NEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-VO(асас)<sub>2</sub> комплекса Co<sub>3</sub> на его



гетерометалльный аналог  $\text{CoFe}_2$ , СГПЦГ увеличивается с 68% до 93%, в оксидате накапливаются ОЦГ и ЦГон (4% и 3%, соответственно), а ЦГол отсутствует. Вместе с тем, присутствие в такой комплекса  $\text{CoCr}_2$  приводит к уменьшению СГПЦГ до 59%, а СЦГол и СЦГон увеличиваются до 17% и 15%, соответственно.

ДБЭ в аналогичных условиях окисляется до соответствующего гидропероксида (ГП), бензальдегида (БА) и бензойной кислоты (БК). Изученные комплексы более активны в окислении ДБЭ (конверсия ЗДБЭ = 5-12%), чем ЦГ (ЗЦГ = 2-6%). Рост нуклеарности гомометалльных комплексов Со приводит к увеличению СБА более чем в 3,5 раза и  $\text{ZH}_2\text{O}_2$  – более чем в 5 раз. Подобная же тенденция обнаруживается для комплексов с металлоостовами  $\text{CoFe}_2$  и  $\text{Co}_4\text{Fe}_2$ . Аналогично окислению ДБЭ воздухом, отмечается тесная связь между величинами СГП и СБА. Вместе с тем, величины СГП, СБА и СБК плохо коррелируют с ЗДБЭ, однако их можно адекватно аппроксимировать двух- и трёхпараметровыми уравнениями, включающими  $\text{ZH}_2\text{O}_2$ , ЗДБЭ, а также скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  (волюмометрия) в воде  $[\text{WO}_2(\text{H}_2\text{O})]$  либо в водной эмульсии ДБЭ  $[\text{WO}_2(\text{H}_2\text{O}/\text{ДБЭ})]$ . Например,  $\text{СГП} = 2,0 \text{ WO}_2(\text{H}_2\text{O}/\text{ДБЭ}) - 0,5 \text{ ZH}_2\text{O}_2 - 1,6 \text{ ЗДБЭ} + 67$  ( $R = 0,98$ );

$\text{СБА} = 0,5 \text{ ZH}_2\text{O}_2 + 0,2 \text{ WO}_2(\text{H}_2\text{O}/\text{ДБЭ}) + 6$  ( $R = 0,99$ );  $\text{СБК} = 1,3 \text{ ЗДБЭ} - 2,4 \text{ WO}_2(\text{H}_2\text{O}) + 28$  ( $R = 0,99$ ).

Обсуждаются возможные маршруты образования продуктов рассмотренных реакций и механизмы активации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ЦГ, ДБЭ и интермедиатов изученными комплексами.

*Данная работа выполнена в рамках совместного «НАН Украины – РФФИ» научного проекта № 32-08 и проекта INTAS 03-51-4532.*

## НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИКЕТОНОВ

О.М. Чуканова, Г.П. Белов

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики, отдел полимеров и композиционных материалов, г. Черноголовка, Россия  
olchukan@icp.ac.ru*

Комплексы Pd(II) нашли широкое применение в реакциях синтеза поликетонов – сополимеров олефинов с монооксидом углерода (СО) – в 80-х годах после открытия класса эффективных ионных палладиевых катализаторов общей формулы  $\text{L}_2\text{PdX}_2$ , где  $\text{L}_2$  – бидентантный лиганд, X – слабо координированный анион. Интерес к химии комплексов палладия растет, так как широкий спектр продуктов может быть получен с их применением: от олигомерных эфиров, кетонов, альдегидов до высокомолекулярных сополимеров. Такое разнообразие связано с возможностью управления реакцией путем изменения природы лигандов и применения моно- или бидентантных фосфор- или азот-содержащих лигандов. Среди наиболее эффективных катализаторов сополимеризации этилена с монооксидом углерода можно выделить комплексы палладия с дифосфиновым лигандом  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$  (dppp). Активность катализатора  $\text{dpppPdX}_2$  ( $\text{X}^- = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  ( $\text{TsO}^-$ ),  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ) составляет 6-7 кг сополимера в расчете на грамм Pd за час при температуре 90°C, 4.5 МПа,  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO} = 1/1$ ,  $[\text{Pd}] < 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Синтез сополимеров олефинов с СО осуществляют в гомогенных условиях в среде метанола, так как метанол принимает участие как в формировании промежуточных активных центров, так и в реакциях обрыва полимерной цепи и регенерации активных центров. Несмотря на значительный прогресс в данной области, до сих пор в печати не представлены подходы к разработкам нанесенных палладиевых катализаторов. Можно отметить лишь некоторые патенты, в которых описано применение смешанных гомогенно-гетерогенных каталитических систем для синтеза поликетонов. Нами был использован оригинальный способ формирования нанесенных палладиевых катализаторов  $\text{dpppPd}(\text{TsO})_2$  на различных подложках: как полимерном (сополимере  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-)_n$ , синтезированном в

гомогенных условиях), так и неорганическом силикагеле. Исследовано влияние ряда параметров на активность гетерогенного катализатора, например, таких как соотношение X/Pd на стадии синтеза катализатора и синтеза сополимера, содержание Pd в нанесенном катализаторе, природа подложки, условия проведения процесса. При исследовании особенностей сополимеризации этилена с СО на гетерогенной системе получены новые данные. Показано, что сополимеризация протекает в нетрадиционных для данного процесса углеводородных средах (толуоле, гептане) со скоростью, сравнимой со скоростью процесса на гомогенных системах.

## КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N-ЦИАНАЗОЛОВ

А.О. Чунаев, Е.А. Степанов, П.П. Пурыгин

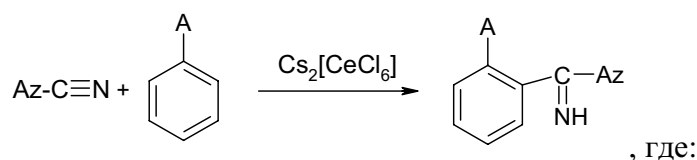
*Самарский государственный университет*

*zver\_nauki@mail.ru*

N-цианазолы являются перспективными соединениями в синтезе многих азолсодержащих органических соединений. Использование N-цианазолов в реакции электрофильного ароматического замещения позволяет получать труднодоступные другими методами органические имины.

Однако классический катализ реакции электрофильного ароматического замещения (с использованием кислот Льюиса) недостаточно эффективен при реакции N-цианазолов с активированными электронодонорными заместителями ароматическими соединениями (в частности N,N-диметиланилином или анизолом). Это связано с тем, что сильные кислоты Льюиса во-первых способствуют разложению некоторых исходных N-цианазолов, а во-вторых, полученные интермедиаты замещают водород как в *o*-, так и в *n*-положениях (в результате образуется смесь *o*- и *n*-изомеров).

Нами впервые был предложен метод катализа данной реакции с использованием гексахлорцерата (IV) цезия, который позволяет не только исключить многие побочные процессы разложения исходных N-цианазолов, но и направить реакцию исключительно в *o*-положение:



Az- = 1-имидазолил-, 1-бензимидазолил-, 1-бензотриазолил-;

A- = диметиламино-, метокси-.

По-видимому, исходные цианазолы образуют с Cs<sub>2</sub>[CeCl<sub>6</sub>] комплексные соединения, которые на первой стадии реакции межмолекулярно связываются с электронодонорной группой соответствующих ароматических соединений, что способствует региоселективному протеканию реакции.

Индивидуальность целевых соединений подтверждена методом тонкослойной хроматографии, а структура – методами ИК и ПМР спектроскопии, а также масс-спектрометрическим методом. В настоящее время удалось выделить образующиеся интермедиаты (комплексные соединения гексахлорцерата (IV) цезия с N-цианазолами) в чистом виде. Их индивидуальность подтверждена методом тонкослойной хроматографии, и структура устанавливается.

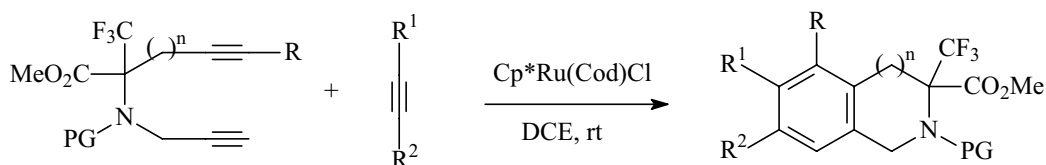
# РУТЕНИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ В СИНТЕЗЕ CF<sub>3</sub>-СОДЕРЖАЩИХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЬФА-АМИНОКИСЛОТ

Г.Т. Щетников, М.А. Зотова, С.Н. Осипов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН  
maril2001@mail.ru

Циклотримеризация ацетиленов, катализируемая комплексами переходных металлов, является эффективным подходом к синтезу функционально замещенных ароматических соединений<sup>1</sup>.

Нами разработан удобный метод синтеза бициклических α-аминокислот, основанный на рутений-катализируемой реакции [2+2+2]-циклоприсоединения α-CF<sub>3</sub>-содержащих 1,6- и 1,7-азадиенов<sup>2</sup> с различными алкинами.



PG = Boc, Cbz, SO<sub>2</sub>Ph; R = H, Ar; R<sup>1</sup> = H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Ph; R<sup>2</sup> = Et, Ph; n = 0, 1.

В циклотримеризации 1,6-диенов, содержащих одну интернальную тройную связь (R = Ar), с терминальными ацетиленами обнаружена высокая региоселективность.

Синтезированные циклические α-аминокислоты представляют интерес в качестве конформационно жестких аналогов фенилаланина, а также могут быть использованы для специфической модификации биологически активных пептидов<sup>3</sup>.

## Ссылки:

[1] S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2901.

[2] G.T. Shchetnikov, S.N. Osipov, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Synlett*, **2008**, *4*, 578.

[3] S.E. Gibson, N. Guillo, M. J. Tozer, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 585.

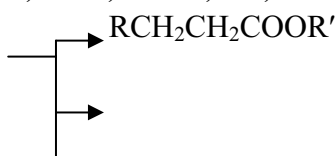
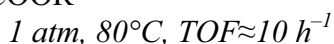
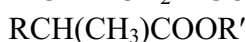
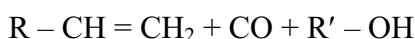
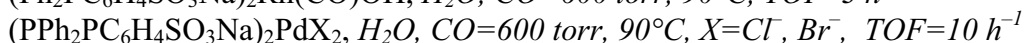
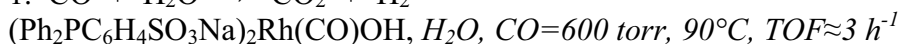
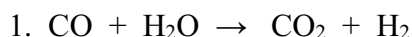
Финансовая поддержка: гранты РФФИ № 07-03-00593, № 07-03-92171

## CO AS LIGAND AND REAGENT IN METAL COMPLEX CATALYSIS: WATER GAS SHIFT REACTION, CARBONYLATION, AND CONJUGATE OXIDATION

E.G. Chepaikin

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Chernogolovka, Russia  
grig@ism.ac.ru

Catalytic reactions with carbon monoxide on Rh and Pd complexes in proton media are considered.





$$\text{CO} = 15 \text{ atm}, \text{C}_2\text{H}_4 = 10 \text{ atm}, 90 - 130^\circ\text{C}, \text{TOF} = 300 - 500 \text{ h}^{-1}$$

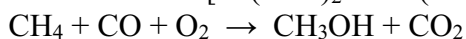
Medium:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  or  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

2 and 2a:  $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ ,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{Acac})_2 - \text{Ph}_3\text{P}$  (or  $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ).

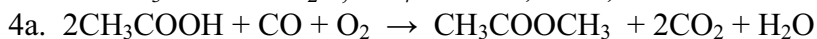
3.  $(n+1)\text{C}_2\text{H}_4 + n\text{CO} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 - [\text{C}(\text{O}) - \text{C}_2\text{H}_4]_n - \text{O} - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$

$$\text{CO} = 15 \text{ atm}, \text{C}_2\text{H}_4 = 10 \text{ atm}, \text{CH}_3\text{COOH}, 70 - 90^\circ\text{C}, \text{TOF}[-\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}(\text{O}) -] = (7 - 14) \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$$

$[\text{Pd}(\text{OAc})_2 \text{ or } \text{Pd}(\text{Acac})_2] + \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$



$$\text{CF}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4 = 60 \text{ atm}, 95^\circ\text{C}, \text{TOF} \approx 50 - 150 \text{ h}^{-1}$$



$$\text{CH}_4 \approx 60 \text{ atm}, \text{CO} \approx 18 \text{ atm}, \text{O}_2 \approx 6 \text{ atm}, \text{TOF} \approx 12 \text{ h}^{-1}$$

Catalytic systems for oxidation consist of catalyst:  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{aq}$ ,  $(\alpha, \alpha\text{-bipy}) \text{PdCl}_2$ , or  $(o\text{-phen}) \text{PdCl}_2$  and cocatalyst:  $\text{I} - \text{OI}^-$ ,  $\text{Cu}^{1+} - \text{Cu}^{2+}$ , or  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ .

Kinetics of the processes has been studied. Investigations with labelled compounds ( $^{13}\text{CO}$ ,  $^{14}\text{CH}_3\text{COO}_3\text{H}$ ,  $^2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$ ) were carried out. Mechanisms of the processes were proposed.

*Acknowledgement:* The work was funded by the Russian Foundation for Basic Research grant # 05-03-32489

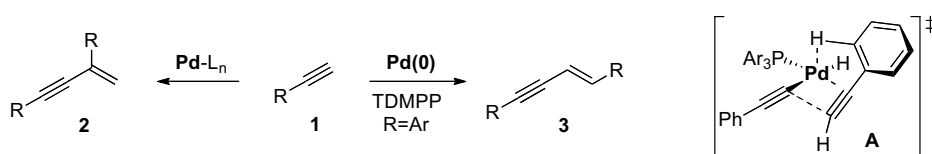
## DRAMATIC LIGAND EFFECT ON MECHANISM AND REGIOCHEMISTRY OF SELECTED TRANSITION METAL-CATALYZED TRANSFORMATIONS

V. Gevorgyan

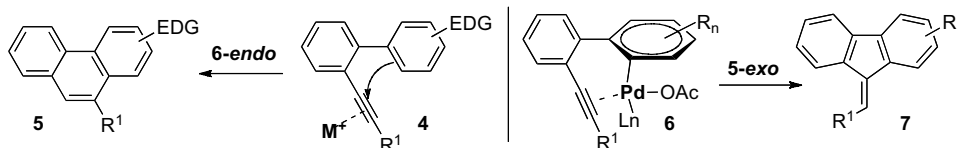
University of Illinois at Chicago

vlad@uic.edu

We found that employment of electron-rich and bulky phosphine ligand,  $\text{P}[(2,6\text{-OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3$  (TDMPP), had a striking effect on the regiochemistry of the  $\text{Pd}(0)$ -catalyzed dimerization of aryl alkynes **1** leading to the exclusive formation of the *head-to-head* adducts **3**, in contrast to usually formed *head-to-tail* enynes **2**. Mechanistic investigations, including D-labelling and isotope effect studies, strongly supported involvement of an agostic interaction of *o*-C-H bond of arene with Pd center (TS **A**), which is responsible for the reversed regiochemistry of the migratory insertion step in this transformation. This represents the first example of an agostic interaction affecting the regiochemistry of the carbopalladation process [1].



Reported transition metal-catalyzed *6-endo-dig* cyclizations of alkynyl biaryls proceed via Friedel-Crafts-type annulation of metal-activated alkyne moiety with electron-rich arene (**4**) to produce phenanthrene **5**. We found that in the presence of certain phosphine ligands, under base free conditions, an alkyne-coordinated Pd-catalyst undergoes a C-H activation (**6**) to furnish a fluorene framework **7** upon a *5-exo-dig* carbocyclization. Mechanistic studies ruled out possible involvement of a Friedel-Crafts motif and strongly supported the proposed C-H activation pathway proceeding through the key intermediate **6** [2].



The role of ligands on the mechanisms and the origins of regioselectivity of these and other selected Rh-[3] and Au-catalyzed [4-6] transformations will be discussed.

- [1] M. Rubina, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11107-11108.  
 [2] N. Chernyak, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5636-5637.  
 [3] S. Chuprakov, F. W. Hwang, V. Gevorgyan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4757-4759.  
 [4] A. W. Sromek, M. Rubina, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10500-10501.  
 [5] A. S. Dudnik, A. W. Sromek, M. Rubina, J. T. Kim, A. V. Kel'in, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1440-1452.  
 [6] Y. Xia, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6940-6941.

## PD-CATALYZED HYDROPHOSPHORYLATION OF ALKYNES WITH HIGH SELECTIVITY

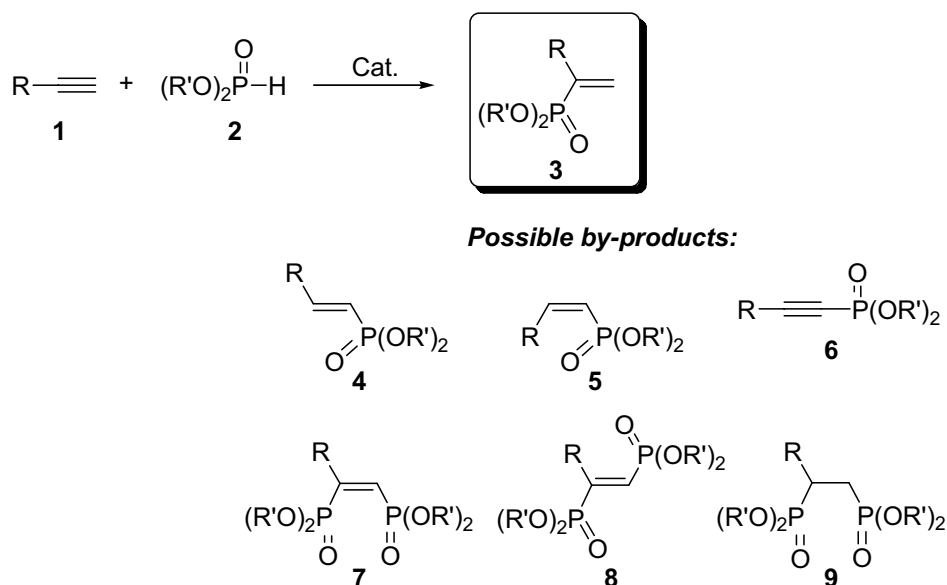
L.L. Khemchyan<sup>1</sup>, V.P. Ananikov<sup>1</sup>, I.P. Beletskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup> - Moscow State University, Moscow, Russia

khemchyan@server.ioc.ac.ru

A novel catalytic system was developed to accomplish hydrophosphorylation of terminal and internal alkynes with high yields (65-96%) and excellent regioselectivity (>99/1). The key issue was to apply a low-ligated Pd/2xPPh<sub>3</sub> catalytic system in the presence of catalytic amounts of acid. The origins of the dramatic influence of acid on the activity and selectivity of the catalyst were revealed with mechanistic NMR study, and the nature of the processes involving Pd complexes was established. The developed catalytic system has been applied successfully to furnish formation of diverse alkenylphosphonates structures from readily available H-phosphonates and alkynes (Scheme 1).



**Scheme 1.** Alkynes hydrophosphorylation reaction towards formation of Markovnikov product **3** and possible by-products (**4 - 9**).

The study of catalytic reaction in various solvents and under solvent-free conditions will be presented and discussed.

Acknowledgement. The research was supported in part by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 07-03-00851), Program No 1 of Division of Chemistry and Material Sciences of RAS and Program No 20 of RAS.

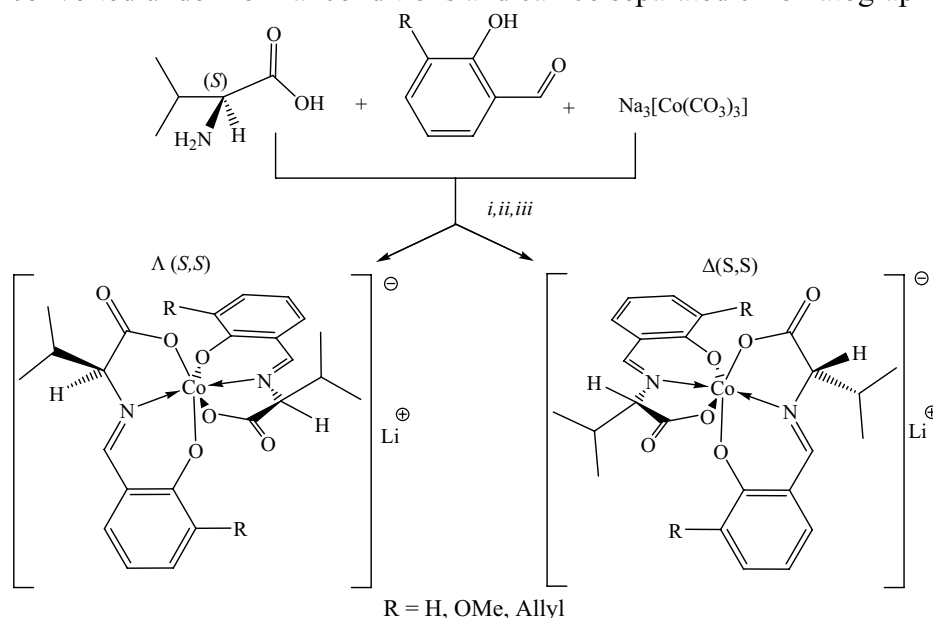
## LITHIUM SALTS OF CHIRAL ANIONS AS PRECATALYSTS FOR ASYMMETRIC MICHAEL REACTION

T.V. Skrupskaya<sup>1</sup>, Yu.N. Belokon<sup>1</sup>, V.I. Maleev<sup>1</sup>, T.F. Saveleva<sup>1</sup>, M. North<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - A.N. Nesmeyanov Institute of Organo-Element Compounds, Russian Academy of Science, Moscow, Russia

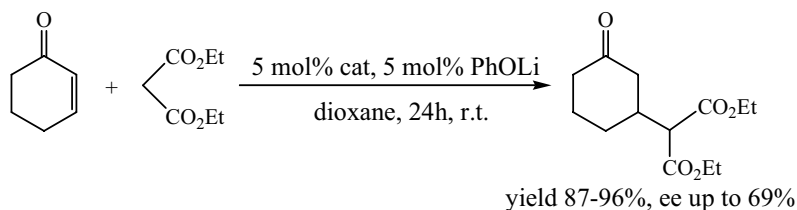
<sup>2</sup> - School of Natural Sciences, Bedson Building, University of Newcastle, Newcastle upon Tyne, UK  
skrup@yandex.ru

The strategy of chiral anion-mediated catalysis has only recently begun to be explored.<sup>1</sup> A few examples exist of asymmetric reactions catalysed by salts of achiral alkali metal cations with chiral counteranions.<sup>2</sup> Herein we report the synthesis of Co(III) anionic complexes with Schiff bases obtained from (*S*)-valine. The complexes exist as meridional  $\Delta$ - and  $\Lambda$ -stereoisomers, which are not interconverted under normal conditions and can be separated chromatographically.



**Reagents and conditions:** *i.* EtOH, reflux, 3 h. *ii.* Separation and purification by gel chromatography on Sephadex LH-20 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/EtOH, 3:1), *iii.* Ion exchange and gel chromatography on Sephadex LH-20.

The reaction of 2-cyclohexen-1-one with diethylmalonate was examined with lithium complexes as catalysts. The desired product was obtained with excellent yields and enantioselectivity up to 69%.



<sup>1</sup>J. Lacour, V. Hebbe-Viton, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 373–382

<sup>2</sup>M. Shibasaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6506-6507

## **БИОКООРДИНАЦИОННАЯ, БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

### **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДНК С ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫМ СМЕШАННОЛИГАНДНЫМ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫМ СОЕДИНЕНИЕМ Pd(II)**

И.Л. Волков<sup>1</sup>, Н.А. Касьяненко<sup>1</sup>, П.А. Соколов<sup>1</sup>, И.М. Зырянова<sup>1</sup>, В.Н. Демидов<sup>2</sup>

*1 - Санкт-Петербургский Государственный университет, физический факультет, кафедра молекулярной биофизики, Санкт-Петербург, Россия*

*2 - Санкт-Петербургский государственный институт (технический университет), химическое отделение, Санкт-Петербург, Россия  
volkne@gmail.com*

Молекула ДНК является главной мишенью действия многих противоопухолевых препаратов, в том числе некоторых координационных соединений платины, противоопухолевая активность которых связана с ингибированием процесса репликации макромолекулы. Из-за токсичности и неизбирательности действия цис-ДДП и других препаратов на основе платины большой интерес вызывает тестирование цитостатической активности координационных соединений, содержащих в качестве комплексообразующего иона родий, рутений, кобальт и др. Особое внимание привлекают препараты на основе палладия, которые в ряде случаев показывают меньшую токсичность и большую избирательность действия. Удобной системой для проведения предварительного отбора перспективных препаратов и исследования молекулярного механизма действия биологически активных соединений являются водные растворы ДНК. В работе изучали взаимодействие высокомолекулярной тимусной ДНК с новым соединением палладия(II), содержащим 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновый лиганд,  $[Pd_2(2,9-Me_2-phen)_2(\mu-2,9-Me_2-phencyanine)]Cl_4$  в растворе с использованием спектральных (круговой дихроизм, спектрофотометрия), гидродинамических (низкоградиентная вискозиметрия, двойное лучепреломление) методов, электрофореза, атомной силовой микроскопии. По-видимому, гетероциклические лиганды образуют стопкообразные структуры снаружи двойной спирали ДНК. В растворах малой ионной силы это провоцирует образование кластерных структур. Возможно, последнее является результатом формирования мостиковых связей комплексного иона с разнесенными вдоль цепи группами ДНК или следствием межмолекулярных сшивок. Результаты, полученные методом атомной силовой микроскопии, демонстрируют образование надмолекулярных кластерных структур в растворе малой ионной силы.

Работа частично поддерживается грантом 2.1.1/4011 «Развитие научного потенциала высшей школы»

### **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ D-МЕТАЛЛОВ С ГЛИЦИНАТ-ИОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДМСО**

Ж.Ф. Гессе, В.В. Наумов, В.А. Исаева, В.А. Шарнин

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
ox1705@isuct.ru*

Исследование термодинамики реакций комплексообразования с участием биолигандов в различных средах представляет интерес для установления роли растворителя не только как среды для протекания процессов, но и как равноправного участника процессов. В докладе на примере реакции комплексообразования серебра(I) с

глицинат-ионом ( $\text{Gly}^-$ ) исследована взаимосвязь параметров комплексообразования и сольватации реагентов в растворах вода-ДМСО.

Методом межфазного распределения были определены коэффициенты распределения глицина между водой (водно-диметилсульфоксидными растворителями) и гексаном. Рассчитаны  $\Delta G^\circ$  пересольватации глицина в смесях вода-ДМСО. Данные о сольватации  $\text{H}^+$  [1] и константы кислотной диссоциации глицина, полученные ранее [2], позволили рассчитать  $\Delta G^\circ$  переноса  $\text{Gly}^-$ .

Установлено, что изменение сольватного состояния как иона  $\text{Ag}^+$  [1], так и моноглицината серебра(I) не способствуют стабилизации образующегося комплекса. Упрочнение комплекса определяется увеличением  $\Delta G^\circ$  переноса лиганда. Для аналогичных реакций с участием ионов никеля(II) и меди(II) обнаружено, что изменение  $\Delta G^\circ$  реакции образования  $[\text{NiGly}]^+$  и  $[\text{CuGly}]^+$  в водных растворах ДМСО [3, 4] также определяется тем, что рост  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Gly}^-)$  превышает разницу между значениями  $\Delta G^\circ$  пересольватации комплексной частицы и иона-комплексообразователя.

Таким образом, показано, что независимо от природы металла устойчивость глицинатных комплексов в растворах вода-ДМСО повышается за счет пересольватации лиганда. Вероятно, эта закономерность распространяется и на другие реакции комплексообразования с участием N- и O-донорных биолигандов в смешанных средах.

[1] Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Reviews. 2000. V. 100. № 3. P. 819.

[2] Исаева В.Ф., Леденков С.Ф., Шарнин В.А. и др // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.

[3] Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А. и др. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396.

[4] Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220.

## РЕДОКС-СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ТРИС-ДИОКСИМАТОВ Fe И Co

А.П. Глухова<sup>1</sup>, В.Ю. Тюрин<sup>2</sup>, Е.Р. Милаева<sup>2</sup>, У. Яохуань<sup>2</sup>, Е.Ф. Шевцова<sup>3</sup>, А.В. Долганов<sup>4</sup>, Я.З. Волошин<sup>4</sup>

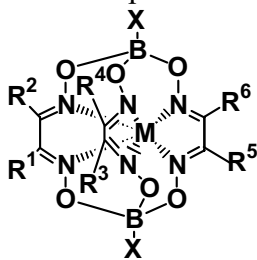
1 - Московский государственный педагогический университет, Химико-биологический факультет, Москва, Россия

2 - Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

3 - Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

4 - Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н.Несмеянова, Москва, Россия  
tyurin@org.chem.msu.ru

Свойства новых трис-диоксиматных комплексов Fe(II) и Co(II) были изучены с помощью электрохимических методов, ЭПР, кинетических измерений и модельных процессов деструкции биомембран.



Fe:  $\text{R}^1=\text{SR}$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ , Me,  $\text{R}^3\text{-R}^6=\text{Ph}$ ,  $\text{X}=\text{F}$

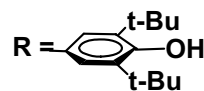
$\text{R}^1\text{-R}^2=\text{SR}$ ,  $\text{R}^3\text{-R}^6=\text{Ph}$ ,  $\text{X}=\text{F}$

$\text{R}^1\text{-R}^6=\text{SR}$ ,  $\text{X}=\text{Ph}$ , n-Bu

$\text{R}^1\text{-R}^6=\text{SPh}$ ,  $\text{X}=\text{n-Bu}$

Co:  $\text{R}^1\text{-R}^6=\text{SPh}$ ,  $\text{X}=\text{n-Bu}$

$\text{R}^1\text{-R}^6=\text{SR}$ ,  $\text{X}=\text{Ph}$



При окислении данных комплексов на циклических вольтамперограммах наблюдаются необратимые волны, соответствующие переносу одного, двух- и четырех электронов. На основе данных, полученных с использованием ЦВА и вращающегося дискового



электрода, предложена схема процесса окисления, включающая стадию внутримолекулярного переноса электрона, сопряженного с отрывом протона. Изучена антиоксидантная активность комплексов по скорости отрыва протона в реакции с ДФПГ, мониторинг которой осуществлялся методом ЦВА и получены кинетические параметры реакции. Биологические исследования антиоксидантной активности выявили соединения-лидеры с  $IC_{50}$  в диапазоне 1-5  $\mu$ М.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 09-03-00743, 09-03-00090, 07-03-00751), НАТО (PDD(CP)-(CBP.EAP.CLG 983239)

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИВНЫМ МЕТАБОЛИТАМ КИСЛОРОДА

Ю.А. Грачева<sup>1</sup>, Е.Ф. Шевцова<sup>2</sup>, Е.В. Харитонашвили<sup>3</sup>, Е.Р. Милаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> - Институт Физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup> - Биологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

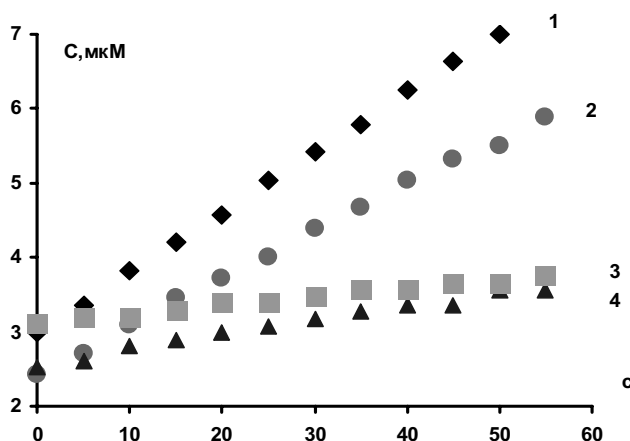
jullina74@mail.ru

Исследована антиоксидантная активность пиридинатов, комплексов с дипиколиламином (DPA) и порфиринов, содержащих фрагменты 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Комплексы имеют координацию лиганд-металл  $N_1, N_2, N_3, N_4 - M$  типа. Соединения протестированы спектрофотометрически по мониторингу накопления голубого формазана при  $\lambda_{max}$  560 нм в реакции с супероксид анион-радикалом ( $O_2^{\cdot-}$ ), который генерировался *in vitro* ферментативной системой ксантин – ксантинооксидаза и восстанавливал NBT до формазана. Активность комплексов изучена при различных концентрациях, определены кинетические параметры реакции.

Показана критическая роль металла в проявлении ингибирующей активности. Обнаружено, что комплексы, содержащие ионы  $Fe^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , являются наиболее эффективными ловушками для  $O_2^{\cdot-}$ . Сами же лиганды обладают пониженной ингибирующей активностью.



**Рис.1.** Кристаллографическая структура фермента ксантинооксидазы



**Рис.2.** Кинетические кривые накопления формазана в присутствии добавок на примере комплексов с DPA: 1 - без добавок; 2 - лиганд; 3 - комплекс  $Fe^{2+}$ ; 4 - комплекс  $Co^{2+}$  (концентрация добавок 1мМ, ДМСО, 20°С, карбонатный буфер).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00743, 07-03-00751) и Программы «Биомолекулярная и медицинская химия» РАН.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУЛЬВОКИСЛОТ, ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ГИМЕТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ С ИОНАМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА, ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА И ДВУХВАЛЕНТНОГО ЦИНКА

М.И. Дину

*Институт Водных Проблем РАН  
marinadinu@rambler.ru*

Гумусовые вещества содержат большой набор функциональных групп, количество которых, во-первых, велико, во-вторых, они распределены неравномерно по молекулам различного размера, и даже молекулы одного размера могут различаться по содержанию функциональных групп. Более того, молекулы ГВ различаются по количеству входящих в их состав остатков аминокислот (всего 17-20), по количеству углеводных остатков и характеру их расположения. [1] Все это оказывает огромное влияние на реакции комплексообразования, соответствующие константы устойчивости.

Целью проводимой работы являлось рассмотрение комплексообразования ТМ с гумусовыми кислотами, с помощью модельных химических экспериментов

Исследование включало в себя следующие этапы:

- Выделение фракций гумусовых веществ – гуминовые
- кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК), гиметомелановые кислоты (Гим К).
- Исследование фракций с помощью ИК-спектрометра.
- Исследование реакции комплексообразования данных фракций с ионами железа, цинка с помощью физико-химических методов, таких как вольтамперометрические, титриметрические, гравиметрические.
- Сравнение активностей фракций.
- Сопоставление способностей к комплексообразованию ионов металлов

Выводы

1. Преобладание кислородсодержащих групп в образцах ФК по сравнению с ГК. И большее разнообразие азотсодержащих групп в образцах ГК в отличие от ФК. Гиметомелановые кислоты по содержанию данных фрагментов занимают промежуточное положение.

2. Фульвокислот концентрируют ионы тяжелых металлов в водной фазе и способствуют их перемещению. Гуминовые кислоты являются прекрасным сорбентом и комплексообразующим источником. Гиметомелановые кислоты по механизму связывания схожи с ФК.

3. ГК в реакциях комплексообразования более активны, чем ФК. Несмотря на большее содержание кислородных группировок в последних. Гиметомелановые, занимают промежуточное положение.

4. Из представленных металлов трехвалентное железо лучше других образует комплексы, затем двухвалентное железо и цинк.

Литература

1. Орлов Д.С. Химия почв. – М.:Изд-во МГУ, 1992.-400с.

# ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛИГАНДА В КОМПЛЕКСАХ (H<sub>2</sub>A)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] НА ИХ СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРЕ И БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

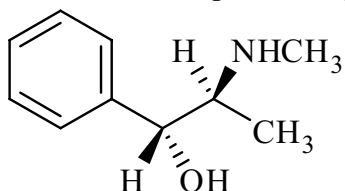
И.А. Ефименко<sup>1</sup>, Н.А. Добрынина<sup>2</sup>, Н.А. Иванова<sup>1</sup>, О.С. Ерофеева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

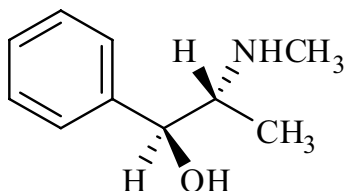
<sup>2</sup> - Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

ines@igic.ras.ru

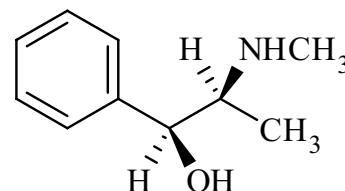
Изучены системы Pd(II)–Cl–HA–H<sub>2</sub>O, где HA – (1R,2S)-, (1S,2R)- и (1S,2S)- конформеры 2-метиламино-1-фенил-1-пропанола.



(1R,2S)-2-метиламино-1-фенил-1-пропанол (*l*-HA<sub>1</sub>)



(1S,2R)-2-метиламино-1-фенил-1-пропанол (*d*-HA<sub>1</sub>)



(1S,2S)-2-метиламино-1-фенил-1-пропанол (*d*-HA<sub>2</sub>)

Методом рН-метрического титрования с применением метода математического моделирования определены константы кислотной диссоциации HA и образующихся комплексов. Составлена диаграмма распределения комплексных форм в системах с конформерами HA и их зависимость от рН среды (см. рис.).

Разработаны методы синтеза комплексов (*l*-H<sub>2</sub>A<sub>1</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (I), (*d*-H<sub>2</sub>A<sub>1</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (II) и (*d*-H<sub>2</sub>A<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (III). Методами ИК-спектроскопии и РСА определено их строение, также были изучены их токсичность и радиопротекторная активность.

Показана зависимость биологической активности комплексов как от основности лиганда, так и от стерических параметров лигандов, возможности различных конформеров HA образовывать разные системы водородных связей, обуславливающих их большую или меньшую стабильность и биологическую активность.

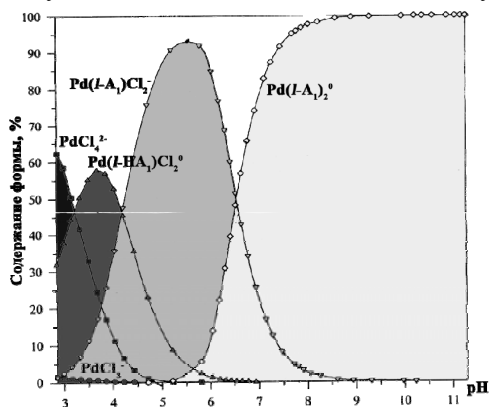


Диаграмма распределения комплексных форм в системе Pd(II)–*l*-HA<sub>1</sub>–Cl<sup>–</sup>–H<sub>2</sub>O

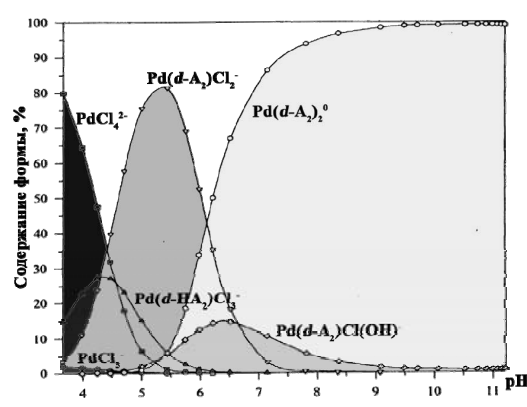


Диаграмма распределения комплексных форм в системе Pd(II)–*d*-HA<sub>2</sub>–Cl<sup>–</sup>–H<sub>2</sub>O

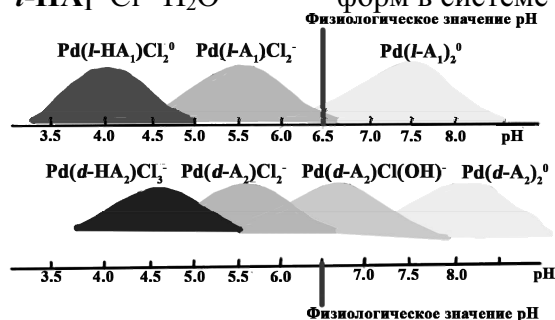


Схема последовательного образования комплексных форм при изменении рН

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЫ ДНК С МОНО- И БИЯДЕРНЫМ КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНЫ(II) С 8-АЗАГУАНИНОМ

Н.А. Касьяненко<sup>1</sup>, М.И. Блокова<sup>1</sup>, А.Б. Зеленцова<sup>2</sup>, К.И. Яковлев<sup>2</sup>

*1 - Санкт-Петербургский Государственный университет, физический факультет, кафедра молекулярной биофизики, Санкт-Петербург, Россия*

*2 - Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, Россия  
nkasyanenko@mail.ru*

Изучали взаимодействие молекул ДНК в растворе с моно- и биядерным комплексами платины(II) *цис*-конфигурации с 8-азагуанином (L) состава  $[Pt(NH_3)_2LCl]Cl$  и  $[\{Pt(NH_3)_2Cl\}_2(L-N)]Cl$ . Показано, что взаимодействие более ярко проявляется в растворах малой ионной силы (0,005 М), причем конформационные параметры ДНК при связывании с платиной изменяются постепенно, а после определенного времени (около 2 часов при комнатной температуре) остаются неизменными. Комплексообразование сопровождается изменением спектров кругового дихроизма и УФ поглощения ДНК, что свидетельствует об участии азотистых оснований макромолекулы в связывании с платиной. Изменение объема макромолекулы при этом указывает либо на уменьшение полиэлектролитного набухания ДНК при взаимодействии с комплексными ионами, либо на падение термодинамической жесткости макромолекулы вследствие присоединения платины. Такой результат фиксируется как при малой, так и при большой концентрации поддерживающего низкомолекулярного электролита (NaCl). Это обстоятельство свидетельствует в пользу второго предположения. Вместе с тем, при малой ионной силе достаточно большие концентрации биядерного соединения платины вызывают выпадение ДНК из раствора. Это может быть связано с тем, что в комплексообразование вовлечены и фосфатные группы, экранирование которых уменьшает сродство макромолекулы к растворителю.

Сравнение влияния моно- и биядерного соединений платины на конформацию ДНК показало, что взаимодействие обоих соединений с ДНК происходит с образованием координационной связи. Оба соединения влияют на спектральные свойства молекулы ДНК, обусловленные состоянием азотистых оснований. Обсуждаются возможные модели связывания соединений с макромолекулой в растворе.

*Работа частично поддерживается грантом 2.1.1/4011 «Развитие научного потенциала высшей школы».*

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ О-ДИФЕНОЛОВ

Т.В. Ковальчук, Н.В. Логинова, А.Т. Гресь, Г.И. Полозов, Р.А. Желдакова, Н.П. Осипович,  
А.А. Чернявская, О.И. Шадыро

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
ktiv-chem@mail.ru*

Результаты проведенного нами исследования свойств комплексов биоактивных производных о-аминофенолов и о-дифенолов с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Ag(I) показали их перспективность как антимикробных агентов. С целью расширения области поиска новых эффективных химиотерапевтических средств представляет интерес дальнейшее изучение комплексообразования фенольных производных с другими ионами биометаллов, в частности с ионами Fe(II). Особого внимания заслуживает тот факт, что этот редокс-активный ион металла может влиять на свойства соединений фенольного ряда при комплексообразовании, в том числе на их биоактивность. Кроме того, комплексы

Fe(II) с фенольными производными могут быть удобной низкомолекулярной моделью для изучения процессов, протекающих в живых организмах.

Целью данной работы являлось изучение комплексообразования ионов Fe(II) с серосодержащими *o*-дифенолами, с последующим определением элементного состава и геометрии координационных узлов синтезированных комплексов в твердом состоянии и оценкой их антифунгальной активности. В качестве лигандов использовались 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфанил)-1,2-дигидроксибензол (I), 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота (II), 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфинил)уксусная кислота (III), 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфинил)-1,2-дигидроксибензол (IV), 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2,3-гидроксипропилсульфанил)-1,2-дигидроксибензол (V).

На основании полученных методом потенциометрии данных рассчитаны константы устойчивости комплексов Fe(II) с соединениями I–V, разработана методика их синтеза. Определен элементный состав комплексов (соответствует общей формуле  $ML_2$ ), физико-химические характеристики и структурные особенности комплексов. Показано, что молекулы лигандов I–V входят в состав комплексов в моноанионной форме и в зависимости от природы *o*-дифенола образует плоскочетырехугольный или октаэдрический координационный узел. Комплексы Fe(II) проявляют умеренную антибактериальную и высокую антифунгальную активность, уровень которой сопоставим или превосходит активность широко используемых в медицинской практике антибиотиков (тербинафина, нистатина и амфотерицина B).

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект В-1645).

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КОБАЛЬТА(II) С СЕКРЕТОРНОЙ АСПАРАГИНОВОЙ ПРОТЕИНАЗОЙ *CANDIDA ALBICANS* В ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

М.П. Кутырева<sup>1</sup>, Н.А. Улахович<sup>1</sup>, А.Р. Мухаметзянова<sup>1</sup>, Н.И. Глушко<sup>2</sup>, Е.В. Халдеева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Казанский государственный университет, кафедра неорганической химии, г. Казань, Россия

<sup>2</sup> - Казанский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии, лаборатория грибковых аллергенов, г. Казань, Россия  
mkutyreva@mail.ru

Управление ферментативной активностью с использованием модуляторов – одно из основных направлений исследований биоспецифических реакций в современной биомедицинской химии. Применение ферментов, иммобилизованных на нерастворимых носителях, в настоящее время является основой современных медицинских, фармацевтических и пищевых технологий. Поэтому изучение координационных взаимодействий с участием иммобилизованных ферментов актуально и имеет практическую направленность. Система протеиназ *Candida albicans* обладает широкой субстратной специфичностью и многофункциональностью. Определены параметры комплексообразования наиболее активной индуцируемой секреторной аспарагиновой протеиназы *Candida albicans* в растворе ( $SAP^V C.alb.$ ) и в иммобилизованном состоянии ( $SAP^S C.alb.$ ) с катионом Co(II).

По данным электронной спектроскопии методом сдвига равновесий установлено, что в системе  $[Co(II) - SAP^V C.alb.]$  образуется одна комплексная форма состава 1:1 с  $lg\beta=8.16\pm 0.04$ . Координационные взаимодействия в гетерогенной системе изучались для протеиназы *Candida albicans*, ковалентно закрепленной на нитратцеллюлозной мембране. Методом вольтамперометрии по данным статической сорбции установлено, что взаимодействие в системе  $[Co(II) - SAP^S C.alb.]$  происходит по схеме:  $CoX_2 + H_mL \rightarrow [CoH_{m-1}L]X + HCl$ , где  $H_mL$  -  $SAP C.alb.$ , X - анион соли. Константа твердофазного комплексообразования  $\Gamma_n=(2.83\pm 0.03)\times 10^3$ , среднее число закрепленных лигандов, координированных с одним ионом кобальта  $n=0.75$ . Это может быть обусловлено

связыванием одной молекулы протеиназы с несколькими ионами модулятора одновременно. Эти данные согласуются с результатами по определению констант аффинности в системах  $\text{Co(II)-SAP}^V$  и  $\text{Co(II)-SAP}^S$  *C.alb.* с графической обработкой полученных результатов методом Скэтчарда. Установлено, что связывание ионов  $\text{Co(II)}$  с  $\text{SAP}^V$  происходит только по одному участку макромолекулы, а взаимодействие  $\text{Co(II)}$  с  $\text{SAP}^S$  происходит по двум участкам фермента. Полученные результаты позволят определить оптимальные условия использования неорганических солей кобальта в качестве модуляторов ферментативной активности протеиназ *Candida* в гомо- и гетерогенных системах.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДНК С ТЕТРААЦИДОКОМПЛЕКСОМ ПАЛЛАДИЯ С ПРОТОНИРОВАННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Е.В. Левыкина<sup>1</sup>, Н.А. Касьяненко<sup>1</sup>, И.А. Ефименко<sup>2</sup>

1 - Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра молекулярной биофизики, Санкт-Петербург, Россия

2 - Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
llevykina@gmail.com

Использование координационных соединений металлов платиновой группы в химиотерапии опухолей определяется возможностью подавления процесса репликации ДНК путем образования координационных связей металлов-комплексобразователей с азотистыми основаниями макромолекулы. Противоопухолевая активность наряду с уменьшением последствий радиационного воздействия на организм наблюдалась в опытах на мышах при использовании эфазола — соединения из класса тетраацидокомплексов палладия  $(\text{LH}_n)_m[\text{PdCl}_4]$  с двумя протонированными азотсодержащими лигандами (1-фенил-2-метиламинопропанолом) в катионе [1].

Проводили изучение взаимодействия высокомолекулярной тимусной и плазмидной ДНК с эфазолом в растворах разной ионной силы с помощью методов гель-электрофореза, атомной силовой микроскопии (NanoScope 4a, Veeco), вискозиметрии, УФ-спектрофотометрии, динамического двойного лучепреломления. Показано, что в условиях эксперимента реализуется комплексообразование ДНК с эфазолом, которое сопровождается существенным изменением конформационных параметров макромолекулы: наблюдается уменьшение объема молекулярного клубка и изменение третичной структуры макромолекулы. Показано, что взаимодействие эфазола с ДНК осуществляется через координационную связь палладия с N7 гуанина. При этом протонированный 1-фенил-2-метиламинопропанол не оказывает влияния на структуру макромолекулы. При облучении растворов ДНК дозой 15 Крад в присутствии эфазола наблюдалось меньшее поражающее действие гамма-радиации, чем в контрольных системах без изучаемого соединения палладия. Использовали источник  $\gamma$ -излучения —  $^{60}\text{Co}$ , с мощностью дозы 20 Гр/мин и энергиями квантов 1.332 МэВ (Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова).

1. И.Д. Трещалин, Д.А. Бодягин, Э.Р. Переверзева, И.А. Ефименко. Повышение эффективности лечения злокачественных опухолей с помощью нового комплексного соединения палладия – эфазола в эксперименте. Материалы IV Всероссийской конференции «Отечественные противоопухолевые препараты» Москва, 16-18 марта 2005. Работа частично поддерживается грантом 2.1.1/4011 «Развитие научного потенциала высшей школы»

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II), НИКЕЛЯ(II), ИРИДИЯ(IV) И ПЛАТИНЫ(IV) С АМИНОКИСЛОТАМИ, ГИПОКСАНТИНОМ И ЦИТОЗИНОМ

А.К. Молодкин, Н.Я. Есина, М.В. Тачаев, О.И. Андреева, М.Н. Курасова  
ГОУ ВПО Российский университет дружбы народов, Москва, Россия  
tatchaev@mail.ru

Методом потенциометрического титрования исследовано комплексообразование Pd(II), Ni(II), Pt(IV) и Ir(IV) с цитозином (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O), гипоксантином (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O) и аминокислотами. Определены условия, составы и константы образования разнолигандных комплексов состава 1:1:1.

| Лиганды   | Константы образования, lg β |        |        |        |
|---|-----------------------------|--------|--------|--------|
|   | Pd(II)                      | Ni(II) | Ir(IV) | Pt(IV) |
| Цитозин-глицин (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )                     | –                           | –      | –      | 16,93  |
| Цитозин-аланин (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> )                     | –                           | –      | –      | 16,51  |
| Цитозин-лизин (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )       | 15,96                       | 11,47  | –      | 14,59  |
| Цитозин-глутаминовая кислота (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> )       | 17,78                       | 12,51  | –      | –      |
| Цитозин-аспарагиновая кислота (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> )      | 18,36                       | 13,41  | –      | –      |
| Гипоксантин–аланин (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> )                 | –                           | –      | 14,51  | –      |
| Гипоксантин–лизин (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )   | –                           | –      | 15,35  | –      |
| Гипоксантин– аспарагиновая кислота (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> ) | –                           | –      | 15,47  | –      |

Соединения Pd(II) с гипоксантином малорастворимы, поэтому не было возможности определить константы устойчивости разнолигандных соединений с данным металлом. Из водных растворов выделены разнолигандные комплексы состава:

Pd(Cyt)(Asp<sup>2-</sup>), Pd(Cyt)(Lys<sup>-</sup>)Cl, Pd(Cyt)(Glu<sup>-</sup>)Cl, Ni(Cyt)(Asp<sup>2-</sup>)·2H<sub>2</sub>O, Ni(Cyt)(Lys<sup>-</sup>)Cl·2H<sub>2</sub>O, Ni(Cyt)(Glu<sup>-</sup>)Cl·2H<sub>2</sub>O, Pt(Cyt)(Gly<sup>-</sup>)Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Pt(Cyt)(Ala<sup>-</sup>)Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Pt(Cyt)(Lys)Cl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ir(Hyp)(Ala<sup>-</sup>)Cl<sub>3</sub>, Ir(Hyp)(Asp<sup>2-</sup>)Cl<sub>2</sub>, Ir(Hyp)(Lys<sup>-</sup>)Cl<sub>3</sub>, Pd(Hyp)(Ala<sup>-</sup>)Cl, Pd(Hyp)(Asp<sup>2-</sup>), Pd(Hyp)(Lys<sup>-</sup>)Cl.

Химический, кристаллооптический, термический и рентгенофазовый анализы подтвердили состав и индивидуальность синтезированных соединений. Методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии (<sup>13</sup>C) и РФЭС установлен характер координации лигандов ионами металлов: цитозин взаимодействует с ионом металла за счет атома кислорода С=О группы и атома азота N3 пиримидинового кольца, а аминокислоты – за счет карбоксильной и amino-групп. Гипоксантин выступает в качестве полидентатного лиганда за счет атомов азота гетероцикла и карбонильной группы. Следует отметить, что в разнолигандных соединениях аспарагиновая кислота выступает как тридентатный лиганд (две COO<sup>-</sup>-группы и одна NH<sub>2</sub>-группа), а в соединениях Pt(IV) лизин выступает в качестве монодентатного лиганда – только за счет азота α-аминогруппы. ε-Аминогруппа лизина во всех синтезированных соединениях, по-видимому, принимает участие в межмолекулярном взаимодействии.

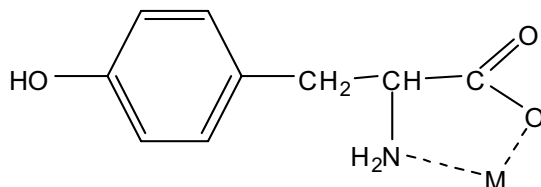
## КИСЛОТНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ L-ТИРОЗИНА И УСТОЙЧИВОСТЬ ЕГО КОМПЛЕКСОВ С CU (II) И NI (II) В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

А.С. Молчанов, С.Ф. Леденков  
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
ox1705@isuct.ru

Равновесия кислотной диссоциации и комплексообразования L-тирозина с ионами Cu (II) и Ni (II) в водно-этанольных растворителях были исследованы методом рН-потенциометрии. Находящийся в растворе в виде цвиттер-иона H<sub>2</sub>Tyr<sup>±</sup> тирозин в

интервале рН 6-11 способен диссоциировать по  $\text{NH}_3^+$ - группе ( $\text{p}K^{\text{H1}}$ ) и гидроксогруппе фенольного кольца ( $\text{p}K^{\text{H2}}$ ), и образовывать комплекса вида:

При увеличении содержания этанола до 0.7 мол. доли в водно-этанольном растворе константа  $\text{p}K^{\text{H1}}$  уменьшается с 8.98 до  $8.12 \pm 0.10$ . Значение  $\text{p}K^{\text{H2}}$  при этом возрастает от 10.15 до  $11.09 \pm 0.15$ . Увеличение в этанольных растворах кислотных свойств группы  $-\text{NH}_3^+$  и ослабление кислотных свойств гидроксогруппы можно объяснить тем, что в первом случае процесс диссоциации является изозарядным, то есть соответствует механизму диссоциации катионных кислот в теории Бренстеда – Лаури.



Тирозинат анион  $\text{HTyr}^-$  образует с ионами  $d$ -металлов прочные хелатные комплексы, состоящие из пятичленных циклов. В координации участвуют амино- и карбоксилатная группы. Координация по гидроксогруппе, как предполагается, не происходит из-за стерических затруднений. В этанольных растворах константы устойчивости тирозинатных комплексов:  $[\text{CuHTyr}]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{HTyr})_2]^+$ ,  $[\text{NiHTyr}]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{HTyr})_2]^+$  возрастают, примерно, на 1.5 лог. ед., причем графики зависимостей  $\lg K_{\text{уст}} = f(X \text{ мол. д. EtOH})$  для тирозинатных и глицинатных комплексов расположены строго симбатно. Последнее обстоятельство косвенно подтверждает, что дентатность лиганда в тирозинатных и глицинатных комплексах одинакова, то есть равна двум, а гидроксогруппа бензольного кольца тирозина не координирована.

Рассмотрено влияние состава бинарного растворителя на статистический эффект  $\lg(K_i/K_{i+1})$  лигандов при комплексообразовании.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-03-97527*

## ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) С L-ТИРОЗИНОМ В СИСТЕМЕ ВОДА-ЭТАНОЛ

А.С. Молчанов, С.Ф. Леденков, В.А. Шарнин

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*ox705@isuct.ru*

Термодинамическая устойчивость комплексных соединений в растворе существенным образом зависит от физико-химических свойств растворителя. Известно, что в спиртовых растворах комплексы  $d$ -металлов с аминокислотами более устойчивы, чем в воде. В рамках сольватационно-термодинамического подхода возможные изменения  $K_{\text{уст}}$  растворенного комплекса строго обусловлены функциями сольватации (переноса между растворителями) комплекса и продуктов его диссоциации:

$$2.303RT(\lg K_{\text{X2}} - \lg K_{\text{H2O}}) = \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{L}) + \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{M}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{ML}]) \quad (1)$$

где  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\dots)$ - изменения энергии Гиббса реагентов (лиганда, металла и комплекса) при их переносе в неводный растворитель.

Изменения констант устойчивости тирозинатных комплексов  $[\text{NiHTyr}]^+$  и  $[\text{CuHTyr}]^+$  в смесях вода-этанол были проанализированы с помощью уравнения (1). Величина  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{HTyr}^-)$ , характеризующая процесс пересольватации лиганда рассчитана из констант кислотной диссоциации и данных по растворимости L-тирозина в водно-спиртовых растворителях. Функции переноса комплексного иона из воды в водно-этанольный растворитель найдены следующим образом:

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{MHTyr}]^+) = -2.303RT(\lg K_{\text{X2}} - \lg K_{\text{H2O}}) + \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{HTyr}^-) + \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{M}^{2+}) \quad (2).$$



Положительные значения функции  $\Delta_r G^\circ$ , характеризующей сольватное состояние тирозина и анионного лиганда  $\text{HTyr}^-$  в этаноле, указывают на ослабление сольватации. Сольватационные вклады  $\Delta_r G^\circ$  комплексного и центрального ионов близки по величине и входят в уравнение (1) с противоположными знаками, поэтому они частично взаимно компенсируются и, по-видимому, не играют существенной роли в изменении устойчивости комплекса в растворителях. Подобный характер изменений термодинамических функций можно наблюдать также при образовании глицинатных комплексов меди (II) и никеля (II) в системе вода-этанол.

Анализ термодинамических функций сольватации позволяет сделать вывод, что наиболее значимым фактором, определяющим рост  $\lg K_{\text{уст}}$  комплексов в этаноле, является изменение сольватного окружения лиганда. Ослабление сольватации донорных аминной и карбоксилатной групп тирозина способствует стабилизации аминокислотных комплексов. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-03-97527

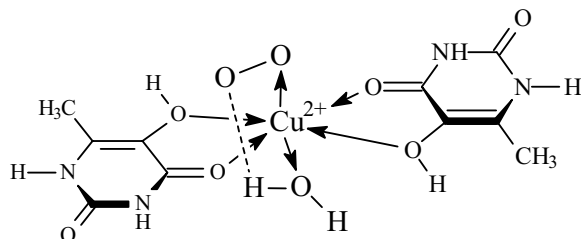
## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРООКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПИРИМИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Ю.И. Муринов

УРАН Институт органической химии УНЦ РАН  
murinov@anrb.ru

Одним из обязательных компонентов комплексной терапии болезней, вызванных окислительным стрессом, является применение препаратов, восстанавливающих про- и антиоксидантный баланс в организме. Производные пириимидина – 6-метилурацил, оротовая кислота, 5-гидрокси-6-метилурацил успешно используются для этих целей. Однако механизм их про и антиоксидантного действия не обсуждается. В данной работе на примере наиболее эффективного лекарственного препарата 5-гидрокси-6-метилурацила впервые установлено, что его прооксидантная активность обусловлена способностью образовывать комплексы с ионами металлов переменной валентности, в том числе и с ионами биогенных металлов – Cu (II), Fe (II), Zn(II), Mn(IV), Co(II) с последующей координацией и активацией молекулярного кислорода. Изучено комплексообразование ряда производных пириимидинов с ионами металлов переменной валентности в водных растворах.

Учитывая известные литературные данные по моделированию ферментативных систем с фиксацией и активацией кислорода на комплексах металлов переменной валентности и наши экспериментальные результаты, мы предполагаем, что на образующихся комплексах ионов металлов с пириимидинами фиксируется и активируется кислород, который отрывает атом водорода от молекулы воды, находящейся во внутренней координационной сфере иона металла, с последующим образованием гидроксильных радикалов, например:



При активации кислорода в координационной сфере ионов металлов переменной валентности с пириимидинами образуются активные формы кислорода, чем обусловлена их прооксидантная активность. Способность генерировать активные формы кислорода зависит как от природы металла, так и от строения пириимидинов.

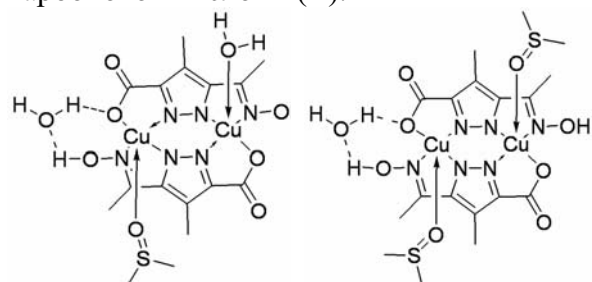
# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С МОСТИКОВЫМ ПИРАЗОЛОКСИМНЫМ ЛИГАНДОМ

Л.В. Пенкова, В.А. Павленко, И.О. Фрицкий, В.В. Скопенко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет, Киев, Украина  
larysa\_penkova@yahoo.com

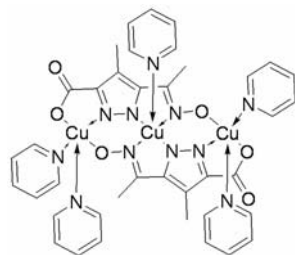
Биядерные медьсодержащие активные центры присутствуют во многих металлопротеинах, где данный выполняют разнообразные функции от переноса электронов и транспорта кислорода до катализа. Лиганды хелатно-мостикового типа на основе 1*H*-пиразола содержат две различные потенциально мотиковые функции и, таким образом, могут успешно использоваться в синтезе биядерных комплексов меди, моделирующих активные центры ферментов.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств координационных соединений меди(II) на основе полинуклеативного лиганда – 4-метил-1*H*-пиразол-3-оксимино-5-карбоновой кислоты (**L**).



1a

16



2

Рис. 1. Комплексы **L** с медью(II).

ЭПР-спектроскопическое исследование растворов позволило зафиксировать присутствие различных частиц в зависимости от pH. Изменения в степени протонирования сопровождаются изменениями ядерности, что, в свою очередь, приводит к изменению оптических, магнитных и ЭПР-спектральных свойств. Измерения магнитной восприимчивости в температурном интервале 1,8–300 К обнаруживают присутствие антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами меди(II) в би- и триядерных комплексах ( $J = -160 \text{ см}^{-1}$  для **1** и  $-191 \text{ см}^{-1}$  для **2**).

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА И ОКТАСУЛЬФОФЕНИЛТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА КОБАЛЬТА С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

А.С. Погорелова<sup>1</sup>, М.Н. Малинкина<sup>2</sup>, Е.А. Власова<sup>2</sup>, О.В. Слепенко<sup>2</sup>, Е.Н. Артюшина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

<sup>2</sup> - Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

pogorelova@isuct.ru

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования спектральных свойств тетрасульфофталоцианина (I) и октасульфобензилтетрапиразинопорфиразина (II) кобальта. Полученные данные сопоставлены с результатами исследования взаимодействия комплексов с биологически важным соединением – аскорбиновой кислотой.

Изучена ассоциация соединений I и II в воде, органических и смешанных растворителях, определено влияние ионной силы, рН и температуры. Показано, что как ассоциаты, так и мономеры комплекса I образуют в растворе кислородные аддукты. В случае комплекса II подобные аддукты образуют только ассоциаты.

Установлено, что аскорбиновая кислота восстанавливает соединения I и II с образованием комплексов  $Co^I$ . Спектрофотометрическим методом изучена кинетика данной реакции, определены кинетические и активационные параметры. Показано, что восстановление комплексов аскорбиновой кислотой сильно зависит от рН среды. Комплекс II легко восстанавливается в широком диапазоне рН, включая кислые среды ( $pH \geq 3.8$ ), в то время как комплекс I – только в щелочных средах.

Полученные данные по восстановлению соединения I аскорбиновой кислотой в воде сопоставлены с результатами исследований реакции в органических (ДМФА, изопропиловом спирте) и смешанных растворителях. Установлено, что с увеличением доли мономерной фракции металлокомплекса в растворе существенно возрастают скорость и степень восстановления. Степень ассоциации комплекса II в растворе не оказывает существенного влияния на изучаемую реакцию.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Румынская Академия (07-03-91687-РА-а).*

## НОВЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА В $Fe^{m+}$ -ИНДУЦИРОВАННОМ ПЕРОКСИДНОМ ОКИСЛЕНИИ ЛИПИДОВ

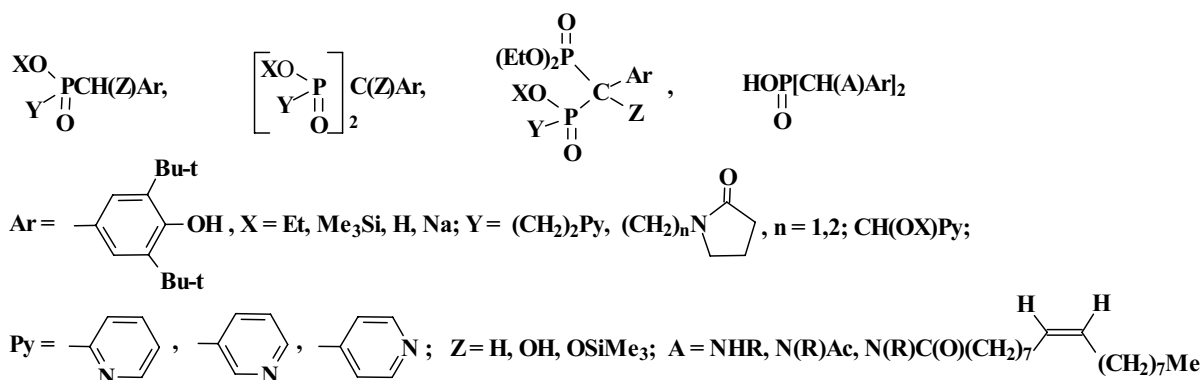
А.А. Прищенко<sup>1</sup>, М.В. Ливанцов<sup>1</sup>, О.П. Новикова<sup>1</sup>, Л.И. Ливанцова<sup>1</sup>, Е.Ф. Шевцова<sup>2</sup>, Л.Г. Дубова<sup>2</sup>, Е.Р. Милаева<sup>1</sup>

*1 - МГУ имени М.В. Ломоносова Химический факультет*

*2 - Институт физиологически активных веществ РАН*

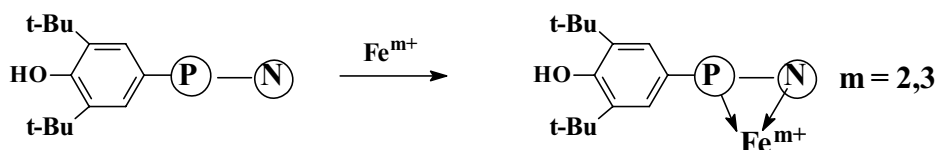
*aprishchenko@yandex.ru*

Функционализированные фосфорорганические соединения включающие антиоксидантные и хелатирующие группы, представляют большой интерес как эффективные ингибиторы пероксидного окисления липидов мембран, индуцированного ионами  $Fe^{m+}$ . Нами разработаны удобные методы синтеза новых азотсодержащих функционализированных фосфорорганических производных 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионола), с использованием различных триметилсилиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора, а также производных 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегида и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзойной кислоты [1]. Новые типы полученных соединений представлены ниже.



Изучена антиоксидантная активность этих соединений в  $Fe^{m+}$ -индуцированном окислении липидов интактных митохондрий печени крыс, а также торможение  $Fe^{m+}$ -индуцированной

гибели клеток культуры гранулярных нейронов мозжечка крыс, что связано с сильным хелатированием ионов  $\text{Fe}^{m+}$  азот- и фосфорсодержащими группами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 08-03-00282, 07-03-00751 и 09-03-00090).

[1] Prishchenko, A.A.; Livantsov, M.V.; Novikova, O.P.; Livantsova, L.I.; Milaeva, E.R. *Heteroat Chem* **2008**, *19*, 562, 733; **2009**, *20*, in press.

## ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА РТУТИ(II) С L-ГИСТИДИНОМ И D,L-ЛИЗИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Д.Ф. Пырзу<sup>1</sup>, А.М. Рыжаков<sup>1</sup>, Е.В. Козловский<sup>1</sup>, М.С. Груздев<sup>2</sup>

1 - Ивановский государственный университет

2 - Институт химии растворов РАН, Иваново

pyreu@mail.ru

Ранее была изучена устойчивость смешаннолигандных комплексов этилендиаминтетраацетата  $\text{Hg}(\text{II})$  с различными лигандами из числа моно- и диаминов. При этом были выявлены особенности координации лигандов в смешанном комплексе. Представляло интерес продолжить подобного рода исследования на примере систем  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Edta}^{4-}$ -аминокислота с целью выявления особенностей координации аминокислот.

В ходе работы было проведено потенциометрическое титрование растворов, содержащих  $\text{K}_2\text{HgEdta}$  и  $\text{HL}\cdot\text{HCl}$  ( $\text{L} = \text{His}, \text{Lys}$ ), раствором  $\text{NaOH}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $I = 0,5$  ( $\text{KNO}_3$ ). ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку рН-метрических данных проводили по программе РНМЕТР. Соответствие между рассчитанной по модели и экспериментальной кривыми титрования достигалось только при учете образования наряду с  $\text{HgEdtaHis}^{3-}$  смешанных комплексов состава  $\text{HgEdtaHHis}^{2-}$  и  $(\text{HgEdta})_2\text{His}^{5-}$ . Измерения тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе НЕАТ. Рассчитанные термодинамические величины приведены в таблице.

| Реакция   | $\lg K$         | $-\Delta_r G^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta_r H$ ,<br>кДж/моль | $\Delta_r S$ ,<br>Дж/моль · К |
|---|-----------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| $\text{HgEdta}^{2-} + \text{His}^- = \text{HgEdtaHis}^{3-}$             | $5,14 \pm 0,05$ | $29,34 \pm 0,29$              | $-43,83 \pm 0,64$          | $-48,6 \pm 2,4$               |
| $\text{HgEdta}^{2-} + \text{HHis} = \text{HgEdtaHHis}^{2-}$             | $4,23 \pm 0,10$ | $24,14 \pm 0,57$              | $-50,29 \pm 0,46$          | $-87,7 \pm 2,5$               |
| $2\text{HgEdta}^{2-} + \text{His}^- = (\text{HgEdta})_2\text{His}^{5-}$ | $8,64 \pm 0,2$  | $49,3 \pm 1,1$                | $-112,9 \pm 1,3$           | $-213,1 \pm 5,7$              |
| $\text{HgEdta}^{2-} + \text{Im} = \text{HgEdtaIm}^{2-}$                 | $5,97 \pm 0,02$ | $34,08 \pm 0,11$              | $-49,65 \pm 0,23$          | $-52,2 \pm 0,9$               |
| $\text{HgEdta}^{2-} + \text{Lys}^- = \text{HgEdtaLys}^{3-}$             | $6,95 \pm 0,03$ | $39,67 \pm 0,17$              | $-46,82 \pm 0,89$          | $-24,0 \pm 3,0$               |
| $\text{HgEdta}^{2-} + \text{HLys} = \text{HgEdtaHLys}^{2-}$             | $5,19 \pm 0,05$ | $29,62 \pm 0,29$              | $-44,1 \pm 1,4$            | $-48,4 \pm 4,8$               |
| $2\text{HgEdta}^{2-} + \text{Lys}^- = (\text{HgEdta})_2\text{Lys}^{5-}$ | $10,87 \pm 0,2$ | $62,0 \pm 1,1$                | $-99,5 \pm 2,2$            | $-126 \pm 8$                  |

Полученные данные позволяют предположить, что координация гистидина в комплексе  $\text{HgEdtaHis}^{3-}$  осуществляется через глицинатный фрагмент, а в протонированной частице  $\text{HgEdtaHHis}^{2-}$  - через имидазольный. В случае биядерного комплекса гистидин, очевидно, выполняет мостиковую функцию. Результаты ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  хорошо согласуются с выводами по данным термодинамики.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА (II) С АМПИЦИЛЛИНОМ

С.С. Рябков, Е.В. Козловский, Т.Б. Хоченкова, С.П. Сыпачева  
Ивановский государственный университет, Кафедра аналитической химии, Иваново, Россия  
sergey-ser@mail.ru

Методами потенциометрического титрования и спектрофотометрии изучено образование комплексов ампициллина с кобальтом при 298,15 К и ионной силе  $I = 0,1$  ( $KNO_3$ ). Ампициллин –  $\beta$ -лактамный антибиотик группы пенициллинов, довольно часто применяемый в медицинской практике для лечения инфекционных заболеваний. Молекула ампициллина содержит карбоксильную, сульфо – и аминогруппы, являющиеся, как известно электронодонорными, что потенциально обеспечивает возможность образования донорно-акцепторных связей с катионами металлов. Кобальт входит в состав многих лекарственных и поливитаминных препаратов с микроэлементами. Поэтому вполне актуальна задача исследования взаимодействия кобальта с биологически активными органическими веществами, в первую очередь лекарственными препаратами. Несмотря на это данных о кислотно-основных свойствах и комплексообразовании ампициллина недостаточно [1,2]

Ранее нами было проведено потенциометрическое исследование кислотно-основных свойств ампициллина и определены константы протеолитической диссоциации.

Обработку данных потенциометрического исследования проводили по программе РНМЕТР. Данные спектрофотометрического исследования проводили по программе FTMT [3]. Статистически обработанные результаты представлены в таблице.

| Равновесие                      | $\ln\beta$<br>Потенциометрическим<br>методом | $\ln\beta$<br>Фотометрическим<br>методом |
|---------------------------------|--|--|
| $Co^{2+} + Amp^{-} = CoAmp^{+}$ | $3,57 \pm 0.08$                              | $3.45 \pm 0.05$                          |

На основе полученных констант устойчивости комплекса  $CoAmp^{+}$  была рассчитана диаграмма распределения частиц в зависимости от рН с использованием программы RRSU. Полученные данные не исключают возможность образования исследуемого комплекса в организме человека. Вследствие этого не исключается возможность химического взаимодействия кобальтсодержащих препаратов и ампициллина при их одновременном приёме, что требует изучения влияния металла на различные свойства антибиотика.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.Г. Алексеев, И.А. Волкова *Журн. общей химии* 73 (2003) 1709  
[2] В.Г. Алексеев, Е.Е. Щербакова, Ю.Я. Якубович, Н.В. Воробьев, С.В. Ларин, Ю.О. Шигина *Журн. общей химии* 76 (2006) 338.  
[3] В.А. Бородин, Е.В. Козловский, В.П. Васильев. *Математические задачи термодинамики.* (1985) 219

# СЕРА-НИТРОЗИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИЯХ С ГЕМ-БЕЛКАМИ: NO-ДОНОРНАЯ АКТИВНОСТЬ И ПОИСК ЛЕКАСТВЕННЫХ ФОРМ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Н.А. Санина

*Институт проблем химической физики РАН  
sanina@icp.ac.ru*

Монооксид азота (NO), как известно, вовлечен в различные физиологические и патофизиологические процессы в организмах млекопитающих. В последние годы надежно установлено, что недостаток NO генерации *in vivo* связан с такими болезнями, как повышенное кровяное давление, атеросклероз и др. Органические и металлоорганические NO лекарства, которые в физиологических условиях реализуют NO, используются в клиническом лечении: тринитроглицерин, нитропруссид натрия (SNP), имеют существенные недостатки - нитратную толерантность и цианидное отравление<sup>1</sup>. Поэтому поиск нового поколения соединений, генерирующих NO, является по-прежнему актуальным, а исследование новых доноров NO биофизическими методами позволяет не только детектировать и идентифицировать природу реализующегося NO, но и также измерять количество NO, генерируемое в псевдо-физиологических условиях.

Нитрозильные [2Fe-2S] комплексы являются синтетическими моделями одной из форм клеточных “депо” NO<sup>2</sup> и рассматриваются как перспективные пролекарства, содержащие в своем составе две фармакозначимые группы: функциональные тиолилы и NO группы. Такой комбинаторный подход к дизайну новых [Fe-S] комплексов оправдал себя и, как показали наши недавние исследования, комплексы [Fe<sub>2</sub>(SR)<sub>2</sub>(NO)<sub>4</sub>]<sup>n</sup>, n=-2, 0,+2 с R=производными имидазола, тиазола и природными алифатическими тиолилами проявляют высокую противоопухолевую<sup>3</sup> и кардиотропную<sup>4</sup> активности.

В работе исследованы реакции взаимодействия гемовых белков (гемоглобина (Hb), оксигенированного гемоглобина (HbO<sub>2</sub>) и метгемоглобина (metHb)) с нитрозильными комплексами железа различных структурных типов в водных растворах, а также их NO-донирующая способность с целью установления корреляций “структура - NO-генерирующая активность” для направленного дизайна новых нитрозильных [Fe-S] комплексов. Изучена NO-донирующая активность и кинетика гидролиза комплексов в различных тестовых системах: (i) методом электрохимического анализа с использованием сенсорных электродов amINO-700, (ii) гидролиза комплексов с последующей регистрацией спектров абсорбции спектрофотометрическим методом, (iii) в реакциях комплексов с гемоглобином (Hb) с регистрацией кинетики образования HbNO. Полученные результаты отличны в зависимости от типа тестовых систем. Наибольшая скорость гидролиза определена при электрохимическом способе анализа. Введение в систему метгемоглобина (metHb) позволило установить причину наблюдающихся различий. Hb быстро реагирует с NO, выделяющимся в раствор из комплексов. Дальнейшие реакции с выделившимся NO (включающие перенос электрона с атомов железа комплексов на NO) происходят без участия Hb. Установлено строение образующихся промежуточных нитрозильных интермедиатов экспериментальными и теоретическими методами.

1. В. Г. Граник, Н. Б. Григорьев, *Оксид азота (NO)*, Вузовская книга, Москва, 2004, 63 с
  2. N. Sanina // *Nitric oxide: biology & chemistry*, 19 (2008) S43.
  3. Н.А. Санина, О.С. Жукова, З.С. Смирнова и др. // *Российский биотерапевтический журнал*, 1(2008)52.
  4. Писаренко О.И., Шульженко В.С., Санина Н.А.// *Материалы Российского Национального Конгресса Кардиологов*, Москва 9-11 октября 2007 г., стр. 243
- Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине».

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ

И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, Н.В. Шматкова, А.Г. Песарогло  
*ОНУ им. И.И. Мечникова, кафедра общей химии и полимеров, Одесса, Украина*  
*lborn@ukr.net*

Интерес к биokoординационной химии германия возник в связи с появлением биогерманийорганической химии – получением органических соединений германия, обладающих широким спектром биологического действия и низкой токсичностью. Это послужило основанием для проведения нами систематического исследования, цель которого – разработка методов синтеза различных типов координационных соединений германия с биологически активными органическими молекулами, определение их физико-химических свойств, структуры и выявление видов их фармакологического действия.

Осуществлен синтез и всесторонне охарактеризовано большое число неизвестных ранее координационных соединений германия с азот- и кислородсодержащими молекулами, сформулированы принципы отбора наиболее перспективных для практического применения. К их числу были отнесены комплексы: однотипные октаэдрического строения с никотиновой кислотой (Nic) и никотинамидом (Nad) с монодентатной координацией по азоту гетероцикла; хелатный с янтарной кислотой; на основе гексаядерного аниона оксиэтилидендифосфонатогерманиевой кислоты с экзо-лигандами (Nic, Nad) и металлами (Mg, Zn, Ca, Na, K); германия с винной (биядерные), лимонной, яблочной (моноядерные) кислотами и экзо-лигандами: Nic, Nad, цитозином, гидразидом изоникотиновой кислоты, парацетамом; германия с салицилальгидразами замещенных бензойных и пиридинкарбоновых кислот.

Установлено, что все рассматриваемые соединения относятся к низкотоксичным и характеризуются разнообразной фармакологической активностью (антигипоксической, нейротропной, гепато- и церебропротекторной, противовоспалительной, антиоксидантной, кардиотропной, антирадиационной, интерферониндуцирующей), в большей или меньшей степени в зависимости от типа комплекса, состава и геометрии координационного узла, наличия и расположения заместителей в молекулах лигандов. Их действие связано с участием в переносе кислорода к тканям организма (центральной нервной системе, мышце сердца, ткани печени), ингибированием антирадикальных процессов, снижением концентрации конечных продуктов окисления липидов, нормализацией активности ферментов антиоксидантной защиты, стимуляцией иммунитета, увеличением продукции  $\gamma$ -интерферона – защитного белка, вырабатываемого организмом в ответ на внедрение чужеродных микроорганизмов. На наиболее эффективные комплексы получены патенты Украины.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА (III), ПРАЗЕОДИМА (III) И НЕОДИМА (III) С ГЕПАРИНОМ МЕТОДОМ РН- МЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.Н. Семенов, М.А. Феофанова  
*Тверской государственный университет, химический факультет, Тверь, Россия*  
*s012681@mail.ru*

Гепарин (Hep) – отрицательно заряженный гликозамингликан, цепь которого построена из мономерных звеньев, преимущественно состоящих из  $\alpha$ -(1→4) связанных остатков L-идуроновой кислоты и D-гликозамина [1]. Субъединицы мономерного звена гепарина сульфатированы – обычно в положения 2 и 6 глюкозамина и в положение 2 идуронового фрагмента.

В силу своих структурных особенностей, гепарин способен взаимодействовать с ионами различных металлов, причем это взаимодействие носит либо *специфичный* (координация ионов металла донорными группами), либо *неспецифичный* (электростатическая конденсация противоположно заряженных ионов на полимерной цепи) характер [2].

Ионы лантаноидов при внутривенном их введении проявляют достаточно сильную антикоагулянтную активность. Однако относительная токсичность и эффективность введения, бесспорно, зависят от характера окружения вводимого в организм иона. Исследуя комплексообразование ионов лантана, празеодима и неодима с гепарином, мы преследовали, прежде всего, следующие цели: определение стехиометрии и устойчивости образующихся комплексов, а также выявление форм, значимых в физиологическом интервале pH. Анализ диаграмм распределения позволил оптимизировать условия выделения твердых гепаринатов для дальнейшего их изучения. Следует отметить, что проблеме комплексообразования ионов лантаноидов с гепарином посвящены лишь отдельные работы [2, 3, 4].

С помощью метода pH-метрического титрования и математического моделирования (использован алгоритм AUTOEQUIL© [5]) в широком интервале pH нами были исследованы взаимодействия гепарина с ионами лантана, празеодима и неодима на фоне 0.15 М NaCl и температуре 37°C. Определены логарифмы констант устойчивости идентифицированных комплексных форм, построены диаграммы распределения.

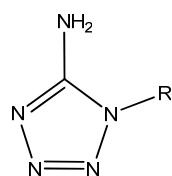
1. Karamanos N. K., Vanky P. et al // Journal of Chromatography A. 1997. V.765. P.169-179.
2. Rabenstein D.L., Robert J.M., Peng J. // Carbohydrate Research. 1995. V.278. P.239-256.
3. Николаева Л.С., Семенов А.Н., Мамонтов М.Н., Добрынина Н.А., Феофанова М.А. // Журн. неорган. хим. 2008. Т. 53. №5. С. 890 – 896.
4. Rizk M., El-Shabrawy Y. et al // Spectroscopy letters. 1995. V. 28. №8. P. 1235 – 1249.
5. Евсеев А. М., Николаева Л. С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. – 192 с.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

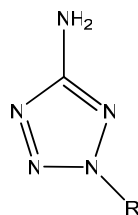
Т.В. Серебрянская, С.В. Войтехович, А.С. Ляхов, П.Н. Гапоник, О.А. Ивашкевич  
 НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь  
 t\_serebryanskaya@tut.by

Известно, что комплексные соединения платины(II) с гетероциклическими аминами отличаются сравнительно высокой антипролиферативной активностью, проявляемой как *цис*-, так и *транс*-изомерами. В то же время анализ литературных данных показывает, что комплексы платины с нейтральными N-моно- и C,N-дизамещенными тетразолами являются крайне малоизученными [1].

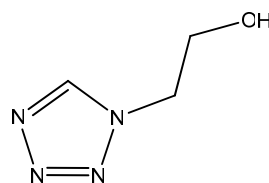
Нами исследовано взаимодействие тетрахлороплатинита калия с рядом функционально замещенных моно- и бистетразолов и разработаны эффективные методики синтеза и выделения комплексных соединений состава  $PtL_2Cl_2$  ( $L = L^1-L^6$ ),  $Pt(HL^7)Cl_2$  и  $PtLCl$  ( $L = L^8, L^9$ ).



L<sup>1</sup> (R = CH<sub>3</sub>);  
 L<sup>2</sup> (R = Ph);  
 L<sup>6</sup> (R = NH<sub>2</sub>)

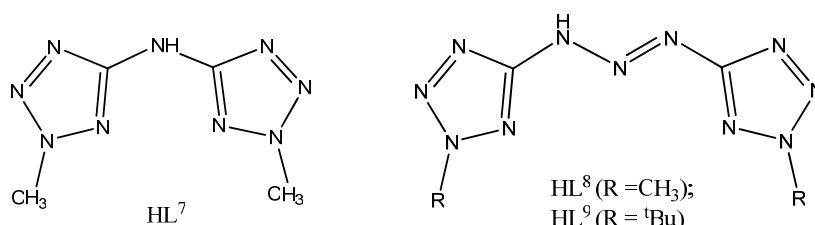


L<sup>3</sup> (R = CH<sub>3</sub>);  
 L<sup>4</sup> (R = <sup>t</sup>Bu)



L<sup>5</sup>





Состав, строение и физико-химические свойства полученных комплексов изучены с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии в диапазоне  $4000\text{--}50\text{ см}^{-1}$  и комплексного термического анализа. Структура комплексов *транс*- $\text{PtL}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{L} = \text{L}^4, \text{L}^5$ ) установлена методом рентгеноструктурного анализа.

В результате определения цитотоксической активности *in vitro* среди полученных комплексов выявлены соединения, обладающие цитотоксичностью, сравнимой с таковой для широко применяемого противоопухолевого препарата карбоплатина.

*Выполнено при поддержке государственной программы ориентированных фундаментальных научных исследований Республики Беларусь «Физиологически активные вещества» (№ 20065246, 2006-2010 гг.).*

1. Серебрянская Т.В., Гапоник П.Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. №3. С. 3–29.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДНК С 2,9-ДИМЕТИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ (2,9-МЕ2-1,10-PHEN) И СТЕРИЧЕСКИ ИСКАЖЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ Pd(II) [Pd(2,9-МЕ2-1,10-PHEN)Cl<sub>2</sub>]

П.А. Соколов<sup>1</sup>, Н.А. Касьяненко<sup>1</sup>, И.Л. Волков<sup>1</sup>, И.М. Зырянова<sup>1</sup>, В.Н. Демидов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Санкт-Петербургский Государственный университет, физический факультет, кафедра молекулярной биофизики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> - Санкт-Петербургский государственный институт (технический университет), химическое отделение, Санкт-Петербург, Россия  
sokolov@smsprogroun.ru

Стерически искаженный смешаннолигандный нейтральный комплекс Pd(II) с азотсодержащим гетероциклическим хелатирующим лигандом 2,9-диметил-1,10-фенантролином [Pd(2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen)Cl<sub>2</sub>] синтезирован в результате замещения лигандов N,N-диметилформамида dmf на 2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen в соединении [Pd(dmf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] в растворе dmf с последующей перекристаллизацией из dmf. Как следует из рентгеноструктурных данных, молекула 2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen в комплексе [Pd(2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen)Cl<sub>2</sub>] координирована бидентатно с несколько неэквивалентными атомами N, и вследствие стерических препятствий, создаваемых метильными группами, несильно выгнута, так что боковые пиридиновые плоские кольца образуют небольшой угол относительно центрального бензольного кольца. Ион Pd<sup>2+</sup> и хлоридные лиганды при этом оказываются вытесненными из плоскости гетероарена 2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen, в которой располагаются два его донорных атома N. Длины двух связей Pd–N несколько различны и равны 2,058 и 2,067 Å, длины двух связей Pd–Cl одинаковы и составляют 2,285 Å.

Для [Pd(2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen)Cl<sub>2</sub>] характерна супрамолекулярная организация структурных единиц с объединением молекул [Pd(2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen)Cl<sub>2</sub>] в π–π-стэкинг-димеры, которые в свою очередь группируются в бесконечные скошенные стопки с параллельным расположением координированных к Pd<sup>2+</sup> молекул 2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen по типу стеллажирования.

Спектральными и гидродинамическими методами в растворах вода-ДМФА и вода-ДМСО исследовано взаимодействие высокомолекулярной тимусной ДНК с соединением палладия(II) с 2,9-диметил-1,10-фенантролином [Pd(2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen)Cl<sub>2</sub>] и несвязанным 2,9-Ме<sub>2</sub>-1,10-phen. В работе обсуждается молекулярный механизм взаимодействия ДНК с этими соединениями.

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТРИПСИНА НА ГЕЛЬ - ОБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРАХ

Ш.З. Тапдыгов, Н.А. Зейналов, И.Д. Ахмедов, Н.Е. Мельникова, Г.Г. Нуруллаев  
Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева Национальной Академии Азербайджана  
shamotapdiqov@mail.ru

С целью создания нового типа полимерных носителей для связывания природных физиологически активных веществ исследован процесс иммобилизации трипсина поли-N-винилпирролидоном (ПВП) и гель-образующими полимерами, получаемыми на основе арабиногалактана, к которым прививали N-винилпирролидон (ВП). Иммобилизацию осуществляли по методике, описанной в [1].

Фракции ПВП с молекулярными массами  $M_n$   $1 \times 10^4$  (I) и  $4 \times 10^4$  (II) подвергали сшиванию УФ-облучением в присутствии сшивающего агента N,N'-метиленбисакриламида, взятого в количестве 5-20 %. Степень набухаемости полученного полимера изучали при значениях pH 3-10. Максимум набухаемости наблюдается – при использовании сшивающего агента в количестве 10% – при pH 8 для образца I – 155%, для образца II – 180%. На полученные гидрогели иммобилизовали трипсин из водного раствора. Концентрацию остающегося в растворе трипсина определяли УФ-спектроскопически, применяя калибровочный график, построенный на основе измерения оптической плотности растворов трипсина известной концентрации, дающих максимум поглощения при 250 nm. Количество иммобилизованного в гидрогелях трипсина составляет 0,2 мг/гр и 0,45 мг/гр, соответственно. Десорбция в раствор иммобилизованного трипсина во времени исследована при значениях pH 3–10. Показано, что при pH 8 десорбция трипсина в раствор в течение первых 3-х часов составляет 10% и достигает максимального значения 95 % по истечении 18 часов.

Полимерные носители для иммобилизации трипсина на природные полисахариды арабиногалактанового типа получали радикальной прививкой ВП к вишневой камедь молекулярной массы  $M_n$   $1,3 \times 10^6$ . Привитой сополимер сшивался с участием N,N'-метиленбисакриламида в количестве 5%. Изучена зависимость количества иммобилизованного в полимерный гель трипсина от количества взятого на прививку ВП. При возрастании доли ВП от 5 до 20 % количество иммобилизованного трипсина уменьшается, соответственно, от 1,2 мг/гр до 0,35 мг/гр, что можно объяснить сравнительным сокращением числа содержащихся в полимерном геле ~COOH групп полисахарида, взаимодействующих с трипсином.

### Литература

1. В.В.Коршак, М.И.Штильман. «Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений». М: «Наука», 1984, с.34.

## СТРУКТУРНЫЕ И ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИРОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ

Е.Ю. Тюнина, В.Г. Баделин, Г.Н. Тарасова  
Институт химии растворов РАН, г.Иваново, Россия  
tey@isc-ras.ru

Важным фактором, способствующим стабилизации структуры белковых молекул в водной фазе, является их гидратация. Особенности взаимодействия воды с различными функциональными группами протеинов могут быть смоделированы на примере аминокислот, как базовых структурных блоков белков. Молекулы воды (как лиганды), присоединяясь к биомолекуле (субстрату), становятся термодинамически отличимыми от

молекул объемной воды. Представляло интерес исследовать структурные и термодинамические характеристики образуемых гидратных комплексов природных аминокислот. На основе обобщения собственных и литературных данных по плотности, скорости звука и тепловым эффектам растворения 23 аминокислот в воде, определены кажущиеся молярные объемы и сжимаемости растворенных веществ и их стандартные энтальпии растворения. Исходя из энтальпий сублимации и растворения аминокислот, рассчитаны энтальпии их гидратации ( $\Delta_{\text{hydr}}H^0$ ). С увеличением длины бокового радикала аминокислот происходит повышение экзотермичности процесса образования их гидратных комплексов. Показано, что параметр объемно-удельной энтальпии гидратации  $\Delta_{\text{hydr}}H^0/V_{2,\varphi}^0$  (где  $V_{2,\varphi}^0$  – предельный парциальный мольный объем вещества) может быть использован в качестве показателя структурирующего действия аминокислоты на окружающие молекулы воды в растворе. Выявлено, что с ростом гидрофобности молекул ( $\log P$ ) значения  $\Delta_{\text{hydr}}H^0/V_{2,\varphi}^0$  понижаются в ряду аминокислот с полярными группами в боковой цепи и возрастают в ряду неполярных аминокислот. Эти результаты подтверждают данные ультразвуковых измерений о том, что вокруг растворенной молекулы образуется менее сжимаемое окружение по сравнению с водой в объеме, и сжимаемость гидратной сферы биомолекулы изменяется в зависимости от полярности ее боковой цепи. Рассчитаны числа гидратации ( $h$ ) аминокислот. Выявлена взаимосвязь между термодинамической ( $\Delta_{\text{hydr}}H^0/V_{2,\varphi}^0$ ) и структурной ( $h$ ) характеристиками гидратных комплексов исследуемых соединений. Определена плотность упаковки гидратированных биомолекул ( $D_h$ ), проведено сравнение эффектов структуры аминокислот на величину доли пустого пространства в гидратных комплексах. Используя методы регрессионного анализа, предложены корреляционные соотношения для оценки объемно-удельной энтальпии гидратации аминокислот, исходя из молекулярных дескрипторов их структуры.

## СОПРЯЖЕННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА И ПРОТОНА В ПОЛИТОПНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ПЕНДАНТЫ. СВЯЗЬ С АНТИОКИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

В.Ю. Тюрин<sup>1</sup>, А.П. Глухова<sup>2</sup>, А.А. Олиференко<sup>1</sup>, В.А. Пальюлин<sup>1</sup>, Е.Р. Милаева<sup>1</sup>,  
Е.Ф. Шевцова<sup>3</sup>, А.В. Долганов<sup>4</sup>, Я.З. Волошин<sup>4</sup>

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

2 - Московский городской педагогический университет, Химико-биологический факультет, 129226, Москва, Россия

3 - Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Россия

4 - Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, 119991, Москва, Россия  
tyurin@org.chem.msu.ru

Сопряженный перенос протона и электрона (СПЕТ) представляет значительный экспериментальный и теоретический интерес. Подобные окислительно-восстановительные реакции лежат в основе многих важных химических и биологических процессов. Особое внимание исследователей привлекают данные процессы в комплексах переходных металлов, поскольку они могут протекать с участием нескольких протонов и электронов (multiple site proton-electron transfer MS-EPT) и реализуются в природных системах. Важной и перспективной задачей является установление связи между редокс-активностью и антиокислительными свойствами политопных систем.

Представлен обзор данных, полученных при изучении электрохимических свойств ряда порфиринов, *трис*-диоксиматов и ферроценов, содержащих 2,6-ди-*трет*-бутилфенольные заместители с использованием методов циклической вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода, УФ- и ЭПР-ЦВА *in situ*. Показано, что электрохимическое поведение некоторых из изученных комплексов обусловлено сопряженными процессами внутримолекулярного переноса электрона и протона. Значения энергий НСМО и ВЗМО, полученные в результате квантово-химических расчетов для комплексов порфиринового

ряда, хорошо согласуются с электрохимическими данными. Антиоксидантная активность комплексов охарактеризована по скорости отрыва протона в реакции с ДФПГ, мониторинг которой осуществлялся методом ЦВА. Определены кинетические параметры реакций. Данные, полученные на модельных реакциях, сопоставлены с результатами, полученными при исследовании биохимических процессов деструкции клеточных мембран.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 09-03-00743, 09-03-00090, 07-03-00751), Программы «Биомолекулярная и медицинская химия» РАН, НАТО (PDD(CP)-(CBP.EAP.CLG 983239).*

## **БИОНЕОРГАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОФЕРМЕНТОВ**

И.О. Фрицкий, В.В. Скопенко

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина  
ifritsky@univ.kiev.ua*

В живых системах многочисленные биохимические процессы происходят с участием ферментов, содержащих ионы металлов в составе активных центров. В частности, металлосодержащие активные центры входят в состав различных гидролаз, то есть ферментов, катализирующих реакции гидролитического расщепления биологических субстратов. Большая часть известных на сегодня металлогидролаз содержит в своем составе ионы цинка, однако, ионы некоторых других переходных металлов (никеля, кобальта) также могут входить в состав активных центров. При этом в составе гидролитических металлоферментов могут обнаруживаться как моноядерные (карбоксипептидаза), так и биядерные (щелочная фосфатаза, уреазы) активные центры.

Важнейшим методом изучения особенностей строения и функционирования металлосодержащих активных центров ферментов является изучение их низкомолекулярных моделей. Создание синтетических модельных соединений на основе комплексов металлов не только способствует лучшему пониманию механизмов биокатализа, но и позволяет решать целый ряд практических задач, в частности, таких как создание новых фармацевтических средств – ингибиторов функции металлоферментов, а также разработка биомиметических катализаторов.

В докладе рассматриваются основные подходы, используемые при создании бионеорганических моделей металлосодержащих гидролаз, а также основные типы синтетических модельных комплексов. Особое внимание уделяется разработке синтетических моделей энзимов с биядерными активными центрами. В моделировании биметаллических энзимов ключевым является вопрос контроля межметалльного расстояния, поскольку данный параметр оказывает решающее влияние на функциональную активность модельных соединений. В этом контексте перспективными подходами могут считаться: (а) осуществление контроля за межметалльными расстояниями с помощью введения в состав модельного комплекса третьего, аллостерического иона металла и (б) использование бинуклеативных лигандов, в которых контроль за межметалльными расстояниями в образуемых ими комплексах может осуществляться путем варьирования донорной ёмкости и конформационной гибкости боковых заместителей. В докладе представлены результаты, полученные авторами с использованием обоих подходов.

## БИОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II) С ФОСФОНАТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПРОСТРАНСТВЕННО ЭКРАНИРОВАННЫХ ДИФЕНОЛОВ

А.А. Чернявская, Т.В. Ковальчук, Н.В. Логинова, А.Т. Гресь, Р.А. Желдакова,  
Г.И. Полозов, Н.П. Осипович, О.И. Шадыро  
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
ar-kv@mail.ru

Известно, что некоторые соединения Mn(II) (соли органических кислот, ферменты, синтетические антиоксиданты) нашли успешное применение как компоненты лекарственных средств в терапии артрита, рака, дерматитов, остеопороза и ишемии. Столь широкий спектр фармакологической активности препаратов на основе соединений Mn(II), и, прежде всего, его хелатных и макроциклических комплексов, обусловлен способностью имитировать функции одного из важнейших ферментов – супероксиддисмутазы, т.е. они являются СОД-миметиками. В последние годы при скрининге новых синтезированных комплексов Mn(II) с такими широко используемыми для получения биоактивных металлокомплексов лигандами, как производные порфирина, имидазола, 1,10-фенантролина и салициловой кислоты, *n*-аминобензолсульфамида, тиосемикарбазонами, хинолонами и основаниями Шиффа, обнаружены противовоспалительная, антивирусная, антипролиферативная и антимикробная активности.

Нами изучено комплексообразование с ионами Mn(II) диметил-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксифенил)фосфоната (I), диэтил-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксифенил)фосфоната (II), диизопропил-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксифенил)фосфоната (III) в качестве лигандов. Синтезированы и выделены в кристаллическом состоянии 3 новых металлокомплекса, для которых определено мольное отношение металл/лиганд (1:2), растворимость, молярная электропроводность, термическая устойчивость и коэффициент распределения  $P_{\text{октано́л/вода}}$ . Установлено, что атомы кислорода фенольных гидроксильных групп и двух молекул воды формируют в комплексах координационный узел с октаэдрической геометрией, а координация лигандов I–III к иону Mn(II) осуществляется в форме моноанионов. Следует отметить, что в сильном кристаллическом поле лигандов I–III происходит спаривание спинов в ионе Mn(II), что подтверждается величинами эффективного магнитного момента исследованных комплексов Mn(II).

Для синтезированных комплексов Mn(II) был проведен первичный фармакологический скрининг, результаты которого свидетельствуют о высокой антимикробной активности комплексов Mn(II) в отношении штаммов *Aspergillus niger*, *Fusarium spp.*, *Mucor spp.*, *Penicillium lividum*, *Botrytis cinerea* и *Mycobacterium smegmatis*.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект В-1645).

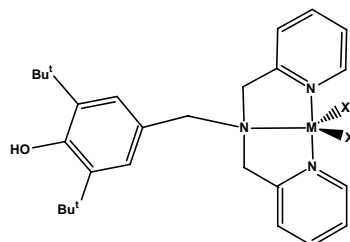
## НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ДИПИКОЛИЛАМИНА

Ц. Чжан, Д.Б. Шпаковский, Н.Н. Мелешонкова, Б.Н. Тарасевич, Ю.А. Грачева,  
Е.Р. Милаева

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, Россия  
timofei@mail.ru

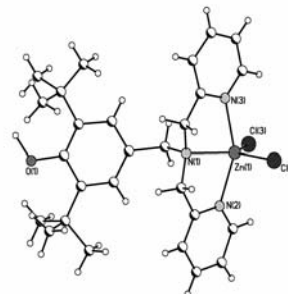
Комплексы металлов с полидентатными N-донорными лигандами и, в частности, с производными бис-(2-пиридилметил)амин являются биомиметиками природных систем благодаря вовлечению иона металла в различные редокс процессы. Ранее нами было показано, что политопные порфирины металлов с фенольными фрагментами проявляют широкий спектр действия в зависимости от природы металла в процессах пероксидного окисления липидов клеточных [1]. Целью настоящей работы являлся синтез серии комплексов металлов на основе нового тридентатного дипиколиламина, содержащего

фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Полученные координационные соединения Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn охарактеризованы данными ИК, ЯМР спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, элементного анализа и методом рентгеноструктурного анализа. Изучено окисление соединений до соответствующих феноксильных радикалов методом ЭПР. Приводятся данные о влиянии природы металла на стабильность соответствующих радикалов и распределение электронной плотности в образующихся редокс-формах.



M = Fe, Co, Zn, Mn, X = Cl<sup>-</sup>;

Cu, Ni, X = AcO<sup>-</sup>



Активность производных 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов как ловушек свободных радикалов оценивали с помощью ДФПГ-теста и ферментативного метода с использованием ксантинооксидазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-00844, 09-03-00090) и Программы “Биомолекулярная и медицинская химия” РАН.*

#### Литература:

[1] E.R. Milaeva, O.A.Gerasimova, Zhang Jingwei, D.B.Shpakovsky, S.A. Syrбу, A.S. Semeykin, O.I. Koifman, E.G. Kireeva, E.F. Shevtsova, S.O. Bachurin, N.S. Zefirov, J. Inorg. Biochem. 2008, vol. 102, pp. 1348–1358.

### КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ АМИНАМИ

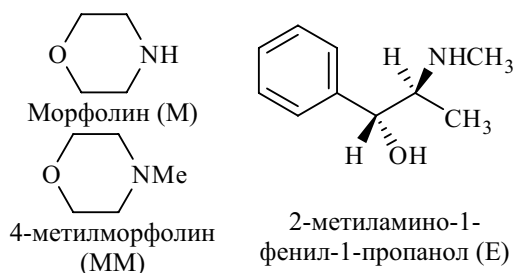
О.Н. Шишилов<sup>1</sup>, И.А. Ефименко<sup>1</sup>, С.И. Харламова<sup>2</sup>, Н.И. Сушков<sup>2</sup>, А.В. Чураков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> - Московский Химический Лицей 1303, Москва, Россия

oshishilov@gmail.com

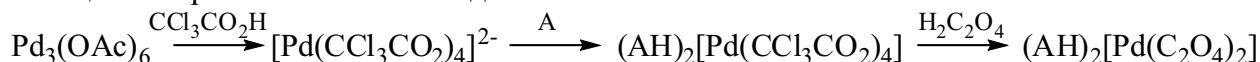
Комплексы платиновых металлов представляют существенный интерес с точки зрения биокоординационной химии благодаря проявляемой противоопухолевой активности. Широкое применение находят препараты на основе платины, однако их использование ограничивается возникновением побочных реакций, что побуждает к поиску новых противоопухолевых препаратов. Наибольшее внимание привлекают соединения Pd с учетом значительно меньшей их токсичности. Уже описана противоопухолевая, иммуномодулирующая и радиозащитная активность комплексов палладия состава (АН<sub>n</sub>)<sub>m</sub>[PdCl<sub>4</sub>], где А – потенциально биологически активные амины – морфолин (М), 4-метилморфолин (ММ) и 2-метиламино-1-фенил-1-пропанол (Е). У соединений Pt, применяемых в онкологии, токсичность существенно снижается при замене хлорид-ионов (цисплатин) на карбоксилатные ионы (карбоплатин, оксалиплатин). Нами разработаны методы синтеза карбоксилатных комплексов Pd, содержащих амины М, ММ и Е.



В работе изучены три подхода к синтезу комплексов типа  $(\text{AH}_n)_m[\text{Pd}(\text{RCO}_2)_x]$ :

- Введение карбоксилатного лиганда при наличии амина – замещение хлоридных лигандов в соединениях  $(\text{AH}_n)_m[\text{PdCl}_4]$  под действием карбоксилатов серебра, карбоксилатов калия, а также карбоновых кислот. В большинстве случаев это приводит к образованию комплексов  $\text{Ag}_2[\text{PdCl}_4]$  и  $[\text{A}_2\text{PdCl}_2]$ , однако в случае 4-метилморфолина получен соответствующий аминатный комплекс  $[\text{MM}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ .

- Введение амина при наличии карбоксилата – взаимодействие карбоксилатов палладия с аминами в присутствии избытка соответствующей карбоновой кислоты. Этот метод позволил получить как аминатные комплексы  $[\text{A}_2\text{Pd}(\text{RCO}_2)_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ), так и катионно-анионные  $(\text{AH})_2[\text{Pd}(\text{RCO}_2)_4]$  ( $\text{R} = \text{CCl}_3, \text{CF}_3$ ), которые допускают дальнейшее замещение карбоксилатных лигандов согласно схеме:



- Одновременное введение карбоксилата и амина – взаимодействие  $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$  с карбоксилатами аминов  $(\text{AH})^+\text{RCO}_2^-$  в присутствии избытка соответствующей карбоновой кислоты. При этом происходит превращение моноядерного комплекса  $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$  в биядерный анион  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  с сохранением протонированного амина в качестве катиона, без замещения хлорид-аниона на карбоксилат.

*Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (пр-т №07-03-00682).*

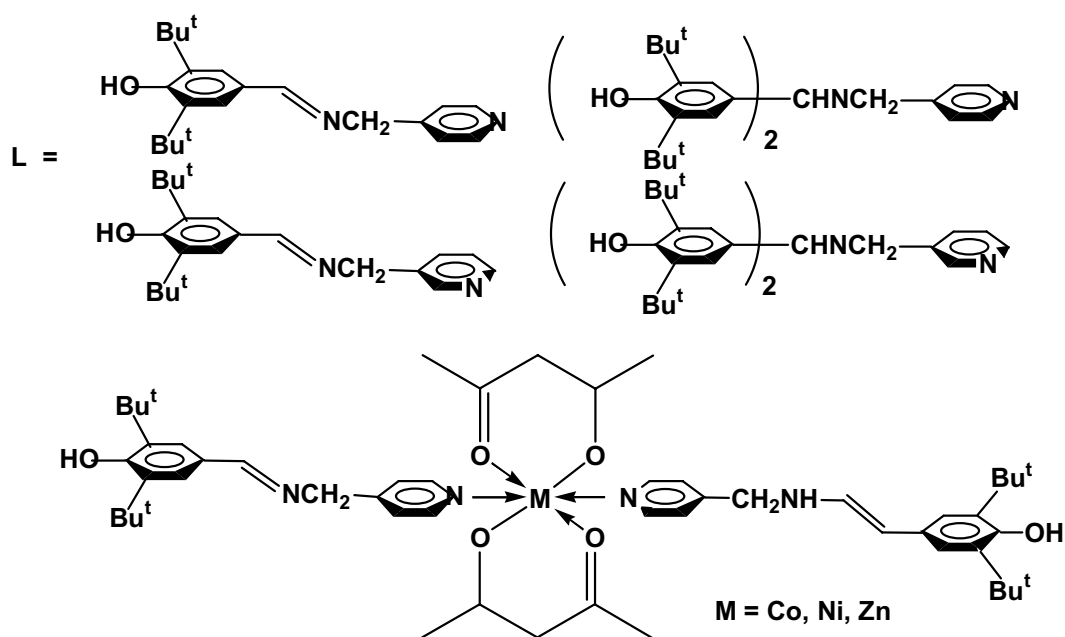
## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ С ПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

Д.Б. Шпаковский, Н.Р. Резвов, Н.Н. Мелешонкова, Б.Н. Тарасевич, Ю.А. Грачева,  
Е.Р. Милаева

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, Россия  
dmshpak@mail.ru*

Производные 2,6-диалкилфенолов относятся к классу известных и широко применяемых антиоксидантов - ингибиторов образования свободных радикалов в процессах окисления субстратов синтетического и природного происхождения.

Целью настоящей работы являлся синтез серии ацетилацетонатных комплексов металлов на основе новых пиридинов, содержащих фрагменты 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. В работе синтезированы ацетилацетонаты  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  с замещенными пиридинами в качестве аксиальных лигандов. Полученные координационные соединения  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  охарактеризованы данными ИК, ЯМР спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, элементного анализа. Комплексы  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  содержат два аксиальных лиганда, а комплекс  $\text{Zn}$  содержит только один пиридиновый аксиальный лиганд, что связано с различными координационными способностями центрального атома металла.



Окисление соединений, приводящее к образованию соответствующих феноксильных радикалов, изучено методом ЭПР. Активность производных 2,6-ди-*tert*-бутилфенолов как ловушек свободных радикалов оценивали с помощью ДФПГ-теста и ферментативного метода с использованием ксантиноксидазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-00844, 09-03-00090).

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИНУКЛЕОТИДНОГО ДУПЛЕКСА ПОЛИ(А)ПОЛИ(У)

К.И. Яковлев<sup>1</sup>, Г.М. Алексеева<sup>1</sup>, А.А. Богданов<sup>2</sup>, Р.С. Хусаинова<sup>3</sup>, Ю.В. Иванов<sup>3</sup>,  
А.Л. Тимковский<sup>4</sup>

1 - Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, г. Санкт-Петербург

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

3 - Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, г. Пуццано Московской обл

4 - Петербургский институт ядерной физики им.Б.П.Константинова РАН, г. Гатчина Ленинградской обл  
anchem@spcpa.ru

Изучено взаимодействие дуплекса поли(А)·поли(У) с рядом комплексов двухвалентной платины – *цис*-дихлородиамминплатиной(II) (*цис*-ДДП), *цис*-дихлородигидроксиламинплатиной(II) (*цис*-ДГАДП), *цис*-хлородиамминцитозинплатины(II) хлоридом (К01), *транс*-хлородиамминцитозинплатины(II) хлоридом (К02), *цис*-хлородиамминцитидинплатины(II) хлоридом (К03). Для получения комплексов «Pt-дуплекс» эти соединения выдерживали в смеси с поли(А)·поли(У) в течение 24 ч при комнатной температуре в 0,005 М Na-фосфатном буфере pH 7,4 с 0,05 М NaClO<sub>4</sub>.

Полученные методами кругового дихроизма и дифференциальной сканирующей калориметрии данные показали, что некоторые соединения платины при использованных молярных соотношениях вызывают в дуплексе изменения, характерные для разрушения вторичной структуры (денатурации). Определены термодинамические характеристики дуплекса поли(А)·поли(У) и его комплексов с соединениями Pt(II):



| C (дуплекса)<br>моль/л | Комплекс<br>платины | Отношение<br>Pt:дуплекс | Степень<br>дестабил. | ΔH<br>кДж/моль | T <sub>пл</sub> ,<br>°C | T <sub>1/2</sub> ,<br>°C |
|------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|----------------|-------------------------|--------------------------|
| 2,03·10 <sup>-3</sup>  | –                   | 0                       | –                    | 11,95          | 54,0                    | 1,7                      |
| 1,97·10 <sup>-3</sup>  | цис-ДДП             | 0,05                    | ++                   | 10,76          | 51,5                    | 3,1                      |
| 0,61·10 <sup>-3</sup>  | K01                 | 0,03                    | –                    | 12,00          | 54,7                    | 1,9                      |
| 1,38·10 <sup>-3</sup>  | K02                 | 0,05                    | ±                    | 11,66          | 53,6                    | 2,0                      |
| 1,89·10 <sup>-3</sup>  | K03                 | 0,10                    | +                    | 11,32          | 52,3                    | 3,2                      |
| 2,23·10 <sup>-3</sup>  | цис-ДГАДП           | 0,05                    | +++                  | 9,48           | 51,4                    | 4,6                      |

Установлена полная корреляция между степенью нарушения вторичной структуры поли(А)-поли(У), регистрируемого по спектрам КД, и изменением температуры его плавления.

Доказана принципиальная возможность воздействия комплексов платины на структуру дуплекса поли(А)-поли(У) и представлена методология изучения последствий такого воздействия. Введение платинового модификатора позволяет снизить число дефектов и увеличить длину регулярных участков дуплекса, что может привести к повышению его активности как индуктора интерферона.

## КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С 2,3-ДИКАРБОКСИПИРАЗИНОМ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

К.И. Яковлев, Ю.А. Седова, Т.С. Потехина

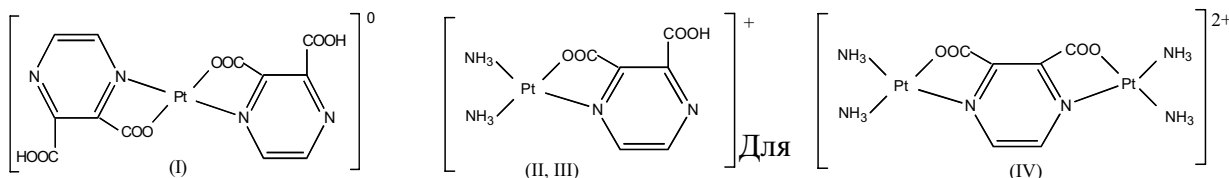
Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, г. Санкт-Петербург  
anchem@spcra.ru

Изучено взаимодействие K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]NO<sub>3</sub> и *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с 2,3-дикарбоксипиразином (L) в водных растворах при различных молярных соотношениях и температурных условиях.

Выделены в твердую фазу комплексы состава [Pt(L-H)<sub>2</sub>] (I), *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L-H)]NO<sub>3</sub> (II), *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L-H)]Cl (III), *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(L-2H)]Cl<sub>2</sub> (IV). Состав комплексов подтвержден элементным анализом, а координационные формулы величинами молярной электропроводности, которые составили 1,3, 123,6, 128,3 и 196,0 Ом<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup> соответственно. В пользу предложенных формул свидетельствует отсутствие в длинноволновых ИК-спектрах комплексов (200-400 см<sup>-1</sup>) полос поглощения в области 320-350 см<sup>-1</sup>, характерных для валентных колебаний ν(Pt-Cl).

Индивидуальность и чистота синтезированных комплексов доказана методом ВЭЖХ с использованием неподвижной фазы Silasorb SPH 5C18 (5 мкм) и элюента ацетонитрил-вода (70:30).

На основании изучения ИК- и ПМР-спектров предложены структуры комплексов:



определения антимикробной активности синтезированных комплексов в качестве тест-микроорганизмов использовали штаммы бактерий и грибов, рекомендованные Государственной фармакопеей: *Staphylococcus aureus* ATCC 6338-P, *Bacillus cereus* ATCC 10702, *Escherichia coli* 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Candida albicans* ATCC 885-653, *Aspergillus niger*. Количественно антимикробную активность оценивали величиной минимальной подавляющей концентрации (МПК, моль/л) при микробной нагрузке 10<sup>4</sup> кл/мл.

Наибольшее бактерицидное действие проявил комплекс (II) (МПК =  $6 \cdot 10^{-6}$  моль/л), что в 40-80 раз превышает активность других соединений. Не показал антимикробной активности биядерный комплекс (IV). Предположено существование симбатной зависимости между антимикробной и противоопухолевой активностью комплексов платины.

## **STUDY OF THE PARTICULARITIES OF THE DEHYDRATION PROCESSES OF DRIED PLANT PRODUCTS SAMPLES BY MEANS OF COMBINED THERMAL ANALYSIS**

M. Birca<sup>1</sup>, A. Gulea<sup>1</sup>, A. Lupasco<sup>2</sup>, V. Tsapkov<sup>1</sup>, O. Andronic<sup>2</sup>, A. Cotovaia<sup>1</sup>

*1 - State University of Moldova, Coordination Chemistry Laboratory, Chisinau, Moldova*

*2 - Technical University of Moldova, Chisinau, Moldova*

*mbirca@usm.md*

A good understanding of the particular chemical composition of agricultural raw materials and processed food is required, both for understanding the processes occurring during their logistic circuit, manufacture and marketing and for establishing their quality level, nutritional and technological potential. The water stored in food products is involved in several processes concerning the maintenance or modification of their properties, especially the consistency and stability, representing a criterion in estimating their quality and storage period. The permanent increase of the market demand for high-quality dried plant products requires a detailed study of their dehydration process.

Taking this into consideration, a series of plant products samples were dried by treating them with super-high frequency current in different regimes. The properties of the dried samples have been studied by means of combined thermal analysis (thermogravimetry, differential thermogravimetry, thermography and differential thermal analysis) analysing the deaquation processes during thermal treatment. It has been established that the thermolysis of the analyzed products occurs in three or four stages. The first stage corresponds to a dehydration process and takes place in the temperature range 30-190°C, depending on the nature of the plant product. Thus, the mass of the samples decreases with 62-69% as a result of the first pyrolysis stage. The thermolysis of products dried in different conditions occurs also in three or four stages. The first stage was observed in the temperature range 70-110°C and corresponds to a mass loss from 3 up to 6% (the mass of remaining water is 15-30 times lower). By means of Horowitz-Metzger-Topor method the characteristics of kinetic parameters, which describe the dehydration stage of plant products dried in different conditions, have been proposed. The obtained experimental data (order of reaction, activation energy, pre-exponential factor, constant speed and entropy) demonstrate that the activation energy of the deaquation processes depends inversely on the exposure time of the samples and the optimal conditions for obtaining products with the longest storage period correspond to drying the product in the temperature range 70-80°C.

*This research was supported by National Project 08.802.04.03A.*

## **COORDINATIONAL POLYMERS ON BASIS OF CHITOSAN AND FLUORINECONTAINING LITHIUM 1,3-DIKETONATES**

V.I. Filaykova, A.B. Pestov, N.S. Boltachova, Yu.G. Yatluk, V.N. Charushin

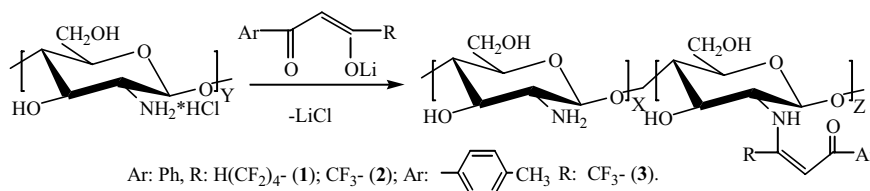
*Institute of Organic Synthesis of Ural Branch of RAS*

*vif@ios.uran.ru*

Chitosan is a polysaccharide bearing amino groups at the second carbon atom of the pyranose ring. It is known to be a sorbent for a great deal of metals ions. Chitosan sorption ability can be enhanced by means of modification with groups that are capable of chelate complex formation.

Indeed, a number of products resulted from condensation of chitosan with acetylacetone and acetylacetophenone have been described<sup>1,2</sup>. These products proved to have a substitution degree (DS) 1 when 3-fold excess of  $\beta$ -dicarbonyl compounds was used. As a result, the capacity regarding copper (II) ions increased to 2.2 from 0.5 mmol/g accordingly.

In this work lithium 1,3-diketonates **1-3**, which are known to react with amines into fluorinecontaining enaminketones<sup>3,4</sup>, have been used for modification of chitosan. Enaminoketone fragments on polymeric matrix been obtained by the reaction of chitosan hydrochloride with diketonates **1-3** at ratio 1:1.



The obtained products have been characterized by element analysis and FR-IR spectroscopy using diffuse reflectance sampling accessory (DRA). Addition degree reached for **1** – 0.16; for **2** – 0.11; for **3** – 0.10. Increasing of lithium salt amount up to 3-fold excess affords a slight enhancement of addition degree up to 0.21 in case of **2**.

Estimation of the sorption ability for products at pH=6.5 has shown that obtained derivatives have 100% copper (II) ion sorption selectivity in case of equivalent concentrations of nickel (II) and zinc (II) ions in a mixture. The capacity reached values: **1** – 1.51; **2** – 1.15; **3** – 1.46 mmol/g. The parent chitosan under the same conditions exhibited the same selectivity, but a lower capacity – 1.26 mmol/g.

Thus, incorporation of enaminketone fragments into chitosan molecule is a promising way to modify of chitosane's sorption properties.

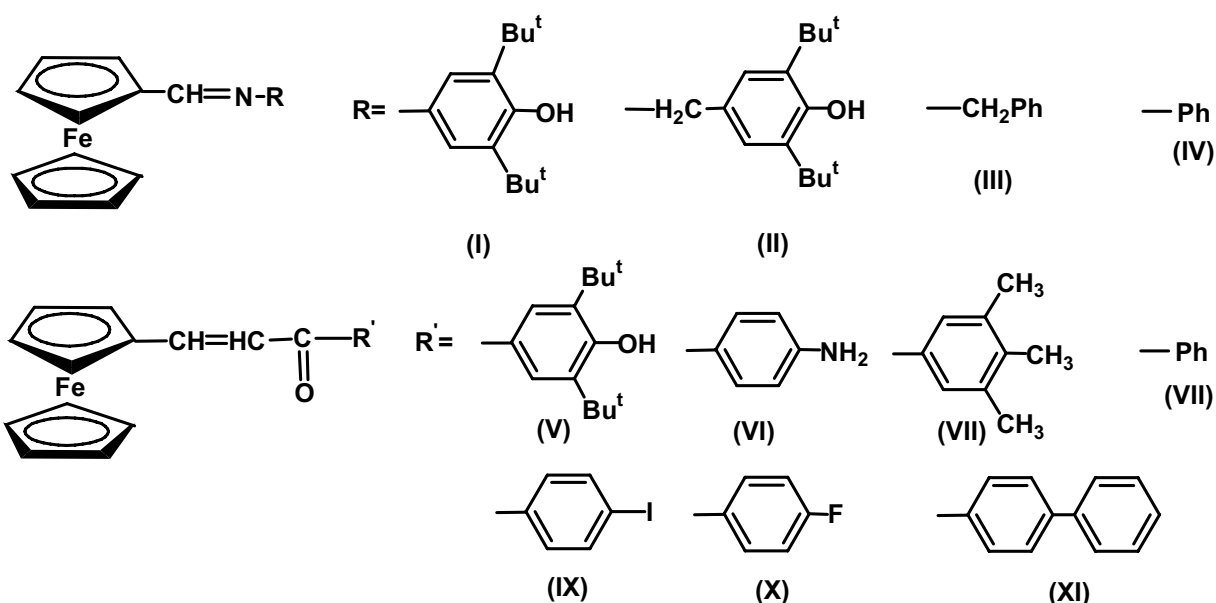
1. Gómez-Guillén M., Gómez-Sánchez A., Martín-Zamora M.-E., *Carbohydr. Res.* **1992**, 233, 255.
2. Gómez-Guillén M., Gómez-Sánchez A., Martín-Zamora M.-E., *Carbohydr. Res.* **1994**, 258, 313.
3. Filaykova V.I., Karpenko N.S., Kusnetsova O.A., Pashkevich K.I., *Russ.J.Org.Chem.* **1998**, 34, 411.
4. Karpenko N.S., Filaykova V.I., Charushin V.N., *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, 41, 1483-1488.

Acknowledgements. This work was possible due to financial support from the program “State support of scientific leading school” (Grant № 3758.2008.3)

## ELECTROCHEMICAL AND ANTIOXIDATIVE PROPERTIES OF NOVEL FERROCENES WITH REDOX ACTIVE 2,6-DI-TERT-BUTYLPHENOL FRAGMENTS

N.N. Meleshonkova, A.V. Dolganov, A.P. Glykhova, V.Yu. Tyurin, E.R. Milaeva  
*Moscow State Lomonosov University, Department of Chemistry, 119992, Leninskie gory, Moscow, Russia*  
 tyurin@org.chem.msu.ru

The novel Schiff bases of ferrocenylcarboxaldehyde with 2,6-di-*tert*-butylphenol groups (I)-(IV) were synthesized and their redox properties were studied using CVA and EPR methods [1]. In this study we review the electrochemical behaviour of ferrocenes (I)-(XI) in CH<sub>3</sub>CN and DMF.



The compounds (V)-(XI) exhibit a typical for ferrocenes one-electron reversible wave with considerable shift of oxidation potential to the anodic range compared to the potential of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  couple due to the presence of electron-withdrawing substituents. The values of  $E_{\text{ox}}$  depends strongly on the nature of *para*-substituent in phenyl ring. Contrary to oxidation of aldimines with 2,6-di-*tert*-butylphenol fragment [1] the reversibility of oxidation in case of compounds (V)-(XI) points out that CO-group impeded the conjugation of phenyl ring and ferrocenyl fragments. For the electron-donating groups (OH,  $\text{NH}_2$ , F, I) the correlation of oxidation potentials with Brown constants  $E_{1/2} = 0,65 + 0,045 \sigma_p^+$  is observed ( $R = 0,99$ ). Redox behaviour of compounds (V)-(XI) in DMF is the same but the values of oxidation potentials are shifted to the anodic range ( $\sim 100$  mV). In the case of compounds (I)-(IV) three oxidation peaks (one-step irreversible and two-step reversible redox waves) are observed both in  $\text{CH}_3\text{CN}$  and DMF. This fact points out the possibility of electrochemically induced intramolecular electron transfer. The values of oxidation potentials satisfactory correlate with quantum chemical computations of HOMO-energy levels. Antioxidative properties of ferrocenes were studied using DPPH method.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic research (08-03-00844)

[1] N.N. Meleshonkova, D.B. Shpakovsky, A.V. Fionov, A.V. Dolganov, T.V. Magdesieva, E.R. Milaeva, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, p. 5339-5344.

### SYNTHESIS AND ANTI-TUBERCULOSIS ACTIVITY OF NEW HETERO(MN, CO, NI)TRINUCLEAR IRON(III) FUROATES

S. Melnic<sup>1</sup>, D. Prodius<sup>1</sup>, H. Stoeckli-Evans<sup>2</sup>, S. Shova<sup>3</sup>, C. Turta<sup>1</sup>

*1 - Institute of Chemistry of ASM, Chisinau, Moldova*

*2 - Institut de Microtechnique, Laboratoire de Chimie Physique des Surfaces, Universite de Neuchatel, Neuchatel, Switzerland*

*3 - Department of Chemistry, State University of Moldova, Chisinau, Moldova  
silmel\_sm@mail.ru*

*Mycobacterium tuberculosis*, the causative agent of tuberculosis (TB), continues to be the greatest infectious cause of persistent widespread disease, whereas drugs, currently use to treat TB, are more than 40 years old and are only minimally effective against it. Appearance of dramatic health problems such as multi-drug resistance and other different forms of diseases

have made the research for new anti-TB drugs even more urgent. The aim of our communication is to report the synthesis, structural, Mossbauer investigation of new hetero( $\mu_3$ -oxo)trinuclear iron (III) furoates and their evaluation as novel class of anti-tuberculosis agents. The X-ray crystal structure analysis indicates that they are related to the monoclinic crystal system ( $P2_1/n$ ) and have a structure typical of  $\mu_3$ -O-bridged trinuclear iron (III) compounds: the metal atoms form a roughly equilateral triangle centred by the oxygen atom. The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of microcrystalline samples of the compounds indicate the presence of high-spin iron (III) ( $S = 5/2$ ) with a symmetrical environment. In order to investigate the anti-tuberculosis activity 9 metal complexes were tested as inhibitors of *Mycobacterium tuberculosis* H<sub>37</sub>Rv. It was established that the nature of the heteroatom and of the ligands are important in biological activity prediction. In the investigated series of complexes the most active are iron(III)-cobalt(II) containing compounds that display minimum inhibitory concentration (MIC) values between  $0.82 \div 4.00 \mu\text{g/mL}$ .

**Acknowledgements:** *The research described in this publication was made possible in part by SCOPES Award No. IB7320-110823, Tuberculosis Antimicrobial Acquisition and Coordinating Facility (TAACF), CSSDT (08.819.05.01F) and through bilateral ASM-Russian Foundation for Basic Research grant (08.820.05.39RF).*

## METAL COMPLEX FORMATION OF THE FUNCTIONALIZED CHITIN-GLUCAN COMPLEXES

Y.A. Skorik

*St. Petersburg Chemical Pharmaceutical Academy, Analytical Chemistry Department, St. Petersburg, Russia  
yury\_skorik@mail.ru*

The cellular walls of microscopic fungi, actinomycetes, and yeast are formed on a complex of polysaccharides. In many forms of the microorganisms indicated the inner layer of the cellular wall is formed by chitin microfibrils connected with 1-3 glucan matrixes (chitin-glucan complex, *ChG*). The composite material of the cellular wall provides a number of cellular biological functions and in the isolated form is characterized by a combination of unique properties, including a large specific surface area, a high degree of hydrophilicity, and the presence of ionogenic and complexforming groups. In order to improve metal chelating properties and obtain even more efficient chelating sorbents carboxylic or sulfonic groups can be introduced. The present work is concerned with the study of metal complex formation of carboxymethyl and sulfoethyl derivatives of chitin-glucan isolated from mycelia of filamentous fungi *Aspergillus Niger* with  $\text{Cu}^{2+}$  ions.

*O*-carboxymethyl chitin-glucan (*CM-ChG*) and *O*-sulfoethyl chitin-glucan (*SE-ChG*) were obtained as described in [1,2]. The complexation of chitin-glucans in aqueous solutions were studied using UV spectroscopy in a combination with pH-potentiometry.

The UV spectra recorded in aqueous solutions containing *CM-ChG* and  $\text{CuCl}_2$  at various pH showed that *CM-ChG* formed a strong complex with  $\text{Cu}^{2+}$  which dominated in solution at pH values above 4.5. The stoichiometry of the reaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and *CM-ChG* was determined by means of the mole ratio method by measuring the intensity of the new absorbance at 245 nm as a function of metal concentration. The UV spectra indicate that a molar ratio of  $\text{Cu}^{2+}$  to monomeric units (m.u.) of *CM-ChG* of about 0.4. Considering that the DS of the *CM-ChG* sample was 1.04, it was assumed that the main complex formed under these conditions was the  $\text{Cu}(\text{OOC-CH}_2\text{-O})_2$  complex (the calculated  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{m.u.}]$  molar ratio is 0.52).

For the  $\text{CuCl}_2$ -(*SE-ChG*) system, the charge transfer band ( $\lambda=240$  nm) indicating the formation of complex compounds appeared only at  $\text{pH} > 5$ , while the complex dominated in solution at pH above 7. The shifting of the A vs. pH curve for  $\text{CuCl}_2$ -(*SE-ChG*) to the more alkaline region demonstrates the much lower stability of *SE-ChG* complexes formed.

Possible structures of the complex species formed and transition metal sorption properties of the functionalized chitin-glucan complexes were discussed.

*This research was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research*

[1] Machov E., Kogan G., Boltšis L. et al., *React. Funct. Polym.* 1999, **42**, 265-271.

[2] Kogan G., Rauko P., Machov E., *Carbohydr. Res.* 2003, **338**, 931-935.

## **THERMODYNAMICS OF FORMATION SOLVATE COMPLEXES L-METHIONINE WITH COMPONENTS OF BINARY WATER-AMIDE ADMIXTURES AT 298,15K**

V.I. Smirnov, V.G. Badelin

*Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences*

*vis@isc-ras.ru*

This work continues our studies of the thermodynamic characteristics of dissolution and solvation of amino acids and peptides in mixed aqueous-organic solvents. The enthalpies of dissolution of *L*-methionine in aqueous solution of formamide, *N*-methylformamide, *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide were determined by calorimetry at 298.15 K over the concentration range  $x_2 = 0 \div 0.4$  mole fractions. Standard enthalpies of dissolution ( $\Delta_{\text{sol}}H_m^\circ$ ) and transfer ( $\Delta_{\text{tr}}H_m^\circ$ ) from water to mixed solvents were computed. The enthalpy coefficients of pairwise *L*-methionine - amide interactions were calculated. Are executed relative analysis of thermodynamic characteristics of dissolution and transfer of *L*-methionine with the similar characteristics received for glycine, *L*-alanine, *L*-threonine and *L*-valine. It is positioned, that process of interaction *L*-methionine-amide has extreme character. In the range of concentration of amide  $0 < x_2 < 0.1$  solvation shell of *L*-methionine consists basically of water molecules, and the contribution in values of  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  and  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$  determine mainly dehydration processes, both *L*-methionine molecules, and amide molecules. With growth of concentration of amide  $x_2 > 0.1$  there is an intensive replacement in a hydrated shell of *L*-methionine a water molecules on molecules of amide. In result occur indemnifications of endothermic effects from particulate dehydration of *L*-methionine by exothermic effects of direct interactions with molecules of amides. In the field of concentrations of amide  $0.15 < x_2 < 0.2$  there is a sign change on dependences  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = f(x_2)$  of *L*-methionine. The height and position of maximums depends on structure of amide, composition of mixed solvent and energy of intermolecular interactions between water and amide. The linear interrelation between size  $h_{xy}$  of *L*-methionine with molecules of amides and size  $h_{xy}$  the available amides with water molecules is positioned. The augmentation of concentration of amide  $x_2 > 0.25$  lead to change of a sheath of solvent molecules of *L*-methionine in which amide molecules prevail. It is lead to formation energetically stronger solvate complexes the *L*-methionine with amide.

This work is executed at financial support by the Russian Foundation for Basic Researches (Grant № 07-03-00369).

**ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ –  
НАНОТЕХНОЛОГИИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ЭКОЛОГИЯ, МЕДИЦИНА,  
СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО И ДР. – В ИНТЕРЕСАХ РАЗВИТИЯ САНКТ-  
ПЕТЕРБУРГА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ПОРФИРИНОВ В  
МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИПИДОВ  
ПЕЧЕНИ И СПЕРМЫ ОСЕТРОВЫХ**

Н.А. Антонова<sup>1</sup>, В.П. Осипова<sup>2</sup>, М.Н. Коляда<sup>2</sup>, Н.О. Мовчан<sup>2</sup>, Ю.Т. Пименов<sup>1</sup>

*1 - Астраханский государственный технический университет*

*2 - Южный научный центр РАН*

*vposipova@rambler.ru*

В последнее время широко изучаются различные свойства синтетических порфиринов, в том числе и антиоксидантные. В данной работе представлены результаты исследования по влиянию тетрафенилпорфирина (ТРР) и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилпорфирина (ТРР-ОН) на накопление карбонильных продуктов, определяемых с помощью тиобарбитуровой кислоты (ТБК) в печени и сперме осетровых в условиях длительно протекающего окисления.

Показано, что эффективность антиоксидантного действия зависит от химической структуры порфиринового соединения, а также от длительности процесса окисления. Наибольшая эффективность антиоксидантного действия исследуемых порфиринов установлена при окислении липидов спермы осетровых, что, возможно, объясняется высоким содержанием в ней полиненасыщенных кислот при незначительной концентрации ферментов-антиоксидантов. Отмечено, что наибольшая эффективность антиоксидантного действия характерна для порфирина, в молекуле которого присутствуют пространственно-затрудненные фенольные группировки т.е. для ТРР-ОН, что, вероятно, объясняется возможностью образования этим соединением стабильной структуры. Данная активность установлена на всех исследованных этапах окислительной деструкции липидных компонентов как спермы, так и гомогената печени осетровых. Отмечено, что тетрафенилпорфирин на средних и отдаленных этапах окисления липидов печени выступал в качестве прооксиданта, т.е. для данного соединения наблюдалась инверсия антиоксидантных свойств в прооксидантные, в модельной системе окисления липидов спермы осетровых прооксидантная активность ТРР не обнаружена.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №09-03-99013-- р\_офи).*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИПОФИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II) И  
ЦИНКА(II) С НИЗШИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

О.В. Берзенина, Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко

*ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет"*

*liya1@ua.fm*

Одной из характеристик, описывающих строение и свойства веществ, является коэффициент распределения «вода/органический растворитель». Этот показатель при заданной температуре является величиной специфической для данного вещества и в большинстве случаев позволяет идентифицировать соединение. Коэффициент распределения дает возможность оценивать влияния различного рода поллютантов и отравляющих веществ на биологические объекты. В ряде случаев его значение является, наиболее информативным показателем фармакологических свойств препарата. Наряду с

коэффициентом распределения на биологическую активность оказывает существенное влияние липофильность вещества. Показатель липофильности как характеристика взаимодействия соединения с липидным матриксом биологической мембраны дает возможность оценить влияние препарата на клетку.

Настоящая работа посвящена исследованию значений коэффициентов распределения для комплексных соединений никеля(II), меди(II) и цинка с низшими карбоновыми кислотами (муравьиной, уксусной, пропионовой).

Показатель липофильности оценивался на основании величины коэффициента распределения в двухфазной системе «вода – *n*-октанол», который определялся классическим «flask-shaking» методом.

Как известно, ионы металлов не обладают липофильностью, тогда как липофильность карбоновых кислот растет с увеличением длины углеводородного радикала.

Комплексные соединения получали путем смешения водных растворов солей соответствующих металлов и карбоновых кислот. Количество образовавшихся комплексов определяли по диаграммам распределения «доля-рН». Рабочая область рН лимитировалась двумя факторами: ионизацией лиганда и выпадением осадка гидроксида металла(II). В исследуемой системе при заданных условиях преобладала комплексная частица  $[MeL]^+$  (где Me=Cu, Ni, Zn, L—кислотный остаток соответствующей карбоновой кислоты).

Было установлено, что комплексы никеля(II) и меди(II) имеют практически одинаковые значения коэффициентов распределения. Для комплексов цинка этот показатель больше на 8-10%. Это связано, по видимому, со значительным уменьшением радиуса иона  $Zn^{2+}$  по сравнению с ионами  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Так же была установлена линейная зависимость увеличения коэффициента распределения от длины углеводородного радикала для каждой серии опытов.

Полученные результаты позволяют более детально изучать механизм взаимодействия данных комплексных частиц с мембранами клетки, тем самым прогнозировать возможную биологическую активность данных комплексов.

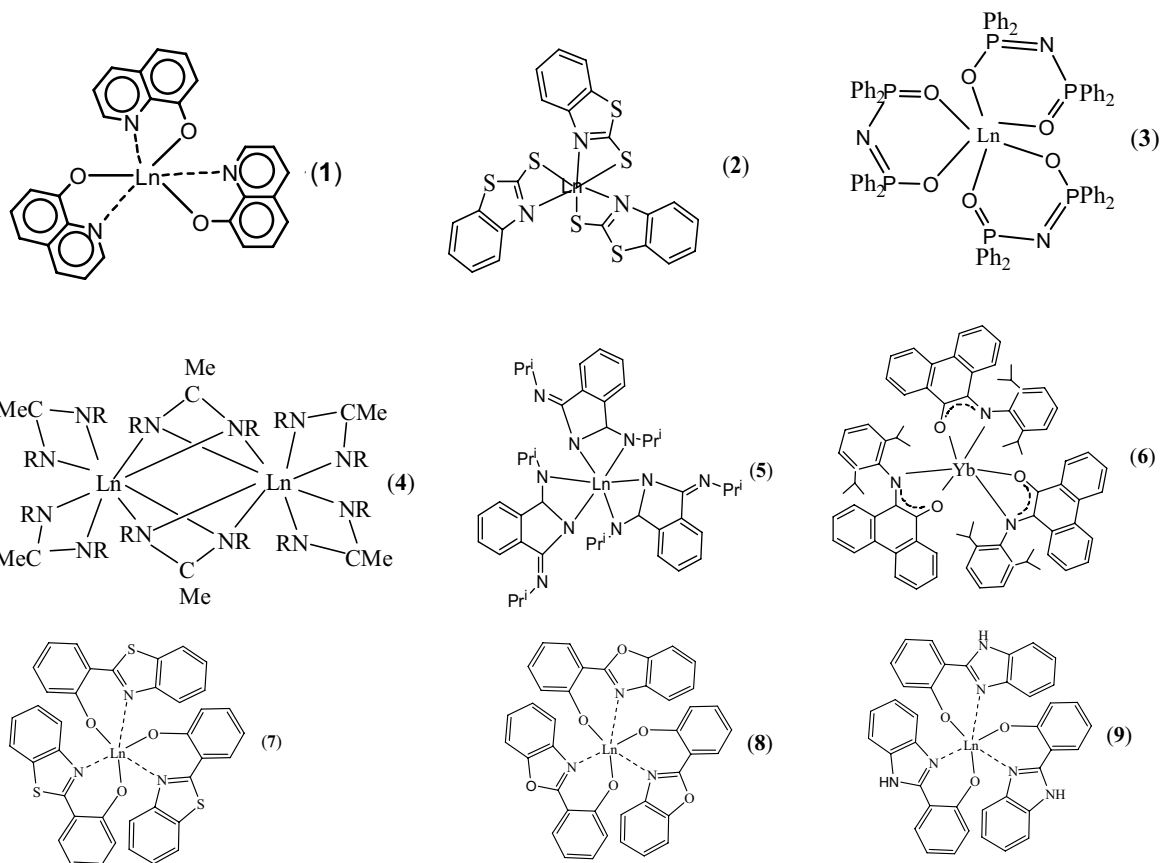
## **КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ЭМИТТЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДАХ**

М.Н. Бочкарев, М.А. Каткова

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

Комплексы редкоземельных металлов являются одним из наиболее перспективных эмиссионных материалов для использования в органических светоизлучающих диодах (OLED). В докладе приводятся основные классы лантаноидных комплексов, применяющиеся в светодиодах, их электролюминесцентные характеристики, преимущества и недостатки. Обсуждается взаимосвязь люминесцентных свойств комплексов с природой металла, типом лиганда, строением и характером связи металл-лиганд. Приводятся синтез, строение, люминесцентные и зарядотранспортные характеристики новых лантаноидных комплексов, полученных в ИМХ РАН: 8-хинолиноляты (1), меркаптобензотиазоляты (2), имидодифосфинаты (3), амидинаты (4), изоиндолинаты (5), комплексы с N-(2,6-диизопропил)фенантрен-о-иминохиноновыми (6), 2-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенолятами (7), 2-(1,3-бензоксазол-2-ил)фенолятными (8), и 2-(1H-бензимидазол-2-ил)фенолятными (9) лигандами.





Обсуждаются перспективные направления в поиске новых органолантаноидных электролюминофоров.

## О БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ КЛАСТЕРОВ ЖЕЛЕЗА(III)

И. Булхак<sup>1</sup>, А. Штефырцэ<sup>2</sup>

*1 - Институт химии АНМ, Кишинэу, Республика Молдова*

*2 - Институт Генетики и Физиологии Растений АНМ, Кишинэу, Республика Молдова*

*ionbulhac@yahoo.com*

Координационные соединения железа(III) типа кластеров на основе уксусной кислоты и ее производных, содержащие фрагмент  $\mu_3$ -оксо ( $\text{Fe}_3\text{O}$ ), хорошо изучены. При взаимодействии  $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в водной среде получается  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1), а при использовании уксусного ангидрида в среде диэтилового эфира -  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  (2). При действии такими биологически активными веществами, как никотинамид (Nia) (витамин PP) и N,N-диэтилникотинамид (Dena) (кордиамин) на 1 или 2 получены  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{Nia})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3) и  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{Dena})_3]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4). Комплекс 3 характеризуется проявлением в ИК спектре полос поглощения  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) = 3380 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2) = 3200 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1680 \text{ см}^{-1}$  (расщепленная),  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1580 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1450 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{as}}(\text{Fe}_3\text{O}) = 510 \text{ см}^{-1}$ . В спектре 4  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1630 \text{ см}^{-1}$ , а частоты, связанные с колебаниями  $\text{COO}^-$  и  $\text{Fe}_3\text{O}$ , проявляются в тех же интервалах частот, что и в спектре 3. Вещества 3 и 4 парамагнитны со значением  $\mu_{\text{эфф.}} = 3,40$  и  $3,90$  М.Б. на один атом железа, соответственно. Параметры спектров Мёссбауэра представляют собой дублеты (при 300 К ИС = 0.66-0.68 мм/с, КР = 0.66-0.70 мм/с; при 80 К ИС = 0.77-0.79 мм/с, КР = 0.67-0.82 мм/с). Эти данные соответствуют комплексам железа(III) в высокоспиновом состоянии с проявлением антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. Токсикологическое исследование 3 на мышях и крысах показало, что соединения такого

типа не являются токсичными ( $LD_{50}$ : для мышей = 5080 мг/кг ж.в.; для крыс = 5872 мг/кг ж.в.). Обработка семян некоторых растений (огурцов, помидор, сои, фасоли, арахиса, кукурузы и др.) перед посевом, а также самих растений в течение вегетационного периода водными растворами **3** и **4**, приводит к увеличению энергии всхода семян, к ускорению роста на самых ранних стадиях онтогенеза корневой системы и самих растений, к увеличению линейного роста и накоплению биомассы, к увеличению продуктивности растений (на 20-38 %) и урожайности (на 20-34 %). Комплексы **3** и **4** совместимы с современными препаратами, применяемыми в сельском хозяйстве с целью защиты растений таким, как фунгицид Dethane M 45, при этом свойства препаратов остаются неизменными. Координационные соединения **3** и **4** повышают устойчивость растений в условиях недостатка влаги, а совместное применение **3** с водорастворимым сополимером винилпирролидоном, содержащим  $NH_4^+$  и  $K^+$ , усиливает эффекты комплекса железа и, особенно, засухоустойчивость растений.

### **ЦИСПЛАЦЕЛ – ЭФФЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ ГОЛОВЫ И ШЕИ**

П.М. Бычковский<sup>1</sup>, Т.Л. Юркштович<sup>1</sup>, Ф.Н. Капуцкий<sup>1</sup>, С.А. Беляев<sup>1</sup>, Д.А. Адамчик<sup>1</sup>,  
Е.А. Короткевич<sup>2</sup>, Э.А. Жаврид<sup>3</sup>, С.О. Соломевич<sup>1</sup>, А.В. Ваккер<sup>3</sup>, А.Ф. Смянович<sup>2</sup>,  
Ю.Г. Шанько<sup>2</sup>

*1 - НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, лаборатория лекарственных средств на основе модифицированных полисахаридов, Минск, Беларусь*

*2 - РНПЦ неврологии и нейрохирургии МЗ РБ, Минск, Беларусь*

*3 - НРНПЦ ОМР им. Н.Н.Александрова, Минск, Беларусь*

*bychkovsky@tut.by*

Одним из перспективных методов лечения злокачественных новообразований в области головы и шеи является локальная химиотерапия с использованием цитостатических препаратов, иммобилизованных на биodeградируемых носителях.

В работе исследован процесс иммобилизации на биodeградируемом полимере – окисленной целлюлозе (ОЦ) цисплатина (ЦП), одного из наиболее эффективных противоопухолевых препаратов для системной и внутриартериальной химиотерапии злокачественных новообразований. Методом ИК-спектроскопии показано, что сорбция протекает по механизму физической сорбции, подтверждением является отсутствие химического взаимодействия между сорбатом и сорбентом.

Установлено, что процесс сорбции ЦП ОЦ из водных растворов описывается аналогом уравнения Лэнгмюра, определены константы сорбционного равновесия, предельной сорбционной емкости, коэффициенты межфазного равновесия, рассчитано значение свободной энергии сорбции.

Изучен релиз цисплатина из препарата «Цисплацел» в физиологический раствор. Показано, что процесс высвобождения ЦП из фазы ОЦ состоит из двух стадий – быстро протекающей начальной и медленно протекающей конечной, причем первая стадия плавно перетекает во вторую. Продолжительность начальной стадии составляет 2-3 часа и завершается высвобождением 65-75 % ЦП из фазы ОЦ, что обеспечивает создание ударной концентрации лекарственного вещества вблизи пораженного органа. Продолжительность второй стадии практически совпадает со временем биodeградации полимера, что обеспечивает достижение эффекта пролонгированного действия.

В условиях *in vitro* и *in vivo* было показано, что полимерная форма ЦП не обладает выраженным нейротоксическим действием на интактную ткань головного мозга, как в месте имплантации, так и на отдалении, и полностью сохраняет цитостатические свойства исходного цисплатина.

Клинические испытания препарата «Цисплацел» были проведены на 90 больных с низкодифференцированными глиомами головного мозга (pT2MOG3-4 стадии опухоли) и

на 60 больных с различными злокачественными новообразованиями головы и шеи. Медиана выживаемости больных, которым была проведена локальная химиотерапия препаратом «Цисплацел» составила 433 дня, что в 2 раза превышает этот показатель при стандартном комбинированном лечении (214 дней). Полученные данные показывают высокую эффективность применения препарата «Цисплацел» в комплексном лечении больных с опухолями в области головы и шеи.

## **К ВЕКТОРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЭВОЛЮЦИИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ**

С.В. Волков

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
volkov@ionc.kiev.ua*

I. Общая исторически-эволюционная направленность развития координационной химии: от природно-естественной к синтетически-неестественной, зачастую необходимой.

Планетарная эволюция природно-естественной координационной химии: нанохимическая → кластерная → расплавленная → литосферная → гидросферная.

Эволюционная направленность химии координационных соединений в природе: аквакомплексы → смешаннолигандные комплексы → экстракоординирующие металлокомплексы → супрамолекулярные ассоциаты – комплексы жизни.

II. Основные концептуальные шаги развития синтетической координационной химии:

СИНТЕЗ → СОСТАВ → СТРОЕНИЕ → СВОЙСТВА → ФУНКЦИЯ,

эмпирически возникшие, теоретически раскрываемые (теории: кристаллического поля, поля лигандов, молекулярных орбиталей, нековалентных межмолекулярных взаимодействий и др.) и экспериментально расширяемые.

Это приводит, по крайней мере, к нескольким важным следствиям: безвекторно раздуваемому общему объему химии координационных соединений; усложнению их организации, правда, чаще всего за счет обсуждения состояния в кристалле; уходу от координационного узла – «корня» координационного соединения на периферию комплекса и лигандов и т.п.

III. Современное усложнение первых концептуальных этапов

СИНТЕЗ → СОСТАВ → СТРОЕНИЕ →

координационной химии (методами преобразования, организации ансамблей, распознавания и т.п.) в ущерб раскрытия следующих этапов:

→ СВОЙСТВА → ФУНКЦИЯ.

Возможности новейших аппаратно-технических средств (дифрактометрия, электронная микроскопия, масс- и радио-спектрометрия и др.) приводят к чрезмерному увлечению и любованию чисто структурными исследованиями, обрывая необходимую финишную цепочку этапов координационной химии.

IV. Современный экспериментальный хаос «безвекторной» синтетической координационной химии и некоторые пути его упорядочения:

- необходимость развития «функциональной» координационной химии, распространяющейся на всю цепочку этапов до функционального её воплощения, а не до «прекурсной» остановки «строения»;
- дальнейшее развитие «гетерогенно-гетерофазной» координационной химии либо традиционным внесением в систему внешней фазы (сорбент, экстрагент и т.п.), либо формированием в ней самовозникающей новой фазы (интеркалат, клатрат, структура «гость-хозяин» и т.п.);

- развитие «био-координационной» химии с обязательным соблюдением биологических «правил отбора»: нетоксичных металлов жизни, лигандов, растворителей, продуктов их безопасной биодеструкции и хиральности;
- создание «нано-координационной» (физико-неорганической) химии, чаще всего полимеризационным, фрактальным путем синтеза функциональных полиядерных, гетероядерных, межмолекулярных, супрамолекулярных координационных полимеров (иоников, фотоников, электроников).

## ХЕМОСОРБЦИЯ ЦИАНИДНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(I) НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ: ВЗГЛЯД НА ТЕХНОЛОГИЮ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Н.В. Воробьев-Десятовский<sup>1</sup>, Р.И. Ибрагимова<sup>1</sup>, Д.А. Пичугина<sup>2</sup>, А.Ф. Шестаков<sup>2</sup>

*1 - ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия*

*2 - ИПХФ РАН, Московская область, г. Черноголовка, Россия*

*vdesjatovsky@polymetal.spb.ru*

В настоящее время более 50% мировой добычи золота осуществляется по сорбционной технологии с использованием активированных углей (АУ), однако механизм селективной сорбции анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  на АУ не известен. Помимо Au(I) на поверхности АУ сорбируются металлоцианаты других элементов, имеющих линейную или плоско-квадратную конфигурацию комплексного аниона. В то же время частицы АУ, практически не адсорбируют тетраэдрические или октаэдрические цианидные комплексы большинства остальных металлов.

Структура АУ состоит из совокупности неупорядоченных по отношению друг к другу графенов, содержащих валентно-ненасыщенные реакционно-способные атомы углерода. Стабилизация этих атомов может происходить за счет их участия в сопряженной ароматической системе графена и комплексообразования, при котором по отношению к молекулам воды они могут выступать как центральные атомы, а по отношению к ионам некоторых d-элементов – как лиганды. Подобный фрагмент графенов рассмотрен в докладе как карбеноподобный лигандный центр (КЦ). В аэробных условиях в присутствии воды АУ «живет своей собственной неорганической жизнью».

Согласно проведенным квантово-химическим расчетам в водных растворах КЦ  $\text{C}^*$  способны замещать цианидный лиганд в анионе  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , образуя первичные центры адсорбции  $\text{C}^*-\text{AuCN}$ , выполняющие функции своеобразных якорей для присоединения последующих анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , за счет образования ауофильных связей  $\cdots\text{Au}(\text{I})\cdots\text{Au}(\text{I})\cdots$  между цианидными комплексными ионами. Образовавшаяся цепь стабилизируется, благодаря электростатическому взаимодействию с катионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  или окислению цианидного аниона. С бездефектными углеродными структурами, например, с кластером  $\text{C}_{60}$ , анион  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  не связывается и адсорбция соединения Au(I) не происходит. Рассмотрены собственные результаты изучения образцов АУ с адсорбированными на них цианидными комплексами Au(I) методами РФЭС, EXAFS, ИК-ФТ, микроэлектрофореза, дериватографии, а также с помощью высокотемпературной десорбции соединений Au(I) в режиме IPS.

По данным EXAFS и XANES расстояние  $\cdots\text{Au}(\text{I})\cdots\text{Au}(\text{I})\cdots$  в фазе АУ, после адсорбции аниона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  составляет 3,0 Å. Это подтверждает образование ауофильной связи между центральными атомами адсорбированных на поверхности АУ цианидных комплексов золота(I).

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЙ АМПЕРОМЕТРИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СКАНДИЯ

А.М. Геворгян, Н.Х. Кутлимуротова, А.О. Абдуллаева  
Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Химический факультет, Ташкент,  
Узбекистан  
zulayho1970@mail.ru

В работе показана пригодность амперометрического титрования (АТ) скандия раствором ЭДТА в широком диапазоне его концентраций и при соответствующем подборе условий определения оно становится точным и высокоизбирательным.

Как известно, АТ представляет собой объемный метод анализа, в котором для индикации конечной точки титрования (КТТ) используется диффузионный ток, наблюдаемый на ртутном капельном или вращающемся платиновом или другом твердом электроде. Благодаря высокой точности, экспрессности выполнения анализа, дешевизне, нижним границам определяемых содержаний компонентов, доступности и простоте аппаратного оформления АТ вполне может быть использовано при определении скандия в различных по природе объектах и материалах окружающей среды в стационарных и полевых условиях. Сущность АТ основана на законах полярографии и вольтамперометрии, где КТТ устанавливаются по зависимости предельного анодного или катодного тока от объема прибавленного титранта - ЭДТА при постоянной разности потенциала ( $\Delta E$ ) на твердом индикаторном электроде.

Скандий используется при получении сверхтвёрдых материалов, суперэлектронно-вычислительных машин (ферты с малой индукцией), производстве аэрокосмической техники, в медицине в качестве компонентов высококачественных зубных протезов.

Целью проведённого исследования явилось – установление возможности и оптимизация условий АТ скандия раствором ЭДТА с двумя платиновыми индикаторными электродами в водных и смешанных средах по анодному току окисления реагента.

При определении микро- и следовых концентраций скандия раствором ЭДТА, получены различные по форме и характеру кривые АТ, где КТТ при молярном соотношении компонентов реакции, равно 1:2. Эксперименты показали, что из всех исследованных фоновых электролитов (буферных смесей) наилучшие кривые титрования все же получаются на универсальном буфере Бриттона-Робинсона при  $pH=1,81$ . Было изучено влияние потенциала (0,1-1,75 В), подаваемого на индикаторные электроды, на форму кривых и результаты АТ скандия раствором ЭДТА.

Установлено, что оптимальные по форме кривые и лучшие результаты титрования наблюдаются при разности потенциалов на индикаторном электроде 0,75 В с нижней границей определяемых содержаний скандия, равной 0,45 мкг/мл.

## ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ОКИСЛЕННОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

В.С. Головизин, Л.М. Левченко  
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им.А.В. Николаева Сибирского  
отделения РАН, г. Новосибирск, Россия  
inxvlad@che.nsk.su

Создание функциональных наноуглеродных сорбентов с заданными свойствами является актуальным направлением. Целью работы явилось изучение процесса окисления кислородом воздуха наноуглеродного материала марки «Техносорб» при температурах 250-500 °С и изменение сорбционной способности от температуры окисления.

В процессе окисления УМ кислородом воздуха в течение 1 часа были получены образцы УМ-О<sub>250</sub>, УМ-О<sub>350</sub>, УМ-О<sub>450</sub>, УМ-О<sub>500</sub>, которые были охарактеризованы методами

химического анализа, титриметрии, термоанализа, ИК-спектроскопии. Количественный состав кислородсодержащих групп, образующихся в процессе окисления на углеродной поверхности определяли по методу Бозма. Результаты определения СОЕ, а также содержания карбоксильных и гидроксильных групп УМ-О приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание функциональных групп и величин СОЕ в УМ-О

| T°С, окисл. | COOH,<br>мас. % | ОН,<br>мас. % | Σ О,<br>мас. % | СОЕ (по NaOH),<br>мг/г |
|-------------|-----------------|---------------|----------------|------------------------|
| 250         | 2,50±0,10       | 0,95±0,01     | 2,70±0,08      | 26,02±0,07             |
| 350         | 2,55±0,03       | 0,92±0,08     | 2,72±0,04      | 26,22±0,09             |
| 450         | 2,81±0,10       | 1,40±0,14     | 3,39±0,10      | 34,20±0,30             |
| 500         | 2,70±0,28       | 1,20±0,02     | 3,10±0,20      | 32,10±0,20             |

Показано, что с ростом температуры до 450<sup>0</sup>С увеличивается содержание карбоксильных и гидроксильных групп на поверхности УМ и происходит увеличение СОЕ, а при 500<sup>0</sup>С отмечается резкая потеря массы, что связано с горением УМ, вследствие чего СОЕ и содержание карбоксильных и гидроксильных групп снижается.

## ПРОЦЕССЫ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Н.И. Дроздова, В.Г. Свириденко, А.В. Хаданович  
Гомельский госуниверситет им. Ф. Скорины, Гомель, Белоруссия  
drozdovanati@yandex.ru

Тяжелые металлы, оказывающие наибольшее влияние на качество природных вод, характеризуются множественностью форм нахождения, учет которых необходим для объяснения закономерностей водной миграции, может использоваться для прогноза условий их накопления в донных отложениях. Одними из главных процессов, определяющих соотношение различных ионных форм металлов в природных водах, являются процессы комплексообразования и гидролиза.

В работе методом потенциометрического титрования изучены процессы гидроксокомплексообразования ионов Cd<sup>2+</sup> в модельных водных растворах в присутствии сопутствующих катионов Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, входящих в состав многих природных минералов. Области приоритетного существования форм CdOH<sup>+</sup> и Cd(OH)<sub>2</sub> зависят от исходных концентраций ионов в растворе и значений ионной силы. Моногидроксокомплексы CdOH<sup>+</sup> являются доминирующей формой в растворе при значении рН 8,5 – 9,0. При отсутствии в растворе сопутствующих катионов Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup> полное осаждение гидроксида кадмия (II) достигается при рН от 11,0 до 13,0 в зависимости от концентрации катионов. Присутствие в растворе ионов Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup> приводит к изменению параметров процессов комплексообразования ионов кадмия, что обусловлено взаимным влиянием катионов в растворе и возможностью образования полиядерных гидроксоформ. При добавлении в раствор ионов Fe<sup>3+</sup> в соотношении 1:1, 10:1, 100:1 кривые титрования кадмия смещаются в область более низких соотношений [ОН<sup>-</sup>]/[M<sup>n+</sup>], что свидетельствует о протекании процессов гетероядерного гидролиза.

Для ионов кадмия (II) характерно весьма интенсивное его поглощение гидроксидами металлов. При этом гидроксид марганца обладает более сильными адсорбционными свойствами по отношению к ионам Cd<sup>2+</sup>, чем гидроксид железа (III). В растворах, содержащих катионы кадмия и марганца (II) наблюдается наиболее быстрое осаждение малорастворимых гидроксоформ.

Данные сведения могут быть использованы на практике при изучении процессов взаимного соосаждения элементов при очистке промышленных сточных вод, при

изучении процессов сорбции катионов твердыми фазами почвенных растворов, при изучении вопросов накопления сложных гидролитических форм в донных отложениях, а также при разработке ряда технологических процессов с участием гидролизующихся ионов металлов.

## ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВКВС БОКСИТА

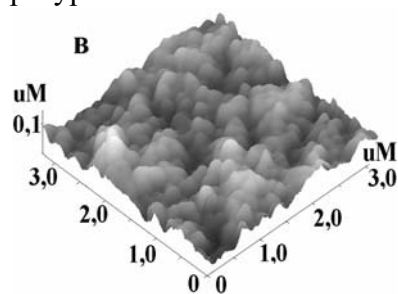
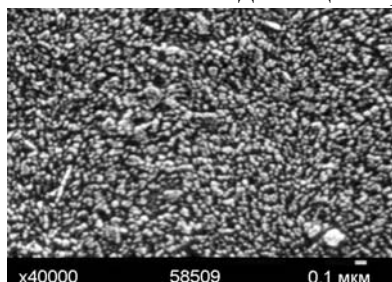
П.В. Дякин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
dyakin@mail.ru

Целью настоящей работы являлось изучение зернового и химико - минералогического состава высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии (ВКВС) на основе обожженного боксита. Методом седиментационного разделения частиц суспензий по фракциям, выделены пять участков (слоев) и изучены их свойства. В таблице представлены характеристики исходного состава ВКВС и выделенных слоев, проанализировано изменение химического состава основных оксидов, составляющих бокситы:  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ .

| № слоя | Высота Слоя, мм | $\rho$ , дисп. среды $г/см^3$ | $D_{med}$ . мкм | Содерж-е $Al_2O_3$ Масс.% | Содерж-е $SiO_2$ Масс.% |
|--------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------|-------------------------|
| исх    | —               | 2,72                          | 5,6             | 85,0                      | 12,0                    |
| 1      | 18,5            | 2,84                          | 7,7             | 88,0                      | 7,5                     |
| 1a     | 5,0             | 1,22                          | 0,226           | 29,4                      | 59,3                    |
| 2      | 100             | 1,007                         | 0,091           | 18,7                      | 74,8                    |
| 3      | 55              | 1,004                         | 0,067           | 18,2                      | 74,5                    |
| 4      | 55              | 1,002                         | 0,065           | 18,0                      | 74,0                    |

Вещественный состав изучался рентгенофазовым анализом и методом ИК спектроскопии. Наличие кремнезема фиксируется линией поглощения 1100 нм, гидратные группы ОН отражены поглощением в диапазоне 3400-3600 нм. Линии поглощения 450 и 650 нм соответствуют высокотемпературной модификации  $Al_2O_3$ , Муллит фиксируется поглощением в области 550 нм. Методами АСМ и электронной микроскопии изучена структура частиц, на рисунках представлены микро снимки частиц 4-го слоя, образовавшихся после поликонденсации при температуре 120°C.



# МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА

Э.В. Жарикова, Н.В. Чежина, Н.Ю. Сидорова  
Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия  
Aketi-M@yandex.ru

Галлаты лантана, допированные стронцием и переходными элементами, в настоящее время активно исследуются, поскольку обладают уникальными электрофизическими свойствами, а именно электронно – ионной проводимостью, которые используются в твердооксидных топливных элементах (SOFC).

Допированные галлаты с общей формулой  $La_{1-0.2x}Sr_{0.2x}M_xGa_{1-x}O_3$  представляют собой разбавленные твердые растворы изоморфного замещения, поэтому именно метод магнитной восприимчивости может дать ответы на вопросы о причинах возникновения электронной проводимости в таких системах, связав их с состоянием атомов переходных элементов и обменными взаимодействиями между ними.

Исследование хромсодержащих твердых растворов  $La_{1-0.2x}Sr_{0.2x}Cr_xGa_{1-x}O_3$  и  $LaCr_xGa_{1-x}O_3$  показало [1], что в системе не происходит окисления Cr(III) до Cr(IV), и стабилизация структуры перовскита, очевидно, связана с образованием кластеров из атомов хрома, включающих в себя кислородные вакансии.

Для системы с никелем ( $LaNi_xGa_{1-x}O_3$ ) оказывается, что одиночные атомы никеля(III) в твердых растворах находятся в состоянии спинового равновесия  $^4T_{1g} \leftrightarrow ^2E_g$  ( $^2E_g$  – основное). С ростом концентрации увеличивается доля кластеров из атомов никеля(III) в низкоспиновом состоянии. При этом растет электропроводность n-типа. FLAPW-GGA расчеты полностью подтвердили выдвинутую на основании эксперимента модель электронного строения галлатов лантана, допированных никелем [2], связанную с наличием у  $Ni^{III}$  электронов на  $e_g$  орбиталях, близких по энергии к дну зоны проводимости  $LaGaO_3$ .

При введении стронция в систему с никелем на бесконечном разбавлении часть никеля оказывается, так же как и в системах без стронция, в состоянии спинового равновесия, а часть в низкоспиновом состоянии. С ростом концентрации увеличивается доля кластеров с ферромагнитным обменом между атомами никеля(III). [3].

В кобальтсодержащих галлатах кобальт также находится в состоянии спинового равновесия, причем низкоспинового кобальта оказывается выше, чем в галлате, допированном кобальтом и стронцием. В галлатах же допированных марганцем даже на бесконечном разбавлении остаются кластеры из атомов марганца, что подтверждает наличие тенденции к усилению кластеризации атомов переходного элемента в галлатах по сравнению с алюминатами.

## Литература

1. Чежина Н.В., Пийр И.В., Золотухина Н.В.// Журн. Общ. Хим. 2006. Т.76. №10. С.1585.
2. Чежина Н.В., Бодрицкая Э.В., Жук Н.А., Банников В.В., Ивановский А.Л.//ФТТ. 2008. Т.50. Вып. 11. С. 2032.
3. Чежина Н.В., Бодрицкая Э.В., Жук Н.А.// Журн. Общ. Хим. 2008. Т.78. Вып. 6. С.899.



## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ

Л.А. Карцова<sup>1</sup>, Е.А. Бессонова<sup>1</sup>, Е.Г. Стрельникова<sup>2</sup>

1 - Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

2 - Санкт-Петербургская медицинская академия последипломного образования, Санкт-Петербург, Россия  
kartsova@gmail.com

Стероидные гормоны коры надпочечников играют основную роль в обеспечении жизненных процессов. Колебание их концентраций в биологических жидкостях отражает целый ряд патологических процессов в организме. При оценке эффективности проводимой лекарственной терапии при различных дисфункциях коры надпочечников необходим контроль за остаточным содержанием лекарственных препаратов стероидной и нестероидной природы в биологических жидкостях.

Наряду с традиционными методами анализа биологически активных веществ (имунноферментный анализ и ВЭЖХ) перспективным для этой цели представляются различные варианты капиллярного электрофореза (КЭ).

Являясь нейтральными и близкими по строению аналитами, стероидные гормоны не могут быть разделены в режиме капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ). Решение данной проблемы возможно путем введением в состав рабочего буфера заряженных комплексообразующих добавок (например, сульфо-β-циклодекстрина) либо с использованием другого варианта электрофореза – мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ), позволяющего разделять как ионные, так и нейтральные компоненты.

β-циклодекстрины способны образовывать комплексы включения с молекулами стероидов с участием гидрофобной полости макроцикла. Изучение влияния органических добавок (сульфо-β-циклодекстрина, β-циклодекстрина (β-ЦД), мицелл додецилсульфата натрия, мочевины) в составе рабочего буфера на электрофоретическое разделение эндо- и экзогенных стероидов позволило предложить варианты определения этих аналитов методами КЗЭ и МЭКХ (обращенная полярность, рН=2) в биологических жидкостях.

Однако, ограничением в использовании метода КЭ при определении следовых количеств биологически активных веществ в реальных объектах является недостаточная концентрационная чувствительность УФ-детектирования.

Снизить пределы обнаружения можно с использованием различных вариантов *on-line* концентрирования: стэкинг (*stacking*), динамический рН-скачок, изотахофорез и в режиме МЭКХ – свипинг (*sweeping*). После серии предварительных экспериментов нами разработан вариант свипинга для концентрирования стероидных гормонов с добавкой 5 мМ β-ЦД в матрицу образца. Факторы концентрирования составил 100-120. Пределы обнаружения стероидных гормонов – 5-10 нг/мл.

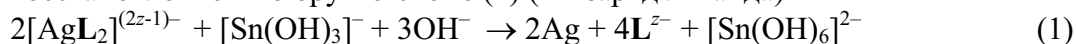
## ОБРАЗОВАНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ ЭЛЕМЕНТНОГО СЕРЕБРА ИЗ КОМПЛЕКСОВ Ag(I) С (N,O,S)-ЛИГАНДАМИ В ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННОЙ МАТРИЦЕ

А.В. Кондаков<sup>1</sup>, Н.И. Наумкина<sup>2</sup>, О.В. Михайлов<sup>1</sup>

1 - Кафедра аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

2 - Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых, Казань, Россия  
ovm@kstu.ru

Изучен процесс  $Ag(I) \rightarrow Ag(0)$ , протекающий в серебро(I)гексацианоферрат(II)ной или галогенсеребряной желатин-иммобилизованной матрице (**GIM**) при контакте их с водно-щелочными растворами, содержащими Sn(II) и неорганический ( $S_2O_3^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $NH_3$ ) или органический [2-аминоэтанол (**mea**), этандиамин-1,2 (**en**), 3-(2-гидроксиэтил)-3-азапентандиол-1,5 (**tea**)] N, O или S-донорный лиганд, способный образовывать достаточно устойчивый комплекс с Ag(I). Установлено, что при этом наряду с образованием хорошо известной фазы элементного Ag с микроразмерными частицами имеет место образование новой, ранее не описывавшейся в литературе фазы элементного Ag, состоящей из наночастиц и придающей **GIM** красный цвет. На рентгенодифрактограммах элементного Ag, содержащего лишь фазу с микроразмерными частицами, обнаруживаются рефлексы с  $d = 235.7, 204.1, 144.4, 123.1$  и  $117.9$  пм, тогда как на рентгенодифрактограммах элементного серебра, содержащего фазу с наночастицами, регистрируются также рефлексы с  $333.6, 288.5, 166.7$  и  $129.1$  пм. Образование данной фазы связано с образованием комплексов Ag(I) с указанными лигандами состава 1:2 и последующим их восстановлением по брутто-схеме (1) ( $z$  – заряд лиганда)



приводящим к образованию наноразмерных частиц элементного серебра и их диффузией в наноразмерные межмолекулярные полости желатинового массива; попадая в эти пустоты, наночастицы элементного серебра изолируются и их агрегация друг с другом до микроразмерных серебряных кластеров становится весьма затрудненной. Показано, что степень влияния указанных выше лигандов на процесс формирования этой новой фазы в случае  $Ag_4[Fe(CN)_6]$ -**GIM**,  $AgCl$ -**GIM** и  $AgI$ -**GIM** убывает в ряду  $S_2O_3^{2-} > en > SCN^- > mea > NH_3 > tea$ ,  $AgBr$ -**GIM** – в ряду  $SCN^- > en > S_2O_3^{2-} > mea > tea > NH_3$ . Элементное Ag из наночастиц обладает значительно более высоким поглощением квантов видимого и УФ излучения по сравнению с элементным Ag, состоящим из микрочастиц. Предположено, что кристаллическая решетка «красного» Ag аналогична решетке  $AgBr$ , но положения атомов Br занимают атомы Ag. По программе **PowderCell** проведен теоретический расчет рентгенодифрактограмм элементного Ag; показано, что при параметре элементарной ячейки  $a = 577.45$  пм рассчитанные нами теоретические значения  $d$  ( $333.6, 288.7, 204.2, 174.1, 166.7, 144.4, 132.5, 129.1, 117.9$  пм) практически совпадают с экспериментально наблюдаемыми значениями  $d$ .

## РОЛЬ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИМАТОВ КОБАЛЬТА(III) В ПОВЫШЕНИИ ЭНЗИМАТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ШТАММОВ МИКРОМИЦЕТ

Э.Б. Коропчану<sup>1</sup>, А.А. Чилочи<sup>2</sup>, А.П. Рижа<sup>1</sup>, М.В. Стратан<sup>2</sup>, С.И. Клапко<sup>2</sup>, О.А. Болога<sup>1</sup>,  
Ж.П. Тюрину<sup>2</sup>, С.В. Лаблюк<sup>2</sup>, В.Н. Шофрански<sup>1</sup>

1 - Институт химии АНМ, Кишинев, Республика Молдова

2 - Институт Микробиологии и биотехнологий АНМ, Кишинев, Республика Молдова  
ecoropceanu@yahoo.com

Синтез и изучение свойств и строения новых координационных соединений металлов с биологически активными лигандами представляется весьма перспективным. Получены новые фторсодержащие диоксиматы Co(III) с сульфаниламидом типа  $[Co(DioxH)_2(Sam)_2]_n \cdot mH_2O$ , где  $DioxH^-$  – остаток диметилглиоксима или 1,2-

циклогександиондиоксима; Sam – сульфаниламид; X –  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , в которых два остатка  $\text{DioxH}^-$  находятся в одной плоскости, объединенные двумя внутримолекулярными связями  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ , а в апикальных позициях – две молекулы сульфаниламида  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Sam})_2][\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Sam})_2]_2[\text{ZrF}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Sam})_2]_2[\text{TiF}_6]$  (3). В ИК-спектрах комплексов присутствует набор полос, подтверждающий транс-конфигурацию. Для 1 и 2 расшифрована кристаллическая структура. Фторсодержащие анионы, молекулы воды и комплексный катион образуют сложную систему водородных связей.

Оценка биологических свойств комплексных соединений вышеназванного состава была проведена по степени их воздействия на процесс ферментобразования мицелиальных грибов *Penicillium viride* CNMC FD 04P - продуцент пектиназ и *Aspergillus niger* 33-19 CNMN FD 02A - продуцент амилаз.

Полученные результаты показали, что испытываемые комплексные соединения по разному воздействуют на процессы биосинтеза ферментов. Металлокомплекс  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Sam})_2][\text{BF}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  повышает пектолитическую активность штамма *Penicillium viride* на 37,8 - 40,8 %. Комплексное соединение  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Sam})_2][\text{TiF}_6]$  повышает активность амилаз штамма *Aspergillus niger* 33-19 на 42,0 % и одновременно ускоряет проявление максимума биосинтеза ферментов на 24 часа по сравнению с контролем. Действие комплексов может быть обусловлено различием в свойствах ферментных систем пектолитического и амилолитического действия синтезируемых микромицетам.

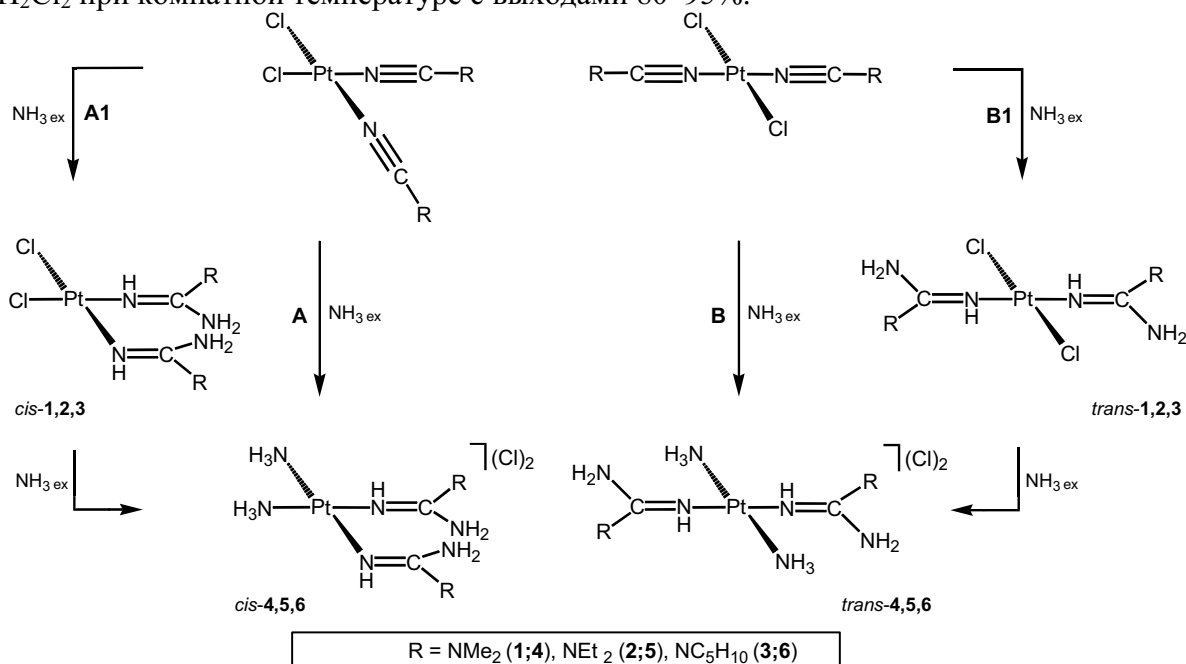
**Acknowledgements:** This work was supported by the grant 08.819.05.06A (CSŞDT)

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С ГУАНИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.А. Легин, М.Р. Тян, Н.А. Бокач, Д.Н. Николаева, И.Д. Кучумова, В.Ю. Кукушкин  
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия  
antonlegin@gmail.com

Изучены реакции нуклеофильного присоединения аммиака к координированным цианамидам в комплексах платины(II)

*cis*- и *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})_2]$  ( $\text{R} = \text{NEt}_2$ ;  $\text{NMe}_2$ ;  $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ) (Схема). Реакции протекают в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре с выходами 80–95%.



Схема

Было установлено, что присоединение аммиака к диалкилцианамидным комплексам платины(II) *цис*- и *транс*-[PtCl<sub>2</sub>(RNCN)<sub>2</sub>] протекает в две стадии. На первой стадии происходит превращение исходных соединений в гуанидиновые комплексы *цис*- и *транс*-[PtCl<sub>2</sub>{NH=C(NH<sub>2</sub>)R}<sub>2</sub>] (Схема, А1 и В1). Дальнейшее выдерживание соединений в атмосфере аммиака приводит к постепенному вытеснению хлоридных ионов во внешнюю сферу комплекса, т. е. на второй стадии происходит образование солей типа *цис*- и *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{NH=C(NH<sub>2</sub>)NR}<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub>.

Полученные гуанидиновые комплексы в дальнейшем были исследованы на проявление цитотоксической активности на культурах раковых клеток человека, на двух клеточных линиях СН1 (карцинома яичника) и SW480 (карцинома прямой кишки) при помощи колориметрического метода (МТТ).

В докладе обсуждается корреляция между цитотоксичностью комплексов платины(II) и длиной бокового радикала. Было показано, что при увеличении длины бокового радикала увеличивается противоопухолевая активность *транс*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{NH=C(NH<sub>2</sub>)NR}<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub> комплексов, более того эти комплексы более активны, чем соответствующие *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{NH=C(NH<sub>2</sub>)NR}<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub> комплексы.

Предполагается, что полученные гуанидиновые комплексы могут проявлять биологическое действие отличное от *цис*- и *транс*платина, будучи их аналогами. Приводятся данные по цитотоксической активности гуанидных комплексов Pt(II).

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-03-00247; № 08-03-00631).*

## МУЛЬТИПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ КАТИОННОГО АНАЛИЗА

Е.В. Луковская<sup>1</sup>, А.А. Бобылева<sup>1</sup>, А.А. Мизерев<sup>1</sup>, О.А. Федорова<sup>1</sup>, Ю.В. Федорова<sup>2</sup>,  
А.А. Моисеева<sup>1</sup>, А.В. Анисимов<sup>1</sup>, Г. Йонушаускас<sup>3</sup>

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

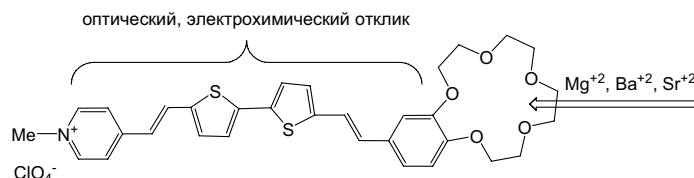
*2 - Учреждение Российской академии наук Институт элементорганических соединений РАН, Москва, Россия*

*3 - Центр оптических исследований Университета Бордо 1, Франция  
lukov@petrol.chem.msu.ru*

Молекулярные сенсоры в настоящее время привлекают большое внимание исследователей в связи с разработкой эффективных методов мониторинга окружающей среды и проблемами разработки новых методов биохимического анализа.<sup>1-3</sup>

Политиофеновые производные, имеющие ионофорные фрагменты, способны изменять электрохимические характеристики при взаимодействии с органическими и неорганическими катионами.<sup>9-11</sup> В литературе описаны примеры краун-содержащих политиофеновых производных, которые при связывании с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов значительно изменяют оптические характеристики.

В настоящем исследовании были проведены синтез и исследование краунсодержащего тиофенового производного, обладающего оптическими, электрохимическими характеристиками и способностью к комплексообразованию с катионами щелочноземельных металлов. Исследованное соединение имеет протяженную хромофорную систему, на конце которой располагаются донорная краун-эфирная группа и акцепторный пиридиниевый фрагмент. Подобная структура обеспечивает хорошие оптические характеристики соединения в видимом оптическом диапазоне. Для обеспечения хороших электрохимических характеристик в состав молекулы введены два тиофеновых фрагмента.



Соединение представляет редкий пример комплексона, который может быть использован для анализа катионов как в оптическом, так и электрохимическом методах.

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ 07-03-00724.*

## ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ N-ЗАМЕЩЕННОГО АРОМАТИЧЕСКОГО АМИДА

М.И. Надири, С.А. Алиева, Д.З. Самедова

*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева.г.Баку, Национальная Академия Наук Азербайджана  
elmararvana1@rambler.ru*

N-замещенные амиды могут быть испытаны в качестве фунгицидов. Испытания синтезированного N- $\alpha$ -фенилэтилацетамида проводили во Всесоюзном научно-исследовательском институте химических средств защиты растений (ВНИИХСЗР г.Москва) по нижеследующей методике: активность соединений по отношению к грибам *Fusariummoniliforme*, *Botrytis cinerea*, *Verticillium dahliae*, *Aspergillus niger*, *Ventura inolequalis* определяли на мицелии указанных выше грибов и бактерии *Xanthomonas malvacearum*. Препараты растворяли в ацетоне и в стерильных условиях вводили в расплавленный картофельно-декстрозный агар, который далее разливали по чашкам Петри из расчета 20 мл среды на чашку. Эталон – ТМТД. Концентрация испытуемых веществ и ТМТД в среде 0,003% по действующему веществу. Через 18-20 часов после разлива и застывания агаровую пластинку инокулировали кусочками мицелия указанных грибов и выдерживали в течение 4-5 суток при температуре 22-25<sup>0</sup>С. По истечении указанного срока определяли размер колоний указанных тестов, а затем по формуле Эббота определяли процент подавления мицелия грибов и бактерий по сравнению с эталоном.

$$\text{Процент подавления} = \frac{A-C}{C} \cdot 100, \text{ где}$$

A – рост гриба в контроле; C – рост мицелия гриба попр.

Проведенные исследования показали, что N- $\alpha$ -фенилэтилацетамид обладает фунгицидной активностью на мицелиях фитопатогенных грибов. Из результатов испытаний следует, что испытуемое соединение обладает высокой фунгицидной активностью в отношении бактерии и по своей бактерицидной активности приближается к эталону и, следовательно, может с успехом быть использовано в практике наряду с эталоном.

Во ВНИИХСЗР проводили испытания синтезированного N- $\alpha$ -фенилэтилацетамида также и против вилта хлопчатника на зеленых растениях. Что же касается его фунгицидного действия на вилт хлопчатника, то налицо его трехкратное преимущество по сравнению с эталоном беномилом, что указывает на возможности успешного применения синтезированного амида в сельском хозяйстве.

Таким образом, в свете вышеизложенного можно отметить, что N- $\alpha$ -фенилэтилацетамид обладает повышенной бактерицидной активностью по отношению к особому рода бактериям и может быть использован в медицинской практике.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ N-1-(N-ПИРРОЛИДОНИЛ)-ЭТИЛАЦЕТАМИДА В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНОГО ПРЕПАРАТА

М.И. Надири, С.А. Алиева, З.А. Эхтибарова, Л.И. Ахмедова  
*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной Академии Азербайджана*  
*elmararvana1@rambler.ru*

Соединения N-винилпирролидона обладают рядом интересных, а в некоторых случаях – уникальных свойств. Необычное сочетание практически важных качеств – высокая гидрофильность, широкий диапазон растворимости отсутствие токсичности, ярко выраженная склонность к комплексообразованию, хорошие адгезионные свойства и другие – привлекают внимание многих специалистов. Большое разнообразие свойств соединений N-винилпир-ролидона позволяет использовать их в самых различных направлениях, поэтому синтез и выявление закономерностей их химического поведения являются весьма актуальными задачами.

Благодаря своей хорошей растворимости в воде, отсутствию токсичности и высокой склонности к комплексообразованию, соединения, полученные на основе N-винилпирролидона, нашли широкое применение в медицинской практике.

Несмотря на довольно подробное изучение вопроса использования амидов в качестве фунгицидов, синтезированный нами N-1-(N-пирролидонил)-этилацетамид испытан в данном качестве впервые. При испытании пользовались следующими методами: дисковым и эмульсионно-контактным. Контролями были: 96% спирт, 1% карболовая кислота, 1% нитрофунгин, 1% хлорамин и риванол в соотношении 1:1000.

При применении дискового метода изучаемое вещество обладает высокой антимикробной активностью. Так “зона задержки роста” стафилококка составляет 25 мм (против 12 мм), кишечной палочки-24 мм (против 11 мм), синегнойной палочки -24 мм (против 12 мм) спорозной палочки -22 мм (против 12 мм), грибы Кандида -30 мм (против 12 мм), плесневого гриба черный Аспергилл составил 20 мм, при почти сплошном росте во всех контролях.

При изучении бактерицидных свойств эмульсионно-контактным методом бактерицидный эффект на грамположительные и грамотрицательные бактерии наблюдался через 20 минут. Данное вещество в разведении 1:2000 вызывает гибель стафилококка через 30 минут, кишечную палочку убивает через 20 минут, а синегнойную палочку через 10 минут.

При изучении фунгицидных свойств N-1-(N-пирролидонил)-этилацетамида в качестве тест-культур, брались дрожжеподобные и плесневые грибы N-1-(N-пирролидонил)-этилацетамид в разведении 1:2000 вызывает гибель дрожжеподобных грибов через 40 минут контакта, а в разведении 1:1000 оказывает фунгицидное действие на споры черного Аспергилла через 2 часа контакта.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА «ТИОМОЧЕВИНА - ХЛОРИД СВИНЦА» ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК PBS

Н.М. Овечкина<sup>1</sup>, В.Н. Семенов<sup>2</sup>

*1 - Воронежская государственная медицинская академия имени Н.Н. Бурденко, Воронеж, Россия*

*2 - Воронежский Государственный Университет, химический факультет, Воронеж, Россия*

*natalja.ovechkina@rambler.ru*

Актуальной проблемой современного материаловедения является поиск, разработка и усовершенствование экономичных и доступных методов осаждения нанокристаллических пленок сульфидов металлов, позволяющих получать тонкие слои с контролируемыми свойствами. Одним из таких способов является пиролиз аэрозоля раствора тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке, основанный на

термической деструкции комплексных соединений. Полученные таким образом пленки имеют выраженную поликристаллическую структуру; при этом толщина слоев составляет 0,2 – 2 мкм, а размер кристаллов можно варьировать условиями осаждения и применением различных типов комплексных солей.

Для осаждения пленок сульфида свинца с определенной структурой и свойствами в настоящей работе предложено конструировать состав и строение исходных тиомочевинных комплексов на основании построенных распределительных диаграмм. Для этого с помощью уравнения материального баланса и значений общих констант устойчивости были рассчитаны доли металла, присутствующие в различных комплексных формах в водных растворах «хлорид свинца – тиомочевина». Они позволяют оценить конкуренцию гидроксокомплексов в присутствии других лигандов при различных значениях pH и предотвратить выпадение осадка гидроксидов свинца. Кроме того, по распределительным диаграммам установлено, что при малых концентрациях тиомочевинны в ощутимых количествах присутствуют только аква- и ацидокомплексы, а с увеличением концентрации тиомочевинны в растворе доминируют однородные тиомочевинные координационные соединения, а также присутствуют смешанные комплексные ионы. Присутствие гидроксид-иона во внутренней сфере координационного соединения способствует при разложении комплекса формированию оксида металла в пленках.

Таким образом, можно моделировать состав раствора для максимального выхода тиомочевинного координационного соединения, а, следовательно, добиться более полного осаждения сульфида свинца. Теоретические расчеты были полностью подтверждены результатами масс-спектроскопического анализа пленок, осажденных из водного раствора  $PbCl_2 - N_2H_4CS$  с различным содержанием тиомочевинны.

## **ГЕТЕРОМЕТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСОНАТЫ 3D-МЕТАЛЛОВ С ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ КАК БЛОКИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА РАДИОАКТИВНЫХ CS-137 И SR-90**

Е.В. Осадчая<sup>1</sup>, Е.К. Трунова<sup>1</sup>, В.Н. Биденко<sup>2</sup>, Н.Н. Кураченко<sup>2</sup>

*1 - Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*

*2 - Житомирский национальный агроэкологический университет, Житомир, Украина*

*elenaosadchaya@gmail.com*

Создание гетерометальных комплексов (ГМК) 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой (edds) представляет значительный интерес поскольку, сочетание в одной молекуле двух биологически активных металлов позволяет создавать препараты полифункционального назначения.

Отработана методика синтеза и синтезированы ГМК 3d-металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) с edds эквимольного состава. Установлены состав и строение данных комплексов. Показано, что в слабокислой и нейтральной среде в системе доминируют ГМК  $M_1M_2H_nedds$  различного протонного состава. Расчитаны константы устойчивости и определены области их существования в зависимости от pH раствора и концентрации компонентов. Синтезированные комплексы являются комплексами “свернутого” типа с неравноценной координацией центральных атомов с донорными группами лиганда. Координационную сферу ионов металлов до октаэдра дополняют молекулы воды.

Проведено испытание ГМК в качестве кормовых добавок для сельскохозяйственных животных. Установлено, что применение комплексонатов положительно влияет на продуктивность молочных коров: повышается количество надоев (на 10-12%), увеличивается количество жира и белка в молоке (на 3-4%), улучшается качество молока за счет увеличения в последнем микроэлементов (на 10-17%), увеличивается вес животных (на 10-15%). Кроме того, введение в организм коров ГМК способствовало улучшению некоторых иммунных показателей крови: лейкоцитов - на 11%, базофилов –

на 44%, палочкоядерных и сегментоядерных лейкоцитов – на 30 и 37% соответственно, моноцитов – на 43%, лимфоцитов – на 8%, гемоглобина – на 15%. Эти данные указывают, что под действием комплексонов в организмах животных активизируются обменные процессы и улучшается состояние иммунной системы.

Показано, что при использовании комплексонов уменьшается количество радиоактивных  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в организме животных. В целом содержание радионуклидов в молоке животных, которые получали комплексонат  $\text{CoCu}(\text{edds})$  снизилось в 1,94 раза, а в группе животных, которые получали  $\text{ZnMn}(\text{edds})$  – в 2,01 раза, что в свою очередь повлияло на снижение коэффициента перехода радионуклидов из рациона в молоко с 43% до 22%.

## ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ КОРРОЗИИ СТАЛИ В ВОДЕ

В.В. Паршутин<sup>1</sup>, Н.С. Шолтоян<sup>1</sup>, С.П. Сидельникова<sup>1</sup>, Г.Ф. Володина<sup>1</sup>, О.А. Болога<sup>2</sup>,  
В.Н. Шафранский<sup>2</sup>, И.И. Булхак<sup>2</sup>

*1 - Институт прикладной физики АН, Кишинев*

*2 - Институт химии АН, Кишинев*

*vlad.parshutin40@mail.ru*

Проведено исследование электрохимическими и физическими методами ингибирования тиосемикарбазидом ( $\text{Thsc}$ ) коррозии стали в воде.

Показано, что введение  $\text{Thsc}$  подщелачивает воду, причем тем больше, чем выше его концентрация. Эти изменения наиболее значительны при малых временах испытаний. При увеличении времени экспонирования до 168 часов рН среды достигает максимального значения и не зависит от концентрации ингибитора. Рентгенофазовый анализ показывает, что через 48-72 часа в присутствии ингибитора на корродирующей поверхности формируется защитная пленка, состоящая из оксидов и гидроксидов железа. Обнаружены также кальцит  $\text{CaCO}_3$  и марказит  $\text{FeS}_2$ , нерастворимый в воде. При этом в самой коррозионной среде ионизированного железа ( $\text{Fe}_{\text{p-p}}$ ) остается очень мало (0,1 мг/л) независимо от времени экспонирования. Основное количество его включается либо в защитные слои, формируемые на корродирующей поверхности стали ( $\text{Fe}_{\text{пов}}$ ), либо в осадок, осаждающийся на дно стакана ( $\text{Fe}_{\text{ос}}$ ). К 72 часам испытаний большая часть железа остается в поверхностной защитной пленке, но с увеличением времени экспонирования до 120 часов и более преобладает его переход в осадок. Наблюдается убывание содержания кальция в среде со временем экспонирования. Оно происходит в основном за 48-72 часа (уменьшение до 20%). В защитной пленке и осадке на дне сосуда обнаружены также и продукты взаимодействия ионизированного железа с  $\text{Thsc}$  и компонентами его разложения, о чем свидетельствуют данные химического анализа.

Механизм действия. Коррозия поверхности сопровождается адсорбцией  $\text{Thsc}$  на ее активных участках, затрудняя процесс ионизации. Идет разложение  $\text{Thsc}$  с образованием различных продуктов, в том числе тиомочевины, в щелочной среде разлагающейся с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ . С участием кислорода воздуха она подвергается гидролизу и окислению с образованием мочевины и других продуктов. Идет окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , образование на корродирующей поверхности пленки из оксидов и гидроксидов железа, взаимодействие ионов железа с фрагментами  $\text{Thsc}$  с образованием нерастворимых комплексов и включение последних в покровные слои. При взаимодействии ионов железа с сероводородом образуется марказит, включающийся в состав покровной пленки.



# ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ НА ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ВОЛОКНИСТЫХ ИОНООБМЕННИКОВ

С.Б. Саввин, В.П. Дедкова, О.П. Швоева  
ГЕОХИ РАН, лаборатория органических реагентов, Москва, Россия  
savvin@geokhi.ru

Известно, что анионы могут оказывать маскирующее влияние при определении катионов металлов с органическим реагентом в растворе. В последние годы интенсивно развиваются сорбционно-спектроскопические и тест-методы анализа с выполнением реакций комплексообразования на твердой фазе. Влияние анионов при этом может существенно отличаться и оказывать положительное действие.

Волокнистые, наполненные ионообменником, материалы проявляют высокие ионообменные и кинетические характеристики. В качестве твердой фазы волокнистые сорбенты позволяют определять катионы металлов в различных вариантах сорбции:

- сорбция образованного в растворе комплекса
- сорбция катиона металла на катионообменнике с последующей реакцией с органическим реагентом на твердой фазе
- сорбция на носителе с предварительно иммобилизованным органическим реагентом
- сорбция анионного комплекса металла на анионообменнике с последующей реакцией с органическим реагентом на твердой фазе.

Влияние одного и того же аниона в каждом варианте сорбции различно, что дает возможность влиять на избирательность определения. Сорбция определяемого катиона металла при сорбции в виде анионного комплекса позволяет существенно снизить помехи сопутствующих катионов, не образующих подобных анионных комплексов.

Использование такого способа определения позволило разработать методы определения в совместном присутствии Hg(II), Cd(II) и Pb(II) с использованием иодидных и хлоридных сред; U(VI) и Th(IV); Hg(II) и Pd(II) из хлоридных растворов; Pb(II) из тиосульфатных сред. Действие аниона определяется конкурирующим влиянием прочности катиона металла с органическим реагентом, используемым анионом и группировками носителя.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-03-00043).*

## ЛЕТУЧИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА (II) С БЕТА-ДИКЕТОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В.Г. Севастьянов<sup>1</sup>, В.С. Попов<sup>2</sup>, П.А. Игнатов<sup>1</sup>, Е.П. Симоненко<sup>1</sup>, Р.Г. Павелко<sup>1</sup>,  
Н.Т. Кузнецов<sup>1</sup>

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

*2 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

*v\_sevastyanov@mail.ru*

$\beta$ -Дикетонаты олова(II) являются перспективными прекурсорами для получения методом химического осаждения из газовой фазы нанокристаллического диоксида олова – базового материала для полупроводниковых газовых сенсоров. Определенный интерес представляет и расширение номенклатуры летучих координационных соединений олова путем введения в их состав нейтрального полиэфирного лиганда.

Целью работы являлись синтез и аттестация координационных соединений олова класса  $\beta$ -дикетонатов с различной летучестью и термостабильностью:  $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ ,  $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_2]$ ,  $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{HO}_2\text{F}_6)_2]$ ,  $[\text{Sn}(18\text{-crown-}6)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ ,  $[\text{Sn}(18\text{-crown-}6)(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_2]$  и

[Sn(18-crown-6)(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)<sub>2</sub>], их апробация в качестве прекурсоров CVD-получения тонких пленок оксида олова для химической газовой сенсорики.

Синтез соединений проводился в кислотных средах с последующей экстракцией образующихся комплексов диэтиловым эфиром. Очистка целевых соединений осуществлялась сублимацией при давлении 10±5 Па. Для всех соединений получены монокристаллы. Идентификация осуществлялась с использованием химического анализа на металл, элементного СН-анализа, ИК-спектрокопии, РФА. Термическое поведение соединений исследовано на термоанализаторе STD Q600 в токе аргона 20 мл/мин, скорость нагрева 5°/мин, масса навесок 10-30 мг; установлены интервалы плавления, температуры термодеструкции. Определены температуры препаративной сублимации синтезированных комплексов.

Полученные координационные соединения апробировались в качестве прекурсора в процессе получения тонких пленок оксида олова методом химического осаждения из газовой фазы. Примесный состав пленок изучался методом лазерной масс-спектрометрии. Морфология полученных покрытий исследовалась с использованием методов атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии; средний размер зерен находится в интервале от 20 до 80 нм.

На основе синтезированных соединений получены и апробированы чувствительные материалы для полупроводниковых газовых сенсоров.

## **АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ АЛЮМИНИЯ И ИТТРИЯ И СИНТЕЗ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА НА ИХ ОСНОВЕ**

Е.П. Симоненко<sup>1</sup>, В.Г. Севастьянов<sup>2</sup>, Н.П. Симоненко<sup>1</sup>, Н.Т. Кузнецов<sup>2</sup>

*1 - Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*

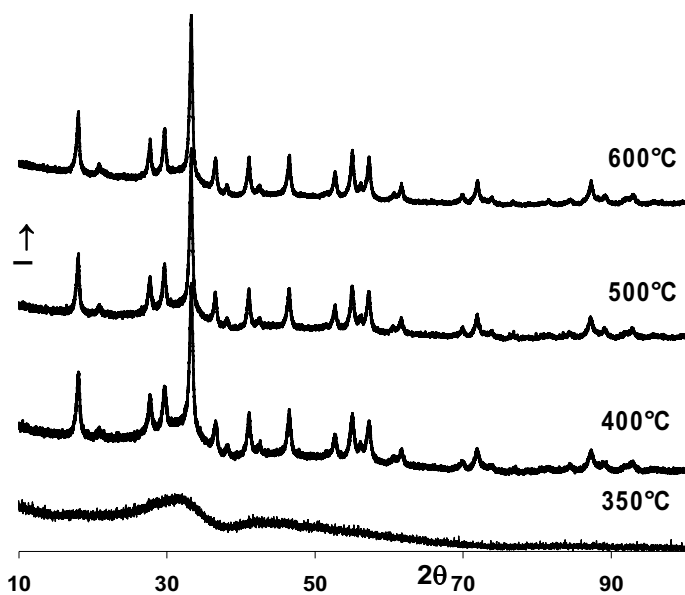
*2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

*ep\_simonenko@mail.ru*

Алкоксоацетилацетонаты алюминия и иттрия - перспективные прекурсоры для получения практически важных оксидных и карбидных материалов. Одним из таких сложных оксидных веществ является иттрий-алюминиевый гранат Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, применяемый в самых разных областях науки и техники: в лазерной технике, в качестве компонента высокотемпературных композиционных материалов, термобарьерных покрытий. В ряде случаев требуется получение этого соединения в высокодисперсном, нанокристаллическом состоянии.

Цель настоящей работы: синтез нанокристаллического иттрий-алюминиевого граната через алкоксоацетилацетонаты с использованием приемов золь-гель техники.

Получение раствора алкоксоацетилацетонатов иттрия и алюминия в изоамиловом спирте проводилось путем термической обработки раствора ацетилацетонатов металлов при



Рентгенограммы  $Y_3Al_5O_{12}$ , синтезированного в результате термической обработки ксерогеля в течение 6 часов

$Y_3Al_5O_{12}$  исследована с использованием лазерного масс-спектрального анализа, форма и размер частиц изучены методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии.

## ПОЛИМЕРНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КАК АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

А.М. Тимонов, М.А. Беседина, С.А. Красикова, М.П. Карушев

*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, кафедра неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия  
amtimonov@yahoo.com*

Координационные соединения переходных металлов, обладая широчайшим спектром свойств, контролируемых природой металлического центра и лигандного окружения, являются перспективными исходными веществами для молекулярной модификации электродов электрохимических систем, в частности, источников тока. Под молекулярной модификацией в данном случае понимают направленное изменение свойств поверхности электродного материала путем иммобилизации на ней молекулярно-организованных металлокомплексов для придания электроду способности запасать электрическую энергию в виде продуктов редокс-реакций, протекающих в модифицирующем слое.

Уникальные свойства полимерных комплексов поли-[M(Schiff)] (M – Ni, Cu и другие переходные металлы, Schiff – четырехдентатные основания Шиффа), а именно: широкая область потенциалов электрохимической активности (более 3 В); большая удельная энергия, запасаемая полимерами (~ 330 Дж/г полимера); высокая степень химической и электрохимической обратимости редокс-процессов с участием полимеров; высокие скорости переноса заряда в полимерах, обусловленные их составом и строением; уникальная термическая стабильность (до 370 °С) определяют широкие возможности применения указанных материалов в энергозапасующих системах, в частности, в электрохимических суперконденсаторах (СК). СК принято называть современные энергозапасующие системы, сочетающие лучшие качества конденсаторов (высокая

скорость заряда-разряда, т.е. высокая удельная мощность, большое число циклов заряда-разряда) и аккумуляторных батарей (большая удельная энергия).

В настоящей работе определены основные условия (состав и строение исходного соединения, природа растворителя, состав фонового электролита, область потенциалов полимеризации), обеспечивающие возможность формирования полимерных комплексов поли-[M(Schiff)] на углеродных электродных материалах СК. Разработан и испытан прототип СК с электродами, модифицированными полимерными комплексами поли-[Ni(Schiff)]. Установлено, что направленная молекулярная модификация электродов СК полимерными металлокомплексами позволяет вдвое увеличить удельную энергию источника тока.

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПАЛЛАДИЯ, НАНЕСЕННОГО НА НАНОУГЛЕРОДНЫЕ И СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

В.Б. Украйцев<sup>1</sup>, К.А. Хохряков<sup>2</sup>

*1 - СПб. Государственный Технологический институт (Технический университет), ЗАО "НПО «НАНОТЕХ-СЕВЕРО-ЗАПАД» "*

*2 - СПб. Государственный технологический институт (Технический университет)  
ukr4061@pochta.ru*

Авторами доклада разработан способ нанесения наноразмерного палладия на наноуглеродные материалы (фуллерены, углеродные нанотрубки и волокна, остающийся после отделения фуллеренов углеродный материал и др),  $\gamma$ -  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , на некоторые бокситы, кордиерит, шунгит и т.п.. Полученные катализаторы обладают более высокой каталитической активностью по сравнению не только с другими гомо- и гетерогенными катализаторами, содержащими палладий, но также и другие металлы (платину, никель и др.) Необходимо отметить, что полученные катализаторы проявляют активность как в процессах гидрирования органических соединений, так и в процессах окисления ( в случае металлоксидных носителей).

Так, например, в настоящее время основными катализаторами гидрирования в масложировой промышленности являются катализаторы на основе никеля (чаще всего катализатор Энгельгарда, в котором содержание никеля 22% вес).. Никель и его соединения обладают аллергенным и канцерогенным действием. Поэтому после гидрирования требуются дорогостоящие операции по его отделению и никелевый катализатор используется однократно. Существенные технологические и экологические затруднения возникают также при утилизации отработанного никелевого катализатора.

Основным преимуществом палладиевого катализатора является возможность его многократного использования (10 и более раз в зависимости от типа масла), что приводит к резкому уменьшению (8-10) раз расхода катализатора. Необходимо также отметить, что процесс гидрирования происходит при температурах 30-50°C ниже и пониженном давлении водорода, чем в случае использования никелевого катализатора. Палладиевые катализаторы не проявляют сколько-нибудь существенной биологической активностью.

Катализаторы, полученные нанесением палладия на металлоксидные носители обладают четко выраженной тенденцией изменения состава отработавших газов в сторону улучшения экологических параметров двигателя по всем компонентам (CO, CH, NOx), сопровождаемую при этом снижением концентрации  $CO_2$  и увеличения содержания остаточного кислорода.

Полученные результаты защищены патентами РФ: № 2240182, № 2258561, № 2260037

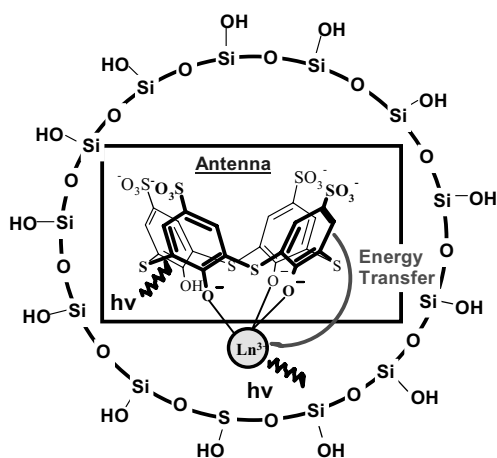
# СИЛИКАТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАРА-СУЛЬФОНАТОТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

С.В. Федоренко<sup>1</sup>, А.Р. Мустафина<sup>1</sup>, О.Д. Коновалова<sup>2</sup>, С.Е. Соловьева<sup>1</sup>, И.С. Антипин<sup>2</sup>,  
А.И. Коновалов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Институт органической и физической химии КНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup> - Казанский государственный университет, химический институт им.А.М. Бутлерова, Россия  
svetlana.fedorenko@yahoo.com

В настоящее время идет интенсивное развитие нового направления в нанохимии, направленного на синтез полимерных люминесцирующих наночастиц, содержащих комплексы *d*- и *f*-металлов. Низкая токсичность, простота синтеза, контролируемый размер и монодисперсность наночастиц на силикатной основе делает их перспективными в плане использования в биохимии и медицинской диагностике. Кроме того, включение большого числа люминесцирующих металлокомплексов в силикатную оболочку



позволяет значительно увеличить интенсивность люминесценции и фотостабильность металлокомплексов по сравнению с их водными растворами.

Впервые получены силикатные наночастицы на основе комплексов пара-сульфонато-тиакаликс[4]арена (TCAS) и ионов лантанидов (Tb(III), Yb(III)), обладающие интенсивной люминесценцией в видимой и ИК диапазоне. Силикатные наночастицы охарактеризованы методом трансмиссионной электронной микроскопии, спектрофотометрии и флуоресценции. Изучены закономерности тушения

Tb(III)-люминесценции в водных дисперсиях силикатных наночастиц ионами La(III), протонами и разнозарядными комплексами Co(III). Проведена модификация полученных частиц путем введения amino-и карбокси-групп на силикатную поверхность. Исследованы агрегативные свойства водных дисперсий силикатных наночастиц, содержащих комплексы TCAS с ионами лантанидов, методом динамического светорассеяния.

## RESEARCH OF BIOLOGICAL ACTIVITY OXOVANADIUM(IV) COMPLEXES

E.V. Fedorova, A.V. Buryakina, N.M. Vorobyeva, A.V. Moskvin, A.A. Shklyarenko

Saint-Petersburg Chemical Pharmaceutical Academy, Saint-Petersburg, Russia

fev25@rambler.ru

A number of simple and complex vanadium(IV) and vanadium(V) compounds have shown insulin-mimetic actions in animals and in different types of cultured cells. Studies indicate that toxicity of vanadium compounds is dependent on the valence of vanadium, increasing with an increase in valence. Thus, pentavalent vanadium is more toxic than tetravalent vanadium. A large part of our studies involves exploration of the insulin mimetic effects of tetravalent simple vanadium salts and vanadium(IV) coordination compounds.

We are synthesized and investigated a variety of oxovanadium derivatives: *I* - vanadyl sulfate, *II* - bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV), *III* - bis(tert-butyloxyguanidine)oxovanadium(IV) sulfate, *IV* - bis(acetylguanidine)oxovanadium(IV) sulfate, *V* - bis(2-aminopyrimidine)oxovanadium(IV) sulfate, *VI* - bis(pyridine)oxovanadium(IV) sulfate. New complexes *III-VI* were characterized by elemental analysis and IR spectroscopy.

In the present work, *we investigated* the toxicity and *hypoglycemic* effect of six oxovanadium(IV) compounds. The method described by *Prozorovsky* was employed for the determination of the LD<sub>50</sub> and the study was approved by the animal ethics committee. All *compounds showed moderate toxicity according to the scale of Hodge & Sterner (50-500 mg/kg)*.

All oxovanadium(IV) compounds was investigated for possible hypoglycemic effect produced by single oral administration at a dose of 10 mg/kg in adrenaline induced diabetic mice of male sex weighing 18-20g (*n* = 10) and compared against normal saline control. Blood glucose level was monitored by using One Touch® Ultra™ Blood Glucose Monitoring System.

Vanadium complex-treated diabetic mice showed significant decrease in blood glucose concentration at 1 hour and 2 hours in comparison with diabetic control mice. Complexes **I-VI** showed reduction in blood glucose level (52%; 14%; 63,4%; 66%; 82% and 80%, respectively) after 1 hour. Maximum reduction was observed at 2 hours for complexes **I** and **VI**. Our results indicate that the oxovanadium(IV) compounds exhibited significant hypoglycemic activities in adrenaline-induced diabetic mice.

## **A COMPARATIVE STUDY FOR THE REMOVAL OF HG(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION ON THE GUM ARABIC AND MODIFIED GUM ARABIC**

R.Sh. Shemshadi<sup>1</sup>, A.A. Efendiev<sup>1</sup>, N.A. Zeynalov<sup>1</sup>, M. Arvand<sup>2</sup>, L. Latify<sup>2</sup>  
1 - *IM.F.Nagiev Institute of Chemical Problems of Azerbaijan National Academy of Sciences*  
2 - *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan*  
*shamotapdiqov@mail.ru*

Water pollution on due to toxic metals and organic compounds remains serious environmental and public problem. More over, faced with more and stringent regulations water pollution has also become a major source of concern and a priority for most industrial sectors. Heavy metal ions are often found in the environment as a result of their wide industrial uses. They are common contaminants in wastewater and many of them are know to be toxic or carcinogenic [1].

It has been shown that pH is an important parameter for adsorption of Hg(II) from aqueous solution because it affects metals and concentration of the counter ions on the functional groups of the adsorbent. To examine the effect of pH on the Hg(II) removal efficiency, the pH was varied from 2 to 10. Removal efficiency for Gum Arabic and modified Gum Arabic improved when pH was increased from 2 to 8. Optimum removal Hg(II) occurs at pH=8 depending on the pH of the solution, their surfaces might be positively charged or negatively charged. Gum Arabic and modified Gum Arabic showed the lowest removal efficiency at low pH values. The removal efficiency reduced drastically from pH 8 to 10. At high pH, the presence of oxygen containing functional hydroxyl groups makes Gum Arabic surface negatively charged and hence there is repulsive electrostatic interaction between the adsorbent and the Hg(II). At pH values high COOH groups in modified Gum Arabic dissociate to COO<sup>-</sup> increasing the number of fixed ionized groups within the structure. This electrostatic interaction between the Hg(II) and COO<sup>-</sup> is more stringent than Hg(II) and O<sup>-</sup>.

The dependence of Hg(II) sorption on adsorbent dosage was studied by varying the amount of modified Gum Arabic and Gum Arabic from 0.25 to 3.0 g, while keeping other parameters (pH and contact time) constant. It can be observed that removal efficiency of the modified Gum Arabic and Gum Arabic improved with increasing dose from 0.25 g to 1.0 g. This is expected due to the fact that the higher dose of adsorbents in the solution, the greater availability of exchangeable sites. This suggests that after a certain dose of adsorbent, the maximum adsorption sets in and hence the amount of Hg(II) bound to the adsorbent and the amount of Hg(II) in solution remains constant even with further addition of the dose of adsorbent.

### **References**

1. Kozolowski C.A., Wakhowiak W., *Water Ref.*, 36, 4870, (2002)

## АВТОРСКИЙ ИНДЕКС

### A

|                  |          |
|------------------|----------|
| Abakumov G.A.    | 539      |
| Abrashina I.V.   | 219      |
| Afanas`ev V.N.   | 204      |
| Agafonova M.N.   | 504      |
| Alexakis A.      | 553      |
| Alexandrov G.G.  | 211, 407 |
| Almajan G.L.     | 203      |
| Alper G.A.       | 510      |
| Amirkhanov V.M.  | 208, 404 |
| Ananikov V.P.    | 577      |
| Andjelkovic K.K. | 404, 416 |
| Andronic O.      | 606      |
| Andruh M.        | 217      |
| Angelusiu N.V.   | 203      |
| Aniskin A.C.     | 511      |
| Antipin I.S.     | 504, 509 |
| Antipin M.Yu.    | 206, 207 |
| Arion V.B.       | 406, 414 |
| Arriagada M.     | 408      |
| Arutunyanz A.A.  | 506      |
| Arvand M.        | 634      |
| Ashurov J.M.     | 406      |

### B

|                  |               |
|------------------|---------------|
| Babain V.A.      | 212           |
| Baca S.G.        | 508           |
| Bacchi A.        | 404           |
| Badelin V.G.     | 610           |
| Baev A.K.        | 439           |
| Bailat G.        | 553           |
| Balueva A.S.     | 210           |
| Barbuceanu S.-F. | 203           |
| Baukov Yu.I.     | 474           |
| Belavin I.Yu.    | 474           |
| Beletskaya I.P.  | 577           |
| Belina N.V.      | 539           |
| Belokon Yu.N.    | 578           |
| Belski V.K.      | 209           |
| Belyakov S.      | 419           |
| Bersuker I.B.    | 440           |
| Bestaev M.V.     | 506           |
| Birca M.         | 606           |
| Bogdanova O.A.   | 417           |
| Boltachova N.S.  | 606           |
| Bondar V.V.      | 505           |
| Borisenko E.A.   | 209           |
| Borisova N.      | 408           |
| Borner A.        | 553           |
| Bregadze V.I.    | 211, 221      |
| Bruskov V.P.     | 415           |
| Buravov L.I.     | 211           |
| Burgart Ya.V.    | 212           |
| Burlov A.S.      | 206, 207, 409 |
| Buryakina A.V.   | 633           |

### C

|                 |          |
|-----------------|----------|
| Cancino P.      | 417      |
| Cardoso R.      | 408      |
| Cesljevic V.I.  | 213      |
| Chachkov D.V.   | 440, 441 |
| Charushin V.N.  | 407, 606 |
| Chekunova M.D.  | 204      |
| Chepaikin E.G.  | 575      |
| Cherkasov V.K.  | 412, 413 |
| Chigorina E.A.  | 506      |
| Chizhov D.L.    | 407      |
| Chumakov Y.M.   | 205      |
| Cocu M.A.       | 405      |
| Coronado E.     | 417      |
| Coropceanu E.B. | 205      |
| Cotovaia A.     | 606      |
| Croitor L.      | 205      |
| Cucos A.        | 217      |

### D

|                |          |
|----------------|----------|
| Dolganov A.V.  | 607      |
| Domrachev G.A. | 412, 413 |
| Dragancea D.   | 406      |
| Dulcevscaia G. | 508      |
| Dyachenko O.A. | 211      |
| Dzhuraev Sh.R. | 415      |

### E

|               |     |
|---------------|-----|
| Efendiev A.A. | 634 |
| Eliseev I.I.  | 212 |
| Ellern A.     | 508 |
| Eremenko I.L. | 407 |

### F

|                |     |
|----------------|-----|
| Fagin A.A.     | 413 |
| Fedin V.P.     | 214 |
| Fedorov Yu.V.  | 507 |
| Fedorova E.V.  | 633 |
| Fedorova O.A.  | 507 |
| Figiel P.J.    | 410 |
| Filaykova V.I. | 606 |
| Filipovic N.R. | 416 |
| Filyakova V.I. | 407 |
| Flakina A.M.   | 417 |
| Fonari M.S.    | 205 |
| Fritsky I.O.   | 404 |

### G

|              |     |
|--------------|-----|
| Gabel D.     | 221 |
| Gaponik P.N. | 220 |
| Garland M.T. | 408 |

|                        |               |
|------------------------|---------------|
| Garnovskii A.D.        | 206, 207      |
| Garnovskii D.A.        | 206, 207      |
| Gdaniec M.             | 205           |
| Gerasko O.A.           | 214           |
| Gevorgyan V.           | 576           |
| Glykhova A.P.          | 607           |
| Gomez C.               | 417           |
| Gorincioi V.V.         | 207           |
| Goryaeva M.V.          | 212           |
| Grachova E.V.          | 414           |
| Gradinaru J.I.         | 405, 414      |
| Gruner M.              | 509           |
| Gubina K.E.            | 208           |
| Guedes da Silva M.F.C. | 410           |
| Guedes Da Silva M.F.C. | 540           |
| Gulakova E.N.          | 507           |
| Gulea A.               | 216, 472, 606 |
| Gutsul T.D.            | 217           |

---

## H

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| Habicher W.D.           | 509     |
| Hammitzsch-Wiedemann M. | 509     |
| Hanack M.               | 218     |
| Helm L.                 | 472     |
| Herchel R.              | 344     |
| Holguin Quinones S.     | 94, 209 |
| Howard J.A.K.           | 478     |

---

## I

|                  |          |
|------------------|----------|
| Ignat'eva S.N.   | 210      |
| Ivakhnenko E.P.  | 206, 207 |
| Ivashkevich O.A. | 220      |
| Izarova N.V.     | 217      |

---

## J

|                 |     |
|-----------------|-----|
| Jovanovic Lj.S. | 213 |
|-----------------|-----|

---

## K

|                 |          |
|-----------------|----------|
| Kadirova Z.Ch.  | 406, 415 |
| Kalchenko V.I.  | 504      |
| Kalinina I.V.   | 217      |
| Kanunnikov K.B. | 210      |
| Karabach Y.Yu.  | 410      |
| Karasik A.A.    | 210      |
| Kazakov D.V.    | 473      |
| Kazakov V.P.    | 473      |
| Kazheva O.N.    | 211      |
| Kaziev G.Z.     | 209      |
| Kersting B.     | 220      |
| Ketkov S.Yu.    | 412      |
| Khemchyan L.L.  | 577      |
| Khmara E.F.     | 407      |
| Kirsanov D.O.   | 212      |
| Kitamura N.     | 26       |
| Klein H.F.      | 527      |
| Kniep R.        | 408      |

|                 |          |
|-----------------|----------|
| Kogerler P.     | 508      |
| Koifman O.      | 218      |
| Konvalov A.I.   | 509      |
| Kopylovich M.N. | 410      |
| Korenev V.S.    | 217      |
| Kornev A.N.     | 539      |
| Koroteev A.M.   | 209      |
| Koroteev M.P.   | 209      |
| Kostin A.       | 408      |
| Kotova O.V.     | 409      |
| Kravchenko A.V. | 211      |
| Kravtsov V. Ch. | 217      |
| Kravtsov V.Ch.  | 414, 508 |
| Kudyakova Yu.S. | 212      |
| Kukushkin V.Yu. | 540, 541 |
| Kumeev R.S.     | 510      |
| Kuropatov V.A.  | 412, 413 |
| Kutanova O.A.   | 209      |
| Kuzmina N.P.    | 409      |

---

## L

|                  |               |
|------------------|---------------|
| Labadi I.        | 215           |
| Laskova Ju.N.    | 221           |
| Latify L.        | 634           |
| Le Fur E.        | 417           |
| Legin A.V.       | 212           |
| Leovac V.M.      | 213           |
| Lepori L.        | 442           |
| Lermontov S.A.   | 411           |
| Linti G.         | 414           |
| Lipkowski J.     | 217, 414, 508 |
| Lobanova I.A.    | 211           |
| Lopatin M.A.     | 412, 413      |
| Lozan V.         | 220           |
| Lupasco A.       | 606           |
| Luzyanin K.V.    | 540, 541      |
| Lyssenko K.A.    | 206, 207      |
| Lyubimtsev A.    | 218           |
| Lyubovskaya R.N. | 417, 418      |
| Lyubovskii R.B.  | 417, 418      |

---

## M

|                   |          |
|-------------------|----------|
| Mahmudov K.T.     | 410      |
| Mainicheva E.A.   | 214      |
| Malaestean Iu.    | 508      |
| Maleev V.I.       | 578      |
| Malkova A.N.      | 411      |
| Markin G.V.       | 412, 413 |
| Maslov O.A.       | 208      |
| Matteoli E.       | 442      |
| Maxim C.          | 216      |
| Mccrindle R.      | 215      |
| Mcgrady J.E.      | 344      |
| Meleshonkova N.N. | 607      |
| Melnic E.         | 217      |
| Melnic E.I.       | 414      |
| Melnic S.         | 608      |
| Merbach A.E.      | 472      |
| Mikhailov O.V.    | 440, 441 |



|                      |     |
|----------------------|-----|
| Milaeva E.R. ....    | 607 |
| Mishina E.N. ....    | 219 |
| Mishina V. Yu. ....  | 219 |
| Monakhov K. Yu. .... | 414 |
| Moroz O.V. ....      | 404 |
| Moskvina A.V. ....   | 633 |
| Munoz K. ....        | 417 |
| Musina E.I. ....     | 210 |

---

**N**

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| Naumov R.N. ....      | 210 |
| Negoiu M. ....        | 203 |
| Negrebetsky V.V. .... | 474 |
| Nifantiev E.E. ....   | 219 |
| North M. ....         | 578 |
| Novitchi G. ....      | 472 |

---

**O**

|                       |          |
|-----------------------|----------|
| Ovchynnikov V.A. .... | 208, 404 |
| Ozcesmeci M. ....     | 218      |

---

**P**

|                        |               |
|------------------------|---------------|
| Pahontu E. ....        | 216           |
| Panichev N.A. ....     | 215           |
| Paredes-Garcia V. .... | 417           |
| Paredes-Garcia V. .... | 408           |
| Parpiev N.A. ....      | 406, 415      |
| Pasulescu S. ....      | 216           |
| Pestov A.V. ....       | 215           |
| Pestov A.B. ....       | 606           |
| Petrushca E.I. ....    | 207           |
| Pombeiro A.J.L. ....   | 410, 540, 541 |
| Prichard R.J. ....     | 242           |
| Prodius D. ....        | 608           |

---

**R**

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| Radanovic D.R. ....     | 404, 416 |
| Rahmonova D.S. ....     | 406      |
| Reetz M.T. ....         | 549      |
| Rentschler E. ....      | 406      |
| Reshetova M. ....       | 408      |
| Rey P. ....             | 41       |
| Riblet F. ....          | 472      |
| Rosset S. ....          | 553      |
| Rosu T. ....            | 203, 216 |
| Rusinov G.L. ....       | 407      |
| Rybak-Akimova E.V. .... | 405      |

---

**S**

|                    |     |
|--------------------|-----|
| Safarov F.E. ....  | 473 |
| Saldias M. ....    | 417 |
| Saloutin V.I. .... | 212 |
| Saveleva T.F. .... | 578 |
| Schaffner B. ....  | 553 |

|                        |          |
|------------------------|----------|
| Schnelle W. ....       | 408      |
| Scopelliti R. ....     | 472      |
| Scriba G.K.E. ....     | 509      |
| Semioshkin A.A. ....   | 221      |
| Sennikova E.V. ....    | 207      |
| Sharipov Kh.T. ....    | 415      |
| Sharnin V.A. ....      | 442      |
| Shemshadi R.Sh. ....   | 634      |
| Shevelev Yu.A. ....    | 412, 413 |
| Shilov G.V. ....       | 417      |
| Shishkina S.V. ....    | 208, 404 |
| Shklyarenko A.A. ....  | 633      |
| Shmakova T.O. ....     | 206, 207 |
| Shova S. ....          | 406, 608 |
| Sidorov A.A. ....      | 407      |
| Simakov V.I. ....      | 206, 207 |
| Simonov Yu. A. ....    | 217      |
| Simonov Yu.A. ....     | 414, 508 |
| Sinyashin O.G. ....    | 416      |
| Sinyshin O.G. ....     | 210      |
| Sivaev I.B. ....       | 211      |
| Skorik Y.A. ....       | 609      |
| Skrupskaya T.V. ....   | 578      |
| Sladic D.M. ....       | 404, 416 |
| Slepukhin P.A. ....    | 215      |
| Sliva T. Yu. ....      | 404      |
| Smirnov V.I. ....      | 610      |
| Smirnova Z.B. ....     | 212      |
| Sokolov M.N. ....      | 217      |
| Soloveva S.E. ....     | 509      |
| Spodine E. ....        | 408, 417 |
| Starodub V.A. ....     | 211      |
| Stoeckli-Evans H. .... | 608      |
| Stoikov I.I. ....      | 504, 511 |
| Sushev V.V. ....       | 539      |
| Syrbu S. ....          | 218      |

---

**T**

|                     |          |
|---------------------|----------|
| Talipov S.A. ....   | 406      |
| Teleshev A.T. ....  | 219      |
| Terekhova I.V. .... | 509, 510 |
| Titov L.V. ....     | 211      |
| Todorovic T.R. .... | 404, 416 |
| Torunova S.A. ....  | 418      |
| Travnicek Z. ....   | 344      |
| Trush E.A. ....     | 208      |
| Trush V.A. ....     | 208      |
| Tsapkov V. ....     | 606      |
| Tuna F. ....        | 242      |
| Turta C. ....       | 608      |
| Tyuftin A.A. ....   | 509      |
| Tyunina E. Yu. .... | 204      |
| Tyupalo N.F. ....   | 505      |
| Tyurin V. Yu. ....  | 607      |

---

**U**

|                    |          |
|--------------------|----------|
| Uflyand I.E. ....  | 206, 207 |
| Uraev A.I. ....    | 206, 207 |
| Usacheva T.R. .... | 442      |

---

**V**

|                           |          |
|---------------------------|----------|
| Van Der Auweraer M.....   | 409      |
| Vasilchenko I.S.....      | 206, 207 |
| Vega A.....               | 417      |
| Venegas-Yazigi D.....     | 408, 417 |
| Vitukhnovsky A.G.....     | 409      |
| Vlasov Yu.G.....          | 212      |
| Voitekhovich S.V.....     | 220      |
| Vojinovic-Jesic Lj.S..... | 213      |
| Voloshin Y.Z.....         | 509      |
| Vorobyeva N.M.....        | 633      |

---

**W**

|               |     |
|---------------|-----|
| Wicher B..... | 205 |
|---------------|-----|

---

**Y**

|                      |     |
|----------------------|-----|
| Yantemirova A.A..... | 511 |
| Yatluk Y.G.....      | 215 |
| Yatluk Yu.G.....     | 606 |
| Yudanova E.I.....    | 418 |
| Yushkova E.A.....    | 511 |

---

**Z**

|                    |          |
|--------------------|----------|
| Zakharov I.I.....  | 505      |
| Zeynalov N.A.....  | 634      |
| Zhidkova O.B.....  | 221      |
| Zhilyaeva E.I..... | 417, 418 |
| Zhukov A.Yu.....   | 504      |
| Znovjyak K.O.....  | 404      |
| Zviedre I.....     | 419      |

---

**A**

|   |                    |
|---|--------------------|
| Абаев В.Т.....  | 195                |
| Абакумов Г.А. 24, 25, 110, 139, 222, 228, 269, 348, 545 |                    |
| Абдрахманов И.Б.....                                    | 46                 |
| Абдуллаева А.О.....                                     | 617                |
| Абдурахманова П.С.....                                  | 181                |
| Абдурахмонов Ш.....                                     | 177                |
| Абрамов И.Г.....  | 72                 |
| Абрамов П.А.....  | 6                  |
| Аведисян А.А.....                                       | 522                |
| Агеева Е.С.....   | 542                |
| Агеева Т.А.....   | 83, 93, 117, 251   |
| Адамчик Д.А.....  | 614                |
| Азизов А.А.....   | 9, 10, 29          |
| Азимова С.И.....  | 7, 8               |
| Азорина А.А.....  | 235                |
| Акимова Т.И.....  | 123                |
| Аксаментова Т.Н.....                                    | 51                 |
| Албанов А.И.....  | 51                 |
| Алдиярова Н.М.....                                      | 7                  |
| Алдошин С.М.....  | 152, 401           |
| Александрйский В.В.....                                 | 478                |
| Александров Г.Г.....                                    | 185, 248, 385, 386 |

|                        |                                   |
|------------------------|-----------------------------------|
| Алексанян Д.В.....     | 82                                |
| Алексеева Г.М.....     | 604                               |
| Алешин С.Н.....        | 438                               |
| Алиева М.Т.....        | 223                               |
| Алиева Н.Т.....        | 340                               |
| Алиева Р.А.....        | 7, 8                              |
| Алиева С.А.....        | 625, 626                          |
| Алиева Ф.Б.....        | 181                               |
| Алимназаров Б.Х.....   | 177, 178, 179                     |
| Алиханян А.С.....      | 314, 387                          |
| Алосманов Р.М.....     | 9, 10, 29                         |
| Алферова Н.И.....      | 75                                |
| Алфимов М.В.....       | 464, 478, 480, 481, 488, 500      |
| Аль Ансари Я.Ф.....    | 10                                |
| Альбов Д.В.....        | 243                               |
| Аманов Э.Б.....        | 11, 513, 542                      |
| Амбарцумян А.А.....    | 520, 526                          |
| Амброладзе Л.Н.....    | 379                               |
| Амброладзе Ц.Н.....    | 379                               |
| Амиров Р.Р.....        | 475, 497                          |
| Амирханов В.М.....     | 12, 223, 224, 360, 369            |
| Анаников В.П.....      | 550                               |
| Ананьев И.В.....       | 225, 571, 572                     |
| Ананьева Т.Д.....      | 49, 106, 164                      |
| Андреев С.А.....       | 13                                |
| Андреева О.И.....      | 587                               |
| Андроненко Р.Р.....    | 226                               |
| Андроненко С.И.....    | 226                               |
| Анисимов А.В.....      | 624                               |
| Анисимова Т.Б.....     | 514                               |
| Анпилогова Г.Р.....    | 467                               |
| Антина Е.В.....        | 226, 227, 260, 263, 264, 319, 358 |
| Антипин И.С.....       | 31, 330, 475, 497, 633            |
| Антипин М.Ю.....       | 45, 274, 313, 421                 |
| Антонов В.Г.....       | 268                               |
| Антонова А.Б.....      | 395                               |
| Антонова Н.А.....      | 611                               |
| Антосяк Б.Я.....       | 228, 396                          |
| Антошин А.Э.....       | 515                               |
| Антрапцева Н.М.....    | 13                                |
| Ануфриева Е.В.....     | 49, 106                           |
| Анцышкина А.С.....     | 32                                |
| Арапова А.В.....       | 228                               |
| Арапова Т.Я.....       | 503                               |
| Артакин С.А.....       | 232                               |
| Артакина О.Б.....      | 244                               |
| Артамонова И.В.....    | 543, 544                          |
| Артемкина С.Б.....     | 14                                |
| Артюхов А.А.....       | 130                               |
| Артюшин О.И.....       | 132                               |
| Артюшина Е.Н.....      | 590                               |
| Архипова И.Н.....      | 476                               |
| Асадов М.М.....        | 169                               |
| Аскалепова О.И.....    | 140                               |
| Астахова Р.К.....      | 305                               |
| Афзалетдинова Н.Г..... | 15, 229, 329                      |
| Афонин М.Ю.....        | 109                               |
| Ахатов А.А.....        | 230                               |
| Ахмадулина Н.С.....    | 167, 193, 443                     |
| Ахмедов И.Д.....       | 598                               |
| Ахмедова И.В.....      | 11, 542                           |
| Ахмедова Л.И.....      | 626                               |
| Ахмедова Н.Ф.....      | 10                                |

|                    |     |
|--------------------|-----|
| Ахмедова Р.А. .... | 10  |
| Ахметов С.А. ....  | 469 |
| Ашакс Я.В. ....    | 364 |

## **Б**

|                        |                            |
|------------------------|----------------------------|
| Бабаева Д.Т. ....      | 542                        |
| Бабашкина М.Г. ....    | 197, 504                   |
| Бабиевский К.К. ....   | 477, 482                   |
| Бабин Ю.В. ....        | 434                        |
| Багатурьянц А.А. ....  | 500                        |
| Баделин В.Г. ....      | 598                        |
| Баженов В.В. ....      | 16, 231                    |
| Бажина Е.С. ....       | 351, 400                   |
| Базанов М.И. ....      | 236                        |
| Базыляк Л.И. ....      | 484                        |
| Байбулатова Н.З. ....  | 100                        |
| Байдина И.А. ....      | 36, 75, 248, 346, 347, 400 |
| Байрак Н.Н. ....       | 396                        |
| Баланцева Е.В. ....    | 234                        |
| Балашев К.П. ....      | 74, 339                    |
| Балашова И.О. ....     | 231                        |
| Балашова Т.В. ....     | 17, 110                    |
| Балова И.А. ....       | 515                        |
| Балушкина С.Р. ....    | 305                        |
| Балыкин В.П. ....      | 361                        |
| Баранов Е.В. ....      | 17, 159                    |
| Басова Г.В. ....       | 25, 154                    |
| Басок С.С. ....        | 478, 488                   |
| Бассиндейл А.Р. ....   | 232, 244                   |
| Баталина Л.С. ....     | 294                        |
| Бауков Ю.И. ....       | 232, 244, 421              |
| Баулин В.Е. ....       | 10, 489                    |
| Баулина Т.В. ....      | 233, 321                   |
| Бачурин С.О. ....      | 115                        |
| Беганцова Ю.Е. ....    | 545                        |
| Беженарь Н.П. ....     | 228                        |
| Беззубов С.И. ....     | 18                         |
| Безкишко И.А. ....     | 115                        |
| Безрученко А.П. ....   | 570                        |
| Безуглый С.О. ....     | 33, 34, 45                 |
| Бейрахов А.Г. ....     | 233                        |
| Белецкая И.П. ....     | 550                        |
| Белик А.В. ....        | 361                        |
| Белкова Н.В. ....      | 444, 453, 470              |
| Белобелецкая М.В. .... | 18                         |
| Белов А.С. ....        | 335, 516                   |
| Белов Г.П. ....        | 573                        |
| Белоглазкина Е.К. .... | 121, 122, 187, 201, 495    |
| Белоглазова А.Л. ....  | 562                        |
| Белоконь Ю.Н. ....     | 533, 566                   |
| Белоусова О.Н. ....    | 48                         |
| Белых Д.В. ....        | 487                        |
| Бельская О.Б. ....     | 19, 116                    |
| Бельский В.К. ....     | 364                        |
| Беляев А.В. ....       | 248                        |
| Беляев А.Н. ....       | 37, 44, 268, 300, 385, 533 |
| Беляев С.А. ....       | 614                        |
| Беляева Т.Н. ....      | 191                        |
| Беляков С.В. ....      | 364                        |
| Бенецкий Э.Б. ....     | 553                        |
| Берберова Н.Т. ....    | 371, 457, 517              |

|                        |   |
|------------------------|---|
| Бережницкая А.С. ....  | 20  |
| Березин Б.Д. ....      | 454   |
| Березин Д.Б. ....      | 234, 235  |
| Березин М.Б. ....      | 226, 236, 263                                   |
| Березина Н.М. ....     | 236   |
| Березовский Г.А. ....  | 237   |
| Берзенина О.В. ....    | 611   |
| Беседина М.А. ....     | 463, 631  |
| Бессонова Е.А. ....    | 621   |
| Бигаева И.М. ....      | 20  |
| Биденко В.Н. ....      | 627   |
| Биличенко А.Н. ....    | 21, 102, 194                                    |
| Биннеманс К. ....      | 43  |
| Бирин К.П. ....        | 22, 51  |
| Бисиева Х.З. ....      | 331   |
| Блинова И.А. ....      | 246, 311  |
| Блокова М.И. ....      | 584   |
| Бобылева А.А. ....     | 624   |
| Богатиков А.Н. ....    | 23  |
| Богданов А.А. ....     | 604   |
| Боголицын К.Г. ....    | 562, 563  |
| Богомяков А.С. ....    | 24, 34, 384, 385, 388                           |
| Богуславский Е.Г. .... | 30  |
| Бозоров Л.У. ....      | 178   |
| Бокач Н.А. ....        | 68, 192, 514, 515, 518, 519, 521, 535, 536, 623 |
| Болога О.А. ....       | 302, 353, 622, 628                              |
| Бондарева Л.П. ....    | 238, 239  |
| Бондарева С.О. ....    | 239, 240  |
| Бондаренко О.Б. ....   | 327   |
| Бонь В.В. ....         | 261, 336, 344                                   |
| Борин В.А. ....        | 454   |
| Борисенко Е.А. ....    | 94  |
| Борисов А.В. ....      | 86, 91  |
| Борисов С.В. ....      | 397   |
| Борисова А.О. ....     | 421   |
| Борисова Н.Е. ....     | 146, 303, 477, 482                              |
| Бородкин Г.С. ....     | 33, 34, 45                                      |
| Бородкина И.Г. ....    | 33, 45  |
| Ботошанский М. ....    | 145   |
| Боурош П. ....         | 394   |
| Боурош П.Н. ....       | 28, 145, 302, 353                               |
| Бочарова В.В. ....     | 527   |
| Бочелли Г. ....        | 396   |
| Бочкарев Л.Н. ....     | 25, 154, 545                                    |
| Бочкарев М.Н. ....     | 17, 110, 154, 290, 612                          |
| Бочоидзе И.Г. ....     | 379   |
| Бояркина Е.А. ....     | 158   |
| Боярская И.А. ....     | 546, 547  |
| Боярский В.П. ....     | 545, 546, 547, 565                              |
| Бравая Н.М. ....       | 112, 464  |
| Брауншвайг Х. ....     | 285   |
| Брегадзе В.И. ....     | 26, 66  |
| Бричкин С.Б. ....      | 500   |
| Брылев К.А. ....       | 26, 198, 375                                    |
| Бубнов М.П. ....       | 228, 269  |
| Бубнов Ю.Н. ....       | 27, 529   |
| Будникова Ю.Г. ....    | 79, 551   |
| Бузько В.Ю. ....       | 241, 420  |
| Буиклиский В.Д. ....   | 492   |
| Буков Н.Н. ....        | 283, 284  |
| Булхак И. ....         | 242, 394, 613                                   |
| Булхак И.И. ....       | 302, 353, 628                                   |

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| Бульмага П.И.    | 28                  |
| Бундуки Е.       | 459                 |
| Буниат-Заде И.А. | 29                  |
| Буравлев Е.А.    | 243                 |
| Бургарт Я.В.     | 30                  |
| Бурдуков А.Б.    | 30, 37              |
| Бурилов А.Р.     | 484                 |
| Бурилов В.А.     | 31, 497             |
| Бурилова Е.А.    | 71                  |
| Бурлов А.С.      | 32, 33, 34, 45, 140 |
| Бурмакина Г.В.   | 300, 301            |
| Бурмакина Н.Е.   | 494                 |
| Бурмистров В.А.  | 243, 478            |
| Буряк А.В.       | 283                 |
| Бухтенко О.В.    | 568                 |
| Бушаринов И.С.   | 421                 |
| Бушуев М.Б.      | 34, 237             |
| Быков А.Ю.       | 35                  |
| Быков М.А.       | 249                 |
| Быликин С.Ю.     | 232, 244, 421       |
| Бычкова Т.И.     | 230                 |
| Бычковский П.М.  | 614                 |

## **В**

|                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| Вавилина Н.Н.      | 269, 348                |
| Ваккер А.В.        | 614                     |
| Валова М.С.        | 534                     |
| Ванг Ю.            | 68                      |
| Варгавтик М.Н.     | 568                     |
| Варгафтик М.Н.     | 193, 250, 296, 443      |
| Варзацкий О.А.     | 27, 247, 516            |
| Варнавальская О.А. | 370                     |
| Варшавский Ю.С.    | 245                     |
| Василевский С.Ф.   | 196                     |
| Васильев А.А.      | 82                      |
| Васильев А.Д.      | 395, 479                |
| Васильев А.Н.      | 328                     |
| Васильев В.В.      | 246, 311                |
| Васильев Е.В.      | 456                     |
| Васильева Т.Т.     | 520, 526                |
| Васильченко Д.Б.   | 36                      |
| Васильченко И.С.   | 33, 34, 45              |
| Ваулина Д.Д.       | 37                      |
| Вацадзе С.З.       | 322                     |
| Ведерников А.И.    | 478, 480, 481, 487, 488 |
| Векилова М.В.      | 169                     |
| Венедиктов А.Б.    | 36                      |
| Венедиктов Е.А.    | 444                     |
| Вердиев С.Ч.       | 169                     |
| Вёрле Д.           | 491                     |
| Верпекин В.В.      | 395                     |
| Вершинин М.А.      | 30, 37                  |
| Вершинина И.А.     | 551                     |
| Викришук А.Д.      | 38                      |
| Викришук Н.И.      | 38                      |
| Виноградова Е.В.   | 51                      |
| Вировец А.В.       | 67, 76, 118, 393        |
| Витильская В.К.    | 531                     |
| Вишер Б.           | 145, 394                |
| Власенко В.Г.      | 32, 34, 367             |
| Власова Е.А.       | 548, 590                |

|                           |  |
|---------------------------|--|
| Вовкотруб Э.Г.            | 246  |
| Вознесенский С.С.         | 16   |
| Войтехович С.В.           | 39, 521, 596                                       |
| Волков И.Л.               | 579, 597   |
| Волков С.В.               | 117, 336, 394, 615                                 |
| Волкова О.С.              | 328  |
| Вологдин Н.В.             | 382  |
| Вологжанина А.В.          | 247, 262, 320, 353, 389, 516                       |
| Володина Г.Ф.             | 628  |
| Волошин Я.З.              | 27, 30, 37, 262, 309, 335, 433, 516, 529, 580, 599 |
| Вольнкин В.А.             | 372  |
| Воробьев П.Н.             | 354  |
| Воробьева Е.Г.            | 40, 70   |
| Воробьева С.Н.            | 248  |
| Воробьев-Десятовский Н.В. | 482, 616   |
| Воронков М.Г.             | 51, 103, 151, 274, 423                             |
| Востриков В.А.            | 69   |
| Вострикова К.Э.           | 41   |
| Вотинова Н.А.             | 42   |
| Вражнов Д.В.              | 103, 151, 423                                      |
| Вьюгин А.И.               | 226, 263, 264                                      |

## **Г**

|                   |   |
|-------------------|---|
| Гавриленко К.С.   | 337   |
| Гаврилов К.Н.     | 549, 553                                    |
| Гаврилова А.Ю.    | 327   |
| Гаврилова Е.Л.    | 54, 127                                     |
| Гавричев К.С.     | 248, 249, 250, 451                          |
| Гагиева Л.Ч.      | 191   |
| Гагиева С.Ч.      | 112, 191, 566                               |
| Гагина А.Н.       | 129   |
| Газеева Д.Р.      | 564   |
| Гайдук К.А.       | 550   |
| Гайфулин Я.М.     | 42  |
| Галибеев С.С.     | 566   |
| Галимов Ю.Б.      | 191   |
| Гальдинг М.Р.     | 245   |
| Галяметдинов Ю.Г. | 43, 156                                     |
| Гамов Г.А.        | 253   |
| Ганбаров Д.М.     | 181   |
| Гапоник П.Н.      | 23, 39, 52, 58, 59, 124, 328, 362, 363, 596 |
| Гарабаджиу А.В.   | 44, 268                                     |
| Гарновский А.Д.   | 32, 33, 34, 45                              |
| Гарновский Д.А.   | 32, 34, 45                                  |
| Гасанов П.Г.      | 7, 8  |
| Гатаулина А.Р.    | 95  |
| Гатауллин Р.Р.    | 46  |
| Гаязова Р.Р.      | 357   |
| Гданец М.         | 28, 394                                     |
| Геворгян А.М.     | 617   |
| Герасимчук А.И.   | 47  |
| Герасимчук В.В.   | 303   |
| Герэн К.          | 391   |
| Гессе Ж.Ф.        | 579   |
| Гехман А.Е.       | 568, 570                                    |
| Гиляров О.Н.      | 451   |
| Гиндин В.А.       | 245   |
| Глазкова М.Е.     | 251   |
| Глазунов А.В.     | 168, 236                                    |

|                  |                                   |
|------------------|-----------------------------------|
| Глебов Е.М.      | 445, 459, 498                     |
| Глухова А.А.     | 356                               |
| Глухова А.П.     | 580, 599                          |
| Глушко Н.И.      | 585                               |
| Гоева Л.В.       | 48, 263, 316                      |
| Гойхман М.Я.     | 49, 106, 108, 552                 |
| Голеня И.А.      | 251                               |
| Головизин В.С.   | 617                               |
| Головизина Т.С.  | 446                               |
| Головнев Н.Н.    | 432, 479                          |
| Голубчиков О.А.  | 252, 306, 352, 551                |
| Гольдшлегер Н.Ф. | 50                                |
| Гомес-Руис С.    | 289                               |
| Горбунова Ю.Г.   | 22, 51, 318                       |
| Горбунова Ю.Е.   | 233, 297, 298                     |
| Горелик Е.В.     | 24                                |
| Горичев И.Г.     | 543, 544                          |
| Горнухина О.В.   | 551                               |
| Горюнов Е.И.     | 233, 321                          |
| Горюнова И.Б.    | 321                               |
| Грабовский С.А.  | 447                               |
| Граждан К.В.     | 253                               |
| Грачева Ю.А.     | 581, 601, 603                     |
| Гребенников С.Ф. | 482                               |
| Гребешков В.В.   | 163, 435                          |
| Гребнева Е.А.    | 51                                |
| Гресь А.Т.       | 584, 601                          |
| Грибанов А.В.    | 68, 521                           |
| Грибанова Т.Н.   | 254                               |
| Гривин В.П.      | 445, 458, 459                     |
| Григоров И.Г.    | 397                               |
| Григорова Е.В.   | 238                               |
| Григорьев А.Н.   | 189                               |
| Григорьев Ю.В.   | 52, 58                            |
| Григорьева И.К.  | 25                                |
| Гридин М.К.      | 323                               |
| Гридчин С.Н.     | 354                               |
| Гришина Т.Б.     | 553                               |
| Громилов С.А.    | 347, 400                          |
| Громов С.П.      | 464, 478, 480, 481, 487, 488, 500 |
| Громова Е.Д.     | 142                               |
| Грошкин Н.Н.     | 549                               |
| Груздев М.С.     | 592                               |
| Грюнер М.        | 31                                |
| Грюнер С.В.      | 244                               |
| Грязнова Т.В.    | 551                               |
| Грязнова Т.П.    | 255                               |
| Гуари Я.         | 391                               |
| Губайдуллин А.Т. | 31, 497                           |
| Губанов А.И.     | 53                                |
| Гугкаева З.Т.    | 112                               |
| Гулакова Е.Н.    | 255, 365, 502                     |
| Гуля А.П.        | 194, 228, 396                     |
| Гуменная М.А.    | 20                                |
| Гуржий В.В.      | 256, 257                          |
| Гурский М.Е.     | 529                               |
| Гурьева Я.А.     | 70                                |
| Гурьянова Г.П.   | 165                               |
| Гусев А.Н.       | 258, 259                          |
| Гусев И.М.       | 368                               |
| Гусева Г.Б.      | 226, 227, 263, 264                |
| Гусева Е.В.      | 54, 127, 484                      |
| Гуськов В.Н.     | 543                               |

|            |              |
|------------|--------------|
| Гуцул Е.И. | 453          |
| Гуцул Т.Д. | 54           |
| Гущин П.В. | 68, 521, 536 |

## Д

|                   |  |
|-------------------|--|
| Даванков В.А.     | 549, 553                               |
| Давидович П.Б.    | 44                                     |
| Давидович Р.Л.    | 315                                    |
| Давыдов В.В.      | 359                                    |
| Далецкий В.А.     | 196                                    |
| Даминова Ш.Ш.     | 55, 56, 177, 178                       |
| Даниленко А.М.    | 53                                     |
| Данилова Е.А.     | 57, 114, 374, 378                      |
| Данилович В.С.    | 14                                     |
| Дашдамирова А.А.  | 560                                    |
| Дашкова Е.А.      | 62                                     |
| Дворникова И.А.   | 40                                     |
| Дворянкина Н.А.   | 71                                     |
| Де Векки Д.А.     | 13, 58, 567                            |
| Десятков Ф.В.     | 372, 420                               |
| Дегтярик М.М.     | 23, 58, 59, 124, 328                   |
| Дедков Ю.М.       | 260, 287                               |
| Дедкова В.П.      | 629                                    |
| Деева Е.Б.        | 327                                    |
| Дементьев И.А.    | 460                                    |
| Демидов В.Н.      | 60, 148, 579, 597                      |
| Демина Л.И.       | 167, 385, 386                          |
| Демьянчук Ю.М.    | 305                                    |
| Дерзаева А.Е.     | 85                                     |
| Десоки А.         | 260, 358                               |
| Джабаров В.И.     | 43                                     |
| Джанг Ч.          | 459                                    |
| Дзюба В.И.        | 261                                    |
| Диваева Л.Н.      | 32, 34                                 |
| Дик Т.А.          | 172                                    |
| Дину М.И.         | 582                                    |
| Дмитриева Н.Г.    | 354                                    |
| Дмитриева С.Н.    | 464, 481, 487                          |
| Добридень С.П.    | 61                                     |
| Доброхотова Ж.В.  | 248, 249, 250, 303, 385, 386, 387, 388 |
| Добрынина Н.А.    | 583                                    |
| Долганов А.В.     | 108, 262, 309, 516, 552, 580, 599      |
| Долгоносова А.Ю.  | 25                                     |
| Долженко В.Д.     | 18                                     |
| Домонов Д.П.      | 522                                    |
| Домрачев Г.А.     | 499                                    |
| Дорохова Н.В.     | 479                                    |
| Дорошенко М.Н.    | 47                                     |
| Дорошук Р.О.      | 190                                    |
| Дресвянников А.Ф. | 372                                    |
| Дробилова О.М.    | 523                                    |
| Дроздова В.В.     | 48, 263, 316                           |
| Дроздова Н.И.     | 618                                    |
| Дружков Н.О.      | 25                                     |
| Дуб П.А.          | 444                                    |
| Дубова Л.Г.       | 591                                    |
| Дудина Н.А.       | 226, 263, 264                          |
| Дудко А.В.        | 344, 346                               |
| Дука Г.Г.         | 28, 459, 546, 547                      |
| Дуплякин В.К.     | 19                                     |

|                  |                    |
|------------------|--------------------|
| Душенко Г.А..... | 38, 84, 119, 338   |
| Душина С.В. .... | 93, 253, 265       |
| Дыбцев Д.Н.....  | 153, 202, 485, 499 |
| Дякин П.В.....   | 619                |

## **Е**

|  |                    |
|--|--------------------|
| Евстигнеева Е.М. ....  | 266                |
| Евстифеев И.С.....   | 62                 |
| Егоров А.М.....  | 62, 63, 64, 65     |
| Егоров Г.В. ....   | 54                 |
| Егоров М.П.....  | 122, 187           |
| Егорова И.В.....   | 66                 |
| Елисеев И.И.....   | 303                |
| Елистратова Ю.Г.....   | 330                |
| Елохина В.Н. ....  | 67                 |
| Ельцов И.В.....  | 30, 37             |
| Емельянов В.А. ....  | 75, 347            |
| Емельянова Н.С.....  | 290                |
| Енакиева Ю.Ю. ....   | 51                 |
| Епимахов Т.В. ....   | 266                |
| Ердяков С.Ю. ....  | 529                |
| Еременко И.Л. .62, 71, 101, 146, 248, 259, 303, 325,<br>385, 386, 387, 388 |                    |
| Еременко О.В. ....   | 267                |
| Еремин А.В.....  | 37, 268, 300       |
| Ермилов Е.А. ....  | 491                |
| Ермоленко Ю.В.....   | 130, 360           |
| Ерофеева О.С.....  | 583                |
| Ершов А.Ю.....   | 66, 268            |
| Есиев Р.К. ....  | 20                 |
| Есина Н.Я.....   | 587                |
| Ефименко И.А.....  | 349, 583, 586, 602 |
| Ефимов А.А.....  | 266                |
| Ефремова А.А.....  | 488                |
| Ефремова Л.Ю.....  | 269                |

## **Ж**

|                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| Жаврид Э.А. ....    | 614                  |
| Жарикова Э.В.....   | 620                  |
| Жданов А.П. ....    | 524                  |
| Жданова Т.Н.....    | 568                  |
| Жеглов С.В.....     | 553                  |
| Желдакова Р.А.....  | 584, 601             |
| Железнова Л.И. .... | 47                   |
| Жеско Т.Е. ....     | 554                  |
| Жигарева Г.Г. ....  | 66                   |
| Жидкова М.Н.....    | 270                  |
| Жижин А.А.....      | 554                  |
| Жижин К.Ю.....      | 35, 42, 92, 447, 524 |
| Жижко П.А. ....     | 554                  |
| Жилин А.С.....      | 67                   |
| Жора Е.И.....       | 28                   |
| Журкин Ф.Е.....     | 477, 482             |

## **З**

|                     |              |
|---------------------|--------------|
| Забенькина Е.О..... | 544          |
| Забиров Н.Г. ....   | 197, 504     |
| Завин Б.Г.....      | 21, 102, 194 |

|                        |                              |
|------------------------|------------------------------|
| Заводник В.Е. ....     | 300                          |
| Завьялов К.В.....      | 68                           |
| Загидуллин А.А.....    | 115                          |
| Загитов Р.М. ....      | 555, 560                     |
| Загребельный О.А. .... | 226                          |
| Задесенец А.В.....     | 69                           |
| Заева А.С.....         | 270                          |
| Зайдель А.В. ....      | 172                          |
| Зайдман А.В. ....      | 271                          |
| Зайнутдинов У.Н.....   | 7                            |
| Зайцева С.В.....       | 272, 274, 461                |
| Закаева Р.Ш. ....      | 20                           |
| Залевская О.А.....     | 40, 70, 96                   |
| Замилацков И.А.....    | 243                          |
| Замниус Е.А.....       | 258                          |
| Замятин И.В.....       | 273                          |
| Зарубин Д.Н.....       | 554                          |
| Зарума Д.Э.....        | 364                          |
| Заузолкова Н.В.....    | 71                           |
| Захаров А.Г.....       | 260                          |
| Звездина С.В.....      | 454                          |
| Зверева Г.А. ....      | 133, 360                     |
| Звонов А.А.....        | 525                          |
| Звягинцева М.....      | 277                          |
| Зданович С.А.....      | 272, 274                     |
| Зейналов Н.А.....      | 11, 513, 542, 598            |
| Зеленцова А.Б.....     | 584                          |
| Зеллер М. ....         | 135, 402                     |
| Зельбст Э.А.....       | 274                          |
| Зельцле Х. ....        | 291                          |
| Земнухова Л.А.....     | 315                          |
| Земский Д.Н.....       | 560, 561                     |
| Зефиров Н.С. ....      | 115                          |
| Зиганшина А.Ю.....     | 89                           |
| Зималиев М.В.....      | 333                          |
| Зиминов А.В.....       | 275                          |
| Зиятдинова А.Б.....    | 71                           |
| Зновьяк Е.А. ....      | 223, 369                     |
| Знойко С.А.....        | 72                           |
| Золотарева Н.В.....    | 73                           |
| Зотова М.А.....        | 556, 575                     |
| Зуб В.Я.....           | 276, 324                     |
| Зубавичус Я.В. ....    | 32, 34                       |
| Зубарева В.Е.....      | 54, 277                      |
| Зубенко Ю.С.....       | 103                          |
| Зуева Е.М.....         | 344                          |
| Зык Н.В. ....          | 121, 122, 187, 201, 322, 495 |
| Зырянова И.М.....      | 579, 597                     |
| Зязева М.Ю.....        | 155                          |

## **И**

|                     |                              |
|---------------------|------------------------------|
| Ибрагимова Р.И..... | 482, 616                     |
| Иванов А.В.....     | 107, 270, 277, 278, 312, 354 |
| Иванов М.А. ....    | 278                          |
| Иванов Ю.В.....     | 279, 280, 604                |
| Иванова Е.В.....    | 74                           |
| Иванова Л.В.....    | 69                           |
| Иванова Н.А.....    | 583                          |
| Иванова Н.В.....    | 136, 338                     |
| Иванова С.С.....    | 142, 281                     |
| Иванова Ю.Б.....    | 281, 282                     |

|   |          |
|---|----------|
| Ивановская М.И. ....                                      | 557      |
| Ивахненко Е.П. ....                                       | 45       |
| Ивашкевич Л.С. ....                                       | 328      |
| Ивашкевич О.А. ...23, 39, 52, 59, 328, 362, 363, 521, 596 |          |
| Игнатенко Н.К. ....                                       | 174      |
| Игнатов П.А. ....   | 629      |
| Игнатъев И.С. ....  | 423      |
| Ижак Р.В. ....  | 223, 369 |
| Ижболдина Э.В. ....                                       | 230      |
| Изотов А.Д. ....  | 544      |
| Икорский В.Н. ....  | 103, 250 |
| Ильин Е.Г. ....   | 233, 283 |
| Ильина И.Г. ....  | 75       |
| Ильичев В.А. ....   | 154      |
| Илюхин А.Б. ....  | 270      |
| Исаакс Л. ....  | 502      |
| Исаева В.А. ....  | 579      |
| Исаева Э.Л. ....  | 283, 284 |
| Исаченков Н.А. ....                                       | 285, 292 |
| Искендеров Т.С. ....                                      | 336      |
| Исляйкин М.К. ....57, 114, 167, 374, 378, 478             |          |
| Ишметова Р.И. ....  | 174      |

## Й

|                     |          |
|---------------------|----------|
| Йонушаускас Г. .... | 502, 624 |
|---------------------|----------|

## К

|  |                         |
|--|-------------------------|
| Кабальнова Н.Н. ....                       | 447                     |
| Кабин Е.В. ....                            | 75                      |
| Кадирова З.Ч. ....                         | 341                     |
| Кадирова Л.А. ....                         | 513                     |
| Кадирова Ш.А. ....                         | 77, 180, 223, 340       |
| Кажева О.Н. ....                           | 194                     |
| Казаков В.П. ....                          | 286, 291, 483           |
| Казакова Т.А. ....                         | 287                     |
| Казанков Г.М. ....                         | 322                     |
| Казиев Г.З. ....                           | 94                      |
| Калибачук В.А. ....                        | 251, 336                |
| Калинина И.В. ....                         | 76                      |
| Кальченко В.И. ....                        | 525                     |
| Камалов Г.Л. ....96, 97, 98, 288, 571, 572 |                         |
| Канунников К.Б. ....                       | 289                     |
| Каплунов М.Г. ....                         | 231                     |
| Капуцкий Ф.Н. ....                         | 614                     |
| Караван В.С. ....                          | 454, 455                |
| Карасик А.А. ....                          | 289                     |
| Каратаева Ф.Х. ....                        | 95                      |
| Караханов Э.А. ....                        | 557                     |
| Каржавин Ю.Н. ....                         | 241                     |
| Каримов Д.Р. ....                          | 234                     |
| Каримова Г.Ш. ....                         | 77                      |
| Каримова Д.Т. ....                         | 54, 127                 |
| Карлос Л.Д. ....                           | 391                     |
| Карушев М.П. ....                          | 463, 631                |
| Карцова Л.А. ....                          | 621                     |
| Карымова Р.Х. ....                         | 19                      |
| Касымова Э.М. ....                         | 484                     |
| Касьяненко Н.А. ....                       | 143, 579, 584, 586, 597 |

|   |                    |
|---|--------------------|
| Каткова М.А. ....   | 290, 612           |
| Кауль А.Р. ....   | 390                |
| Кацуба С.А. ....  | 255                |
| Кашаев Д.В. ....  | 420                |
| Каюмова Р.Р. ....   | 291                |
| Каюпов А.Р. ....  | 484                |
| Керженцева В.Е. ....  | 446                |
| Кетков С.Ю. ....285, 290, 291, 292, 312, 499                        |                    |
| Кириенко М.А. ....  | 420                |
| Кирик С.Д. ....   | 126, 166           |
| Кириллов А.И. ....  | 499                |
| Кирин В.П. ....   | 109                |
| Киселев А.Н. ....   | 78                 |
| Киселев Ю.М. ....   | 18                 |
| Киселёв Ю.М. ....   | 293                |
| Кискин М.А. ....62, 71, 101, 146, 259, 325                          |                    |
| Киця А.Р. ....  | 484                |
| Клапко С.И. ....  | 622                |
| Клементьева С.В. ....   | 79                 |
| Клен Е.Э. ....  | 291                |
| Кленина Т.И. ....   | 450, 525           |
| Клепиков Н.Н. ....  | 80                 |
| Клименко Н.М. ....  | 426                |
| Клюев М.В. ....   | 105, 231, 557      |
| Клюева М.Е. ....  | 294, 455           |
| Книжников В.А. ....   | 477, 482           |
| Князев А.А. ....  | 43                 |
| Ковалев В.В. ....   | 298                |
| Ковалева Е.В. ....  | 315                |
| Ковалева М.А. ....  | 294                |
| Коваленко К.А. ....   | 485                |
| Коваль Л.И. ....  | 261                |
| Ковальчук Т.В. ....   | 584, 601           |
| Ковальчукова О.В. ....  | 295                |
| Ковругин В.М. ....  | 256                |
| Ковтунова Л.М. ....   | 80                 |
| Коган В.А. ....   | 140, 144, 350      |
| Кожанов К.А. ....   | 269                |
| Кожуховская Г.А. ....   | 166                |
| Козачкова А.Н. ....   | 344, 346           |
| Козицина Н.Ю. ....  | 568                |
| Козицына Н.Ю. ....  | 193, 250, 296, 443 |
| Козлов А.В. ....  | 81, 171, 289       |
| Козлов В.А. ....  | 82, 129            |
| Козловский Е.В. ....  | 592, 593           |
| Козлохин С.А. ....  | 385                |
| Койфман О.И. ...83, 93, 117, 170, 243, 251, 274, 317, 461, 478, 492 |                    |
| Кокарева Е.А. ....  | 297, 389           |
| Кокозей В.Н. ....   | 113, 124, 156      |
| Кокунов Ю.В. ....   | 297, 298           |
| Колесников А.А. ....  | 525                |
| Колесов С.В. ....   | 564                |
| Колечко Д.В. ....   | 84, 338            |
| Колодина Е.А. ....  | 83                 |
| Колоколов Ф.А. ....   | 84, 331, 338, 476  |
| Коломеец А.В. ....  | 448                |
| Колотилов С.В. ....   | 135, 325           |
| Колпакова Е.В. ....   | 85, 333, 528       |
| Коляда М.Н. ....  | 611                |
| Комаров Ю.И. ....   | 86                 |
| Комиссаренков А.А. ....   | 106                |
| Комиссарова Л.Н. ....   | 360                |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| Кондаков А.В. ....                                      | 622                     |
| Кондраков К.Н. ....                                     | 14                      |
| Конев В.Н. ....   | 538, 558                |
| Конкина И.Г. ....                                       | 87, 88                  |
| Конник О.В. ....  | 258, 276, 324, 399      |
| Коновалов А.И.31, 89, 330, 475, 484, 486, 494, 497, 633 |                         |
| Коновалова И.С. ....                                    | 12                      |
| Коновалова О.Д. ....                                    | 633                     |
| Кононова А.В. ....                                      | 71                      |
| Конченко С.Н. ....                                      | 138                     |
| Копылов Е.Н. ....                                       | 351                     |
| Корнев С.В. ....  | 36, 69, 299, 346        |
| Коржа И.Д. ....   | 145                     |
| Корженевский А.Б. ....                                  | 170                     |
| Корлюков А.А. ....                                      | 232, 244, 274, 398, 421 |
| Корнев В.И. ....  | 434                     |
| Корнелиссен У. ....                                     | 281                     |
| Корниенко Т.С. ....                                     | 238                     |
| Корнюхина Т.М. ....                                     | 300                     |
| Коробов М.С. ....                                       | 32                      |
| Коровин Ю.В. ....                                       | 89, 531                 |
| Королев В.В. ....                                       | 498                     |
| Королькова И.В. ....                                    | 300, 301                |
| Коропчану Э. ....                                       | 242, 394                |
| Коропчану Э.Б. ....                                     | 302, 353, 622           |
| Коротеев А.М. ....                                      | 94                      |
| Коротеев М.П. ....                                      | 94                      |
| Коротеев П.С. ....                                      | 303, 386                |
| Короткевич Е.А. ....                                    | 614                     |
| Корсаков И.Е. ....                                      | 390                     |
| Корсакова Н.В. ....                                     | 260                     |
| Коршин Д.Э. ....  | 89                      |
| Костин А.А. ....  | 303                     |
| Кость С.С. ....   | 525                     |
| Костюк Н.Н. ....  | 172                     |
| Котенева И.В. ....                                      | 304, 422                |
| Котиков Д.А. ....                                       | 557                     |
| Котляр С.А. ....  | 96, 97, 98, 288         |
| Котлярова И.А. ....                                     | 304, 422                |
| Котов В.Ю. ....   | 270, 449                |
| Коцеруба В.А. ....                                      | 571, 572                |
| Кочергина Л.А. ....                                     | 523                     |
| Кочетков К.А. ....                                      | 520, 526                |
| Кочетов А.Н. ....                                       | 137                     |
| Кочина Т.А. ....  | 103, 151, 423           |
| Кочнев В.К. ....  | 450                     |
| Кочубей Д.И. ....                                       | 283                     |
| Кошевой И.О. ....                                       | 176                     |
| Кошелева А.Е. ....                                      | 563                     |
| Кощей Е.В. ....   | 450, 525                |
| Кощиенко Ю.В. ....                                      | 32                      |
| Кощиенко Ю.В. ....                                      | 34                      |
| Кравцов В.И. ....                                       | 305, 332                |
| Кравцов В.Х. ....                                       | 54                      |
| Крайкивский П.Б. ....                                   | 527                     |
| Крамарова Е.П. ....                                     | 232, 244                |
| Красикова Р.Н. ....                                     | 533                     |
| Красикова С.А. ....                                     | 463, 631                |
| Крашилина А.В. ....                                     | 90                      |
| Кривовичев С.В. ....                                    | 256, 257                |
| Криволапов Д.Б. ....                                    | 197, 504                |
| Кривопалов В.П. ....                                    | 34                      |

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Криушкина М.А. ....     | 86   |
| Криушкина М.В. ....     | 91   |
| Крышченко Г.А. ....     | 370  |
| Крылова Л.Ф. ....       | 80   |
| Крынкина С.В. ....      | 92   |
| Кубышкин С.А. ....      | 482  |
| Кувшинова Е.М. ....     | 83, 306  |
| Кугель В.Я. ....        | 568  |
| Кудоярова В.Х. ....     | 385  |
| Кудрявцева Г.С. ....    | 499  |
| Кузнецов А.М. ....      | 344  |
| Кузнецов М.Л. ....      | 423  |
| Кузнецов Н.Т. ....      | 35, 42, 48, 92, 263, 316, 447, 524, 629, 630   |
| Кузнецов Р.Е. ....      | 93   |
| Кузнецова Г.Н. ....     | 185, 303                                       |
| Кузнецова О.В. ....     | 188  |
| Кузьмина Л.Г. ....      | 478, 480, 481, 488, 500                        |
| Кузьмина Н.П. ....      | 189, 314                                       |
| Кукушкин В.Ю. ....      | 28, 68, 192, 423, 514, 515, 519, 535, 536, 623 |
| Куликова О.М. ....      | 487  |
| Куликовский Б.Н. ....   | 451  |
| Кулгышкина Е.К. ....    | 307, 356, 357                                  |
| Кульчин Ю.Н. ....       | 16   |
| Кункурдонова Б.Б. ....  | 80   |
| Купфер Т. ....          | 285  |
| Курамшин А.И. ....      | 85, 333, 528                                   |
| Куранова Н.Н. ....      | 93   |
| Курасова М.Н. ....      | 587  |
| Куратьева Н.В. ....     | 80, 196  |
| Кураченко Н.Н. ....     | 627  |
| Курзеев С.А. ....       | 322  |
| Курман П.В. ....        | 140, 141                                       |
| Куропатов В.А. ....     | 79   |
| Курохтина А.А. ....     | 559  |
| Курочкин В.Ю. ....      | 308  |
| Курчавов Н.А. ....      | 487  |
| Курявый В.Г. ....       | 16   |
| Кутанова О.А. ....      | 94   |
| Кутлимуротова Н.Х. .... | 617  |
| Кутырев Г.А. ....       | 95   |
| Кутырева М.П. ....      | 95, 585  |
| Кучаев Е.А. ....        | 13   |
| Кучин А.В. ....         | 40, 70, 96                                     |
| Кучумова И.Д. ....      | 623  |
| Кушнир К.П. ....        | 96, 97, 98                                     |
| Куш Л.А. ....           | 99   |
| Кязимова Р.И. ....      | 513  |

## Л

|                      |                   |
|----------------------|-------------------|
| Лаблюк С.В. ....     | 622               |
| Лавренова Л.Г. ....  | 67, 103, 196, 237 |
| Лаврентьев И.П. .... | 452, 470          |
| Лагутина Е.С. ....   | 238               |
| Лазарев Д.А. ....    | 525               |
| Лалетина С.С. ....   | 424, 425          |
| Лампека Р.Д. ....    | 128, 190          |
| Лапкина Л.А. ....    | 51                |
| Лапшева Е.Н. ....    | 328               |
| Лапшин А.Е. ....     | 37                |



|                       |  |
|-----------------------|--|
| Ларионов С.В. ....    | 34, 308, 458                                       |
| Ларионова Ю.Е. ....   | 391  |
| Латыпов Ш.К. ....     | 89, 289  |
| Латыпова Д.Р. ....    | 100  |
| Лахина А.Е. ....      | 101  |
| Лебедев А.Ю. ....     | 262, 309, 335                                      |
| Лебедь Е.Г. ....      | 529  |
| Левина В.А. ....      | 453  |
| Левицкий М.М. ....    | 21, 102  |
| Левченко Л.М. ....    | 446, 617   |
| Левченко О.А. ....    | 571, 572   |
| Левченков С.И. ....   | 144, 350   |
| Левыкина Е.В. ....    | 586  |
| Легин А.А. ....       | 623  |
| Легурова Е.А. ....    | 310  |
| Леденков С.Ф. ....    | 587, 588   |
| Лемметяйнен Х. ....   | 445, 458   |
| Лемпорт П.С. ....     | 320, 321   |
| Лермонтов А.С. ....   | 471  |
| Лермонтов С.А. ....   | 471, 515   |
| Лесникович А.И. ....  | 521  |
| Лешок А.А. ....       | 432  |
| Ливанцов М.В. ....    | 591  |
| Ливанцова Л.И. ....   | 591  |
| Лившиц В.А. ....      | 481  |
| Лидер Е.В. ....       | 103  |
| Линко Р.В. ....       | 359  |
| Линько И.В. ....      | 357  |
| Липковский Я. ....    | 54, 302  |
| Липунов И.Н. ....     | 271, 342   |
| Липунова Г.Н. ....    | 342  |
| Литвинов И.А. ....    | 197, 504   |
| Литвинов М.Ю. ....    | 103  |
| Литвински К. ....     | 491  |
| Литке А.В. ....       | 445  |
| Литке С.В. ....       | 66   |
| Лихолобов В.А. ....   | 19, 116  |
| Лицис Е.О. ....       | 223  |
| Лобановская А.А. .... | 246, 311   |
| Лобков В.С. ....      | 156  |
| Лобова Н.А. ....      | 478, 488   |
| Логачева Н.М. ....    | 489  |
| Логвиненко В.А. ....  | 196, 200, 490                                      |
| Логинова Н.В. ....    | 584, 601   |
| Лозан В. ....         | 394  |
| Ломова Т.Н. ....      | 57, 104, 105, 125, 272, 326, 374, 455, 534         |
| Лорецян Н.Л. ....     | 106  |
| Лосева О.В. ....      | 312  |
| Лузянин К.В. ....     | 192  |
| Луканина Т.Л. ....    | 106  |
| Луков В.В. ....       | 140  |
| Луковская Е.В. ....   | 365, 624   |
| Лукоянов А.Н. ....    | 312, 366, 375                                      |
| Луценко И.А. ....     | 107  |
| Лысенко К.А. ....     | 33, 45, 82, 189, 309, 313, 314, 322, 390, 421, 502 |
| Лыткин А.И. ....      | 308  |
| Любимов С.Е. ....     | 549  |
| Любимова Т.В. ....    | 168  |
| Ляхов А.С. ....       | 39, 59, 124, 328, 596                              |

## М

|                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| Магдесиева Т.В. ....   | 108, 552                |
| Магдысюк О.В. ....     | 37                      |
| Магеррамов А.М. ....   | 9, 29                   |
| Маевский О.В. ....     | 140                     |
| Мажуга А.Г. ....       | 121, 122, 187, 201, 495 |
| Мазуренко Е.А. ....    | 20, 47, 495             |
| Майзлиш В.Е. ....      | 72                      |
| Макаревич А.М. ....    | 189, 314                |
| Макаренко И.Г. ....    | 529                     |
| Макаренко Н.В. ....    | 315                     |
| Макаров А.В. ....      | 426                     |
| Макаров В.М. ....      | 316                     |
| Макаров С.В. ....      | 542                     |
| Макаров С.Г. ....      | 491                     |
| Макотчченко Е.В. ....  | 400                     |
| Максаков В.А. ....     | 109                     |
| Максимов А.Л. ....     | 322, 557                |
| Максимов Н.Г. ....     | 300, 301                |
| Максимова М.Г. ....    | 549, 553                |
| Малеев А.А. ....       | 17, 110                 |
| Малеев В.И. ....       | 533                     |
| Малеева А.В. ....      | 110, 139                |
| Малинина Е.А. ....     | 48, 263, 316            |
| Малинкина М.Н. ....    | 590                     |
| Малкерова И.П. ....    | 314, 387                |
| Малкова А.Н. ....      | 515                     |
| Малов М.Е. ....        | 105                     |
| Мальшева И.П. ....     | 25                      |
| Мальцева О.В. ....     | 281                     |
| Мамардашвили Г.М. .... | 487, 492                |
| Мамардашвили Н.Ж. .... | 317, 454, 529           |
| Мамедов Ф.М. ....      | 560                     |
| Мамедова А.Т. ....     | 121, 147                |
| Мамонов С.Н. ....      | 69                      |
| Мамыкин А.В. ....      | 291                     |
| Маньшев Д.А. ....      | 133                     |
| Мартынов А.Г. ....     | 51, 318                 |
| Мартынова С.А. ....    | 299                     |
| Марфин Ю.С. ....       | 319                     |
| Марцинко Е.Э. ....     | 159, 595                |
| Маслова О.В. ....      | 111, 384                |
| Матвеев Е.Ю. ....      | 42, 92                  |
| Матвеев С.В. ....      | 320, 321                |
| Матвеева А.Г. ....     | 320, 321                |
| Матковский П.Е. ....   | 564                     |
| Матросов Е.И. ....     | 233, 321                |
| Матулис Вад.Э. ....    | 363                     |
| Матцат Ю.В. ....       | 558                     |
| Матюхова С.А. ....     | 62, 63, 64, 65          |
| Махаев В.Д. ....       | 112                     |
| Маханькова В.Г. ....   | 113                     |
| Махмудов К.Т. ....     | 7, 8                    |
| Мацур А.И. ....        | 140                     |
| Мащенко В.И. ....      | 566                     |
| Мащенко С.А. ....      | 32, 33, 45              |
| Медведева А.С. ....    | 426                     |
| Медведевских Ю.Г. .... | 484                     |
| Медведько А.В. ....    | 322                     |
| Медков М.А. ....       | 18, 61                  |
| Меленчук Т.В. ....     | 57, 114                 |
| Мелёшина М.В. ....     | 197, 504                |

|                   |                                   |
|-------------------|-----------------------------------|
| Мелешонкова Н.Н.  | 601, 603                          |
| Мельников П.В.    | 427, 462                          |
| Мельникова Н.Е.   | 598                               |
| Менчикова Г.Н.    | 570                               |
| Метелица А.В.     | 33, 34, 45                        |
| Мещерякова И.Н.   | 139                               |
| Мещерякова С.А.   | 291                               |
| Мизерев А.А.      | 365, 624                          |
| Милаева Е.Р.      | 115, 580, 581, 591, 599, 601, 603 |
| Милов А.А.        | 323                               |
| Милордов Д.В.     | 333                               |
| Мильцов С.А.      | 454, 455                          |
| Милюков В.А.      | 115                               |
| Миначева Л.Х.     | 159                               |
| Миндич А.Л.       | 455                               |
| Минин В.В.        | 133, 276, 324, 350, 355, 360, 367 |
| Минкин В.И.       | 33, 34, 45, 254, 428, 436         |
| Миняев Р.М.       | 254, 323, 428, 436                |
| Мирная Т.А.       | 377                               |
| Мироненко Р.М.    | 116                               |
| Миронов В.С.      | 429                               |
| Миронов В.Ф.      | 330                               |
| Миронов Ю.В.      | 26, 42, 117, 198                  |
| Мирошниченко С.И. | 525                               |
| Митасова Ю.В.     | 93, 117                           |
| Митина Т.Ф.       | 242                               |
| Митькин В.Н.      | 446                               |
| Михайленко П.А.   | 257                               |
| Михайленко Ю.А.   | 118                               |
| Михайлов Д.Ю.     | 551                               |
| Михайлов И.Е.     | 84, 119, 338                      |
| Михайлов М.       | 171                               |
| Михайлов О.В.     | 120, 430, 622                     |
| Михайлов Ю.Н.     | 233                               |
| Михайлова А.В.    | 360                               |
| Михалёв О.В.      | 75                                |
| Михалёва Е.А.     | 325                               |
| Мишустин А.И.     | 430                               |
| Мишук О.А.        | 261                               |
| Мовсумов Е.М.     | 121                               |
| Мовсумов Э.М.     | 147                               |
| Мовчан Н.О.       | 611                               |
| Модина Е.А.       | 129                               |
| Можжухина Е.Г.    | 326, 444                          |
| Моисеев И.И.      | 193, 250, 296, 443, 568, 570      |
| Моисеев Ф.С.      | 122, 187                          |
| Моисеева А.А.     | 121, 122, 624                     |
| Моисеева Н.И.     | 570                               |
| Молдагулова Н.Е.  | 150                               |
| Молодкин А.К.     | 587                               |
| Молокова О.В.     | 123, 198                          |
| Молчанов А.С.     | 587, 588                          |
| Моргунов Р.Б.     | 152                               |
| Мороз О.В.        | 12                                |
| Морозов А.Н.      | 144, 350                          |
| Морозов В.И.      | 54                                |
| Морозов И.В.      | 327, 328                          |
| Мосалкова А.Н.    | 23                                |
| Мосалкова А.П.    | 59, 124, 328                      |
| Москаленко Ю.Е.   | 68                                |
| Москвин А.В.      | 199                               |
| Москвин Л.Н.      | 266                               |
| Моторина Е.В.     | 125                               |

|                    |  |
|--------------------|--|
| Моходоева О.Б.     | 132  |
| Мошорин Г.В.       | 431  |
| Мудров А.Н.        | 93   |
| Мулагалеев Р.Ф.    | 126  |
| Муринов Ю.И.       | 15, 87, 88, 100, 229, 239, 240, 329, 447, 467, 589 |
| Мусихина А.А.      | 182  |
| Мустафина А.Р.     | 31, 330, 497, 633                                  |
| Мутузова М.Х.      | 331  |
| Мухамедзянова Д.Р. | 484  |
| Мухаметзянова А.Р. | 585  |
| Мухина Е.В.        | 112  |
| Мухтаров А.Ш.      | 555, 560   |
| Мушенок Ф.Б.       | 401  |
| Мысова Н.Е.        | 526  |
| Мясоедов Б.Ф.      | 256, 257   |
| Мясоедова Г.В.     | 132  |

## **И**

|                   |   |
|-------------------|---|
| Надири М.И.       | 560, 625, 626                               |
| Надточенко В.А.   | 401   |
| Назина Ю.А.       | 279   |
| Наншенг Д.        | 459   |
| Насийяти Э.Ф.     | 11  |
| Наслузов В.А.     | 424, 425                                    |
| Наумкина Н.И.     | 622   |
| Наумов А.В.       | 362   |
| Наумов В.В.       | 579   |
| Наумов Д.Ю.       | 196   |
| Наумов Н.Г.       | 14, 375, 479                                |
| Наумов Р.Н.       | 289   |
| Наумова А.А.      | 54, 127                                     |
| Негребецкий В.В.  | 232, 244                                    |
| Некрасова Т.Н.    | 49, 164                                     |
| Нелюбина Ю.В.     | 82  |
| Нестерова О.В.    | 156   |
| Нефедов С.Е.      | 193, 225, 250, 296, 332, 343, 443, 571, 572 |
| Нефёдов С.Е.      | 281   |
| Нечаев И.В.       | 362   |
| Никитин А.А.      | 294   |
| Никитин О.М.      | 108   |
| Никитин С.А.      | 128   |
| Никитина Н.Г.     | 297   |
| Никифоров В.А.    | 554   |
| Никифорова А.А.   | 74  |
| Никифорова Т.Г.   | 332   |
| Никифорова Т.Е.   | 129   |
| Николаев А.А.     | 333, 528                                    |
| Николаева Д.Н.    | 623   |
| Николаева Л.С.    | 129   |
| Николаевский С.А. | 34  |
| Никольский А.Б.   | 245   |
| Никольский В.М.   | 173   |
| Никонова Л.А.     | 401   |
| Нилов Д.Ю.        | 163   |
| Нифантьев Э.Е.    | 233, 320, 321                               |
| Ничик М.Н.        | 521   |
| Новиков В.В.      | 262, 309, 335, 516                          |
| Новикова А.Н.     | 63  |
| Новикова В.С.     | 356   |

|                      |                             |
|----------------------|-----------------------------|
| Новикова Г.В. ....   | 432, 479                    |
| Новикова Н.Г. ....   | 130                         |
| Новикова О.П. ....   | 591                         |
| Новицкий Г.В. ....   | 194                         |
| Новоторцев В.М. .... | 62, 310, 325, 385, 387, 388 |
| Носкова О.А. ....    | 132                         |
| Нугуманов Т.Р. ....  | 447                         |
| Нуруллаев Г.Г. ....  | 598                         |

## **О**

|                       |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| Обух А.И. ....        | 399                        |
| Овечкина Н.М. ....    | 626                        |
| Овсянникова Д.В. .... | 239                        |
| Овчаренко В.И. ....   | 24, 90, 131, 186, 188, 384 |
| Овченкова Е.Н. ....   | 455                        |
| Овчинников В.А. ....  | 223, 224, 369              |
| Овчинникова И.Г. .... | 534                        |
| Овчинникова Н.А. .... | 132                        |
| Оганесян Т.А. ....    | 357                        |
| Огурцов И.Я. ....     | 433                        |
| Одарич И.А. ....      | 336                        |
| Одинец И.Л. ....      | 82, 132                    |
| Озиева Е.Х. ....      | 456                        |
| Олиференко А.А. ....  | 599                        |
| Орлов Н.В. ....       | 550                        |
| Орлова И.М. ....      | 233                        |
| Орлова Т.Д. ....      | 354                        |
| Орысык В.В. ....      | 336                        |
| Орысык С.И. ....      | 336                        |
| Осадчая Е.В. ....     | 627                        |
| Осипов С.Н. ....      | 556, 575                   |
| Осипова В.П. ....     | 611                        |
| Осипович Н.П. ....    | 584, 601                   |
| Остахов С.С. ....     | 286, 291, 483              |
| Островская В.М. ....  | 133                        |
| Островский В.А. ....  | 403                        |
| Отинова М.О. ....     | 476                        |
| Офлиди А.И. ....      | 134, 135                   |
| Охлобыстин А.О. ....  | 517                        |
| Охлобыстина А.В. .... | 457                        |

## **П**

|                            |                  |
|----------------------------|------------------|
| Павелко Р.Г. ....          | 629              |
| Павленко В.А. ....         | 590              |
| Павленко Н.И. ....         | 300, 301, 395    |
| Павлищук А.В. ....         | 135              |
| Павлищук В.В. ....         | 325, 337, 402    |
| Падалка С.Д. ....          | 338              |
| Паз Ф.А. ....              | 391              |
| Пай З.П. ....              | 538, 558         |
| Пак М.В. ....              | 333              |
| Пакальнис В.В. ....        | 136, 338         |
| Пакусина А.П. ....         | 162, 182, 183    |
| Палашина А.В. ....         | 84               |
| Палкина К.К. ....          | 137              |
| Паломарес-Санчес С.А. .... | 228              |
| Палюлин В.А. ....          | 599              |
| Панина Н.С. ....           | 37, 44, 268, 300 |
| Панова А.Г. ....           | 339              |

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Панфилий Т.С. ....    | 145                                    |
| Панченко П.А. ....    | 383                                    |
| Панюшкин В.Т. ...     | 134, 135, 283, 284, 331, 372, 492, 501 |
| Парамонов С.В. ....   | 493, 498                               |
| Парпиев Н.А. ....     | 77, 180, 223, 340, 341                 |
| Паршаков А.С. ....    | 283                                    |
| Паршутин В.В. ....    | 628                                    |
| Пахомова Т.Б. ....    | 148                                    |
| Пекарева И.С. ....    | 342                                    |
| Пенкова Л.В. ....     | 590                                    |
| Первова И.Г. ....     | 271, 342                               |
| Первухина Н.В. ....   | 30, 37                                 |
| Перевалов В.П. ....   | 493                                    |
| Перегудов А.С. ....   | 321, 502                               |
| Пересыпкина Е.В. .... | 76, 103, 118, 393                      |
| Перова Е.В. ....      | 225, 343, 571, 572                     |
| Песарогло А.Г. ....   | 595                                    |
| Пестов А.В. ....      | 161                                    |
| Пестова И.И. ....     | 17                                     |
| Петкевич С.К. ....    | 141                                    |
| Петренко Д.Б. ....    | 260                                    |
| Петренко М.Ю. ....    | 58                                     |
| Петренко П.А. ....    | 54                                     |
| Петров А.И. ....      | 432                                    |
| Петров Б.И. ....      | 351                                    |
| Петров О.А. ....      | 458                                    |
| Петров П.А. ....      | 138                                    |
| Петрова Л.И. ....     | 112                                    |
| Петрова М.М. ....     | 344                                    |
| Петровский П.В. ....  | 82, 233, 321                           |
| Петухов А.А. ....     | 555, 560, 561                          |
| Петухова Л.А. ....    | 555, 560, 561                          |
| Пехньо В.И. ....      | 261, 336, 344, 346, 394                |
| Печ Л.Я. ....         | 364                                    |
| Печенюк С.И. ....     | 522                                    |
| Пилипенко Г.П. ....   | 161                                    |
| Пименов Ю.Т. ....     | 611                                    |
| Пинаков Д.В. ....     | 138, 503                               |
| Пирязев Д.А. ....     | 67                                     |
| Пискунов А.В. ....    | 110, 139, 371                          |
| Пискунова О.В. ....   | 165                                    |
| Пичугина Д.А. ....    | 616                                    |
| Пищур Д.П. ....       | 237                                    |
| Платонова Е.О. ....   | 25, 154                                |
| Плетнёва А.В. ....    | 231                                    |
| Плюснин В.Ф. ....     | 445, 448, 458, 459, 498                |
| Плюснин П.Е. ....     | 75, 299, 346, 347, 400                 |
| Плюснина О.А. ....    | 347                                    |
| Поварницына Т.В. .... | 562                                    |
| Погорелова А.С. ....  | 542, 548, 590                          |
| Поддельский А.И. .... | 348, 371                               |
| Подешво И.В. ....     | 49, 106, 108, 552                      |
| Подкорытов И.С. ....  | 245                                    |
| Подобедов Р.Е. ....   | 349                                    |
| Подъячев С.Н. ....    | 494                                    |
| Поздняков И.П. ....   | 445, 459                               |
| Поленов Е.А. ....     | 427, 456, 462                          |
| Поли Р. ....          | 444                                    |
| Половняк В.К. ....    | 54                                     |
| Полозов Г.И. ....     | 584, 601                               |
| Полушин А.А. ....     | 241                                    |
| Полякова И.Н. ....    | 48, 263, 316, 524                      |

|                       |                   |
|-----------------------|-------------------|
| Пономарева И.Г. ....  | 13                |
| Попкова И.А. ....     | 78                |
| Попов В.С. ....       | 629               |
| Попов Л.Д. ....       | 38, 140, 144, 350 |
| Попова Е.А. ....      | 403               |
| Попова Н.Р. ....      | 562, 563          |
| Попова Т.В. ....      | 351, 400          |
| Потапов А.С. ....     | 103               |
| Потехина Т.С. ....    | 605               |
| Поткин В.И. ....      | 103, 140, 141     |
| Почекутова Т.С. ....  | 351               |
| Приходченко П.В. .... | 310               |
| Прищенко А.А. ....    | 591               |
| Прокопенко О.А. ....  | 133               |
| Проявкин А.А. ....    | 460               |
| Прыкин М.Ю. ....      | 142               |
| Прядченко А.С. ....   | 327               |
| Пудовик М.А. ....     | 484               |
| Пунтус Л.Н. ....      | 313, 342          |
| Пурьгин П.П. ....     | 532, 574          |
| Пухова Е.И. ....      | 389               |
| Пуховская С.Г. ....   | 352               |
| Пушкарева К.С. ....   | 283, 331          |
| Пырзу Д.Ф. ....       | 592               |
| Пыхтев О.Ю. ....      | 266               |

## **Р**

|                            |                         |
|----------------------------|-------------------------|
| Разгоняева Г.А. ....       | 35, 42, 524             |
| Рамазанов Д.Н. ....        | 557                     |
| Рамазанов Р.Р. ....        | 143                     |
| Рамш С.М. ....             | 275                     |
| Распопова Е.А. ....        | 144                     |
| Расторгуев Е.А. ....       | 549, 553                |
| Рахматуллин А.И. ....      | 197                     |
| Ревенко М.Д. ....          | 28, 145, 530            |
| Рёдер Б. ....              | 491                     |
| Резвов Н.Р. ....           | 603                     |
| Резепова М.В. ....         | 95                      |
| Резинских З.Г. ....        | 271                     |
| Резников В.А. ....         | 30                      |
| Рейхов Ю.Н. ....           | 515                     |
| Репкин Г.И. ....           | 431                     |
| Ретивов В.М. ....          | 92                      |
| Решетиловский В.П. ....    | 567                     |
| Решетова М.Д. ....         | 146, 477, 482           |
| Решетникова Р.В. ....      | 7                       |
| Рзаева М.Ф. ....           | 121, 147                |
| Рижа А.П. ....             | 302, 353, 622           |
| Робов А.М. ....            | 294, 420                |
| Роговцов А.А. ....         | 495                     |
| Родина Т.А. ....           | 354                     |
| Родионова М.В. ....        | 129                     |
| Родионова О.А. ....        | 74                      |
| Родригез-Моргадэ М.С. .... | 378                     |
| Романенко Г.В. ....        | 24, 80, 90, 186, 188    |
| Ромашкина Р.Б. ....        | 495                     |
| Ромодановский П.А. ....    | 354                     |
| Ротов А.В. ....            | 355                     |
| Рошупкина О.С. ....        | 50                      |
| Рубайло А.И. ....          | 300, 301, 395, 424, 425 |
| Рубцов А.И. ....           | 543                     |

|                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| Рубцова С.А. ....     | 96                 |
| Рудаков Д.А. ....     | 140                |
| Руднева Т.Н. ....     | 147                |
| Рудницкая О.В. ....   | 307, 356, 357      |
| Рузанов Д.О. ....     | 385                |
| Румянцев Е.В. ....    | 260, 319, 358      |
| Русакова Н.В. ....    | 496, 525, 531      |
| Русанов Э.Б. ....     | 276, 324, 399      |
| Русинов В.Л. ....     | 150, 182           |
| Русинов Г.Л. ....     | 174, 534           |
| Руссиян Л.Н. ....     | 564                |
| Рыбальченко И.В. .... | 515                |
| Рыбачук Л.Н. ....     | 336                |
| Рыжаков А.М. ....     | 592                |
| Рысаев У.Ш. ....      | 469                |
| Рычагина Н.В. ....    | 359                |
| Рюмин М.А. ....       | 248, 249, 250, 360 |
| Рябков С.С. ....      | 593                |
| Рябов М.А. ....       | 359                |
| Рябошлык П.Р. ....    | 280                |

## **С**

|                       |               |
|-----------------------|---------------|
| Саввин С.Б. ....      | 360, 629      |
| Савинкина Е.В. ....   | 243           |
| Савинова А.И. ....    | 148           |
| Савичева Е.А. ....    | 554           |
| Савков Б.Ю. ....      | 109           |
| Савченко В.Г. ....    | 434           |
| Савчик Д.В. ....      | 361           |
| Садиков Г.Г. ....     | 32            |
| Саидаминов М.И. ....  | 327           |
| Салиева К.Т. ....     | 149           |
| Салищева О.В. ....    | 150           |
| Саломатина Г.С. ....  | 489           |
| Салоутин В.И. ....    | 30, 150, 185  |
| Салоутина Л.В. ....   | 185, 186      |
| Сальников Ю.И. ....   | 420           |
| Сальникова Е.Н. ....  | 570           |
| Салюлев А.Б. ....     | 246           |
| Самедова Д.З. ....    | 625           |
| Самофалова Т.В. ....  | 362           |
| Самохин Г.С. ....     | 151           |
| Самсоненко Д.Г. ....  | 499           |
| Самсонова Н.П. ....   | 382           |
| Санина Н.А. ....      | 147, 152, 594 |
| Сапрыкова З.А. ....   | 71            |
| Сапунов В.Н. ....     | 561           |
| Сапченко С.А. ....    | 153           |
| Сараев В.В. ....      | 527           |
| Сафронов А.С. ....    | 549           |
| Сафронова А.В. ....   | 25, 154       |
| Сахаров С.Г. ....     | 318           |
| Свириденко В.Г. ....  | 618           |
| Свистунова И.В. ....  | 155           |
| Севастьянов В.Г. .... | 629, 630      |
| Седов И.В. ....       | 564           |
| Седова Ю.А. ....      | 605           |
| Сейфулина И.И. ....   | 159           |
| Сейфулина И.И. ....   | 389, 398, 595 |
| Селеменев В.Ф. ....   | 239           |
| Селиванова Н.М. ....  | 156           |

|                    |                                  |                   |                                 |
|--------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| Сельдерханова Л.Б. | 460                              | Снурникова О.В.   | 496                             |
| Семейкин А.С.      | 83, 168, 226, 236, 294, 306      | Снытников П.В.    | 299                             |
| Семенака В.В.      | 156                              | Сокол В.И.        | 359                             |
| Семенишин Н.Н.     | 496                              | Соколенко В.А.    | 395                             |
| Семенов А.Н.       | 129, 595                         | Соколов А.Ю.      | 136                             |
| Семенов В.В.       | 157                              | Соколов В.Г.      | 316                             |
| Семенов В.Н.       | 362, 626                         | Соколов М.Е.      | 476, 501                        |
| Семенова М.Г.      | 434                              | Соколов М.Н.      | 6, 76                           |
| Семиколонова Н.В.  | 34                               | Соколов П.А.      | 579, 597                        |
| Семитут Е.Ю.       | 346                              | Соколов Ф.Д.      | 197, 504                        |
| Семянников П.П.    | 200, 314                         | Соколова А.В.     | 127                             |
| Сенникова Е.В.     | 34                               | Соколова О.В.     | 165                             |
| Сенчурин В.С.      | 66, 80, 158, 162, 182, 183, 198  | Соколова Т.Н.     | 272                             |
| Сергиенко В.С.     | 32, 159, 307, 359                | Солдатенко А.С.   | 51                              |
| Сергиенко Н.В.     | 21, 194                          | Солдатов А.Г.     | 141                             |
| Серебряков Е.Б.    | 460                              | Соловьёв Л.А.     | 126                             |
| Серебрянская Т.В.  | 362, 363, 596                    | Соловьева С.Е.    | 31, 330, 475, 497, 633          |
| Сигаева Н.Н.       | 564                              | Соломевич С.О.    | 614                             |
| Сигейкин Г.И.      | 342                              | Сомов Н.В.        | 202                             |
| Сиддикова К.Т.     | 340                              | Сорокина И.Д.     | 372                             |
| Сидельникова С.П.  | 628                              | Сорокина Н.М.     | 189                             |
| Сидоров А.А.       | 71, 101                          | Сохраненко Г.П.   | 367                             |
| Сидорова Н.Ю.      | 620                              | Спевак В.Н.       | 165                             |
| Сизова О.В.        | 136, 338                         | Спиридонов И.Г.   | 275                             |
| Силинь Э.Я.        | 364                              | Сподине Е.Н.      | 146                             |
| Симонов Ю.А.       | 28                               | Стадник С.А.      | 224                             |
| Симаков В.И.       | 45                               | Стариков А.Г.     | 428, 436                        |
| Симанова С.А.      | 37, 60, 148, 268, 300, 385       | Старикова З.А.    | 398, 516                        |
| Симоненко Е.П.     | 629, 630                         | Старков А.К.      | 166                             |
| Симоненко Н.П.     | 630                              | Старова Г.Л.      | 273, 368                        |
| Симонов Ю.А.       | 54, 194, 228, 353, 530, 547, 565 | Шаш А.И.          | 295                             |
| Симонова О.Р.      | 461                              | Стеблевская Н.И.  | 18, 61                          |
| Синяшин О.Г.       | 115, 289, 365, 551               | Степакова Л.В.    | 368                             |
| Ситин А.Г.         | 365                              | Степанец Д.О.     | 372                             |
| Скатова А.А.       | 267, 366                         | Степанов А.С.     | 31                              |
| Скворцов А.Н.      | 165                              | Степанов Е.А.     | 532, 574                        |
| Скворцов Г.Г.      | 159                              | Степанов К.А.     | 554                             |
| Скворцов Н.К.      | 58, 165, 567                     | Степанова М.А.    | 533                             |
| Скворцова Е.В.     | 165                              | Стойко О.В.       | 341                             |
| Скогарева Л.С.     | 160, 161                         | Стойков И.И.      | 475                             |
| Скопенко В.В.      | 223, 590, 600                    | Столяров А.В.     | 249                             |
| Скородумова Н.А.   | 228                              | Столяров И.П.     | 167                             |
| Скорород Л.С.      | 367                              | Столярова Н.Е.    | 25                              |
| Скрипачева В.В.    | 31, 497                          | Стратан М.В.      | 622                             |
| Скрипкин М.Ю.      | 273, 368                         | Страшнова С.Б.    | 295                             |
| Слепенко О.В.      | 590                              | Стрельникова Е.Г. | 621                             |
| Слепухин П.А.      | 161, 174, 185, 537               | Стромнова Т.А.    | 349                             |
| Слива Т.Ю.         | 369                              | Стряпан М.Г.      | 167                             |
| Слисенко А.А.      | 136                              | Студенцов Е.П.    | 165                             |
| Смагин В.П.        | 370                              | Стужин П.А.       | 78, 81, 142, 170, 171, 281, 373 |
| Смекалкин Д.М.     | 456, 462                         | Сувинска К.       | 565                             |
| Смеянович А.Ф.     | 614                              | Суворова О.Н.     | 491, 499                        |
| Смирнова Л.С.      | 232                              | Судакова С.Н.     | 494                             |
| Смирнова Н.Н.      | 79, 228                          | Судейманова Р.Г.  | 513                             |
| Смирнова О.В.      | 566                              | Сулова Е.Е.       | 57, 374                         |
| Смирнова С.А.      | 162                              | Суханов Г.Т.      | 39                              |
| Смирнова Т.И.      | 173                              | Суханов Е.В.      | 64                              |
| Смола С.С.         | 496, 531                         | Сухно И.В.        | 241, 420                        |
| Смоленцев А.Б.     | 498                              | Сухошкина О.Ю.    | 371                             |
| Смоленцев А.И.     | 67                               | Сушко В.А.        | 241                             |
| Смоляков В.М.      | 163, 435                         | Сушков Н.И.       | 602                             |
| Смолянинов И.В.    | 371, 457, 517                    | Сыпачева С.П.     | 593                             |
| Смыслов Р.Ю.       | 49, 106, 164                     | Сырбу С.А.        | 83, 168, 306                    |

Сякаев В.В. .... 31

---

**T**

Талипов С.А. .... 341  
Талыбов М.М. .... 169  
Тананаев И.Г. .... 256, 257  
Таннерт С. .... 491  
Тапдыгов Ш.З. .... 598  
Тараймович Е.С. .... 170  
Тараканов П.А. .... 171  
Таранченко В.Ф. .... 515  
Тарасевич Б.Н. .... 75, 601, 603  
Тарасенко М.С. .... 375  
Тарасова Г.Н. .... 598  
Татаринов Д.А. .... 330  
Татарина Э.С. .... 393  
Тачаев М.В. .... 587  
Ташходжаев Б. .... 77  
Терешко Н.В. .... 172  
Тетенкова Е.В. .... 382  
Тимко Г.А. .... 572  
Тимковский А.Л. .... 604  
Тимонов А.М. .... 463, 631  
Тимошкин А.Ю. .... 426, 437  
Тишкина А.Н. .... 375  
Ткачев С.В. .... 118  
Ткачева Н.В. .... 13  
Ткаченко Н.В. .... 445  
Токарев К.Л. .... 376  
Токменко И.И. .... 377  
Толкачева Л.Н. .... 173  
Толпыгин А.О. .... 159  
Толпыгин И.Е. .... 140  
Толщина С.Г. .... 174  
Томпсон Л. .... 402  
Торопченова Е.С. .... 260  
Торрес Т. .... 378  
Трипольская Т.А. .... 161, 310  
Трифонов А.А. .... 159, 175, 202, 391  
Трифонов Р.Е. .... 403  
Трифорова И.П. .... 478  
Трофимова О.М. .... 51  
Трошин П.А. .... 50, 105  
Троянов С.И. .... 327, 328, 390  
Трунова Е.К. .... 20, 627  
Трухина О.Н. .... 57, 374, 378  
Труш В.А. .... 12  
Труш Ю.В. .... 276  
Тугушов К.В. .... 515  
Тукумова Н.В. .... 438  
Туник С.П. .... 136, 176, 338  
Туполова Ю.П. .... 140, 144  
Тураев Х.Х. .... 55, 56, 177, 178, 179  
Тураева Ф.Б. .... 223  
Турдикулов А.Х. .... 179  
Туркадзе Ц.Д. .... 379  
Туртэ К.И. .... 380, 433  
Тускаев В.А. .... 112, 566  
Тутов М.В. .... 16, 231  
Тыщенко А.А. .... 180  
Тэйлор П.Г. .... 232, 244

Тюляева Е.Ю. .... 534  
Тюнина В.В. .... 381  
Тюнина Е.Ю. .... 598  
Тюрин А.В. .... 248, 249, 250  
Тюрин В.Ю. .... 580, 599  
Тюрина Ж.П. .... 622  
Тян М.Р. .... 623

---

**У**

Уаб Л. .... 337  
Уваров В.М. .... 567  
Удовенко А.А. .... 315  
Украинцева Э.А. .... 53  
Украицев В.Б. .... 632  
Улахович Н.А. .... 95, 585  
Уль-Хак А. .... 281  
Ураев А.И. .... 32, 34, 45  
Усачева Т.Р. .... 438  
Усманова Г.Ш. .... 95  
Успенская И.А. .... 249  
Устынюк Н.А. .... 554  
Устынюк Ю.А. .... 434, 477  
Усубалиев Б.Т. .... 181  
Утепова И.А. .... 101, 182  
Уфлянд И.Е. .... 45  
Ушаков Е.Н. .... 464, 480, 488

---

**Ф**

Фабинский П.В. .... 382  
Фазылбеков М.Ф. .... 388  
Файнгольд Е.Е. .... 464  
Файон Ф. .... 197  
Фастовец О.А. .... 182, 183  
Федин В.П. .... 6, 76, 153, 485, 499  
Федин М.В. .... 388  
Федоренко Н.В. .... 184  
Федоренко С.В. .... 497, 633  
Федоров В.А. .... 294, 382, 420  
Федоров В.Е. .... 14, 26, 42, 117, 198  
Федоров Ю.В. .... 255, 365, 383, 493, 502  
Федорова А.А. .... 328  
Федорова Е.В. .... 199  
Федорова О.А. .... 152, 255, 365, 383, 493, 498, 502, 624  
Федорова О.В. .... 534  
Федорова О.С. .... 533  
Федорова Ю.В. .... 624  
Федотов М.А. .... 248, 310  
Федотова Т.Н. .... 185, 303  
Федюшкин И.Л. .... 111, 267, 312, 316, 366, 375, 384  
Фенг В. .... 459  
Феофанова М.А. .... 595  
Феррейра Р.С. .... 391  
Фикс Д. .... 491  
Филатов Е.Ю. .... 36  
Филатов М.Ю. .... 255  
Филатова О.Ф. .... 180  
Филимонова С.И. .... 115  
Филимонова С.С. .... 165

|                 |                              |
|-----------------|------------------------------|
| Филиппов О.А.   | 444, 453                     |
| Филякова В.И.   | 537                          |
| Филякова Т.И.   | 185, 186                     |
| Финагенова Г.О. | 74                           |
| Фишер А.И.      | 385                          |
| Флид В.Р.       | 349, 465                     |
| Фокин С.В.      | 186                          |
| Фомина И.Г.     | 248, 249, 385, 386, 387, 388 |
| Фомина М.В.     | 500                          |
| Фонарь М.С.     | 547, 565                     |
| Фрейдзон А.Я.   | 487, 500                     |
| Фризен А.К.     | 466, 567                     |
| Фрицкий И.О.    | 135, 251, 336, 590, 600      |
| Фролов В.В.     | 122, 187                     |
| Фролов В.Ю.     | 134, 135                     |
| Фролова Е.В.    | 557                          |
| Фукин Г.К.      | 17, 159, 202, 316, 391       |
| Фурсина А.Б.    | 284                          |
| Фурсова Е.Ю.    | 24, 188                      |

## Х

|                    |               |
|--------------------|---------------|
| Хабибулин Д.Ф.     | 310           |
| Хаврюченко А.В.    | 113           |
| Хаданович А.В.     | 618           |
| Хазеев Б.Р.        | 43            |
| Хайбулова Т.Ш.     | 547           |
| Халдеева Е.В.      | 585           |
| Халиуллин Ф.А.     | 291           |
| Хамдуш М.          | 142           |
| Хамылов В.К.       | 351           |
| Харитонашвили Е.В. | 581           |
| Харламов С.В.      | 89            |
| Харламова С.И.     | 602           |
| Харлампиди Х.Э.    | 560, 561      |
| Харченко А.В.      | 189           |
| Харькова Л.Б.      | 117           |
| Хвойнова Н.М.      | 366           |
| Хей-Хокинс Е.      | 289           |
| Хей-Хоккинс Е.     | 115           |
| Хелевина О.Г.      | 297, 389, 458 |
| Хисамутдинов Р.А.  | 100, 467      |
| Хитрич Г.Н.        | 389           |
| Хитрич Н.В.        | 389           |
| Хлебников А.И.     | 103           |
| Хлебникова Т.Б.    | 538, 558      |
| Хмара Е.Ф.         | 537           |
| Хмарская Л.А.      | 611           |
| Хоменко Д.Н.       | 190           |
| Хорошилов А.В.     | 250           |
| Хохряков К.А.      | 632           |
| Хоченкова Т.Б.     | 593           |
| Храненко С.П.      | 69            |
| Хрипун А.В.        | 536           |
| Хубулов А.Б.       | 191           |
| Хусаинова Р.С.     | 604           |

## Ц

|             |          |
|-------------|----------|
| Цапков В.И. | 228, 396 |
| Царик Н.В.  | 344, 346 |

|                 |                      |
|-----------------|----------------------|
| Цивадзе А.Ю.    | 10, 22, 51, 318, 489 |
| Подиков М.В.    | 568                  |
| Цух У.А.        | 501                  |
| Цховребов А.Г.  | 192, 535             |
| Цыбышев В.П.    | 481                  |
| Цыганков А.В.   | 133                  |
| Цымбаренко Д.М. | 314, 390             |

## Ч

|                 |                                     |
|-----------------|-------------------------------------|
| Чагарова О.В.   | 198                                 |
| Чапала П.А.     | 155                                 |
| Чаркин О.П.     | 426                                 |
| Чарушин В.Н.    | 150, 537                            |
| Чаховская О.В.  | 520, 526                            |
| Чачков Д.В.     | 120                                 |
| Чебункова А.В.  | 498                                 |
| Чежина Н.В.     | 620                                 |
| Челебаева Е.Н.  | 391                                 |
| Чепайкин Е.Г.   | 570                                 |
| Чепульский С.А. | 341                                 |
| Черкасов А.В.   | 391                                 |
| Черкасов В.К.   | 24, 79, 90, 110, 139, 269, 348, 392 |
| Черкасов Р.А.   | 85, 197, 333, 504, 528              |
| Черкасова Е.В.  | 393                                 |
| Черкасова Т.Г.  | 118, 245, 393                       |
| Черкашина Н.В.  | 167, 443                            |
| Черкашина Н.С.  | 193                                 |
| Черкун Н.В.     | 21, 194                             |
| Черников В.В.   | 308                                 |
| Черникова Е.Ю.  | 502                                 |
| Чернышев А.Н.   | 536                                 |
| Чёрня В.А.      | 194                                 |
| Чернявская А.А. | 584, 601                            |
| Чехова Г.Н.     | 503                                 |
| Чжан Ц.         | 601                                 |
| Чигорина Е.А.   | 195                                 |
| Чигорина Т.М.   | 191, 195                            |
| Чижов Д.Л.      | 537                                 |
| Чижова Н.В.     | 389, 529                            |
| Чилочи А.А.     | 622                                 |
| Чиобэникэ О.    | 394                                 |
| Чиобэникэ О.    | 242                                 |
| Чипанина Н.Н.   | 51                                  |
| Чистяков А.В.   | 568                                 |
| Чихичин Д.Г.    | 571, 572                            |
| Чорненька Н.В.  | 394                                 |
| Чудин О.С.      | 395                                 |
| Чуканова О.М.   | 573                                 |
| Чумаков Ю.М.    | 228, 396, 547                       |
| Чунаев А.О.     | 532, 574                            |
| Чупарнов А.А.   | 65                                  |
| Чупарнова О.Ю.  | 65                                  |
| Чупахин О.Н.    | 30, 101, 150, 161, 182, 185, 186    |
| Чуприн Г.Н.     | 96                                  |
| Чупрунов Е.В.   | 202                                 |
| Чураков А.В.    | 349, 602                            |
| Чурахина Ю.И.   | 281, 282                            |

---

**Ш**

|                   |   |
|-------------------|---|
| Шабалова И.В.     | 161                                       |
| Шавырин А.В.      | 159                                       |
| Шадыро О.И.       | 584, 601                                  |
| Шаехов Т.Р.       | 484                                       |
| Шаззо Ю.К.        | 260                                       |
| Шакирова О.Г.     | 196, 237                                  |
| Шакирова Э.Р.     | 197, 504                                  |
| Шалыга Н.В.       | 20  |
| Шамсиев Р.С.      | 465                                       |
| Шамсутдинова М.Х. | 283, 284, 331                             |
| Шанько Ю.Г.       | 614                                       |
| Шапкин Н.П.       | 16, 155, 231                              |
| Шапошников Г.П.   | 72, 86, 91                                |
| Шарипов Х.Т.      | 56  |
| Шарнин В.А.       | 93, 253, 265, 431, 437, 438, 579, 588     |
| Шаров С.В.        | 173                                       |
| Шарова Е.В.       | 132                                       |
| Шарпатая Г.А.     | 250                                       |
| Шарутин В.В.      | 66, 80, 123, 158, 162, 182, 183, 198, 278 |
| Шарутина О.К.     | 66, 80, 123, 158, 162, 182, 183, 198      |
| Шаталова Н.И.     | 54  |
| Шатова В.А.       | 93  |
| Шатрава Ю.А.      | 224                                       |
| Шафранский В.Н.   | 628                                       |
| Швец А.В.         | 135                                       |
| Швоева О.П.       | 629                                       |
| Шевцова Е.Ф.      | 115, 580, 581, 591, 599                   |
| Шейнин В.Б.       | 468                                       |
| Шелудякова Л.А.   | 67, 80                                    |
| Шестаков А.Ф.     | 616                                       |
| Шестопалов М.А.   | 198                                       |
| Шилов Г.В.        | 401                                       |
| Шилова О.В.       | 121                                       |
| Шипов А.Г.        | 232, 244                                  |
| Ширязданов Р.Р.   | 469                                       |
| Широкий В.Л.      | 141                                       |
| Широкова А.Г.     | 397                                       |
| Ширшова Л.В.      | 452, 470                                  |
| Шишилов О.Н.      | 602                                       |
| Шишкин О.В.       | 12, 97, 98, 288                           |
| Шишкина С.В.      | 97, 98                                    |
| Шкляев Ю.В.       | 359                                       |
| Шкляренко А.А.    | 199                                       |
| Шлаг Э.           | 291                                       |
| Шмакова Т.О.      | 45  |
| Шматкова Н.В.     | 398, 595                                  |
| Шмидт А.Ф.        | 559                                       |
| Шова С.Г.         | 194                                       |
| Шолтоян Н.С.      | 628                                       |
| Шор А.М.          | 424, 425                                  |
| Шор Е.А.          | 424, 425                                  |
| Шофрански В.Н.    | 622                                       |
| Шпаковский Д.Б.   | 115, 601, 603                             |
| Штеменко А.В.     | 611                                       |
| Штефырцэ А.       | 613                                       |
| Шубин Ю.В.        | 299, 346, 503                             |
| Шубина Е.С.       | 444, 453, 470                             |
| Шулимович Т.В.    | 424, 425                                  |
| Шульга С.В.       | 247                                       |
| Шульгин В.Ф.      | 258, 259, 276, 324, 399                   |

|               |     |
|---------------|-----|
| Шундрин Л.А.  | 427 |
| Шутов В.В.    | 328 |
| Шухто О.В.    | 235 |
| Шушарина Е.А. | 400 |

---

**Щ**

|               |          |
|---------------|----------|
| Щеглова Н.В.  | 351, 400 |
| Щеголев Б.Ф.  | 143      |
| Щербаков И.Н. | 144, 350 |
| Щербинин А.В. | 500      |
| Щетников Г.Т. | 556, 575 |
| Щупак Е.А.    | 499      |

---

**Э**

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| Эддисон А.      | 135, 402      |
| Эллерт О.Г.     | 132           |
| Эльхусиен М.Х.  | 266           |
| Эпштейн Л.М.    | 444, 453, 470 |
| Эрлих Г.        | 16            |
| Эхтибарова З.А. | 560, 626      |
| Эшкурбонов Ф.Б. | 179           |

---

**Ю**

|                |          |
|----------------|----------|
| Юданов Н.Ф.    | 200      |
| Юданова Л.И.   | 200      |
| Юдин И.В.      | 201      |
| Юдина А.В.     | 201      |
| Юдина Е.В.     | 370      |
| Юмагулова Р.Х. | 564      |
| Юнусов Т.К.    | 180      |
| Юркова Л.Л.    | 471, 515 |
| Юркштович Т.Л. | 614      |
| Юрре Т.А.      | 275      |
| Юрьева Е.А.    | 401      |
| Ютанова С.Л.   | 234      |
| Юткин М.П.     | 202      |
| Ющенко Д.Ю.    | 538, 558 |

---

**Я**

|                  |                         |
|------------------|-------------------------|
| Яблонский О.П.   | 555                     |
| Ягубский Э.Б.    | 99                      |
| Ягупольский Л.В. | 456                     |
| Якиманский А.В.  | 49, 106, 108, 164, 552  |
| Яковенко А.В.    | 402                     |
| Яковенко М.В.    | 202                     |
| Яковлев К.И.     | 403, 460, 584, 604, 605 |
| Якушев И.А.      | 296                     |
| Якущенко И.К.    | 231                     |
| Яндиева Ф.А.     | 568                     |
| Янилкин В.В.     | 31, 89, 497             |
| Янко О.Г.        | 117                     |
| Яохуань У.       | 580                     |
| Яровой С.С.      | 117                     |
| Ятлук Ю.Г.       | 161                     |
| Яценко С.П.      | 397                     |
| Ячевский Д.С.    | 537                     |



## Уважаемые дамы и господа!

Разрешите представить вам компанию  
**IKA®-Werke GMBH & CO. KG (Германия).**

**IKA®-Werke GMBH & CO. KG (Германия)** основана в 1910 году и на сегодняшний день является одним из мировых лидеров в области производства высококачественного лабораторного, аналитического и промышленного оборудования. **IKA®-Werke** представлена по всему миру и имеет дочерние предприятия в Японии, Малазии, Китае, США. Добиться лидирующего положения на мировом рынке компании удалось благодаря неординарной программе исследовательских и опытно-конструкторских работ.

На сайте фирмы **www.ika.net** представлен ассортимент оборудования, используемого как в лабораторных испытаниях, так и в производстве широкого спектра продуктов. Продукцию **IKA®** отличают такие товарные качества как высокая надежность, многофункциональность, простота в эксплуатации, а также великолепный дизайн. Эти свойства делают оборудование **IKA®** незаменимым в инновационной технологической деятельности и стимулируют персонал к продуктивному труду.

С самого начала деятельности компания выбрала стратегический принцип развития: производство наиболее современного оборудования и продвижение его на рынке с наилучшим соотношением цены и качества. **IKA®-Werke** отлично осознает тот факт, что только такая продукция будет пользоваться значительным и поистине массовым спросом и, в конечном итоге, наиболее полно удовлетворять потребности заказчика.

**IKA®-Werke** выпускает:

### 1) Лабораторное оборудование:

- Магнитные мешалки
- Приводы мешалок
- Шейкеры
- Нагревающие бани и плитки
- Диспергаторы
- Ротационные испарители
- Лабораторные реакторы
- Лабораторные мельницы

### 2) Приборы для технического анализа:

- Калориметры С 200, С 2000 и С 5000 с Сертификатом об утверждении типа средств измерений "ГОССТАНДАРТ РОССИИ"

### 3) Производство промышленного оборудования для процессов:

- Диспергирования
- Эмульгирования
- Гомогенизации
- Смешивания

# IKA®



**IKA®-WERKE GMBH & CO.KG**  
Janke & Kunkel-Str. 10  
D-79219 Staufen  
Bozidar Nikic, Area Sales Manager

Phone: +49 7633 831-215  
Fax: +49 7633 831-98

E-mail: [bni@ika.de](mailto:bni@ika.de)

[www.ika.net](http://www.ika.net)



**Инновационные температурные технологии с 1967 года**

JULABO является одним из ведущих лидеров среди производителей термостатирующих приборов для исследовательских, научных и промышленных целей. Уже с 1967 года, благодаря опыту и высокому профессионализму, компания JULABO предлагает инновативные и надежные решения в сфере температурных технологий.

Дочерние компании, а также многочисленные дистрибьюторы по всему миру гарантируют высококлассное сервисное обслуживание поблизости от Вас. Квалифицированные сотрудники, новейшие производственные технологии и высокое качество являются основой для выпуска качественной продукции и обеспечения сервиса. Ваши отношения с JULABO не заканчиваются после покупки нашей продукции - мы продолжаем поддерживать Вас на протяжении всего срока службы прибора!



"JULABO Labortechnik GmbH" в Зильбах (Швацвальд), Германия

## Оборудование JULABO

- Погружные термостаты
- Циркуляционные термостаты
- Высокотемпературные термостаты
- Охлаждающие/нагревающие термостаты
- Термостаты сверхнизкого охлаждения
- Компактные низкотемпературные термостаты
- Калибровочные термостаты
- Термостаты для капиллярных вискозиметров
- Высокдинамичные системы термостатирования
- Охладители-циркуляторы
- Погружные охладители
- Водяные бани, водяные бани со встряхиванием
- WirelessTEMP для беспроводного наблюдения и контроля



Дополнительную информацию Вы найдете на нашем сайте: [www.julabo.ru](http://www.julabo.ru)

Julabo Labortechnik GmbH  
Eisenbahnstrasse 45  
77960 Seelbach / Germany

☎: +49 7823 51 141  
✉: [i.zubko@julabo.de](mailto:i.zubko@julabo.de)

**НОВИНКИ ООО «АНАЛИТПРИБОР»**
**Квадрупольный масс-спектрометр «ТЕХМАС» для анализа состава газовых смесей**


Производит измерения в режиме реального времени качественного и количественного анализа состава газовых смесей и смесей летучих жидкостей естественного и искусственного происхождения, содержащих органические примеси сложного химического состава; позволяет оперативно оценивать состояние окружающей среды, производить контроль газовой выделению в процессах природного и техногенного происхождения, дыхания человека и животных.

**Технические характеристики:**

|  |             |
|--|-------------|
| Диапазон анализируемых масс, а.е.м.                            | 1-300       |
| Разрешение (на уровне 10% от максимума пика), а.е.м., не более | 1,0         |
| Отношение сигнал/шум, не менее <sup>1</sup>                    | 100         |
| Относительное СКО выходного сигнала, %, не более <sup>2</sup>  | 5,0         |
| Потребляемая мощность, ВА, не более                            | 500         |
| Габаритные размеры (Д×Ш×В), мм                                 | 600×600×300 |
| Масса, кг, не более  | 40          |

1) Отношение интенсивности пика водорода к максимальному размаху шумов при введении газовой смеси водорода в азоте (0,3%).

2) По интенсивности пика водорода при введении газовой смеси водорода в азоте (0,3%). Число измерений n = 10.

**«ТЕРМОСКАН-2»  
Установка для дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА)**


Назначение: измерение температуры, теплоты процессов и величины потери веса образца при нагреве с постоянной скоростью при кристаллизации, испарении, полиморфных превращениях, плавлении, разложении, химических реакциях и пр.

**Технические характеристики**

|   |   |
|---|---|
| Температурный диапазон                          | 25 ÷ 1000 °C  |
| Режим (скорость) нагрева                        | дискретный: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 20 град/мин* |
| Погрешность определения температуры             | ± 1 °C  |
| Диапазон измерения удельной теплопроводности    | 3,6 – 1 200 Дж/г                                      |
| Точность определения величины тепловых эффектов | 2,2 Дж/г  |
| Точность определения изменения веса образца     | 0,02 г  |
| Сосуды для образцов                             | кварцевые, V = 0,5 см <sup>3</sup> *                  |
| Сопряжение с компьютером                        | USB-разъем  |
| Максимально потребляемая мощность               | 1000 Вт   |
| Габариты прибора                                | 430×180×740 мм  |

\* - Возможно изменение по требованию Заказчика

**Перистальтические насосы**


Перистальтические насосы предназначены для перекачивания жидкостей (в том числе агрессивных; кислот, щелочей, стерильных и пищевых растворов) и суспензий биологически активных веществ.

**Технические характеристики**

| МАРКА    | Габаритные размеры, мм | Давление на выходе, атм. | Диаметр рабочего шланга (Вн), мм | Производительность, л/ч | Электропитание, В |
|----------|------------------------|--------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------|
| АНП-10   | 200x120x160            | Не более 2,0             | 5                                | 10                      | 220, 50 Гц        |
| АЭНП-60  | 260x162x130            |                          | 5                                | 60                      | 220, 50 Гц        |
| АНП-90   | 405x315x204            |                          | 10                               | 90                      | 380, 50 Гц        |
| АЭНП-90  | 260x162x130            |                          | 8                                | 90                      | 220, 50 Гц        |
| АЭНП-120 | 310x162x130            |                          | 5                                | 120                     | 220, 50 Гц        |
| АНП-180  | 440x410x224            |                          | 10                               | 180                     | 380, 50 Гц        |
| АЭНП-180 | 360x162x130            |                          | 5                                | 180                     | 220, 50 Гц        |
| АНП-600  | 510x370x240            |                          | 10                               | 600                     | 380, 50 Гц        |

**Установки получения сверхчистой воды**


Предлагаем оборудование и автоматизированные линии под ключ для получения чистой и сверхчистой воды производства фирмы WATEK (Чехия).

**Технические характеристики**

|  |                          |
|--|--------------------------|
| Производительность, не более, л/ч  | 3-100                    |
| Вес, не более, кг  | 15                       |
| Время выхода на режим, не более  | 20 мин.                  |
| Исполнение   | настольное или настенное |
| Удельное электрическое сопротивление воды при температуре 20°C, не менее | 17 МОм × см              |
| Оптическая плотность воды на длине волны 220 нм                          | не более 0,0055 Б        |
| Содержание частиц размером более 2,0 мкм                                 | отсутствуют              |
| pH в пределах  | 6,5 – 7,2                |



VACUUBRAND (Германия)-одна из старейших фирм разработчиков и производителей ротационных и мембранных насосов, а также вакуумных систем. Использование этих аппаратов экономически выгодно, обеспечивает безопасность работы персонала и снижает риск наносимый окружающей среде.

*vacuubrand*

## Technology for Vacuum Systems

Модельный ряд компании Vacuubrand включает в себя 3 группы вакуумного оборудования: пластинчато-роторные, мембранные насосы, а также насосные системы.

Одно- и двухступенчатые *пластинчато-ротарные насосы* служат для достижения необходимого уровня разрежения в широком диапазоне: от 3 мбар до  $10^{-3}$  мбар. Их основные достоинства – высокая объемная скорость потока даже на границе предельного вакуума, вакуумный выключатель напряжения, регулятор мощности пуска при низкой температуре окружающей среды, большие интервалы между сменами масла, простота обслуживания, отсутствие асбестовых прокладок, высокая антикоррозийная защита.

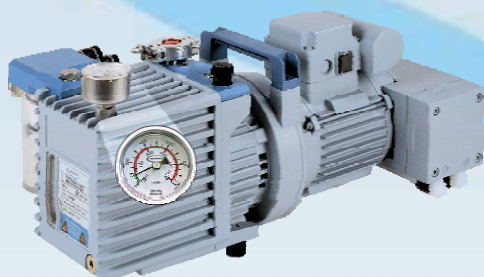
Vacuubrand (Германия) выпускает две основных линии мембранных насосов. **Стандартная версия** предназначена для работы с мало агрессивными газами и парами: части контактирующие с газами сделаны из алюминия, фторэластомеров и полиамида. **Химически стойкие устройства** (в маркировке – последняя буква С): все детали, входящие в соприкосновение с агрессивной средой, выполнены из химически стойких фторсодержащих полимеров.

Основными достоинствами вакуумных насосов являются:

1. Высокая надежность, долговечность, низкий уровень создаваемого шума, благодаря оптимизированной кинетики движения, позволившая минимизировать износ мембран.
2. Возможность вакуумирования химически агрессивных сред.

Насосы компании Vacuubrand совместно с дополнительным оборудованием идеально подходят для реализации процессов фильтрации под вакуумом, дегазации, дистилляции и многих других. Для решения задачи определения парафинов в нефти по ГОСТ 11851-85 специалисты компании Vacuubrand рекомендуют использовать вакуумные системы PC 101NT, PC 3001 VARIO.

Благодаря, уникальным техническим характеристикам, представленных вакуумных систем, можно обеспечить решения ряда задач и получить качественные результаты.



# ВЕСАЙЛЕНД

Web: [www.allbalances.ru](http://www.allbalances.ru) – Все о точных весах  
[www.lunaves.ru](http://www.lunaves.ru) – Распродажа весов  
[www.vesov.net](http://www.vesov.net) - Интернет-магазин  
email: [vesisland@mail.ru](mailto:vesisland@mail.ru)  
тел/факс (812) 444-555-8, 449-65-50

Сфере точного взвешивания посвящены все 10 лет существования Компании ВЕСАЙЛЕНД. Мы говорим: ПРОСТО взвесить ТОЧНО!, зная какие мировые новинки смогут значительно облегчить проведение длительных научных исследований. И какие модели лабораторных весов помогут сэкономить средства в случае простейших каждодневных взвешиваний

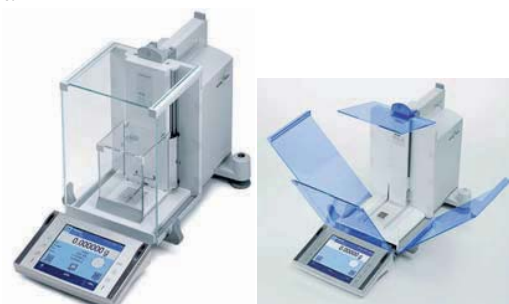


## Микровесы и ультрамикровесы (рисунки 1,2,3,4)

Навески массой 6 грамм до седьмого знака!!

Навески массой 22-52 грамма до шестого знака!!

- Взятие сверхмалых навесок дорогостоящих препаратов
- Взвешивание ценных, разлагающихся и токсичных образцов.
- Взвешивание фильтров для контроля запыленности воздуха
- Определение малейших изменений массы образцов при научных исследованиях
- Разрешающая способность до 50 миллионов точек, маленькая дискретность, большой НПВ
- Возможность брать микрограммовые навески в непосредственно конечную тару – что важно для лабораторий органического синтеза.
- Полная статистическая обработка и протоколирование в соответствии со стандартами ISO/GLP
- Возможность обновления ПО через Интернет

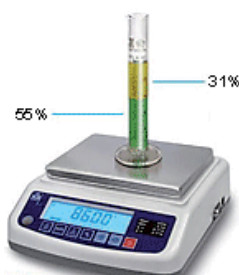


**Результат:** Снижение расходов на дорогостоящие реагенты за счет возможности брать меньшие навески с заданной относительной точностью



**Аналитические весы** (Цена деления 0,0001 грамм) от 35 тысяч рублей! 5 лет гарантии!  
(рис.5, 6)

**Прецизионные весы** (Цена деления 1 мг, 10 мг) – для простейших весовых задач от 6 тысяч рублей.  
(рис. 7)



Процентное взвешивание



Счётный режим



Ветрозащитный экран



ООО «ГАЛА-ТРЕЙД»

Осуществляем поставки реактивов по каталогам SIGMA-ALDRICH и др.

Реактивы Aldrich и Supelco по ценам каталога без наценки.



Также осуществляем поставки стандартов по американской и европейской фармакопее.



Расходные материалы для различных видов хроматографии по каталогам Supelco, Waters, Macherey Nagel. Лабораторное стекло, приборы, фильтры, научная литература и др.

Тел/факс (812) 448-91-09

[info@galatrade.ru](mailto:info@galatrade.ru)

[www.galatrade.ru](http://www.galatrade.ru)



The logo for INTERLAB, featuring the word "INTERLAB" in a bold, blue, sans-serif font. The letters are contained within a white rectangular box with a blue border.

**Agilent Technologies**

Компания InterLab - одна из наиболее динамично и быстро развивающихся компаний на рынке аналитического оборудования. Организованная в 1997 по инициативе Hewlett Packard , к настоящему моменту InterLab превратилась в многопрофильную компанию, предлагающую своим клиентам полный спектр современного аналитического оборудования и услуг — от разработки новых методик до поставки лабораторий «под ключ». В настоящее время компания имеет представительства в Центральном, Северо-Западном, Уральском и Сибирском федеральных округах. Компания InterLab имеет свой собственный инжиниринговый центр, в котором разрабатываются новые методики анализа и технические решения для комплексного обеспечения производственных, аналитических, экспертных и исследовательских лабораторий.

Компания Interlab является единственным партнером в России ведущего мирового производителя аналитического оборудования Agilent Technologies (до 2000 года Hewlett Packard) для анализа сырья и готовой продукции, объектов окружающей среды и пищевых продуктов; оборудования для научных исследований, для фармакологии, медицины, судмедэкспертизы, криминалистики, нефтехимии и газопереработки. Оборудование Agilent Technologies широко используется в различных областях химического анализа, в том числе газовой и жидкостной хроматографии, капиллярном электрофорезе, масс-спектрометрии.

The logo for Hitachi High-Technologies, featuring the text "Hitachi High-Technologies" in a bold, italicized, sans-serif font, with "HITACHI" in a bold, sans-serif font below it. The text is contained within a white rectangular box with a blue border.

В 2005 году компания Interlab стала эксклюзивным дистрибьютором Hitachi High Technologies – мирового лидера в производстве электронных сканирующих микроскопов и оборудования для материаловедения, микроэлектроники, полупроводниковой промышленности. Электронные микроскопы и оборудование Hitachi HT – это идеальное оборудование для работ в области микробиологии, материаловедения, микроэлектроники, полупроводниковых материалов, нано- и биотехнологий.

В прошлом году было заключено дистрибьюторское соглашение с ведущим производителем роботизированной лабораторной техники, компанией HAMILTON Robotics. Мы предлагаем лабораторные дозирующие роботы и системы автоматизированного хранения образцов, высокопроизводительные и сверхточные роботизированные дозаторы для биологических, медицинских лабораторий.

The logo for HAMILTON Robotics, featuring the word "HAMILTON" in a bold, blue, sans-serif font, with a stylized blue "H" logo to the right. Below it, the text "LIFE SCIENCE ROBOTICS" is written in a smaller, blue, sans-serif font. The text is contained within a white rectangular box with a blue border.

Более подробная информация о компании и продуктах на нашем сайте [www.interlab.ru](http://www.interlab.ru)





Компания ЗАО «Лабораторное Оборудование и Приборы» была основана 18 июля 1996 года в Санкт-Петербурге.

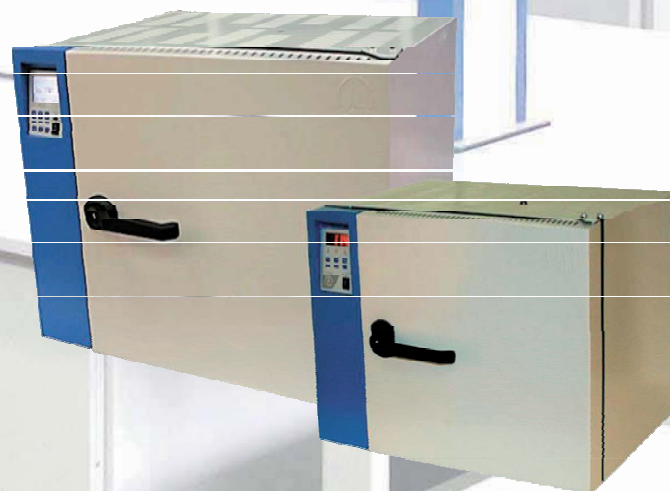
За 12 лет успешной и стабильной работы компания стала одним из ведущих предприятий в России, работающих в области комплексного оснащения лабораторий.

Собственное производство лабораторной мебели, общелабораторного оборудования, специальных приборов для анализа нефтепродуктов позволило стать лидером среди российских производителей лабораторной продукции.

Модельная линия лабораторной серии мебели ЛАБ PRO включает в себя самые современные тенденции в области конструирования лабораторного пространства и обеспечивает безопасность работы со всем спектром веществ, которые могут встретиться в практике- агрессивными, легко воспламеняющимися, взрывчатыми. Рабочие поверхности и комплектующие, используемые при производстве мебели, изготовлены ведущими зарубежными компаниями: бесшовная керамика FRIDURIT®, химически стойкий композит TRESPA TopLab<sup>PLUS</sup>, УФ-стабилизированный полипропилен POLYSTONE®, системы вентиляции и поглощения паров PLASTIFER и FRIATEC. ЗАО «Лабораторное Оборудование и Приборы» является единственной компанией в России, прошедшей сертификацию лабораторной мебели в Германии по стандарту EN 14175.

Еще одно направление деятельности компании - разработка и производство специализированного лабораторного оборудования для анализа нефтепродуктов и общелабораторного оборудования: колбонагревателей, крио- термостатов, водяных бань, шейкеров, перистальтических насосов, аппаратов для дистилляции и определения температуры вспышки.

ЗАО «Лабораторное Оборудование и Приборы» является национальным дистрибьютером на территории РФ продукции таких компаний как: IKA (Германия), Plastifer (Италия), Ray-Rap (Англия), FTT (Англия), CO.FO.ME.GRA (Италия), Herolab (Германия), Leki Instruments (Финляндия), BINDER (Германия), NABERTHERM (Германия), JULABO (Германия) и другие.





**МЕТТЛЕР ТОЛЕДО** — крупнейший в мире производитель лабораторного, аналитического и исследовательского оборудования.



Компания выпускает широкий модельный ряд аналитических и прецизионных весов, автоматические титраторы, плотномеры и рефрактометры, оборудование для термического анализа, а также лабораторные реакторы и зондовые системы.

В начале 60-х годов МЕТТЛЕР ТОЛЕДО создала первый термогравиметрический анализатор нового поколения, положив начало высоким стандартам качества и точности измерений в термоаналитических методах.

Сегодня МЕТТЛЕР ТОЛЕДО выпускает следующие виды приборов термического анализа:

- дифференциальные сканирующие калориметры
- термогравиметрические анализаторы
- термомеханические анализаторы
- динамические механические анализаторы



Реакторные системы МЕТТЛЕР ТОЛЕДО позволяют осуществлять полностью автоматизированные исследования химических и физических процессов в широком диапазоне температур и давлений. Использование калориметрии реального времени и зондовой микроскопии делают реакторные системы незаменимыми в научных лабораториях исследовательских институтов, на предприятиях органического синтеза, фармацевтике, химии полимеров, гидрометаллургии и нефтепереработки.

Компания Меттлер Толедо обеспечивает методическую и метрологическую поддержку оборудования, осуществляет гарантийное и послегарантийное обслуживание на территории России и стран СНГ.

По вопросам оборудования и сервисного обслуживания Вы можете оставить свой запрос на нашем сайте в интернете [www.mtrus.com](http://www.mtrus.com) или позвонить по единому номеру +7 (495) 651-98-86.

Компания Nabertherm (Германия) – известный производитель муфельных печей для реализации различных задач в диапазоне рабочих температур до 3000 градусов Цельсия. Конструкция и материалы печей компании учитывают все новейшие достижения и отвечают всем современным требованиям.



## *Печь с подвижным столом LHT 02/17 LBR*

**Т макс. 1700 °C**

**Объем: 2л**

**Подъемный стол с электроприводом  
Керамическая реторта**



- Муфельные печи
- Печь предварительного подогрева
- Печи для озонения
- Трубчатые печи
- Сушильные шкафы
- Печи с циркуляцией воздуха
- Камерные печи
- Плавильные печи
- Высокотемпературные печи
- Агломерационные печи для оксида циркония
- Вакуумные печи
- Стоматологические печи



# Компания «Найтек»

Web: [www.nytek.ru](http://www.nytek.ru) [www.rasxodniki.ru](http://www.rasxodniki.ru)

E-mail: [nytek@nytek.ru](mailto:nytek@nytek.ru)

Тел./факс: (495)661-0681, (498) 744-6718

Компания «Найтек» представляет комплекс оборудования спектрометрического и элементного анализа для исследования органических и металлоорганических материалов, а также для изучения процессов и механизмов органического синтеза и металло-комплексного катализа.

## **Рамановская (КР) спектрометрия, Horiba Jobin Yvon**



Картирование образца по XY (разрешение 1мкм) и по Z (разрешение 2.5мкм):

- Изучение супрамолекулярной структуры и кинетики супрамолекулярных процессов
- Гетерогенный металлокомплексный катализ
- Быстрые измерения в комбинаторной химии

Работа с опциональным микрореактором, в т.ч. в водных средах:

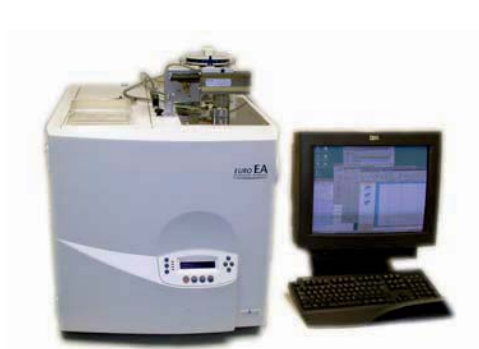
- Исследование механизмов и кинетики реакций, в т.ч. в водных средах
- Изучение процессов в One-Pot синтезах
- Гомогенный металлокомплексный катализ
- Исследование интермедиатов

## **Флуоресценция, Horiba Jobin Yvon**



- Исследования в области биокоординационной химии
- Металлокомплексный катализ
- Изучение механизмов реакций и интермедиатов

## **Элементный CHNS-O анализ, EuroVector**



Определение состава органических и металлоорганических соединений

## **Расходные материалы, проект [www.rasxodniki.ru](http://www.rasxodniki.ru)**



Расходные материалы для

- хроматографии
- спектрометрии
- элементного анализа





## СОВРЕМЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПАНИИ FRIATEC (ГЕРМАНИЯ)

Gerhard Koch  
Sales Manager Fridurit Laboratory Technology  
Gerhard.Koch@friatec.de

FRIDURIT - лабораторное технологическое подразделение немецкой компании FRIATEC AG, делящейся на два основных производственных направления – Технические Пластики и Инженерные Продукты. FRIDURIT принадлежит к направлению Керамические Инженерные Продукты. Стратегией деятельности компании FRIDURIT является решение вопросов по созданию соответствующего лабораторного окружения для обеспечения необходимых условий работы персонала на рабочем месте.

Центральным элементом компании FRIDURIT является производство лабораторных столешниц и моек. Они выдерживают воздействие агрессивных сред, красителей, нагревательного оборудования, УФ-излучения, а также предотвращает возникновение царапин в результате различных лабораторных работ. Это достигается использованием в качестве материала - специальной Керамики FRIDURIT.

Длительность срока службы различных элементов мебели, например, таких как *керамические столешницы* и *мойки* определяется правильным выбором керамического материала. Техническая Керамика компании FRIDURIT основана на технических керамических изделиях, которые были разработаны в течение долгого времени на основе материалов использующихся промышленными предприятиями, работающими с агрессивными химическими процессами и средами.



Следующим направлением деятельности компании является создание оборудования для обеспечения безопасности работы персонала в лабораториях и снижение выбросов в атмосферу токсичных веществ это *скрубберы*, которые используются непосредственно совместно с вытяжным шкафом для поглощения токсичных и коррозионных газов.

Для нейтрализации отработанной воды компания FRIDURIT предлагает использовать *нейтрализаторы*. Он может работать совместно с скруббером FRIDURIT для нейтрализации промывочной жидкости или независимо от него.

Сайт компании: [www.friatec.de](http://www.friatec.de)

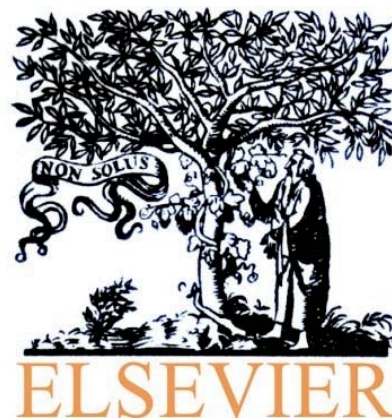


## Reaxys – инновация от CrossFire Beilstein

### Объединенное содержание Reaxys: превосходное сочетание

Содержание Reaxys представляет собой всесторонний обзор достоверной и авторитетной информации по органической, неорганической и органометаллической химии, отобранной экспертами-химиками из журнальных и патентных источников.

Объединение трех престижных баз данных (Beilstein, Gmelin и базы данных Patent Chemistry) позволило представить все релевантные данные в едином интерфейсе для удобства пользователя. Результаты поиска по базе данных Reaxys, в виде отдельных наборов результатов, сопровождаются ссылками на патентные или журнальные источники.



### Неорганическая и органометаллическая химия

Reaxys предлагает глубокий обзор структур, свойств и ссылок в области неорганической и органометаллической химии, включая фосфоресцирующие вещества, катализаторы и полимеры, а также другие вещества используемые в электронике, магнетизме, оптике и нанонауках. Reaxys охватывает основные неорганические соединения, такие как наноматериалы, цеолиты, лазерные материалы, комплексные и полупроводниковые материалы, стеклянные и керамические материалы, сплавы и примесные материалы и минералы. Эти данные предоставлены всемирно известной базой данных Gmelin.

### Релевантная информация

Reaxys содержит огромную базу экспериментальных данных, ценных для химиков, и включает структуры и их физические свойства, а также реакции и условия их проведения. Все эти данные были тщательно отобраны специалистами из авторитетных источников информации.

### Простой, интуитивный интерфейс

Reaxys предлагает модернизированный, без лишних «кликов» интерфейс, который позволяет быстро находить, фильтровать и анализировать данные. При этом, он прост в использовании. Для удобства использования Reaxys доступно «Руководство пользователя» на русском языке.

### Открытая система

Reaxys позволяет пользователям экспортировать данные в другие системы и рабочие программы.

Reaxys доступен в режиме online, в любое время, из любой точки, 24/7

Пользователи могут получить доступ к релевантной и достоверной информации в любое время, из любой точки. Reaxys это база данных, доступная на независимой web- платформе [www.reaxys.com](http://www.reaxys.com). Она не требует инсталляции (программной установки) и совместима с системами Intel-PC или Macintosh, поддерживает Internet Explorer (6.0 или выше), Firefox (1.5 или выше) и Safari (2 или выше). Reaxys помогает найти нужный ответ быстро и эффективно.

### Дополнительная информация о Reaxys:

<http://elsevier.ru/products/electronic/oil-gas-chemistry/Reaxys/>  
<http://www.info.reaxys.com>

Контактная информация:

**Вадим Соболев**  
тел. +7 (495) 726–86–44  
[v.sobolev@elsevier.com](mailto:v.sobolev@elsevier.com)

**Галина Якшонок**  
тел. +7 (495) 727–79–67  
[g.yakshonak@elsevier.com](mailto:g.yakshonak@elsevier.com)





## **МОНОМАКС -**

### **профессиональный организатор конгрессов и корпоративных мероприятий**

Компания **Мономакс** с 1991 года работает в сфере **конференц-менеджмента**, обеспечивая профессиональную подготовку и обслуживание самого широкого спектра деловых мероприятий, от небольших семинаров до крупных конгрессов с количеством делегатов свыше 1000 человек.

### **Чем Вам может быть полезен **Мономакс** при организации конгресса или конференции в России?**

**ЭКОНОМИЯ ВРЕМЕНИ** – Освободите своих сотрудников от решения организационных вопросов и предоставьте им возможность посвятить своё рабочее время программным аспектам будущей конференции.

**ЭКОНОМИЯ СРЕДСТВ** - Те ценовые условия, которые мы Вам предлагаем в пакете, как правило, более выгодны, чем те, что Вы получите на открытом рынке.

**ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ БЮДЖЕТИРОВАНИЕ И ФИНАНСОВОЕ УПРАВЛЕНИЕ** – Мы оказываем содействие оргкомитетам в разработке вариантов бюджета, в расчёте размеров регвзносов, ведении бухгалтерских счетов конференции, в сборе платежей участников и финансовом взаимодействии с поставщиками услуг, а также многих других аспектах финансового планирования и управления.

**СОВРЕМЕННЫЙ ПОДХОД** - Наш комплексный программный продукт – Alternative Events Software – современный способ администрирования любой конференции. Это возможность регистрации делегатов, оплаты участия и отправки тезисов и статей в режиме on-line. Для оргкомитета – это возможность осуществлять поддержку сайта конференции, генерировать адаптированные отчёты и контролировать финансовые потоки.

**УСЛУГИ СЕКРЕТАРИАТА** - Квалифицированный персонал компании по Вашему поручению исполнит все основные функции секретариата конференции с максимальной точностью и эффективностью, с обязательным соблюдением этики делового общения и использованием, как минимум, двух рабочих языков: русского и английского.

**ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ТУРИСТИЧЕСКОЙ ЛОГИСТИКИ** – Обладая опытом и отлаженными механизмами решения вопросов туристической логистики, мы обеспечим эффективную организацию пребывания Ваших делегатов на всей территории России, от визовой поддержки до организации культурной программы, обслуживания транспортной и гостиничной логистики.

**ОПЫТ И КАЧЕСТВО** – Наши сотрудники участвовали в организации многих конференций, знают «острые углы» всех этапов процесса организации, работают в команде, обмениваясь бесценным практическим опытом. Наши постоянные партнёры – поставщики конференц-услуг – проверены нами «на прочность» и всегда готовы идти нам навстречу.

**ЛОЯЛЬНОСТЬ** – Мы строим свой успех в бизнесе на доверительных отношениях со своими клиентами. Мы всегда готовы поддержать Ваши новые идеи и приложить максимум усилий к их развитию. Мы ценим Ваше мнение о нашей профессиональной деятельности и готовы развиваться вместе с Вами. За 18 лет профессиональной деятельности компания участвовала в подготовке и проведении около 1000 значимых мероприятий, выступила в роли технического секретариата, обеспечив подготовку этих важных международных мероприятий на самом высоком уровне.

- **XXX Международная конференция «Полярные исследования – перспективы Арктики и Антарктики в рамках Международного полярного года» & SCAR/IASC Delegates Meeting , 1300 делегатов, 2008**
- **II Российский международный конгресс «Цереброваскулярная патология и инсульт», 1500 делегатов, 2007**
- **VI Европейский Конгресс Международной Ассоциации Геронтологии и Гериатрии, 1300 делегатов, 2007**
- **XV Европейский международный микологический конгресс, 300 делегатов, 2007**
- **XI Международного конгресса по звуку и вибрации (ЕЕАА), 400 делегатов, 2004**
- **Программы Российско-германского Форума Петербургский Диалог, регулярно**
- **Праздничные и деловые мероприятия компаний МаксМедиум (Pliva, Toshiba, Schering Plough), ОАО «Уралкалий»,**
- **Балтийский Балкерный Терминал, ОАО «РЖД», регулярно**

**МОНОМАКС**

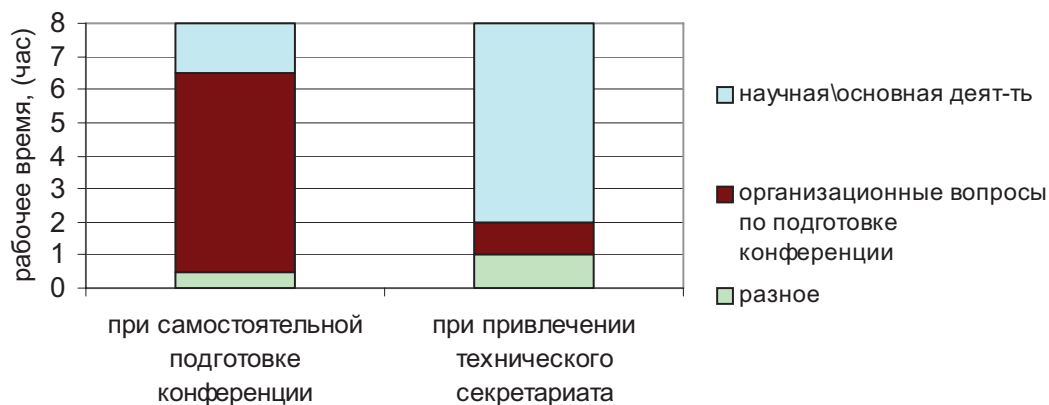
**ТЕЛ.: (812) 335-2055, ФАКС: (812) 335-2039**

**E-MAIL: [FEEDBACK@MONOMAX.ORG](mailto:FEEDBACK@MONOMAX.ORG)**

**[HTTP://MONOMAX.RU](http://MONOMAX.RU)**

## Элементы сравнительного анализа: привлечение профессионального технического секретариата\координатора логистики конференции<sup>1</sup>.

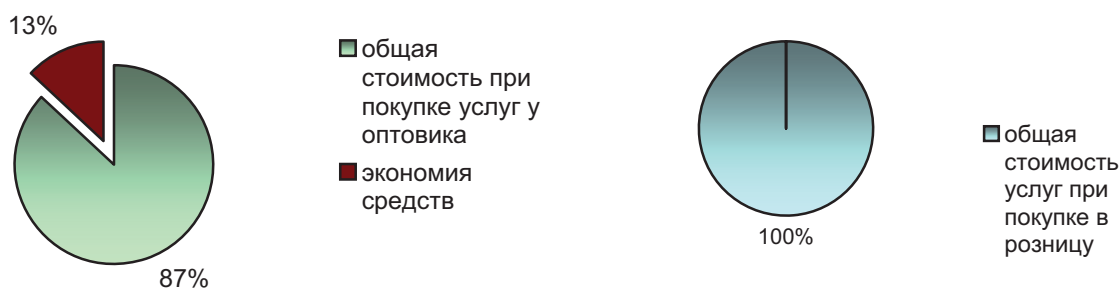
Изменение распределения рабочего времени персонала оргкомитета в зависимости от факта привлечения технического секретариата конференции для решения организационных вопросов по подготовке конференции (рис.1)



### Комментарий к рис.1.

Привлечение технического секретариата конференции на аут-сорсинг обеспечивает возможность эффективного распределения трудовых ресурсов: организационный комитет конференции имеет возможность использовать рабочее время для эффективного стратегического планирования, проработки тактических аспектов достижения стратегических целей мероприятия, разработки и контроля реализации программных аспектов конференции

## Сравнение бюджетов конференций в зависимости от факта привлечения профессионального агента по координации работы поставщиков – оптового поставщика (рис.2)



### Комментарий к рис.2.

Ценовые условия, предлагаемые в пакете, как правило, более выгодны, чем те, которые Вы получите на открытом рынке.

**Компания МОНОМАКС с 1991 года обеспечивает профессиональную поддержку оргкомитетам в процессе планирования, подготовки и проведения конгрессов и конференций. [www.monomax.ru](http://www.monomax.ru)**

<sup>1</sup> По данным внутреннего исследования компании МОНОМАКС от 2.04.2009 за период 2006-2008гг