

**Институт неорганической химии
имени А.В. Николаева СО РАН**

Конкурс научных работ молодых учёных,



посвященный 85-летию
д.х.н., профессора
Станислава Васильевича Ларионова

22 декабря 2021

Новосибирск 2021

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

**Конкурс научных работ молодых учёных,
посвящённый 85-летию
д.х.н., профессора
Станислава Васильевича Ларионова**

22 декабря 2021 года

Новосибирск, 2021

УДК 546-3 + 54-1 + 620.22

Программа и тезисы докладов конкурса научных работ молодых учёных ИНХ СО РАН, посвящённого 85-летию д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова / Ответственные за выпуск Е. С. Викулова, Д. Б. Кальный. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2021, 34 с.

ISBN 978-5-90168-847-2

В сборнике представлены тезисы докладов молодых учёных, включённых в программу конкурса научных работ молодых учёных ИНХ СО РАН. В 2021 году конкурс посвящён 85-летию д.х.н., профессора Станислава Васильевича Ларионова. Представленные доклады охватывают многие основные направления научно-исследовательских работ, проводимых в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Организационный комитет:

- А. В. Артемьев, д.х.н., сопредседатель жюри Конкурса
- М. А. Шестопалов, д.х.н., сопредседатель жюри Конкурса
- В. Д. Григорьева, председатель СНМ ИНХ СО РАН
- К. А. Виноградова, к.х.н.
- Е. С. Викулова, к.х.н.
- Д. Б. Кальный, к.х.н.
- В. С. Коренев, к.х.н.
- Н. А. Пушкаревский, к.х.н.
- А. Д. Федоренко, к.ф-м.н.

ЛАРИОНОВ СТАНИСЛАВ ВАСИЛЬЕВИЧ



Станислав Васильевич Ларионов (18.02.1936 – 15.10.2018) – доктор химических наук, профессор, специалист мирового уровня в области химии комплексных соединений, лауреат Государственной премии РФ (1994 г.), заслуженный химик РФ (с 2007 г.), действительный член Российской Академии Естественных Наук. Автор и соавтор более 400 статей, включая 13 обзоров, 13 патентов и изобретений.

Наиболее важные циклы его исследований посвящены получению нового класса гетероспиновых магнетиков – комплексных соединений металлов с нитроксильными радикалами имидазолина (Государственная премия РФ), синтезу новых типов ферромагнетиков, термохромов и фотохромов, интересных для молекулярной электроники, созданию новых классов летучих комплексных соединений, являющихся молекулярными предшественниками для технологии получения неорганических материалов в виде плёнок, синтезу новых групп комплексов с энергоёмкими лигандами и лигандами на основе природных соединений.

Станислав Васильевич Ларионов окончил Московский государственный университет в 1958 году и с этого времени работал в Институте неорганической химии (ИНХ) СО АН СССР. В 1966 году под руководством д.х.н. В. М. Шульмана он защитил кандидатскую диссертацию. В 1994 году С. В. Ларионов стал доктором химических наук, защитив диссертацию по теме «Комплексные соединения кобальта, никеля и меди с диа- и парамагнитным полиазотсодержащими органическими лигандами».

В период 1970–2006 гг. Станислав Васильевич возглавлял лабораторию синтеза комплексных соединений ИНХ; далее работал в должности главного научного сотрудника. Профессор Ларионов активно занимался научно-организационной работой: заведовал отделом химии координационных соединений и был членом диссертационного совета ИНХ СО АН СССР (РАН), состоял в Объединённом учёном совете СО РАН по химическим наукам и редколлегии международного журнала «Химия в интересах устойчивого развития».

С. В. Ларионов – Ветеран труда, заслуженный ветеран СО РАН. Среди его многочисленных наград можно отметить следующие: юбилейная медаль «Л. А. Чугаев» (1996 г.), премией МАИК «Наука/Интерпериодика» (2001 г), медаль «За трудовую доблесть», медаль к ордену «За заслуги перед отечеством» II степени, почетный знак СО РАН «Серебряная сигма», почетные грамоты РАН и объединённого комитета профсоюза СО РАН, памятные знаки "За труд на благо города" к 120-летию и 125-летию г. Новосибирска.

В течение многих лет Станислав Васильевич был преподавателем Новосибирского государственного университета, с 1983 г. по 1990 г. возглавлял кафедру аналитической химии НГУ и внес значительные изменения в программу курса лекций по аналитической химии для студентов химической специальности. Он углубил и расширил часть курса, посвященную экстракционным процессам, подготовил учебное пособие по экстракционным методам анализа.

Под руководством С. В. Ларионова защищено 11 кандидатских диссертаций, три его ученика стали докторами наук, один из них избран академиком РАН.

ПРОГРАММА
Конкурса научных работ молодых учёных,
посвящённого 85-летию
д.х.н., профессора
Станислава Васильевича Ларионова



Программа

| | |
|---------------|--|
| 9.30 – 9.35 | Открытие |
| 9.35 – 10.00 | д.х.н., проф. Максим Наильевич Соколов Легенды ИНХ: Ларионов Станислав Васильевич |
| 10.00 – 10.15 | Алексей Сергеевич Пронин «Водорастворимые октаэдрические кластерные комплексы молибдена» |
| 10.15 – 10.30 | Дарья Владимировна Евтушок «Синтез и изучение свойств октаэдрических бромидных кластерных комплексов вольфрама с внешними галогенидными лигандами» |
| 10.30 – 10.45 | Антон Алексеевич Петунин «Новый подход к синтезу бромидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена» |
| 10.45 – 11.00 | Дмитрий Анатольевич Струков «Нуклеация и рост газовых гидратов в присутствии гуминовых кислот» |
| 11.00 – 11.15 | Вячеслав Александрович Бардин «Фотосенсибилизационные свойства наночастиц диоксида титана, допированных октаэдрическими кластерными комплексами переходных металлов» |
| 11.15 – 11.30 | Анна Андреевна Мухачева «Новые аспекты химии рутенийсодержащих полиоксометаллатов» |
| 11.30 – 11.45 | Артём Григорьевич Дёмкин «Гетеро-d/f-металлические полифосфидные комплексы, содержащие лантаноиды второй половины ряда» |
| 11.45 – 12.00 | к.х.н. Никита Олегович Шапаренко «Дисперсии наночастиц Au, Ag, SiO ₂ и TiO ₂ : синтез, свойства, пленки и композиты на их основе» |
| 12.00 – 13.00 | Обед |

| | |
|---------------|--|
| 13.00 – 14.00 | Стендовая сессия |
| 14.00 – 14.15 | Дарья Евгеньевна Петухова «Тонкие плёнки $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$: АСО-синтез, состав, механизм роста» |
| 14.15 – 14.30 | Дмитрий Игоревич Павлов «Дизайн, синтез и применение люминесцентных МОКП для детектирования загрязняющих веществ» |
| 14.30 – 14.45 | Маргарита Владимировна Марчук «Изучение оптических свойств рН-чувствительного семейства комплексов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами» |
| 14.45 – 15.00 | Анастасия Юрьевна Конохова «Реакции гидросульфидных комплексов d-металлов (Ti, Ni, Zr) с аллильными производными лантаноценов как метод синтеза гетеро-d/4f-металлических кластеров» |
| 15.00 – 15.15 | Радмир Мухаметович Хисамов «Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с d-металлами» |
| 15.15 – 15.30 | Дмитрий Константинович Сеница «Синтез, строение и восстановительная активность комплексов лантаноидов (Dy, Ho) с o-иминобензохиноновым лигандом» |
| 15.30 – 15.45 | Александра Юрьевна Андреева «Исследование механизмов обменных взаимодействий в многоядерных комплексах лантаноидов» |
| 15.45 – 16.00 | к.х.н. Антон Андреевич Иванов «Супрамолекулярные соединения кластерных комплексов молибдена и вольфрама с γ -циклодекстрином» |

Доклады стендовой сессии

Даниил Игоревич Лащенко, Ольга Александровна Миронова

«Силандиамидные лиганды для сенсбилизации люминесценции лантаноидов»

Елизавета Андреевна Иванова

«Синтез и исследование люминесцентных свойств новых комплексных соединений лантанидов(III) с производными β -енаминдиона»

Екатерина Андреевна Ермакова

«Поиск потенциальных антиоксидантных агентов в ряду комплексов Mn(II) с производными полипиридина и 5-фенилтетразолом»

Андрей Дмитриевич Варыгин

«Синтез и исследование каталитических свойств пористых сплавов на основе металлов подгруппы железа в реакции разложения углеводородов водородсодержащего газа»

Варвара Ивановна Лагунова

«Комплексные соли, содержащие $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и неблагородные металлы (Cr, Mo, W), как предшественники наноразмерных биметаллических систем»

Вадим Сергеевич Гусаров

«Синтез, строение и свойства новых металл-органических координационных полимеров на основе октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты»

Сергей Андреевич Гуляев, Евгения Сергеевна Викулова

« β -Дикетонаты серебра: особенности синтеза и строения, термические свойства»

ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ



Исследование механизмов обменных взаимодействий в многоядерных комплексах лантаноидов

А. Ю. Андреева

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
andreeva@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_01

Исследование механизмов обменных взаимодействий в многоядерных комплексах с различными лигандами является перспективной и оправданной задачей. Знание механизмов, по которым осуществляются обменные взаимодействия, позволит целенаправленно синтезировать соединения, которые могут применяться в качестве молекулярных магнетиков. Недостаточность сведений о величинах обменных взаимодействий и факторов, влияющих на их величину, а также о механизмах, по которым они осуществляются в комплексах лантаноидов, и их практическая значимость определяет актуальность темы исследований. Предполагается, что варьирование типа лантаноида, окружения и количества парамагнитных ядер в комплексах будет влиять на величину обменных взаимодействий и поможет проанализировать механизмы, по которым они реализуются. Все сказанное выше обуславливает выбор объектов исследования – новых биядерных соединений $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (bipyH_2 – протонированный 4,4'-бипиридин, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{и Er}$), а также четырех- и пятиядерных соединений $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($(\text{dbm})^-$ – дибензоилметанат, $(\text{O-btd})^-$ – 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол, $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$).

В данной работе экспериментальными и теоретическими методами исследованы магнитные свойства и электронное строение полиядерных комплексов лантаноидов. С использованием метода натуральных связевых орбиталей (NBO, BP86/TZ2P) рассчитано спиновое и зарядовое состояние атомов, проанализированы механизмы, по которым реализуются косвенные обменные взаимодействия.

На основе теоретических расчетов (DFT) было обнаружено, что во всех комплексах имеется спиновая плотность на мостиковых атомах кислорода, которая, в числе прочих факторов (длины связей Ln-O, степени ионности связей Ln-O) влияет на тип и величину косвенного обменного взаимодействия. Так же обнаружена корреляция между зарядовым состоянием мостиковых атомов кислорода, величиной и типом обменного взаимодействия в комплексах эрбия: уменьшение абсолютных значений констант обменного взаимодействия коррелирует с увеличением спиновой плотности на атомах кислорода в ряду $\text{Er}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Er}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2] \rightarrow [\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$. В комплексах диспрозия обнаружена взаимосвязь между спиновой плотностью на мостиковых атомах кислорода и величиной обменного взаимодействия: увеличение абсолютных значений констант обменного взаимодействия коррелирует с увеличением спиновой плотности на атомах кислорода в ряду $[\text{Dy}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2] \rightarrow [\text{Dy}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$.

Автор благодарит научного руководителя д-р хим. наук С. Н. Конченко.

Фотосенсибилизационные свойства наночастиц диоксида титана, допированных октаэдрическими кластерными комплексами переходных металлов

В. А. Бардин, Н. А. Воротникова, М. А. Шестопапов
ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
bardin@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_02

Диоксид титана давно зарекомендовал себя в качестве эффективного катализатора в системах по очистке загрязнений как в воздухе, так и в водной среде. Основной вклад в каталитические свойства TiO_2 дают такие частицы как электрон-дырочная пара, $\text{OH}\cdot$, O_2^- , H_2O_2 и др. [1]. Однако его работоспособность несколько ограничена: TiO_2 способен поглощать излучение в ультрафиолетовой части спектра вплоть до 390 нм. Для повышения эффективности на поверхность или в саму структуру диоксида титана добавляют различные молекулы или атомы, способные поглощать в более широкой области спектра и передавать энергию катализатору либо улучшать сами окислительные способности материала-носителя. Нашей группой в качестве таких модификаторов выбраны фотоактивные октаэдрические кластерные комплексы молибдена. Данные соединения обладают поглощением в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (от 200 до ~600 нм), а также люминесценцией в красной и ИК областях. Ко всему прочему, комплексы молибдена являются фотосенсибилизаторами – они могут передавать поглощенную энергию света молекулярному кислороду, переводя его из стандартного триплетного состояния в возбужденное синглетное [2]. Синглетный кислород является активным окислителем для различных органических молекул. В связи с этим, синергетический эффект улучшения фотофизических свойств может возникнуть между диоксидом титана и кластерными комплексами молибдена за счет (1) увеличения спектра поглощения, открывая перспективы фоторазложения под действием видимого света, (2) увеличения количества активных молекул.

В данной работе были получены наночастицы диоксида титана в модификации анатаз по известной методике [3], а также были оптимизированы условия пропитки диоксида с помощью растворов октаэдрических кластерных комплексов молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (OTs^- – анион пара-толуолсульфоновой кислоты) с разной концентрацией с помощью ультразвуковой обработки. Полученные образцы были исследованы с помощью различных физико-химических методов анализа (РФА, РФЭС, ПЭМ, ЭДРС). Эффективность полученных материалов в разложении органических молекул-загрязнителей была оценена с помощью модельной молекулы – бромфенолового синего. Наблюдаемые константы были оценены с помощью спектрофотометрического метода анализа по изменению интенсивности пика поглощения красителя (590 нм), используя для расчетов кинетику первого порядка. Показано, что добавление кластерных комплексов не только увеличивает константу реакции разложения при УФ-облучении, но и при видимом свете наблюдается эффективное разложение ловушки.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-3498.2021.4.

[1] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **2007**, 107 (7), 2891-2959.

[2] A. Beltrán, M. Mikhailov, M.N Sokolov., V. Pérez-Laguna, A. Rezusta, M.J. Revillo, F. Galindo, *J. Mater. Chem. B*, **2016**, 4 (36), 5975-5979.

[3] A.M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J.R. Morante, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B Chem.*, **2004**, 103 (1-2), 312-317.

Гетеро-*d/f*-металлические полифосфидные комплексы, содержащие лантаноиды второй половины ряда

А. Г. Дёмкин, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
demag@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_03

Полифосфидные комплексы лантаноидов, несмотря на то, что они являются перспективными стартовыми соединениями для получения функциональных материалов [1], остаются до сих пор довольно редкими примерами подобной комбинации элементов. Основным методом получения данных соединений является восстановление фосфорсодержащих субстратов комплексами двухвалентных лантаноидов. В работах [2,3] было показано, что восстановление пентаметилпентафосфаферроцена циклопентадиенильными комплексами Ln(II) приводит к образованию гетерометаллических *d/f* полифосфидных комплексов различной нуклеарности (рис. 1).

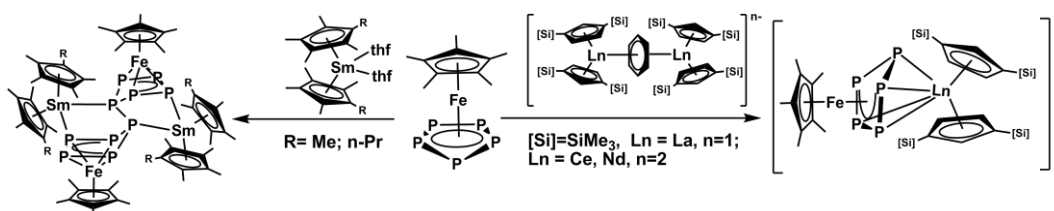


Рис. 1. Методы синтеза полифосфидных комплексов лантаноидов

Однако к настоящему моменту полифосфидные комплексы были получены лишь для лантаноидов первой половины ряда. В попытке расширить число вовлекаемых лантаноидов, нами было изучено взаимодействие $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ с $[\text{Cp}^{*2}\text{Ln}][\text{BPh}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$) при восстановлении KC_8 , а также с “ $[\text{Cp}^{*2}\text{Ln}]$ ” ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}$; $\text{Cp}^{*2} = \text{C}_5\text{H}_2/\text{Bu}_3$), генерируемыми в растворе восстановлением $[\text{Cp}^{*2}\text{LnI}]$.

Было установлено, что взаимодействие $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ с $[\text{Cp}^{*2}\text{Ln}][\text{BPh}_4]/\text{KC}_8$ приводит к восстановительной димеризации P_5^- . В результате получен ряд гетеро-*d/f*-металлических комплексов $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}]_2(\text{P}_{10})(\text{FeCp}^*)_2\}$ (рис. 2, левая часть). Взаимодействие же “ $[\text{Cp}^{*2}\text{Ln}]$ ” с $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ привело не к восстановлению, а к нуклеофильной атаке кольца P_5 атомом углерода депротонированного *трет*-бутильного заместителя в Cp^{*2} (рис. 2, правая часть). В докладе обсуждаются особенности изученной химии и строение полученных гетеро-*d/f*-металлических комплексов.

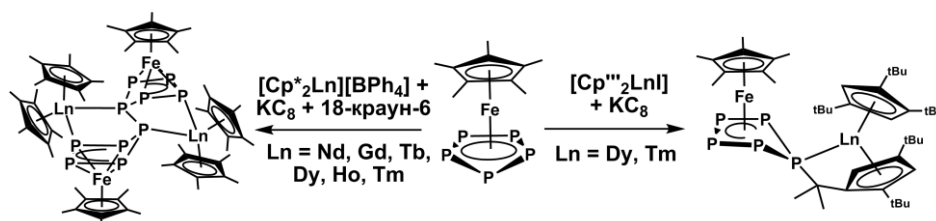


Рис. 2. Схема синтеза полифосфидных комплексов лантаноидов второй половины ряда

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-03-00568).

[1] A. T. Rowley, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3, 689.

[2] T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 2183.

[3] N. Reinfandt, N. Michenfelder, C. Schoo, R. Yadav, S. Reichl, S. N. Konchenko, A. N. Unterreiner, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. – A Eur. J.*, **2021**, 27, 7862.

Синтез и изучение свойств октаэдрических бромидных кластерных комплексов вольфрама с внешними галогенидными лигандами

Д. В. Евтушок, А. А. Иванов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
evtushok@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_04

Октаэдрические кластерные комплексы состава $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{W}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]$ (внутренний лиганд $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; внешний лиганд, Y – отрицательно заряженный лиганд) обладают интенсивной люминесценцией в красной видимой и ближней инфракрасной областях под действием рентгена/УФ/видимого света. Тушение люминесценции кислородом приводит к образованию синглетного кислорода, поэтому кластерные соединения активно изучаются в контексте создания новых эффективных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама с бромидными внутренними лигандами изучены в меньшей степени в сравнении с иодидными аналогами, что, вероятно, связано со сложностью их получения, а также с тем, что среди всех вольфрамовых галогенидных кластерных комплексов именно соединение $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ имеет максимальный квантовый выход люминесценции (0.39). Поэтому химическое сообщество отдавало предпочтение развитию химии кластерных комплексов с ядром $\{\text{W}_6\text{I}_8\}^{4+}$ и созданию материалов на их основе [1]. Однако, для полноценного развития химии вольфрамовых кластерных соединений и выявления закономерностей влияния строения на их свойства (фотолюминесценция, генерация синглетного кислорода, электрохимические свойства) изучение кластерных соединений с ядром $\{\text{W}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ является необходимостью.

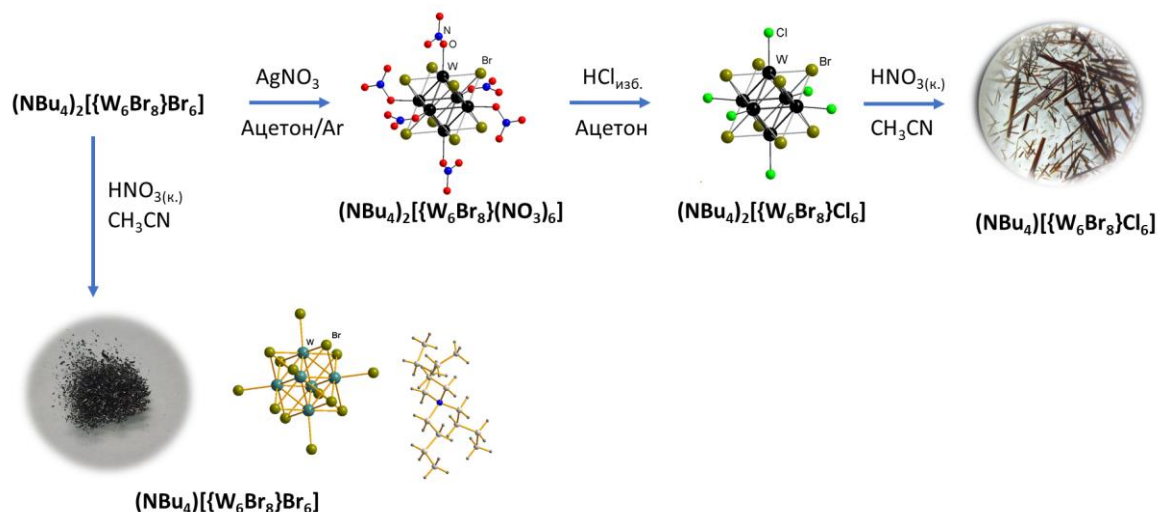


Рис. 1. Общая схема реакций

В докладе будут представлены: новый метод синтеза $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]$ из простых веществ (W , Br_2 , Bi), синтез $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}(\text{NO}_3)_6]$, получение $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{I}$) заменой лабильных нитратных лигандов на галоген, а также получение окисленных 23-электронных $(\text{NBu}_4)[\{\text{W}_6\text{Br}_8\}\text{Y}_6]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Авторы благодарят д.х.н. М. А. Шестопалова.

[1] T. N. Pozmogova, N.A. Sitnikova, et.al., *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5, 7499.

Супрамолекулярные соединения кластерных комплексов молибдена и вольфрама с γ -циклодекстрином

А. А. Иванов,^a Т. Н. Позмогова,^a Т. С. Голубева^{b,с}

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^cИЦиГ СО РАН, пр. Лаврентьева 10, Новосибирск 630090

ivanov338@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_05

Циклодекстрины (CD) – циклические олигосахариды, широко представленные в литературе как биосовместимые наноконтейнеры для слабо растворимых или нерастворимых органических соединений, имеющие реальное применение во многих областях, таких как биология и медицина, косметика, пищевая промышленность и др. В настоящей работе CD были апробированы как системы для стабилизации гидролитически нестабильных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама.

В работе представлено исследование взаимодействия кластерных соединений $\text{Na}_2[\text{M}_6\text{X}_8\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) с γ -циклодекстрином как в твердом теле (рентгеноструктурный анализ), так и в водном растворе (^1H ЯМР). Также продемонстрировано влияние CD на свойства кластерных комплексов – окислительно-восстановительные процессы и люминесценцию. Детальное исследование кинетики гидролиза как исходных кластерных соединений, так и систем гость-хозяин с помощью ^1H и ^{35}Cl ЯМР и UV-vis спектроскопии показало сильное замедление процесса замещения внешних лигандов и значительную стабилизацию кластеров в водном растворе при включении в CD. В заключении, продемонстрированы перспективы применения таких супрамолекулярных систем как при изучении биологических свойств соединений включений, так и при получении люминесцентных материалов с поликатионом Al_{13}^{7+} .

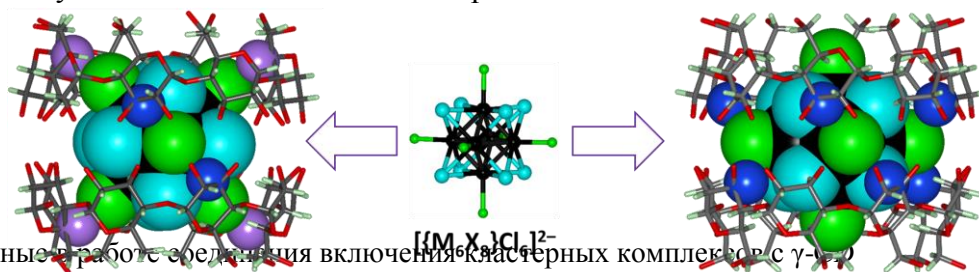


Рис. 1. Полученные в работе соединения включения кластерных комплексов с γ -CD

α -form ($\text{X} = \text{I}$)

β -form ($\text{X} = \text{Br}$)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-20109). Авторы благодарят д.х.н. М. А. Шестопалова и проф. Э. Кадо (Версаль, Франция).

Реакции гидросульфидных комплексов *d*-металлов (Ti, Ni, Zr) с аллильными производными лантаноидов как метод синтеза гетеро-*d/4f*-металлических кластеров

А. Ю. Конохова, А. Г. Дёмкин

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
konokhova@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_06

Гетерометаллические комплексы лантаноидов с переходными металлами являются перспективными объектами для исследования. Такие соединения могут обладать интересными каталитическими, необычными магнитными и люминесцентными свойствами. Гетерометаллических *d/4f* халькогенидных комплексов известно немного, поэтому разработка методов синтеза таких соединений является актуальной задачей. В данной работе нами был предложен новый синтетический подход, основанный на кислотно-основном взаимодействии. Были выбраны гидросульфидные комплексы переходных металлов ($[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$, $[\text{}^{\text{tBu}}\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{SH})_2]$ и $[(\text{dppe})\text{Ni}(\text{SH})_2]$), в которых SH-группа способна отщеплять протон, т.е. выступать кислотой Брёстеда. В качестве основных субстратов были выбраны аллильные комплексы лантаноидов $[\text{Cr}^*_2\text{LnAllyl}]$.

Были изучены реакции $[\text{}^{\text{tBu}}\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{SH})_2]$ с аллильными комплексами лантаноидов $[\text{Cr}^*_2\text{LnAllyl}]$ (Ln = Ho, Dy). В результате реакций образуются четырехъядерные продукты (Рис. 1, I), ядро которых состоит из двух фрагментов $\{\text{ZrLnS}_2\}$.

К принципиально другим продуктам приводят реакции $[\text{Cr}^*_2\text{LnAllyl}]$ с комплексом титана $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$ в толуоле, образуются пятиядерные кластеры $[(\text{CrTi})_3(\mu_3\text{-S})_6(\text{Cr}^*\text{Ln})_2]$ (Ln = Dy, Nd, Tb, Gd) (Рис. 1, II). Ядро которых представляет собой треугольную бипирамиду из атомов металлов, по каждой грани которой расположено μ_3 -сульфидному мостиковому лиганду. При проведении аналогичных реакций в тетрагидрофуране образуются биядерные продукты $[\text{Cr}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-S})_2\text{TiCr}(\text{thf})]$ (Ln = Dy, Tb, Gd, Nd, Tm) (Рис. 1, III).

Реакция гидросульфидного комплекса никеля $[(\text{dppe})\text{Ni}(\text{SH})_2]$ с $[\text{Cr}^*_2\text{DyAllyl}]$ приводит к образованию четырёхъядерного соединения. Его ядро можно представить в виде октаэдра $\{\text{Dy}_2\text{S}_4\}$ по двум рёбрам которого присоединены фрагменты $\{(\text{dppe})\text{Ni}\}$.

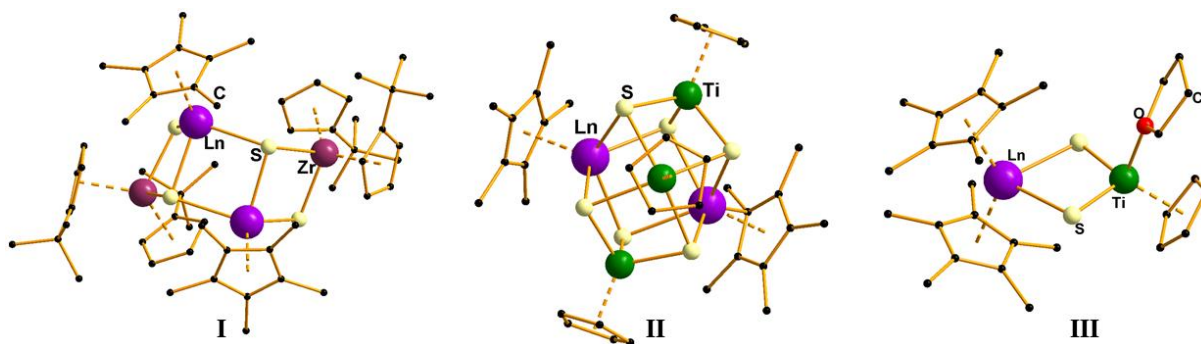


Рис. 1. Строение комплексов I - $[\text{}^{\text{tBu}}\text{Cr}_2\text{Zr}(\mu\text{-S})(\mu_3\text{-S})\text{LnCr}^*]_2$, II - $[(\text{CrTi})_3(\mu_3\text{-S})_6(\text{Cr}^*\text{Ln})_2]$, III - $[\text{Cr}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-S})_2\text{TiCr}(\text{thf})]$

В результате проведенного исследования показана перспективность использования кислотно-основного подхода для получения гетерометаллических *d/4f* сульфидных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 16-13-10294). Авторы благодарят М. Ю. Афонина, Т. С. Сухих и С. Н. Конченко.

Изучение оптических свойств рН-чувствительного семейства комплексов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами

М. В. Марчук

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
marchuk@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_07

Как известно, октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена состава $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ - внутренние лиганды; L = апикальные лиганды органической/неорганической природы) обладают ярко выраженной люминесценцией в красной и ближней ИК-области. При этом отмечается их высокая фотостабильность, а также высокие квантовые выходы и времена жизни люминесценции. Благодаря данным свойствам такие соединения могут быть успешно использованы в различных методах люминесцентного анализа, и в фотодинамической терапии. Однако на сегодняшний день природа люминесценции таких комплексов изучена в малой степени. В литературе встречаются несколько работ, показывающих, что на люминесценцию влияют такие факторы как внутреннее и апикальное лигандное окружение, размер противоионов, а также плотность упаковки кристаллической решетки.

Кластерные комплексы молибдена $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ с H_2O и ОН-лигандами являются удобными объектами для изучения влияния вышеперечисленных факторов на их люминесцентные свойства из-за схожего лигандного окружения, а также возможности варьирования этого окружения внутри одного соединения.

Так, в данной работе были впервые получены катионные комплексы состава $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{An})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{NO}_3^-$, $n = 3$; $\text{An} = \text{OTs}^-$ (п-толуолсульфонат), $n = 2$), и нейтральный $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Для расширения ряда веществ также был получен $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. Поглощение и люминесценция в твердом теле показали, что для данного набора веществ с увеличением количества протонированных ОН-групп происходит сдвиг поглощения в коротковолновую область, а увеличение плотности кристаллической решетки способствует снижению интенсивности люминесценции и батохромному сдвигу максимума.

Кроме того, с помощью метода спектрофотометрии установлено, что из водорастворимого $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ путем варьирования рН образуются комплексы состава $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_4$ (сильнокислая среда) и $\text{K}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OH})_6]$ (сильнощелочная среда). При этом, увеличение количества электроноакцепторных лигандов (H_2O) приводит к возрастанию интенсивности люминесценции водных растворов и гипсохромному сдвигу максимумов спектров.

Также стоит отметить, что каждый спектр люминесценции в данной работе был разложен на составляющие его компоненты при помощи функции Гаусса. Таким образом, при уменьшении плотности упаковки и увеличении количества электроноакцепторных лигандов в структуре возрастает вклад коротковолновой компоненты спектра, что приводит к гипсохромному сдвигу максимума и возрастанию интенсивности люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-20109). Автор благодарит научных руководителей д.х.н. М. А. Шестопалова и к.х.н. Ю. А. Воротникова.

[1] M. V. Marchuk, N. A. Vorotnikova, Y. A. Vorotnikov, N. V. Kuratieva, D. V. Stass, M. A. Shestopalov, *Dalton Trans.*, **2021**, 50(25), 8794-8802.

Новые аспекты химии рутенийсодержащих полиоксометаллатов

А. А. Мухачева

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
mukhacheva@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_08

Полиоксометаллаты (ПОМ), содержащие рутений в структуре, привлекают внимание исследователей, благодаря структурному разнообразию и большому потенциалу с точки зрения прикладных свойств, в первую очередь каталитических. Такие соединения должны показывать синергетический эффект в катализе различных реакций за счёт сочетания каталитически активных составляющих в одной структуре. Поиск подобных систем является интересной и востребованной задачей.

В данной работе получен и охарактеризован ряд новых комплексов ПОМ, содержащих рутений. Образование комплексов происходило в результате трёх подходов: 1) самосборки из простейших исходных реагентов; 2) координации рутения без изменения строения полиоксоаниона; 3) координации рутения с перестройкой исходного ПОМ.

Нагревание простейших исходных $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ и Na_2WO_4 в водном растворе приводит к самосборке $Na_6[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]$. При понижении pH раствора этой соли можно получить продукты с различной степенью протонирования: $Na_{5.5}H_{0.5}\langle Ru_2W_8 \rangle$, $Na_5H\langle Ru_2W_8 \rangle$, $Na_3H_3\langle Ru_2W_8 \rangle$, $NaH_5\langle Ru_2W_8 \rangle$, при этом различие в соотношении Na^+/H^+ влияет на строение кристаллической решетки. ЦВА полиоксоаниона показывает необратимую волну окисления $Ru(II)/Ru(III)$, а также активность при электрокаталитическом окислении метанола.

При координации группировки $\{Ru(NO)\}^{3+}$ к $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ сохраняется строение полиоксоаниона типа Кеггина с образованием комплекса $[PW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{4-}$. При фотолизе раствора NO-лиганд замещается на молекулу растворителя с образованием комплекса $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{III}(CH_3CN)\}]^{4-}$. Его реакция с азидом натрия приводит к образованию трёх комплексов $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{III}N_3\}]^{5-}$, $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{III}(N_4HC-CH_3)\}]^{4-}$, $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{II}N_2\}]^{5-}$. Электрохимические свойства были изучены для всех соединений. Характерной является волна окисления пары $Ru(II)/Ru(III)$, которая во всех случаях обратима.

В случае координации $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ к полиоксоаниону $[VNb_{14}O_{42}(CO_3)_2]^{13-}$ происходит перегруппировка исходного ПОМ с удалением двух фрагментов $\{NbO(CO_3)\}^+$. В результате образуются комплексы, содержащие от 3 до 5 металлоорганических групп (Рис. 1). В водном растворе образуется смесь $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ и $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$, при этом хроматографическое разделение этих комплексов приводит к превращению обеих частиц в $[\{(C_6H_6)Ru\}_5VNb_{12}O_{40}]^{5-}$.

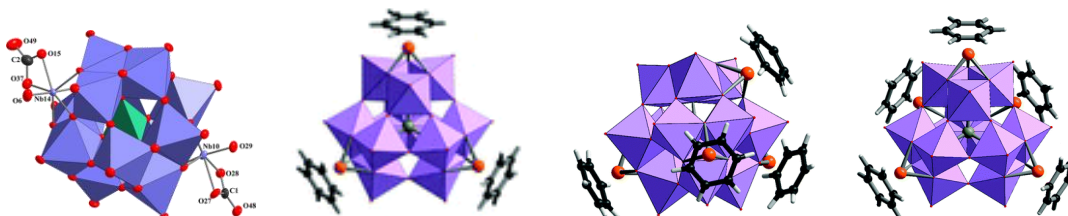


Рис. 1. Структуры исходного ПОМ и конечных полианионов с 3, 4 и 5 металлоорганическими группами $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-10027). Автор благодарит научного руководителя д.х.н. П. А. Абрамова.

Дизайн, синтез и применение люминесцентных МОКП для детектирования загрязняющих веществ

Д. И. Павлов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
pavlov@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_09

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это кристаллические вещества, получаемые с помощью связывания катионов металлов или металлических кластеров политопными органическими лигандами в периодические структуры. Свойства МОКП возможно изменять в широких пределах, а также получать МОКП с заранее заданными свойствами. В результате, для МОКП было предложено огромное количество потенциальных применений: в катализе, хранении газов и разделении их смесей, для детектирования различных частиц в растворе или газовой фазе. Отдельную область представляет собой изучение люминесцентных МОКП, демонстрирующих аналитический отклик на присутствие ионов или малых молекул. Таким откликом может быть изменение интенсивности люминесценции, квантового выхода, положения максимума, времен жизни люминесценции.

Нами получен ряд люминесцентных координационных полимеров с использованием лигандов-производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, которые зачастую являются хорошими флуорофорами. В результате изучения их люминесцентных свойств удалось установить, что одно из полученных соединений демонстрирует зависимость интенсивности люминесценции от концентрации аммиака либо алифатических аминов в водном растворе. Кроме того, было получено соединений демонстрирующее такой же отклик на присутствие ионов алюминия в растворе диметилацетамида (рис. 1). Для обоих соединений подробно изучены фотофизические свойства, рассчитаны пределы обнаружения, изучена селективность, предложены механизмы, отвечающие за появление отклика люминесценции.

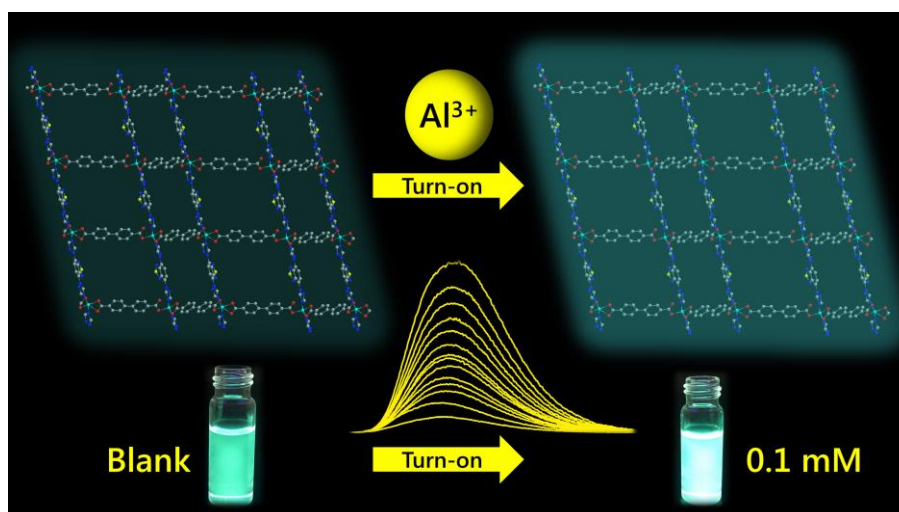


Рис. 1. Схематическая иллюстрация разгорания люминесценции одного из полимеров в присутствии ионов алюминия

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-33-70026). Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. А. С. Потапову.

Новый подход к синтезу бромидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена

А. А. Петунин

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
petunin@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_10

Впервые дибромид молибдена $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ был получен ещё в конце XIX века [1], однако из-за своего полимерного строения это соединение ранее практически не рассматривалось в качестве реагента для получения новых бромидных комплексов молибдена растворными методами. Перспективы использования $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ в качестве исходного соединения очевидны как с экономической точки зрения, так и с точки зрения трудозатрат: он легко получается в одну стадию из простых элементов и не требует дополнительных стадий очистки. В рамках данной работы нам удалось разработать методику получения нейтрального кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_4(\text{DMSO})_2]$, путём растворения $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ в ДМСО под действием ультразвука. Из-за присутствия лабильных терминальных лигандов (ДМСО), данный кластерный комплекс способен вступать в реакции замещения даже в мягких условиях. Нами были получены и структурно охарактеризованы продукты замещения с азидными, роданидными и нитратными лигандами. Интересно отметить, что не смотря на ожидание получения соответственных дизамещённых комплексов, в ходе данных реакций образовывались шестизамещённые комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{L})_6]^{2-}$.

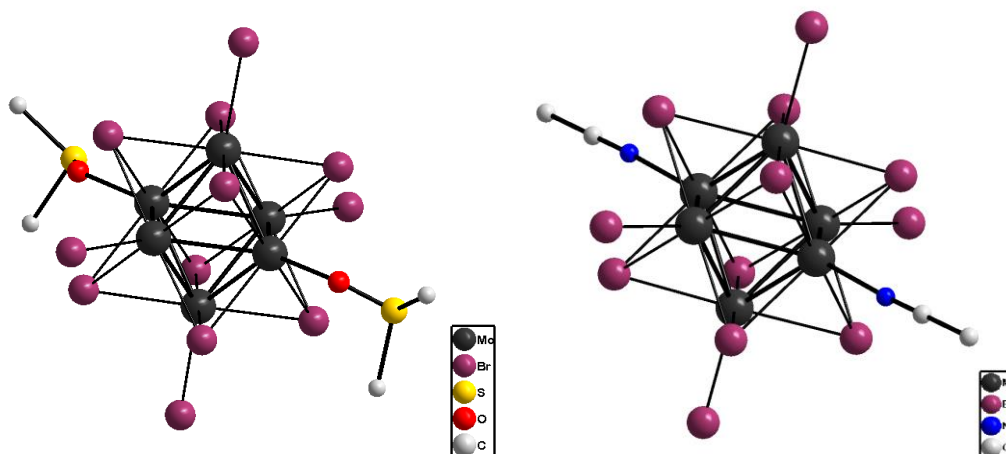


Рис. 1. Строение кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_4(\text{DMSO})_2]$ (слева) и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (справа)

Данная методика была адаптирована и для других растворителей, а именно для ацетонитрила (CH_3CN) и пиридина (Py). Нами был получен кластерный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, который так же может быть использован в качестве исходного соединения в реакциях замещения терминальных лигандов. В случае с пиридиновым комплексом, получить пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы пока не удалось, но по спектрам ^1H ЯМР заметно появление сигналов координированного пиридина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (19-73-20109). Автор благодарит научного руководителя к.х.н. Ю. А. Воротникова.

[1] W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem.*, **1859**, 77 (1), 88-119.

Тонкие плёнки $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$: АСО-синтез, состав, механизм роста

Д. Е. Петухова

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
petukhova@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_11

Пленки TiO_2 , Sc_2O_3 и $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ толщиной 32,0-80,0 нм получены на подложках монокристаллического кремния методом атомно-слоевого осаждения (АСО) при $T = 300^\circ\text{C}$ с использованием тетрахлорида титана TiCl_4 , *трис*-(метилциклопентадиенила) скандия $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$ и паров воды как реагентов. Температура источников TiCl_4 и $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$ составляла 25°C и 175°C соответственно. Для варьирования состава плёнок задавалось различное соотношение циклов осаждения $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$. Суммарное количество реакционных циклов составляло 1000 во всех экспериментах. Состав, структура и оптические свойства плёнок охарактеризованы методами РФЭС, СЭМ, АСМ, рентгеновской дифракции и спектральной эллипсометрии.

По данным РФЭС в пленках присутствуют скандий, титан и кислород. Углерод является поверхностным загрязнением и удаляется при очистке поверхности образца пучком ионов Ar^+ . Соотношение $[\text{Sc}]/[\text{Sc}+\text{Ti}]$ коррелирует с условиями эксперимента (соотношением циклов осаждения Sc_2O_3 и TiO_2 в реакционном суперцикле).

Формирование твердых растворов подтверждается данными РФЭС и рентгеновской дифракции. Зависимость толщины пленок от соотношения реакционных циклов Sc_2O_3 и TiO_2 свидетельствует об изменении механизма роста плёнок при переходе от индивидуальных оксидов к двойной системе.

Получены АСМ-изображения и профили шероховатости и рассчитаны значения среднеквадратичной шероховатости S_q всех образцов (Табл. 1).

Табл. 1. Состав и значения среднеквадратичной шероховатости образцов, полученных при различном соотношении реакционных циклов в суперцикле.

| Соотношение циклов осаждения $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ | Соотношение $[\text{Sc}]/[\text{Sc}+\text{Ti}]$ по данным РФЭС, % | Среднеквадратичная шероховатость S_q , нм |
|---|---|---|
| 0:1 | 0 | 0,162 |
| 1:7 | 13 | 3,128 |
| 1:3 | 25 | 0,239 |
| 1:1 | 44 | 0,270 |
| 3:1 | 64 | 0,507 |
| 7:1 | 85 | 0,623 |
| 1:0 | 100 | 0,235 |

Высокие значения S_q для пленок с преобладанием одного из оксидов свидетельствуют о значительном вкладе островкового механизма роста [1].

Работа выполнена в рамках госзадания. Автор благодарит научных руководителей к.х.н. М.С. Лебедева и к.х.н. М.Ю. Афонина, а также к.х.н. Е.А. Максимовского, к.х.н. И.В. Королькова, к.х.н. А.Н. Колодина и к.ф.-м.н. А.А. Сараева за методическую поддержку работы.

[1] R. L. Puurunen, W. Vandervorst, *J. Appl. Phys.*, **2004**, 96, 7686.

Водорастворимые октаэдрические кластерные комплексы молибдена

А. С. Пронин,^a М. В. Подурина^{a,б}

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

pronin@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_12

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена с общей формулой $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$ (X = Cl, Br, I; L – апикальные органические или неорганические лиганды) известны уже несколько десятилетий и стали предметом обширных исследований. Данные комплексы проявляют яркую люминесценцию в области наименьшего поглощения живых тканей (550 – 950 нм) с высокими фотофизическими показателями (время жизни и квантовый выход), а также способны фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Благодаря этим свойствам такие соединения могут найти применение в биологии и медицине в качестве агентов для биовизуализации и/или препаратов для фотодинамической терапии. Однако, большинство кластерных комплексов молибдена, известных в настоящее время, нерастворимы в воде или подвергаются гидролизу, что затрудняет их исследование в областях биологии и медицины.

Целью данной работы являлось получение новых водорастворимых и, что более важно, стабильных в водных растворах октаэдрических кластерных комплексов молибдена, а также изучение состава, строения, химических и фотофизических свойств полученных соединений. Были изучены продукты взаимодействия смешанно-лигандного комплекса $[\{Mo_6I_8\}(CN)_4(OMe)_2]^{2-}$ с различными неорганическими и органическими пролигандами, такими как NaN_3 , KSCN, 1H-BTA и др. Показано, что в ходе данных реакций происходит селективное замещение метилат-ионов, в то время как цианидные лиганды остаются координированными к кластерному ядру, что в результате приводит к образованию комплексов $[\{Mo_6I_8\}(CN)_4L_2]^{2-}$ (рис. 1). Наличие цианидных лигандов играет ключевую роль, так как обеспечивает водорастворимость и стабильность полученных соединений.

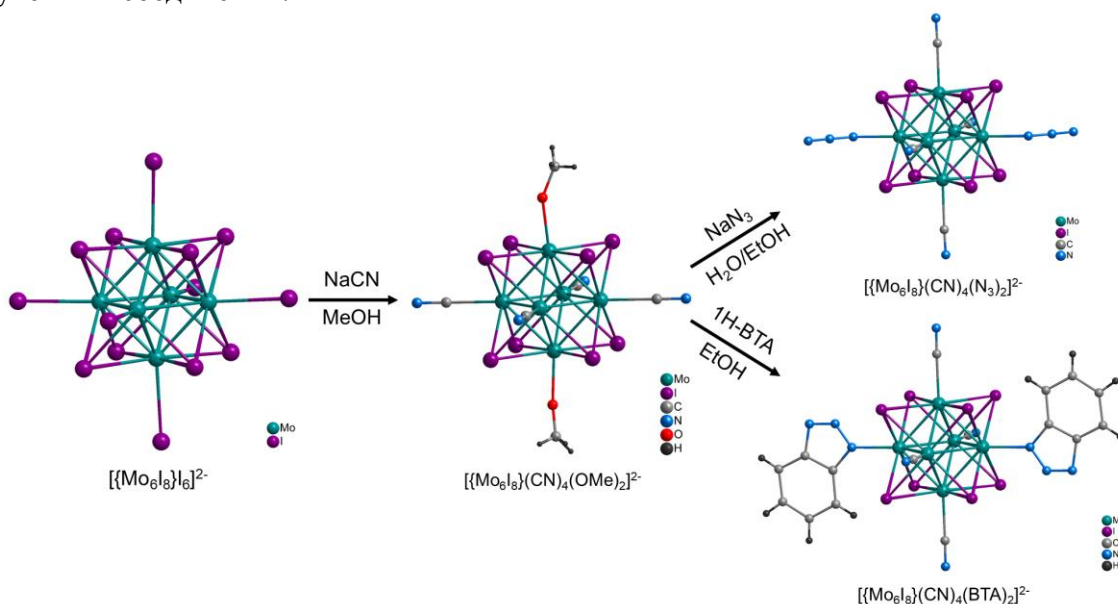


Рис. 1. Схема получения и дальнейшей модификации комплекса $[\{Mo_6I_8\}(CN)_4(OMe)_2]^{2-}$

Автор благодарит научного руководителя д.х.н. Ю. В. Миронова.

Синтез, строение и восстановительная активность комплексов лантаноидов (Dy, Ho) с *o*-иминобензохиноновым лигандом

Д. К. Синица

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
sinitsa@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_13

Замещенные *o*-иминохиноны являются примерами простых и хорошо изученных редокс-активных лигандов. Они могут обратимо принимать до трех электронов и таким образом менять свое зарядовое состояние: нейтральный иминоквинон (IQ), иминосемихинон анион-радикал (ISQ⁻) и амидофенолят дианион (AP²⁻), участвуя в обратимых реакциях внутримолекулярного переноса электрона в координационной сфере металла. Восстановительный потенциал *o*-иминохинонов находится между таковыми для *o*-хинонов и *o*-дииминов, что существенно увеличивает разнообразие получаемых комплексов с *o*-иминосемихиноном в условиях, где *o*-хиноны восстанавливаются до дианионного состояния, а диимины остаются в нейтральном. Также, благодаря возможности варьирования заместителей в карбоцикле и у атома азота, иминоквиноны дают возможность «настройки» стерического влияния и редокс-потенциала. Однако, химия лантаноидов с иминоквиноновыми лигандами остаются малоизученной. Учитывая высокий магнитный момент ионов лантаноидов и большую магнитную анизотропию [1], их комплексы с лигандами в радикальном состоянии могут проявлять интересное сочетание магнитных и окислительно-восстановительных свойств.

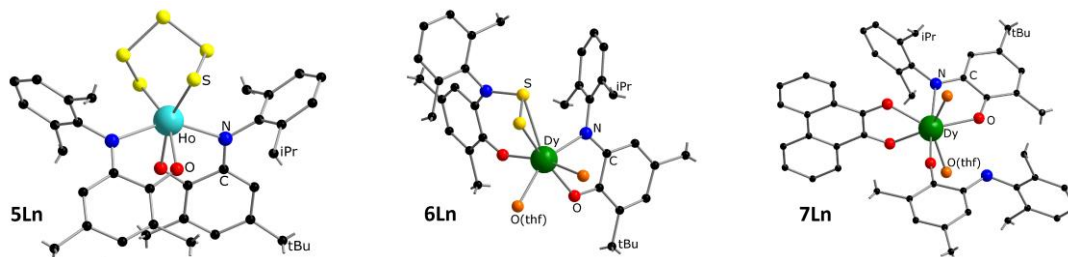


Рис. 1. Полученные комплексы лантаноидов с иминоквиноновым лигандом (по данным РСА, лиганды показаны в упрощенном виде).

Данная работа посвящена разработке методов синтеза, определению структур и восстановительной активности комплексов лантаноидов (Ln = Dy, Ho) с лигандом 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-ди-изо-пропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (dippIQ). Мы получили гомолигандные комплексы [Ln(dippIQ)₂I₃] (**1Ln**), восстановление которых 2 или 4 эквивалентами KС₈ приводит к [Ln(dippISQ)₂I(thf)₂] (**2Ln**) или [KLn(dippAP)₂(thf)₄] (**3Ln**), соответственно. Добавление 3 эквивалентов KС₈ привело к смешанолигандному комплексу [Ln(dippAP)(dippISQ)(thf)₂] (**4Ln**). Для проверки восстановительных свойств комплексов, в качестве окислителей были взяты сера и фенантренхинон (PhenQ). В результате восстановления серы **3Ln** образуется комплекс с S₅²⁻ в координационной сфере, [Ln(dippISQ)₂(S₅)]⁻ (**5Ln**). Похожая реакция, но с комплексом **4Ln** приводит к внедрению цепочки из двух атомов серы по связи N–Ln с формированием нового типа лиганда (dippAP)S₂²⁻ и образованию комплекса [Ln(dippISQ){(dippAP)S₂}(thf)₂] (**6Ln**). Реакция **4Ln** с PhenQ приводит к его одноэлектронному восстановлению и образованию гетеролигандного комплекса [Ln(dippISQ)(dippISQ)(PhenSQ)(thf)₂] (**7Ln**). Обсуждаются возможные маршруты реакций, приводящие к указанным соединениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00568). Автор благодарит научного руководителя к.х.н. Пушкарёвского Н. А., а также к.х.н. Сухих Т. С. и д.х.н. Конченко С. Н.

[1] D. K. Sinitsa, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, *Polyhedron*, **2021**, 195, 114967.

Нуклеация и рост газовых гидратов в присутствии гуминовых кислот

Д. А. Струков,^a А. К. Сагидуллин,^a А. Ю. Манаков,^a
С. С. Скиба,^a Т. П. Адамова,^a А. С. Стопорев^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
strukov@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_14

Одним из процессов кристаллизации, приобретающих все большее внимание исследователей, является процесс получения газовых гидратов. Это происходит в связи с развитием газогидратных технологий хранения, транспортировки и утилизации природных, попутных нефтяных и техногенных газов, а также разделения газовых смесей [1, 2].

Центральное место в этих технологиях занимают процессы получения гидратов, и связанная с ними проблема низких скоростей нуклеации и роста гидратной фазы. В настоящий момент для увеличения скорости роста гидрата и степени превращения воды в гидрат используются добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Известно, что природным ПАВом являются гуминовые кислоты. В данной работе изучается влияние растворов гуминовых кислот на нуклеацию и рост газовых гидратов метана в статических условиях. Для проведения экспериментов в работе использовались гуминовые кислоты, полученные путём ступенчатой экстракции из бурых углей Итатского месторождения Красноярского края.

В ходе работы было впервые экспериментально исследовано влияние растворённых гуминовых кислот на нуклеацию и рост газовых гидратов метана в статических условиях. Как оказалось, добавки гуминовых кислот в большинстве случаев увеличивают скорости нуклеации газового гидрата метана в статических условиях, при этом во всех случаях резко увеличивается скорость роста гидрата. На сегодняшний день, гуминовые кислоты оказываются наиболее дешевым и экологичным «промотором» гидратообразования.

Авторы благодарят научного руководителя д.х.н. Манакова А. Ю. и всех сотрудников лаборатории клатратных соединений.

[1] A. Chapoy, R. Anderson, B. Tohidi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (4), 746-747.

[2] A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, D. Richon, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Chem. Thermodyn.*, **2012**, 46, 62-71.

Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с *d*-металлами

Р. М. Хисамов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
khisamov@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_15

Органические производные 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (NH₂-btd) и координационные соединения на их основе привлекают большое внимание исследователей благодаря богатству структурных мотивов и интересным фотофизическим свойствам [1]. NH₂-btd флуоресцирует с максимумом при 410 нм. Модификация NH₂-btd с помощью различных органических заместителей и комплексообразование с *d*-металлами приводит к изменению области эмиссии и ее механизма.

В данной работе были синтезированы три фосфорсодержащих производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола со связями P-N: N,N-бис(дифенилфосфанил)-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин ((Ph₂P)₂N-btd) [2], N-дифенилфосфино-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин (Ph₂PNH-btd) и N,N'-бис(2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-1-фенилфосфандиамин (PhP(NH-btd)₂) [3]. Используя эти фосфиноамины в качестве лигандов получены координационные соединения *d*-металлов (Cu(I), Zn(II), Pt(II) и Pd(II)). Для фосфиноаминов и координационных соединений исследованы фотофизические свойства.

Фосфиноамины (Ph₂P)₂N-btd и PhP(NH-btd)₂ люминесцируют по типу флуоресценции с временем жизни в наносекундном диапазоне. Комплексы же с медью [CuCl((Ph₂P)₂N-btd)]_n и [CuCl(PhP(NH-btd)₂)], в которых лиганды координированы через атомы азота гетероцикла, демонстрируют эмиссию с временами жизни в микросекундном диапазоне – 55 мкс и 130 мкс соответственно.

В отличие от двух других фосфиноаминов, Ph₂PNH-btd люминесцирует по типу флуоресценции и имеет нетривиальное послесвечение, которое можно описать как комбинацию термически активируемой замедленной флуоресценции (TADF) и фосфоресценции. Ph₂PNH-btd в растворах разной концентрации в *n*-гексане показывает агрегационно-индуцированную эмиссию (AIE): увеличение концентрации значительно увеличивает квантовый выход эмиссии, а также время жизни возбужденного состояния. Координационные соединения Ph₂PNH-btd с медью (I) [CuCl(Ph₂PNH-btd)]_n, [CuCl(Ph₂PNH-btd)₂] и [CuCl(Ph₂PNH-btd)₃] и с цинком (II) [ZnCl₂(Ph₂PNH-btd)₂] также показали послесвечение фотолюминесценции.

Автор благодарит научного руководителя к.х.н. Т. С. Сухих.

- [1] T. S. Sukhikh, D. S. Ogienko, D. A. Bashirov, S. N. Konchenko, *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68, 651–661.
[2] T. S. Sukhikh, R. M. Khisamov, D. A. Bashirov, V. Y. Komarov, M. S. Molokeev, A. A. Ryadun, E. Benassi, S.N. Konchenko, *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20, 5796–5807.
[3] R. Khisamov, T. Sukhikh, D. Bashirov, A. Ryadun, S. Konchenko, *Molecules*, **2020**, 25, 2428.

Дисперсии наночастиц Au, Ag, SiO₂ и TiO₂: синтез, свойства, пленки и композиты на их основе

Н. О. Шапаренко

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
shaparenko@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_16

Стабильные золи наночастиц с высокой электрофоретической подвижностью широко применяются в электрофоретических дисплеях (e-books), принтерах для 2 и 3D печати в качестве металл содержащих сольвентных чернил. С помощью золь методом электрофоретического осаждения (EPD) производят формирование высококачественных антикоррозионных покрытий, предотвращают фрикционный износ двигателей внутреннего сгорания и проточную электризацию трубопроводов при обработке и транспортировке нефти. В связи с чем исследование и создание стабильных гидро- и органозоль наночастиц является весьма актуальной практической и научной задачей. В соответствии с теорией Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) важнейшими факторами, определяющими стабильность золь, являются поверхностный потенциал (заряд) частиц и толщина диффузного двойного электрического слоя (ДЭС). Помимо стабильности эти фундаментальные параметры наночастиц в жидких средах определяют электрофоретическую подвижность.

Цель работы заключалась в получении и анализе электроповерхностных свойств и стабильности органозоль наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂ в растворах АОТ в предельных углеводородах и в их смесях с хлороформом в широком диапазоне концентраций (до и выше ККМ).

В обратных микроэмульсиях и эмульсиях АОТ были синтезированы и охарактеризованы (ФКС, PALS) исходные органозоли наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂ с разным гидродинамическим диаметром ($5 \div 225$ нм) и электрофоретической подвижностью ($-0.9 \cdot 10^{-10} \div 3.8 \cdot 10^{-10}$ м²/(В·с)). Показано, что эффективным способом, увеличивающим подвижность наночастиц, является разбавление исходных органозоль хлороформом. Набором физико-химических методов исследована структура растворов АОТ в органических растворителях. Установлены носители и концентрации свободных зарядов в широком диапазоне концентраций АОТ, что позволило корректно рассчитать толщину диффузной части ДЭС, электрокинетические потенциалы наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂ и энергии их взаимодействия в рамках теории ДЛФО. Разработанная процедура замены растворителя в органозолях методом неводного электрофореза и применение смесей неполярный-полярный растворитель дало возможность значительно увеличить электрофоретическую подвижность наночастиц в области низких концентраций АОТ (в хлороформе получены рекордные для сред с низкой диэлектрической проницаемостью значения электрофоретической подвижности $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ м²/(В·с)).

Показано, что из электрофоретических концентратов наночастиц металлов и оксидов, и их редиспергатов в различных растворителях и их смесях можно получать испарением и/или термоллизом поверхностные пленки с полезными и перспективными свойствами (проводимостью, фотоактивностью и сенсорикой). Путем сорбции в хлороформе получены электростатически связанные агрегаты наночастиц типа SiO₂@Au и SiO₂@Ag в виде ультрадисперсных порошков и органозоль. Продемонстрирована возможность получения композитов наночастиц в матрице полистирола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 19-33-90022 и 20-03-00017). Автор благодарит научного руководителя д.х.н. А. И. Булавченко.

ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ



**Синтез и исследование каталитических свойств пористых сплавов
на основе металлов подгруппы железа
в реакции разложения углеводородов водородсодержащего газа**

А. Д. Варыгин^{a,б} А. А. Попов^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.varygin@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/LAR_17

Водородсодержащий газ представляет собой газ с высоким содержанием водорода (70–90 об. %) и примесями углеводородов (C₁–C₆), который образуется в процессе каталитического риформинга нефти. Его последующая очистка с получением чистого водорода осуществляется в промышленности с помощью различных адсорбционных систем.

Известно, что металлы подгруппы железа (железо, кобальт, никель) катализируют процесс разложения углеводородов по механизму карбидного цикла с получением углеродных наноструктурированных волокон и водорода. Добавление других переходных или платиновых металлов к железу, кобальту и никелю может приводить к положительному синергетическому эффекту. Этот процесс можно использовать для очистки водородсодержащего газа от углеводородов с попутным получением композиционных материалов на основе углеродных нановолокон, которые за счет своей развитой поверхности и высокой электрической проводимости могут найти применение в качестве диспергирующих добавок или носителей для электрохимических процессов.

Пористые сплавы являются перспективными катализаторами разложения углеводородов за счет своей разветвленной структуры, высокой удельной поверхности, а также устойчивости к укрупнению при повышенных температурах, в сравнении с изолированными наночастицами.

В докладе представлен метод синтеза пористых сплавов на основе железа и кобальта путем восстановительного термолиза в контролируемых условиях специально приготовленных предшественников в необходимых пропорциях. Элементный состав сплавов, фазовый состав и микроструктура исследованы рядом физико-химических методов: АЭС, ААС, РФА, ПЭМ, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота по методу БЭТ.

В ходе исследования получены пористые сплавы в системах Co-Pd, Co-Cu, Fe-Pd, Fe-Cu, а также Co-Ni-Cu, которые были протестированы в реакциях разложения углеводородов (этилен, смесь пропан-бутан). Исследована зависимость активности катализаторов от состава сплава, вида прекурсоров и температуры их термолиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-13-00414). Авторы благодарят научных руководителей д.х.н. Ю. В. Шубина, к.х.н. П. Е. Плюснина и сотрудников ИК СО РАН к.х.н. Ю. И. Баумана и к.х.н. И. В. Мишакова.

Синтез, строение и свойства новых металл-органических координационных полимеров на основе октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты

В. С. Гусаров

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

v.gusarov@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/LAR_18

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют новый класс функциональных материалов, перспективных в гетерогенном катализе, для хранения газов и их разделения, в качестве люминесцентных материалов и пр. Ожидается, что замена атомов водорода на фтор в составе органического лиганда приведет к появлению гидрофобных свойств МОКП, изменению адсорбционной емкости и селективности адсорбции, увеличению интенсивности фотолюминесценции, однако такие соединения изучены существенно меньше, чем МОКП на основе нефторированных лигандов. В литературе известно несколько примеров структурно охарактеризованных медных и цинковых комплексов с анионами октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты (H_2oFBPDC). Целью настоящей работы является получение, установление строения и изучение адсорбционных и фотолюминесцентных свойств новых МОКП с лигандом oFBPDC^{2-} .

В нашей работе были получены новые кадмиевые координационные полимеры на основе oFBPDC^{2-} : цепочечный $[\text{Cd}_3(\text{CH}_3\text{OH})_{10}(\text{oFBPDC})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**), слоистые $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})]$ (**2**), $[\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**; 2,2'-bpy – 2,2'-бипиридин), $[\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{oFBPDC})_2]$ (**4**), $[\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 6(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (**5**) а также каркасные $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{oFBPDC})] \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**) и $[\text{Cd}(2,2'\text{-bpy})(\text{oFBPDC})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**). Также была получена серия лантанидных каркасов состава $[\text{Ln}(\text{DMC})(\text{NO}_3)(\text{oFBPDC})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8-Ce**, **9-Pr**, **10-Nd**, **11-Sm**, **12-Eu**, **13-Gd**; DMC – диметилкарбонат). Синтез МОКП проводили сольвотермальным способом. Строение всех соединений установлено методом РСА. Для характеристики полученных МОКП использовали следующий набор методов: РФА, СННФ-анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ. Соединения **2** и **5** является структурным цинковых МОКП, в то время как для соединения **1** такого аналога нет. МОКП **3**, **4** и **5** образованы одинаковым строительным блоком $[\text{Cd}_2(\text{RCO}_2)_4(2,2'\text{-bpy})_2]$, но имеют разную упаковку слоев. Для перманентно пористых МОКП **6** и **7** были изучены адсорбционные свойства. Удельные поверхности $S(\text{ВЕТ})$ для них составили 760 и 271 $\text{m}^2/\text{г}$, объем пор – 0,519 и 0,115 $\text{cm}^3/\text{г}$ соответственно. Соединение **7** демонстрирует высокую селективность адсорбции в бинарных газовых смесях $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_4$ и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$ при температуре 0 и 25°C. Для соединений **11**, **12** были записаны спектры фотолюминесценции с квантовыми выходами 3,8 и 30 % соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-43-540004). Автор благодарит научного руководителя к.х.н. А. М. Чеплакову.

Поиск потенциальных антиоксидантных агентов в ряду комплексов Mn(II) с производными полипиридина и 5-фенилтетразолом

Е. А. Ермакова,^{a,б,в} Ю. А. Голубева,^а К. С. Смирнова^а

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск 630090

^вНИИМББ – структурное подразделение ФИЦ ФТМ,

ул. Тимакова 2/12, Новосибирск 630060

ermakova2299@gmail.com

DOI: 10.26902/LAR_19

Антиоксиданты защищают организм человека от активных форм кислорода, таких как супероксид-анион (O_2^-), пероксид водорода и гидроксильный радикал (OH^\bullet), которые вызывают преждевременное старение организма (повреждение липидов, белков, ДНК и т.д.). Несмотря на наличие в организме ферментного и неферментного механизмов защиты от антиоксидантов, организм не может избавиться от всех активных форм кислорода, поэтому поиск и изучение антиоксидантных соединений является важной областью исследования в медицинской химии. Кроме того, тетразолы являются известными фармакофорами и проявляют более 20 видов биологической активности, включая антиоксидантную. Поскольку в комплексных соединениях свойства лигандов могут усиливаться, синтез и исследование тетразолсодержащих комплексов является актуальной задачей.

В рамках работы синтезированы и охарактеризованы смешаннолигандные комплексы Mn(II) состава: $[Mn_3(bipy)_2L_4(OAc)_2]$ (**1**), $[Mn_2(dmbipy)_2L_2(OAc)_2]$ (**2**) и $[Mn(dmphen)_2L_2]$ (**3**), где L – 5-фенилтетразолат анион, bipy – 2,2'-бипиридин, dmbipy – 4,7-диметил-2,2'-бипиридин, dmphen – 4,7-диметил-1,10-фенантролин. Кристаллические структуры комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. Стабильность полученных соединений в растворе изучена с помощью оптической спектроскопии. Антиоксидантная активность исследована с использованием стабильного радикала – 2,2'-азино-бис-(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS^{•+}), – который поглощает свет с длиной волны 734 нм и при восстановлении становится бесцветным. Лиганды почти не проявляют активности по улавливанию радикалов, при этом активность комплексов увеличивается благодаря присутствию металла, способного легко изменять степень окисления. Комплекс **1** обладает максимальной антиоксидантной активностью среди полученных соединений.

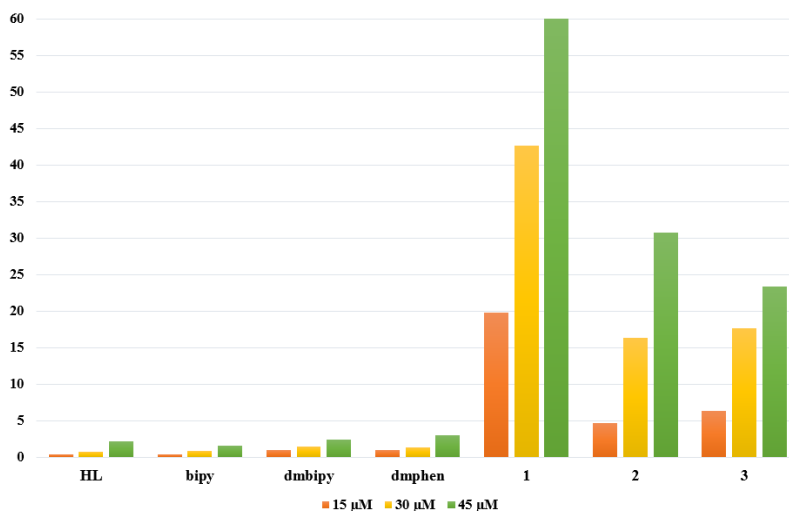


Рис. 1. Антиоксидантная активность комплексов и лигандов *in vitro*

Авторы благодарят научного руководителя к.х.н. Лидер Е.В.

Синтез и исследование люминесцентных свойств новых комплексных соединений лантанидов(III) с производными β -енаминдиона

Е. А. Иванова,^{a,b} К. С. Смирнова^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^bНГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск 630090

ivanovaea@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_20

Получение комплексов лантанидов является актуальной задачей в химии, поскольку данные соединения проявляют магнитные и фотолюминесцентные свойства, вследствие чего потенциально могут быть использованы в промышленности и медицине.

В представленной работе синтезированы и охарактеризованы новые комплексные соединения состава $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ с 2-[(4-метоксифениламино)метиле]-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом (L^1) и 2-[(2-метоксифениламино)метиле]-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом (L^2). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что лиганды проявляют бидентатно-мостиковую координацию атомами кислорода и тем самым связывают ионы лантанидов в полимерную структуру (рис. 1).

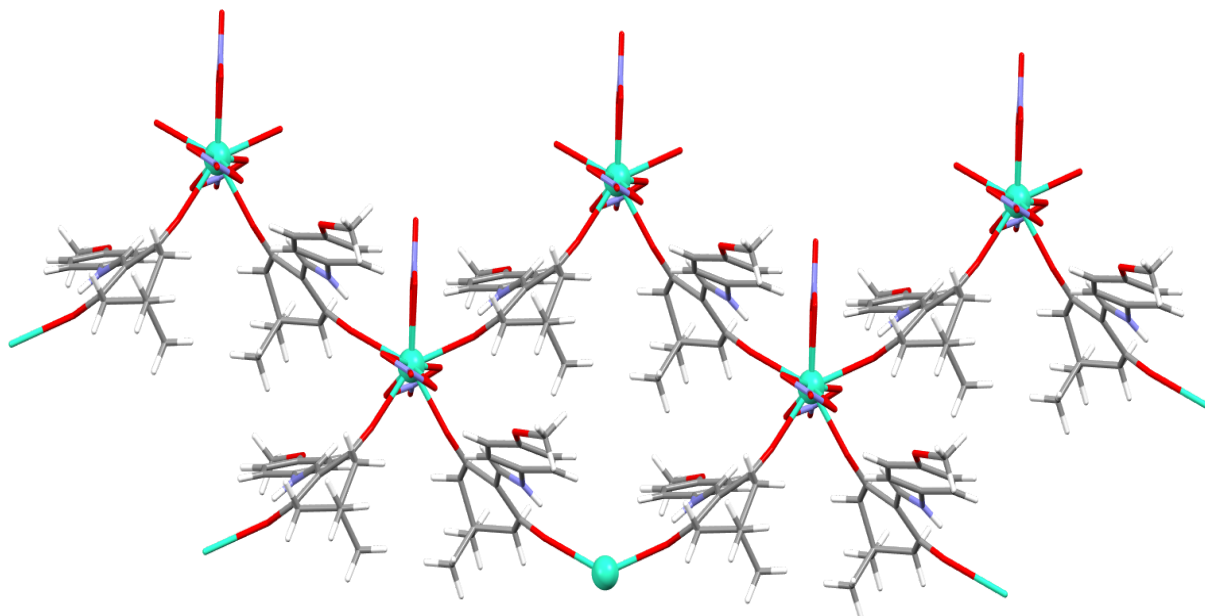


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Tb}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3]_n$

Исследованы фотолюминесцентные свойства лигандов и полученных комплексов. В спектрах люминесценции лигандов наблюдается однополосная флюоресценция. По данным спектров эмиссии в комплексе $[\text{Eu}(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ происходит частичный перенос энергии с лиганда на ион металла (присутствуют полосы как лиганда, так и характерные полосы для иона европия), в случае комплекса $[\text{Eu}(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_3]_n$ наблюдается полный перенос энергии с лиганда на ион европия (присутствуют только полосы, характерные для иона европия).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИИХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований. Авторы благодарят научного руководителя к.х.н. Е. В. Лидер.

**Комплексные соли, содержащие $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
и неблагородные металлы (Cr, Mo, W),
как предшественники наноразмерных биметаллических систем**

В. И. Лагунова,^{a,б} Е. Ю. Филатов,^a П. Е. Плюснин,^a С. В. Коренев^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

varvara@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_21

Наноразмерные биметаллические соединения (в том числе твердые растворы и нанокompозитные материалы) нашли широкое применение в различных технологических сферах, науке и медицине в качестве электропроводящих и магнитных материалов. Но наибольшую распространенность получили в качестве катализаторов в различных промышленно значимых процессах. Рассматривая методы получения биметаллических наносистем, особое внимание стоит уделить термолизу соединений-предшественников. Прекурсоры биметаллических наночастиц должны содержать в себе одновременно два металла в требуемом соотношении. Роль таких прекурсоров могут выполнять двойные комплексные соли (ДКС - соли с комплексным катионом и комплексным анионом). Комплексные соединения-предшественники, содержащие в своем составе одновременно два и более металла, обычно обладают низкой растворимостью, что значительно упрощает технологию их синтеза. А возможность варьирования большого числа параметров как на этапе получения предшественников, так и в процессе их термического разложения, позволяет получать разнообразные наноразмерные металлические и металлооксидные продукты, обладающие набором различных физико-химических свойств. В ходе проделанной ранее работы [1] был синтезирован набор комплексных солей в системах Pt-Cr и Pd-Cr, изучен процесс их термического разложения в различных атмосферах, получены катализаторы Pt/Pd-Cr₂O₃ и продемонстрирована их высокая каталитическая активность в реакциях полного и преимущественного окисления угарного газа. В текущей работе рассмотрен синтез комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$ и установлено, что соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{QO}_4$ (Q = Cr, Mo, W) являются изоструктурными. Показана возможность формирования твердых растворов на основе комплексных солей в системах Pt-Mo-W, Pt-Mo-Cr и Pt-Cr-W и полнопрофильным методом установлен состав данных соединений. Для всех синтезированных комплексных солей, а также для твердых растворов на основе этих солей, проведено подробное исследование процесса термического разложения в окислительной атмосфере с определением промежуточных продуктов разложения методом РФА. Показано, что процесс термодеструкции всех изучаемых соединений протекает схожим образом. Разложение начинается в температурном диапазоне 220-240 °С. При нагреве выше 350 °С сначала происходит аморфизация продуктов разложения, а затем кристаллизация платины. Дальнейшее повышение температуры (>600 °С) приводит к кристаллизации оксидов неблагородных металлов или твердых растворов на основе оксида одного из неблагородных металлов в случае разложения триметаллических систем. На основе полученных данных подобраны оптимальные условия для получения каталитических металл-оксидных систем и изучена их активность в реакции полного окисления угарного газа.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-23-00672).

[1] E. Filatov, V. Lagunova, D. Potemkin, N. Kuratieva, A. Zadesenets, P. Plyusnin, A. Gubanov, S. Korenev, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 4341.

Силандиамидные лиганды для сенсбилизации люминесценции лантаноидов

О. А. Миронова,^а Д. И. Лашенко^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

mironova@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/LAR_22

Силандиамидные лиганды $\{R_2Si(NR')_2\}^{2-}$ известны в химии лантаноидов с 1999 года. Они представляют интерес за счёт своего структурного сходства с широко распространёнными амидинатами и гуанидинатами, однако имеют больший отрицательный заряд (2– вместо 1–), что влечёт за собой более тесную координацию к металлуцентру и предпочтительное образование «ат»-комплексов. В ряде работ исследуется каталитическая активность силандиамидных комплексов и родственных им комплексов с силанамидными лигандами на основе 1,4,7-триазаацклонона, однако ранее не рассматривались их потенциальные люминесцентные свойства.

В этой работе мы синтезировали силандиамидные комплексы состава $[\{RE(Me_2Si(NAryl)_2)(thf)_2\}(\mu-Cl)_2]$ (Aryl = Dipp, RE = Y, Gd, Tb, Sm; Aryl = Mes, RE = Y, Gd, Tb; Dipp = 2,6-диизопропилфенил, Mes = 2,4,6-триметилфенил) и исследовали их фотофизические свойства. По спектрам люминесценции кристаллических комплексов гадолиния были определены триплетные уровни лигандов. Исходя из полученных значений (Dipp: 20540, Mes: 26310 cm^{-1}), лиганды могут выступать подходящей антенной для катионов Tb³⁺ (основной эмиссионный уровень на 20430 cm^{-1}) и Eu³⁺ (19020 и 17250 cm^{-1}), при определённых условиях, потенциально, катионов Dy³⁺ (20958 cm^{-1}) и Sm³⁺ (17800 cm^{-1}). Комплекс самария (Aryl = Dipp) не проявлял люминесцентных свойств за исключением собственной эмиссии лиганда, что может быть обусловлено как слишком большим энергетическим зазором между триплетным уровнем лиганда и возбуждённым уровнем самария, так и неподходящей геометрией координационной сферы. Для комплексов тербия была зарегистрирована яркая люминесценция с квантовыми выходами 16 и 19%.

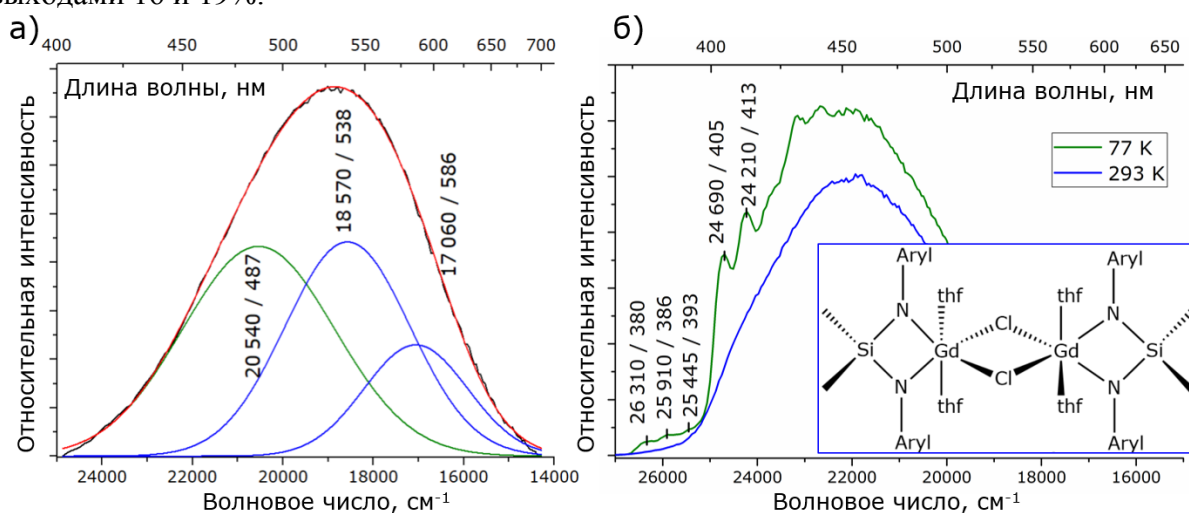


Рис. 1. Спектры люминесценции комплексов гадолиния. а) Aryl = Dipp, 77 К, показано разложение на гауссианы и их сумма; б) Aryl = Mes, отмечены пики с максимальной энергией

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-13-00287). Авторы благодарны к.х.н. Д. А. Баширову, к.х.н. Н. А. Пушкаревскому, д.х.н. С. Н. Конченко за руководство, к.х.н. Т. С. Сухих за структурную характеристику и к. ф.-м. н. А. А. Рядуну за регистрацию спектров люминесценции.

β-Дикетонаты серебра: особенности синтеза и строения, термические свойства

С. А. Гуляев,^{a,б} Е. С. Викулова,^a Т. С. Сухих,^a И. Ю. Ильин^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

lazorevka@mail.ru

DOI: 10.26902/LAR_23

β-Дикетонаты серебра, $\text{Ag}(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}')$, обладают низкими температурами разложения ($< 200^\circ\text{C}$) и светочувствительностью, что перспективно для получения Ag-содержащих материалов фотохимическими, термическими или сверхкритическими флюидными методами и для разработки чернил струйной печати проводящих элементов. Некоторые из них тестировали в процессах химического осаждения из газовой фазы [1]. Однако их применение ограничено вследствие полимерного строения, которое обуславливает низкие летучесть и растворимость в мало- и неполярных агентах. Уменьшение взаимодействий между фрагментами структуры приведет к улучшению этих характеристик. Дизайн таких β-дикетонатов серебра возможен на основании базовых знаний о структурной организации соединений этого класса.

Данная работа посвящена синтезу и систематическому исследованию строения и термических свойств комплексов Ag(I) с β-дикетонат-ионами с акцентом на выявление эффекта объемных терминальных групп: $\text{R} = \text{CF}_3$, $\text{R}' = \text{CF}_3$ (hfac), CH_3 (tfac), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ptac), $\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$ (zif); $\text{R} = \text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (thd); $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{F}_5$ (pfac). Синтезированные комплексы охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Соединения с лигандами zif и pfac получены впервые.

При синтезе фторированных комплексов по реакции Ag_2O с β-дикетоном характерно формирование $\text{Ag}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{L} = \text{hfac}$, tfac , pfac). При наличии объемных алкильных заместителей ($\text{L} = \text{ptac}$, zif) в аналогичных условиях получают безводные комплексы. Безводные кристаллы для $\text{L} = \text{tfac}$, pfac получены при медленной кристаллизации из Et_2O в двухколленной ампуле, для $\text{L} = \text{pfac}$ – при синтезе с использованием молекулярных сит.

С помощью РСА показано, что введение объемных заместителей в лиганд приводит к формированию цепочечных (1D) полимеров, тогда как в случае $\text{L} = \text{tfac}$ цепочки объединены в 3D-каркас за счет металлофильных контактов $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ (2.86 Å). Структурная организация цепей зависит от заместителей ($\text{KЧ}(\text{Ag}) = 4-5$), всегда присутствуют связи $\text{Ag}-\text{C}\alpha$ с метиленовым атомом хелатного цикла соседнего фрагмента. Донорная метокси-группа ($\text{L} = \text{zif}$) дополняет КЧ серебра, за счет чего расстояние $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ в цепочке максимально (3.90-4.13 Å). Более сложное строение имеет $[\text{Ag}(\text{pfac})]_\infty$, где можно выделить две спиральные взаимно закрученные цепи, соединенные связями $\text{Ag}-\text{O}$. При проведении ТГА в атмосфере He соединения разлагаются в интервале $100-250^\circ\text{C}$ с образованием металлического Ag (РФА), причем $[\text{Ag}(\text{zif})]_\infty$ с наименее напряженной структурой термически наиболее стабилен.

Для фторированных комплексов наблюдается включение молекул растворителя ($\text{Q} =$ ацетонитрил, ТГФ, толуол), причем наиболее характерной стехиометрией является $\text{Ag}(\text{L}) : \text{Q} = 2 : 1$. При этом в основном формируются цепочечные структуры, где повторяющийся тетраядерный фрагмент имеет два типа катионов: (1) в хелатном окружении двух анионов с дополнением КЧ до 5 за счет $\text{Ag}-\text{C}\alpha$ соседнего фрагмента (2) с координацией растворителя и дополнением КЧ за счет 4 атомов O трех анионов (одно расстояние $\text{Ag}-\text{O}_\text{L}$ удлинено: 2.60-2.73 Å). Принципиально различия состоят в функции этого атома O_L ($\text{L} = \text{pfac}$: $\mu_2\text{-O}$ (CH_3CN) и $\mu_3\text{-O}$ (C_7H_8)) и в координации толуола (π_{3-4} (pfac) и π_{2-3} (tfac)). Кристаллы стехиометрии 1 : 1 получены для $\text{L} = \text{tfac}$, $\text{Q} = \text{CH}_3\text{CN}$. В этих цепочках атомы серебра эквиваленты и имеют $\text{KЧ} = 5$ ($2^*\text{Ag}-\text{O}_{\text{хелатн}}$, $\text{Ag}-\text{O}_{\text{мост.}}$, $\text{Ag}-\text{C}\alpha$, $\text{Ag}-\text{C}_\text{Q}$).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-6148.2021.1.3.

[1] С. А. Гуляев, Е. С. Викулова, Т. С. Сухих и др., *ЖСХ*, **2021**, 62 (12), 1953-1962.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------|
| Станиславу Васильевичу Ларионову посвящается | 3 |
| Программа | 4 |
| Тезисы устных докладов | 8 |
| А. Ю. Андреева | 9 |
| Исследование механизмов обменных взаимодействий в многоядерных комплексах лантаноидов | |
| В. А. Бардин, Н. А. Воротникова, М. А. Шестопалов | 10 |
| Фотосенсибилизационные свойства наночастиц диоксида титана, допированных октаэдрическими кластерными комплексами переходных металлов | |
| А. Г. Дёмкин, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко | 11 |
| Гетеро- <i>d/f</i> -металлические полифосфидные комплексы, содержащие лантаноиды второй половины ряда | |
| Д. В. Евтушок, А. А. Иванов | 12 |
| Синтез и изучение свойств октаэдрических бромидных кластерных комплексов вольфрама с внешними галогенидными лигандами | |
| А. А. Иванов, Т. Н. Позмогова, Т. С. Голубева | 13 |
| Супрамолекулярные соединения кластерных комплексов молибдена и вольфрама с γ -циклодекстрином | |
| А. Ю. Конохова, А. Г. Дёмкин | 14 |
| Реакции гидросульфидных комплексов <i>d</i> -металлов (Ti, Ni, Zr) с аллильными производными лантаноценов как метод синтеза гетеро- <i>d/4f</i> -металлических кластеров | |
| М. В. Марчук | 15 |
| Изучение оптических свойств рН-чувствительного семейства комплексов $\{Mo_6I_8\}$ с H ₂ O и OH-лигандами | |
| А. А. Мухачева | 16 |
| Новые аспекты химии рутенийсодержащих полиоксометаллатов | |
| Д. И. Павлов | 17 |
| Дизайн, синтез и применение люминесцентных МОКП для детектирования загрязняющих веществ | |
| А. А. Петунин | 18 |
| Новый подход к синтезу бромидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена | |
| Д. Е. Петухова | 19 |
| Тонкие плёнки Sc _x Ti _{1-x} O _y : АСО-синтез, состав, механизм роста | |
| А. С. Пронин, М. В. Подурина | 20 |
| Водорастворимые октаэдрические кластерные комплексы молибдена | |
| Д. К. Саница | 21 |
| Синтез, строение и восстановительная активность комплексов лантаноидов (Dy, Ho) с <i>o</i> -иминобензохиноновым лигандом | |

| | |
|--|-----------|
| Д. А. Струков, А. К. Сагидуллин, А. Ю. Манаков, С. С. Скиба, Т. П. Адамова, А. С. Стопорев | 22 |
| Нуклеация и рост газовых гидратов в присутствии гуминовых кислот | |
| Р. М. Хисамов | 23 |
| Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с <i>d</i> -металлами | |
| Н. О. Шапаренко | 24 |
| Дисперсии наночастиц Au, Ag, SiO ₂ и TiO ₂ : синтез, свойства, пленки и композиты на их основе | |
| Тезисы стендовых докладов | 25 |
| А. Д. Варыгин, А. А. Попов | 26 |
| Синтез и исследование каталитических свойств пористых сплавов на основе металлов подгруппы железа в реакции разложения углеводородов водородсодержащего газа | |
| В. С. Гусаров | 27 |
| Синтез, строение и свойства новых металл-органических координационных полимеров на основе октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты | |
| Е. А. Ермакова, Ю. А. Голубева, К. С. Смирнова | 28 |
| Поиск потенциальных антиоксидантных агентов в ряду комплексов Mn(II) с производными полипиридина и 5-фенилтетразолом | |
| Е. А. Иванова, К. С. Смирнова | 29 |
| Синтез и исследование люминесцентных свойств новых комплексных соединений лантанидов(III) с производными β-енаминдиона | |
| В. И. Лагунова, Е. Ю. Филатов, П. Е. Плюснин, С. В. Корнев | 30 |
| Комплексные соли, содержащие [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ и неблагородные металлы (Cr, Mo, W), как предшественники наноразмерных биметаллических систем | |
| О. А. Миронова, Д. И. Лашенко | 31 |
| Силандиамидные лиганды для сенсбилизации люминесценции лантаноидов | |
| С. А. Гуляев, Е. С. Викулова, Т. С. Сухих, И. Ю. Ильин | 32 |
| β-Дикетонаты серебра: особенности синтеза и строения, термические свойства | |
| Содержание | 33 |

Научное издание

**Конкурс научных работ молодых учёных,
посвящённый 85-летию
д.х.н., профессора
Станислава Васильевича
Ларионова**

22 декабря 2021 года

Новосибирск, 2021

Ответственные за выпуск
к.х.н. Е.С. Викулова, к.х.н. Д.Б. Кальный

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н.

Подписано к печати и в свет 20.12.2021.
Формат 60x84/16.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 2,4. Уч.-изд. л. 2,2.
Тираж 110 экз. Заказ № 220.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3. Новосибирск, 630090.