

На правах рукописи



РОМАШЕВ Николай Филиппович

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ, ИРИДИЯ,
ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ С
1,2-БИС[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕНОМ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск, 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Гущин Артем Леонидович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической органической химии Бокач Надежда Арсеньевна
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
г. Санкт-Петербург

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Ямбулатов Дмитрий Сергеевич
ФГБУН Институт неорганической и общей химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
г. Нижний Новгород

Защита состоится «19» апреля 2023 г. в 12 часов на заседании
диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН

по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «02» марта 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последние десятилетия особый интерес исследователей сосредоточен на изучении свойств аценафтениминовых комплексов как катализаторов различных процессов для органического синтеза (в том числе полимеров), а также компонентов функциональных материалов. Уникальные окислительно-восстановительные свойства иминоаценафтеновых лигандов являются ключевым фактором, который определяет их востребованность в координационной химии. Важнейшей особенностью иминоаценафтенов является способность обратимо принимать до четырех электронов и обратимо обмениваться электронами с координирующим металлом, что может запускать различные окислительно-восстановительные превращения. Вследствие этого для некоторых металлокомплексов характерно явление обратимого внутримолекулярного переноса электрона (редокс-изомерия или валентная таутомерия), что открывает возможность для дизайна новых магнитных материалов и молекулярных переключателей. Более того, металлокомплексы с аценафтениминами вызывают большой интерес в связи с их использованием в многоэлектронных процессах активации малых молекул и каталитических реакциях, основанных на редокс-превращениях. В этом случае могут происходить либо исключительно лиганд-центрированные редокс-процессы, когда металлический центр остается в том же окислительном состоянии, либо одновременное изменение степени окисления как лиганда, так и металла. Это создает неоднозначность в определении электронного состояния металла и лиганда. Такая особенность встречается в природных объектах, в которых активный центр содержит редокс-активный лиганд (например, порфириновые системы или остаток тирозина), который работает в синергии с ионом металла.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что аценафтен-1,2-диимины известны с 1960-х годов, первые комплексные соединения на их основе были получены только в 1990-х годах. В настоящее время в России систематические исследования в области координационной химии аценафтениминов проводятся в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (Нижний Новгород), в частности, в группе академика РАН И.Л. Федюшкина. Основное внимание в этой группе уделяется комплексам непереходных металлов и лантанидов. Для них продемонстрирована уникальная способность вступать в реакции циклоприсоединения с терминальными алкинами, открыта редокс-изомерия и обнаружены необычные каталитические свойства. Кроме того, показана способность

аценафтендииминов стабилизировать низкие степени окисления некоторых элементов (Zn, Ga, Ge, Si, Yb, Eu и др.).

Что касается переходных металлов, то в этой области усилия в основном сосредоточены на изучении комплексов *3d*-металлов и палладия. Так, основные усилия исследователей были направлены на изучение аценафтениминовых комплексов палладия, как катализаторов реакций полимеризации олефинов (катализаторы Брукхарта). Напротив, химия комплексов других платиновых металлов (в частности, родия и иридия) с аценафтениминовыми лигандами находится в существенно менее разработанном состоянии. На момент начала работы был известен только один пример структурно охарактеризованного комплекса родия. Для иридия были описаны смешаннолигандные циклопентадиенильные комплексы и циклометаллированные комплексы с 2-фенилпиридином.

С другой стороны, несмотря на огромное количество публикаций по комплексам палладия (в меньшей степени для платины), структурное разнообразие таких комплексов не столь велико. В основном, это комплексы типа $[Pd^II X_1 X_2 (Ar\text{-}bian)]$ ($X_i = Cl, CH_3, OH$ и др.), для которых детально изучались каталитические свойства. Моно- и гетеролептические комплексы Pd(II), содержащие несколько типов редокс-активных лигандов, не были описаны. Для Pt(II) известно только несколько примеров диимин-дитиолатных комплексов. Исследования биологической активности комплексов Pd и Pt с иминоаценафтенами не проводились, хотя, исходя из структурных особенностей и редокс-активности, такие комплексы могли бы обладать перспективной противоопухолевой активностью. В целом, сочетание редокс-активного аценафтенимина и иона металла платиновой группы, как позднего переходного металла, может привести к неаддитивным электронным свойствам образующегося комплексного соединения из-за энергетической близости *d*-орбиталей металла и граничных орбиталей редокс-активного лиганда. В этом случае можно ожидать неопределенность в отнесении степеней окисления как металла, так и лиганда, а аценафтенимины можно рассматривать как неинноцентные лиганды.

Целью данной диссертационной работы является синтез и изучение строения, окислительно-восстановительных и других свойств комплексных соединений родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- разработка и оптимизация методов синтеза новых комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном;
- установление молекулярного и кристаллического строения полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа;

- изучение редокс-свойств полученных комплексов в растворе методом циклической вольтамперометрии;
- изучение магнитных свойств комплексов родия и иридия с помощью ЭПР-спектроскопии и магнетометрии;
- изучение противоопухолевой активности комплексов палладия и платины;
- проведение квантово-химических расчетов для установления электронной структуры ключевых соединений и интерпретации экспериментальных данных.

Научная новизна

Данное исследование направлено на развитие синтетических подходов и разработку нового семейства редокс-активных комплексов платиновых металлов (Rh, Ir, Pd, Pt) с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном (**dpp-bian**). В диссертационной работе разработаны методы синтеза 14 новых соединений такого типа, для которых подробно изучены окислительно-восстановительные и другие свойства (магнитные, каталитические, цитотоксические).

Важным итогом работы стало получение нового семейства комплексов родия и иридия с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном с богатыми окислительно-восстановительными свойствами. Среди них уникальный нитрозокомплекс иридия, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$, содержащий сразу три фрагмента переменной валентности (Ir, NO, dpp-bian), для которого доказана парамагнитная природа. Это является следствием неинноцентных свойств, присущих нитрозильному и дииминовому лигандам. На основании этого сделано предположение о термически индуцированном внутримолекулярном переносе электрона (валентной таутомерии) и существовании двух электронных изомеров (диамагнитного и парамагнитного). О подобном поведении комплексов иридия в литературе имеется лишь одно упоминание. Помимо этого, установлено, что нитрозокомплекс неустойчив к потере нитрозогруппы и превращается в парамагнитный $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$ и диамагнитный $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$ комплексы. Образование редкого парамагнитного комплекса двухвалентного иридия доказано с помощью спектроскопии ЭПР. Показано, что комплекс Rh(III) состава $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ проявляет каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления CO_2 .

В результате окислительного присоединения двух молекул диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (**dba** – дибензилиденацетон) с последующим добавлением dpp-bian получен комплекс $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})(\text{C}_4(\text{COOMe})_4)]$ редкого структурного типа, содержащий в своем составе палладоциклопентадиенильный фрагмент.

Разработаны методы синтеза новых редокс-активных гетеролептических диимин-хлоридных и диимин-дитио(диселено)латных комплексов палладия и платины вида $[M(dpp-bian)Cl_2]$, $[M(dpp-bian)(dmit)]$ и $[M(dpp-bian)(dsit)]$. Установлено, что эти комплексы обладают более высокой противораковой активностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы, чем клинически используемый препарат цисплатин (до 19-кратного улучшения). Цисплатин, как известно, вызывает гибель раковых клеток в результате ковалентного связывания с ДНК. Однако такой механизм быстро вызывает резистентность раковых клеток. Координация редокс-активного и объемного dpp-bian к иону Pt(II) или Pd(II) привела к совершенно иному механизму действия комплексов на раковые клетки, а именно к интеркаляции ДНК в сочетании с генерацией активных форм кислорода.

Практическая и теоретическая значимость работы

В данном исследовании получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, окислительно-восстановительных, магнитных, цитотоксических и каталитических свойствах новых комплексных соединений родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian). Разработанные синтетические подходы к новым семействам редокс-активных комплексов Rh, Ir, Pd и Pt могут быть распространены как на расширение этих семейств, так и на получение нового типа комплексов. Сведения об окислительно-восстановительных и каталитических свойствах синтезированных комплексов представляют интерес для дальнейших исследований в области разработки новых высокоэффективных каталитических систем для органического синтеза. Обнаруженные для нитрозокомплекса иридия нетипичные магнитные свойства являются важным научным достижением, как для фундаментальной науки, так и с точки зрения потенциального практического применения. Полученные фундаментальные данные о цитотоксической активности комплексов палладия и платины с dpp-bian, а также о механизмах их действия на раковые клетки, можно использовать при разработке новых противоопухолевых препаратов. Структурные данные описанных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя получение и выделение новых комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение их окислительно-восстановительных свойств, противоопухолевой активности, магнитных и

других физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), масс-спектрометрия высокого разрешения с распылением в электрическом поле (МС). Магнитные свойства полученных соединений изучались методом статической магнитной восприимчивости и с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследование интеркаляции комплексов палладия и платины в ДНК осуществлялись с помощью регистрации спектров флуоресценции. Исследования по противоопухлевой активности комплексов палладия и платины проводились совместно с Гонконгским университетом (Гонконг, Китай). Для установления электронной структуры и интерпретации спектроскопических данных проводились квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT).

Положения, выносимые на защиту

- методы получения комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном;
- данные о кристаллических и молекулярных структурах полученных соединений;
- результаты исследования электронного строения полученных соединений;
- данные об окислительно-восстановительных, магнитных и каталитических свойствах полученных соединений;
- результаты исследования противоопухлевой активности дихлоридных и диимин-дитио(селено)латных комплексов палладия и платины.

Личный вклад автора

При непосредственном участии автора были поставлены цели и задачи исследования. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации. Вся синтетическая часть работы, включая разработку методов синтеза, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовка образцов для аналитических процедур, были выполнены автором. Исследования, связанные с регистрацией циклических вольтамперограмм, а также часть работ по изучению противоопухлевой активности проводились лично автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных, подготовка материалов к публикации, проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Апробация работы

Полученные в ходе диссертационной работы результаты представлялись на международных и российских конференциях: международная конференция «InorgChem2018» (Астрахань, 2018 г), молодежная конференция Ломоносов 2019 (Москва, 2019 г), XI Международная конференция для молодых ученых по химии Менделеев 2019 (Санкт-Петербург, 2019), V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Туапсе, 2021), XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021), XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

Публикации

Результаты работы опубликованы в 5 статьях, из них 2 – в рецензируемых российских и 3 – в международных рецензируемых журналах, а также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 6 международных и российских конференциях. Все издания индексируются информационно-библиографическими базами данных Web of Science, Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура работы

Работа представлена на 119 страницах, содержит 47 рисунков, 48 схем, 12 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (191 ссылка).

Диссертационная работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (грант № 19-43-543022) и РНФ (грант № 21-13-00092). Результаты исследования были отмечены премией им. А.В. Николаева за большие успехи в научной работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна полученных результатов.

В **первой главе** диссертации приводится краткий обзор имеющихся сведений о комплексах родия, иридия, палладия и платины с иминоаценафтенами. Рассмотрены синтез, строение, каталитические и другие свойства соединений данного класса. Опираясь на литературные данные, можно сделать вывод, что комплексы платиновых металлов 9 и 10 групп ПС с иминоаценафтенами изучены крайне неравномерно. Основное количество примеров приходится на комплексы палладия(II) и платины(II), однако структурное разнообразие таких комплексов не столь велико. Для комплексов Pd(II) широко исследовались каталитические свойства в реакциях полимеризации и сополимеризации олефинов, в реакциях активации связей C–H и фиксации CO₂, в реакциях кросс-сочетания. С другой стороны, химия комплексов родия и иридия остается малоразработанной областью. Для родия – существует только один пример структурно охарактеризованного комплекса Rh(I). Для иридия известны только комплексы Ir(III).

Во **второй главе** диссертации приведен перечень использованных реактивов и оборудования. Для выполнения работы было использовано следующее основное оборудование: дифрактометр Bruker APEX DUO с 4К CCD детектором, ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 500 MHz, CHN анализатор Eurovector 600, электрохимический анализатор 797 VA Computrace, ЭПР-спектрометр Varian E-109, ИК-спектрометр Scimitar FTS 2000, СКВИД-магнитометр Quantum Design MPMS-XL. Квантово-

химические расчеты проводились в программных пакетах ADF 2017, ADF 2021, Gaussian 09.

Окислительно-восстановительные свойства изучались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием трехэлектродной ячейки, состоящей из стеклоглеродного дискового электрода (рабочий электрод), вспомогательного платинового электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, заполненного 3 М раствором KCl. Электролитом служил 0.1 М раствор Bu_4NPF_6 в соответствующем растворителе. Перед каждым измерением раствор насыщали аргоном. Скорость развертки – 100 мВ/с.

В этой же главе описаны методики получения новых комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian).

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из трех подразделов. Первый подраздел включает получение, характеризацию и исследование свойств комплексов родия с dpp-bian. Во втором подразделе описывается синтез комплексов иридия с dpp-bian и исследование их неинноцентного поведения. Третий подраздел посвящен комплексам палладия и платины и исследованию их противоопухолевой активности.

Комплексы родия с dpp-bian

При взаимодействии $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian) в мольном соотношении 1:2 происходит разрыв связей Rh-Cl и координация dpp-bian к атому родия с образованием комплекса $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ (**1**) с выходом 52 % (рис. 1). Комплекс был охарактеризован с помощью ^1H ЯМР-, ИК- и масс-спектрологии, элементного анализа и PCA.

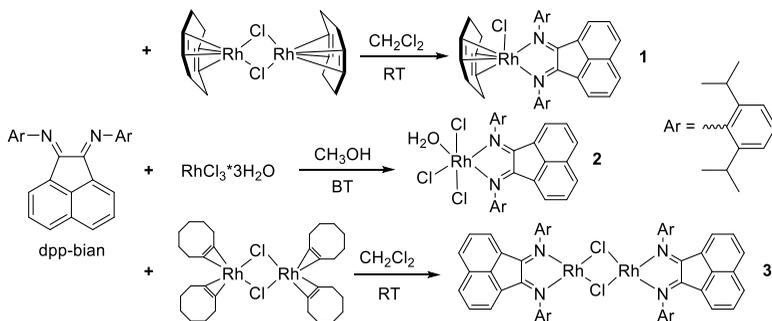


Рисунок 1. Схема синтеза комплексов 1-3

Данный комплекс имеет квадратно-пирамидальное строение координационного узла. Одной из особенностей его строения является anomalно длинное расстояние Rh–Cl (2.58 Å). Было показано, что

комплекс диссоциирует в растворе на $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^+$ и Cl^- . DFT-расчеты предсказывают небольшой выигрыш по энергии для этого процесса. В ЦВА комплекса **1** в ацетонитриле наблюдаются два обратимых процесса восстановления при -0.36 В и -1.18 В (отн. Ag/AgCl), которые отвечают последовательному восстановлению dpp-bian до анион-радикальной и дианионной формы, а также два необратимых процесса окисления, отвечающие редокс-паре $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{Rh}^{\text{II}}$ и окислению образовавшегося в результате диссоциации свободного хлорид-иона.

При взаимодействии трихлорида родия с dpp-bian в мольном соотношении 1:1 образуется мооядерный комплекс $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (**2**) с выходом 60 % (рис. 1). Данный комплекс был охарактеризован с помощью элементного анализа, ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии. По данным РСА расположение лигандов в **2** соответствует осевому изомеру. В ЦВА **2** в ацетонитриле наблюдается один необратимый двухэлектронный процесс восстановления при -0.46 В (отн. Ag/AgCl), связанный с восстановлением Rh^{III} до Rh^{I} . Данный процесс происходит с элиминированием двух аксиальных атомов хлора с образованием плоскокватратного комплекса $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$, что было подтверждено с помощью DFT-расчетов. Об образовании этого комплекса также свидетельствует появление на ЦВА анодных пиков при 0.30 и 1.10 В, соответствующих окислению Rh^{I} и Cl^- соответственно. В катодной области также наблюдаются два обратимых одноэлектронных процесса при -0.83 и -1.63 В, соответствующие восстановлению dpp-bian . Дииминовые комплексы $\text{Rh}(\text{III})$ похожего типа хорошо зарекомендовали себя как катализаторы восстановления CO_2 . В связи с этим была изучена возможность использования **2** в качестве катализатора в электрохимическом восстановлении CO_2 с помощью ЦВА. После насыщения раствора комплекса **2** в ацетонитриле углекислым газом на циклической вольтамперограмме (рис. 2) наблюдается заметное возрастание катодного тока и появление пика при -1.6 В, связанного с восстановлением углекислого газа, что указывает на каталитический эффект. Следует отметить, что восстановление углекислого газа в ацетонитриле в отсутствие катализатора протекает при -2.1 В.

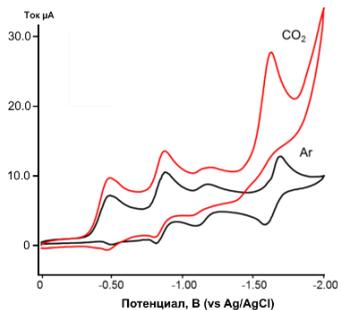


Рисунок 2. ЦВА комплекса $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ в ацетонитриле, насыщенном

аргоном или углекислым газом

Биядерный комплекс $[\text{Rh}_2(\text{dpp-bian})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**3**) был получен при взаимодействии $[\text{Rh}_2(\text{coe})_4(\mu\text{-Cl})_2]$ с dpp-bian в дихлорметане в мольном соотношении 1:2 в инертной атмосфере с выходом 79 % (рис. 1). В результате реакции происходит замещение циклооктеновых лигандов на

dpp-bian. Следует отметить, что если в качестве исходного соединения использовать $[\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-Cl})_2]$, то реакция с dpp-bian в дихлорметане приводит к образованию моноядерного комплекса $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ (**1**). Каждый атом родия в данном комплексе имеет практически плоскоквадратное окружение.

Комплексы иридия с dpp-bian

Общая схема синтеза комплексов иридия представлена на рис. 3. Взаимодействие биядерного комплекса $[\text{Ir}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ с dpp-bian в мольном соотношении 1:2 приводит к разрыву связей Ir-Cl с образованием моноядерного комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ (**4**) с выходом 76 %. Обработка **4** NOBF_4 приводит к нитрозокомплексу $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NO})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$ (**5**) с выходом 66 %. Комплекс **5** нестабилен и разлагается с отщеплением одного эквивалента NOBF_4 с образованием $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$ (**6**). Комплекс **6** также получен прямой реакцией **4** с AgBF_4 , взятых в мольном соотношении 1:1, с выходом 90 %. Комплексы **4-6** были охарактеризованы с помощью РСА, ИК-спектроскопии и элементного анализа, комплексы **4** и **6** были также охарактеризованы с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии.

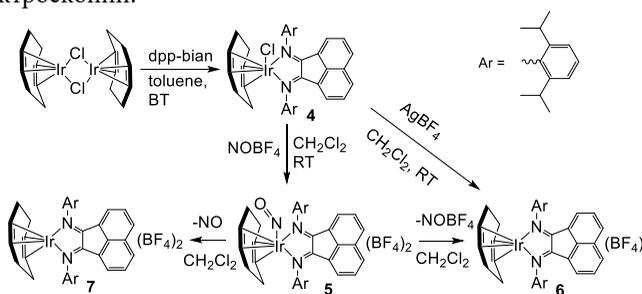


Рисунок 3. Схема синтеза комплексов 4-7

Комплексы **4** и **5** имеют искаженное квадратно-пирамидальное строение координационного узла, комплекс **6** – плоскоквадратное строение. В **4** связь C–C (1.458 Å) несколько укорочена, а связи C=N (1.314 Å) удлинены в dpp-bian по сравнению со аналогичными связями в **1** (C–C, 1.486 Å и C=N, 1.294 Å), что может свидетельствовать о более делокализованном характере электронной плотности в дииминовом фрагменте по сравнению с комплексами родия **1-3**.

Редокс-свойства. Редокс-свойства комплексов **4** и **6** были исследованы с помощью ЦВА. На ЦВА раствора **4** были обнаружены обратимые волны восстановления при -0.30 В и -1.15 В, а также один обратимый процесс окисления при 0.60 В (рис. 4). Процессы восстановления относятся к восстановлению dpp-bian. Процесс окисления можно отнести к редокс-паре $\text{Ir}^{\text{I}}/\text{Ir}^{\text{II}}$ с перераспределением электронной плотности между металлом и dpp-bian, что было подтверждено с помощью DFT-расчетов.

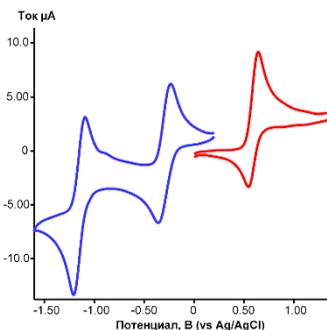


Рисунок 4. ЦВА раствора **4** в дихлорметане

Комплекс **6** имеет аналогичное поведение в области восстановления, отраженное двумя обратимыми волнами при -0.20 В и -1.14 В. Кроме того, был обнаружен необратимый процесс окисления при 1.55 В со значительным анодным сдвигом по сравнению с **4**. Согласно DFT-расчетам, ВЗМО и НСМО для **6** локализованы на иридии (98 %) и на dpp-bian (99 %) соответственно. Поэтому окисление **6** можно рассматривать как исключительно металлоцентрированный процесс, который является необратимым, в отличие от окисления **4**. По-видимому, участие dpp-bian в процессе окисления (как в случае **4**) является ключевым фактором для обеспечения обратимости этого процесса.

Неинноцентные свойства dpp-bian в **4 и **5**.** Как было сказано выше, расстояния C–C и C=N внутри лиганда в **4** не типичны для нейтрального состояния dpp-bian. Эти значения лучше подходят для анион-радикального состояния. В этом случае комплекс **4** следовало бы рассматривать как $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian}^{\cdot-})\text{Cl}]$. Однако, измерения магнитной восприимчивости для **4** показали диамагнитное поведение вплоть до 20 К (ниже проявляется слабый парамагнитный вклад примесей), что указывает на синглетное состояние $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{dpp-bian}^0)\text{Cl}]$. Таким образом, зарядовое состояние dpp-bian в комплексе **4** формально лучше всего описывается как нейтральное, хотя имеет место явная делокализация электронной плотности между металлом и dpp-bian (неинноцентное поведение) и ее отток на редокс-активный лиганд, что влияет на расстояния C=N и C–C и соответствующие колебательные частоты.

Наличие обратимого окисления **4** при умеренном потенциале побудило нас предпринять попытку получения предполагаемого парамагнитного комплекса Ir(II) в результате одноэлектронного окисления **4** с помощью NOBF_4 . Вместо этого, взаимодействие **4** с NOBF_4 приводит к образованию нитрозокомплекса **5**. На первый взгляд, эту реакцию можно описать как замещение Cl^- на NO^+ с сохранением степени окисления Ir(I) и

образованием $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{NO}^+)(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$. С другой стороны, можно предположить возможность окислительного присоединения NO^+ к $\text{Ir}(\text{I})$ с образованием $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{cod})(\text{NO}^-)(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$. Угол Ir-N-O в **5** составляет 125° , что очень далеко от значения 180° , которое является идеальным значением для координации NO^+ . Значение угла 125° более характерно для состояния NO^- . Таким образом, основное состояние комплекса **5** можно интерпретировать как диамагнитное $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-NO}^-$ или $\text{Ir}^{\text{I}}\text{-NO}^+$. В дополнение к основному синглетному состоянию для **5** можно было бы ожидать возбужденное парамагнитное состояние в результате внутримолекулярного переноса электрона (редокс-изомерия), учитывая наличие в **5** сразу трех центров, которые могут менять свою степень окисления (Ir , NO и dpp-bian). Одним из вариантов является перенос электрона между NO и Ir с образованием комплекса $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{NO}^0)(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$. Другим вариантом является перенос заряда между фрагментами NO и dpp-bian с образованием комплекса $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{cod})(\text{NO}^0)(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$. В пользу последнего говорит тот факт, что спиновая плотность для возбужденного состояния **5** локализована на dpp-bian и NO без заметного вклада иридия. Для проверки предположения о существовании парамагнитного состояния для **5** были проведены магнетохимические измерения в статическом режиме, показавшие увеличение магнитного момента с ростом температуры при переходе из основного диамагнитного состояния в возбужденное парамагнитное состояние (рис. 5). Следует отметить, что при комнатной температуре магнитный момент μ_{eff} составляет всего $1.2 \mu\text{B}$, что свидетельствует о том, что переход из основного состояния в возбужденное еще не завершён при этой температуре.

Парамагнитная форма была также обнаружена в растворе **5** при температуре 77 K с помощью спектроскопии ЭПР (рис. 6). Однако эта форма представляет собой совершенно другой комплекс со спином $1/2$ и является продуктом разложения **5**. Учитывая неустойчивость нитрозокомплекса **5** к потере NO -группы, мы предложили два возможных пути распада **5**. Первый путь включает отщепление NO^+ (NOBF_4) с образованием диамагнитного $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$ (**6**), который был выделен и структурно охарактеризован. Другой возможностью является отщепление NO^0 с образованием парамагнитного комплекса $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$ (**7**) со спином $1/2$. Визуально наблюдалось растрескивание кристаллов **5** с выделением газа. Наблюдаемый спектр ЭПР хорошо

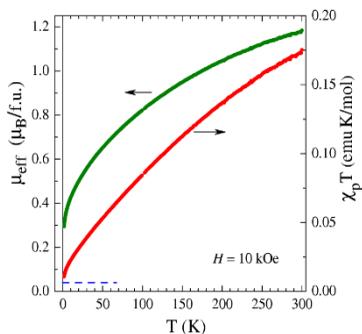


Рисунок 5. Температурные зависимости μ_{eff} и χ_{T} для **5**.

описывался спиновым гамильтонианом $\hat{H} = g\beta\mathbf{H}\hat{S}$ с $S = 1/2$ и параметрами $g_{xx} = g_{yy} = 2.393$ и $g_{zz} = 1.88$, характерными для иона Ir(II) с электронной конфигурацией $5d^7$. Рассчитанные параметры спектра ЭПР удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Кроме того, DFT-расчеты показали почти нулевую спиновую плотность на атомах азота.

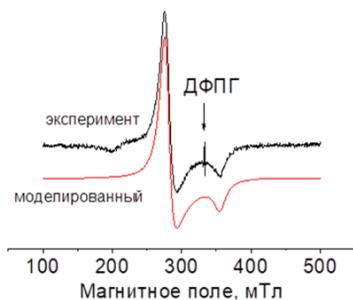


Рисунок 6. Спектр ЭПР 7 в дихлорметане при 77 К. верхний – экспериментальный, нижний – моделированный

Комплексы палладия и платины с dpp-bian

Взаимодействие $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ или $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с dpp-bian в мольном соотношении 1:1 приводит к мооядерным комплексам $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ с выходами 99 и 50 % соответственно. При дальнейшем взаимодействии комплексов $[\text{M}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) с $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ или $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{dsit})_2]$ образуются гетеролептические диимин-дитиолатные комплексы вида $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dmit})]$ и $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dsit})]$ соответственно в виде кристаллических порошков зеленого цвета с выходами 58-90 % (рис. 7).

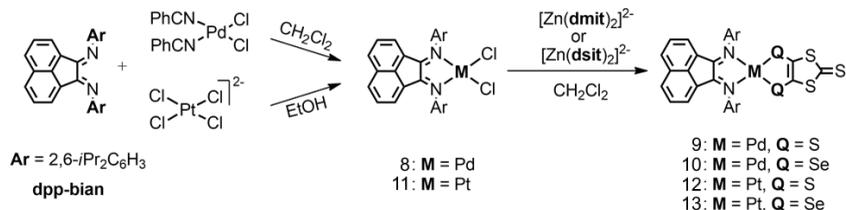


Рисунок 7. Схема синтеза комплексов 8-13

Комплексы 9-11 были охарактеризованы методом РСА. Атомы Pd(II) и Pt(II) имеют типичное плоскочватратное окружение. В структурах 9 и 10 наблюдаются межмолекулярные нековалентные π - π^* -стэкинг взаимодействия с рассчитанной энергией 4 ккал/моль между донорными (дитиолат) и акцепторными (диимин) фрагментами.

Редокс-свойства. ЦВА комплексов **9-13** продемонстрировали, что данные соединения обладают схожим окислительно-восстановительным поведением, отраженным двумя последовательными обратимыми одноэлектронными процессами, связанными с двухэлектронным восстановлением *dpp-bian* (рис. 8), что согласуется с *dpp-bian*-центрированной природой НСМО. Для всех комплексов первый процесс лежит в диапазоне -0.39 – -0.43 В (отн. Ag/AgCl), тогда как второй процесс проявляется в области

-1.37 – -1.46 В. Значения редокс-потенциалов для **9-13** мало зависят от природы металлического центра в соответствии с лиганд-центрированным характером электрохимических переходов. Для «пуш-пульных» комплексов **9, 10, 12** и **13** в положительной области ЦВА присутствовали два анодных пика в диапазонах 0.92–1.01 и 1.12–1.46 В (рис. 8), связанные с окислением дитио/диселенолатного лиганда.

ЭСП. Как правило, комплексы [M(диимин)(дитиолат)] (M = Pd, Pt) демонстрируют поглощение в видимой и ближней ИК-области из-за перехода, связанного с переносом заряда с π -орбитали дитиолата или смешанной орбитали металла и дитиолата на π^* -орбиталь, локализованную на диимине. Максимумы поглощения в электронных спектрах **9** и **10** наблюдались при 787 и 756 нм с молярными коэффициентами экстинкции 5800 и 5500 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ соответственно. Для комплексов Pt **12** и **13** наблюдался bathochromный сдвиг с максимумами поглощения при 801 и 785 нм и молярными коэффициентами экстинкции 6400 и 6200 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ соответственно.

Стабильность комплексов 8-13 в ДМСО. Выдерживание комплексов **8-13** в растворе ДМСО- d_6 в течение 72 ч не приводило к каким-либо изменениям в спектрах 1H ЯМР. Это свидетельствует о том, что ДМСО не влияет на стабильность этих комплексов и их последующую трансформацию в раковых клетках.

Противораковая активность. Была исследована цитотоксическая активность комплексов **8-13** и некоординированного *dpp-bian* *in vitro* на клетках аденокарциномы молочной железы MDA-MB-231 и MCF-7 колориметрическим МТТ-тестом при времени выдерживания 72 часа в системе растворителей ДМСО/ H_2O 1:99. Полученные значения IC_{50} для комплексов **8-13** варьировались в диапазоне $1.3\text{--}3.1\cdot 10^{-6}$ М, а *dpp-bian* не был цитотоксичным. Было показано, что все комплексы имеют более высокую токсичность по отношению к раковым клеткам

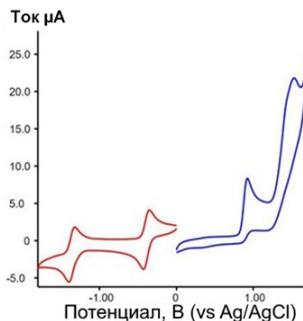


Рисунок 8. ЦВА комплекса **9** в дихлорметане

MDA-MB-231, чем цисплатин ($IC_{50} = 22 \cdot 10^{-6}$ M). Координация нецитотоксического dpp-bian к центрам Pt или Pd приводила к значительному увеличению цитотоксичности, а замена Pt на Pd приводила к снижению цитотоксичности в 1.4–2.7 раза. Так, комплекс **13** обладает в 19 раз более высокой токсичностью, нежели цисплатин по отношению к линии клеток MDA-MB-231. Важно отметить, что комплексы **8**, **11** и **13** показали более высокую противораковую активность, чем другие комплексы металлов с лигандами bian, включая комплексы V, Co или Mo.

Кроме того, была определена селективность комплексов Pt и Pd по отношению к раковым клеткам по сравнению с здоровыми фибробластами легких человека MRC-5. Комплекс **11** продемонстрировал 2–3-кратную селективность по отношению к MDA-MB-231 и MCF-7, тогда как комплекс **8** был селективен только к MDA-MB-231, но не к MCF-7. Важно отметить, что новые комплексы Pt и Pd с dpp-bian оказались значительно более селективными в отношении раковых клеток, чем цисплатин.

Связывание с ДНК. Ранее было показано, что некоторые металлокомплексы с bian могут связываться с ДНК, что приводит к деградации ДНК и повреждению ДНК в раковых клетках. Поскольку комплексы **8–13** имеют плоскую ароматическую гетероциклическую структуру, они потенциально могут располагаться между парами оснований двойной спирали ДНК. Чтобы оценить, связана ли противораковая активность комплексов **8**, **9**, **10** и **11** с их взаимодействием с ДНК, был проведен анализ замещения бромидом этидия (EtBr) соответствующими комплексами с помощью флуоресцентной спектроскопии. Известно, что интеркаляция EtBr в ДНК характеризуется значительным увеличением его флуоресценции. Ожидалось, что последующее добавление интеркаляторов ДНК приведет к вытеснению EtBr и тушению флуоресценции. Действительно, последовательное добавление комплексов **9**, **10–12** к интеркаляту ДНК спермы лосося и EtBr приводило к дозозависимому тушению флуоресценции при 625–629 нм, что соответствует предполагаемому способу действия. Рассчитанные из этих данных константы связывания комплексов с ДНК и константы тушения Штерна-Фольмера составили $5.3\text{--}8.4 \cdot 10^3$ и $6.1\text{--}10 \cdot 10^3$ соответственно.

Обнаружение активных форм кислорода в клеточной среде. В дополнение к механизму интеркаляции ДНК, который является известным для комплексов Pt(II), было предположено, что окислительно-восстановительные свойства комплексов могут способствовать специфическому механизму действия в биологических системах, такому как генерация активных форм кислорода (АФК). Основываясь на данных ЦВА для комплексов **9–13**, значения редокс-потенциалов для первого процесса восстановления варьировались от -0.30 до -0.34 В (пересчитаны относительно стандартного водородного электрода), что попадает в

биологически доступное окно редокс-потенциалов, которое находится в узком диапазоне -0.4 – 0.8 В (относительно стандартного водородного электрода). Редокс процессы с более высокими или более низкими потенциалами не могут протекать в клеточной среде. Исходя из этого были проведены эксперименты по обнаружению АФК методом флуоресцентной микроскопии с использованием флуоресцентного красителя 2',7'-дихлордигидрофлуоресцеина диацетата (H_2DCFDA), чувствительного к проникающим в клетки АФК. Было показано, что комплексы **8–11** и **13**, а также некоординированный dpp-bian индуцировали заметное количество АФК даже при низких концентрациях ($1 \times IC_{50}$), что указывает на то, что окислительно-восстановительная активность dpp-bian является важной составляющей для противораковой активности комплексов **8–13**. Важно отметить, что необработанные клетки и клетки, обработанные цисплатином ($1 \times IC_{50}$), не давали какой-либо флуоресценции.

Таким образом, полученные комплексы являются редкими примерами комплексов Pt(II) и Pd(II), которые вызывают гибель раковых клеток в результате генерации активных форм кислорода. Это является прямым следствием их редокс-активности в биологически доступном окне редокс-потенциалов.

Металлорганический комплекс $[Pd(dpp-bian)(C_4(COOMe)_4)]$ (**14**) был получен из $[Pd_2(dba)_3]$ (dba = дибензилиденацетон) в две стадии с выходом 90 %. Первая стадия – окислительное присоединение двух молекул $MeO_2C-C \equiv C-CO_2Me$ к палладию с отщеплением дибензилиденацетона и образованием палладациклопентаденильного фрагмента. При этом Pd(0) переходит в Pd(II). На второй стадии происходит присоединение dpp-bian с образованием конечного продукта (рис. 9). Расчёты в рамках теории функционала плотности показали, что связи Pd-N и Pd-C имеют промежуточный характер, однако в последних присутствует значительная доля ковалентного взаимодействия. С помощью циклической вольтамперометрии показана возможность восстановления лиганда dpp-bian при -0.39 В и -1.49 В и окисления лиганда $(C_4(COOMe)_4)^{2-}$ при 1.46 В (отн. Ag/AgCl).

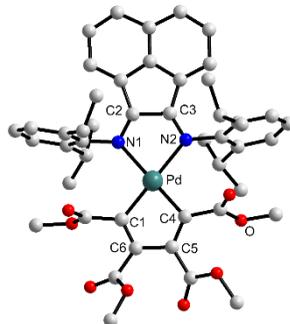


Рисунок 9. Строение комплекса **14**

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны и оптимизированы методы синтеза 14 новых комплексных соединений родия, иридия, палладия и платины с редокс-активным 1,2-бис{(2,6-диизопропилфенил)имино}-аценафтенем (dpp-bian). Строение полученных соединений определено с помощью рентгеноструктурного анализа. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что в растворе они претерпевают многостадийные окислительно-восстановительные превращения, включающие обратимые и необратимые электрохимические переходы, центрированные на лиганде, металле или на обоих фрагментах.
2. Получено новое семейство комплексов родия и иридия с dpp-bian. Показано, что комплекс Rh(III) состава $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ проявляет каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления CO_2 . Методом статической магнитной восприимчивости установлено, что нитрозокомплекс иридия $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ является парамагнитным, что является следствием неинноцентного поведения лигандов NO и dpp-bian. Методом ЭПР-спектроскопии доказано образование парамагнитного комплекса двухвалентного иридия $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$ как продукта разрушения нитрозокомплекса.
3. Синтезирован и структурно охарактеризован комплекс палладия $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})(\text{C}_4(\text{COOMe})_4)]$, содержащий в своем составе палладоциклопентадиенильный фрагмент, путем окислительного присоединения двух молекул диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (dba = дибензилиденацетон) с последующим добавлением dpp-bian.
4. Получена и детально охарактеризована серия новых гетеролептических диимин-хлоридных и диимин-дитио(диселено)латных комплексов палладия и платины вида $[\text{M}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$, $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dmit})]$ и $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dsit})]$. Установлено, что эти комплексы обладают более высокой противораковой активностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы, чем клинически используемый препарат цисплатин (до 19-кратного улучшения). Показано, что координация редокс-активного и объемного диимина dpp-bian к иону Pt(II) или Pd(II) приводит к нетипичному для таких соединений механизму действия на раковые клетки, а именно к интеркаляции ДНК в сочетании с генерацией активных форм кислорода.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Romashev N.F., Gushchin A.L., Fomenko I.S., Abramov P.A., Mirzaeva I.V., Kompan'kov N.B., Kal'nyi D.B., Sokolov M.N. A new organometallic rhodium(I) complex with dpp-bian ligand: Synthesis, structure and redox behavior. // Polyhedron. – 2019. – V. 173. – 114110
2. Gushchin A.L., Romashev N.F., Shmakova A.A., Abramov P.A., Ryzhikov M.R., Fomenko I.S., Sokolov M.N. Novel redox active rhodium(III) complex with bis(arylimino)acenaphthene ligand: synthesis, structure and electrochemical studies // Mendeleev Communications. – 2020. – V. 30. – P. 81-83.
3. Ромашев Н.Ф., Мирзаева И.В., Бакаев И.В., Комлягина В.И., Комаров В.Ю., Фоменко Я.С., Гушин А.Л. Строение биядерного комплекса родия(I) с аценафтен-1,2-диминовым лигандом // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63. – № 2. – С. 179-188.
4. Ромашев Н.Ф., Бакаев И.В., Комлягина В.И., Соколов М.Н., Гушин А.Л. Синтез и строение палладациклопентадиенильного комплекса с аценафтен-1,2-диминовым лигандом // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63. – № 8. – 96304.
5. Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V., Fomenko I.S., Samsonenko D.G., Novikov A.S., Tong K.K.H., Dohyun A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Ryadun A.A., Patunina O.A., Sokolov M.N., Babak M.V., Gushchin A.L. Heteroleptic Pd (II) and Pt (II) Complexes with Redox-Active Ligands: Synthesis, Structure, and Multimodal Anticancer Mechanism. // Inorganic Chemistry. – 2022. – V. 61. – № 4. – P. 2105-2118.
6. Romashev N.F., Gushchin A.L., Abramov P.A., Sokolov M.N. Rhodium complexes with 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene: synthesis, structure, physico-chemical properties // The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018». – Astrakhan, 2018. P. 319.
7. Ромашев Н.Ф. Синтез и физико-химическое исследование комплексов родия с 1,2-бис[(2,6-диизопропил)имино]аценафтенном // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019». – Москва, 2019. С. 428.
8. Romashev N.F. Rhodium and palladium complexes with redox-active 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene: synthesis, structure and physicochemical properties // Mendeleev 2019, the XI International Conference on Chemistry for Young Scientists. – Saint Petersburg (Russia), 2019. P. 330.
9. Бакаев И.В. Ромашев Н.Ф. Гушин А.Л. Комплексы родия и иридия с 1,2-бис-{(2,6-диизопропилфенил)имино}аценафтенном: синтез,

- строение и физико-химические свойства // V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений». – Туапсе, 2021. С. 155.
10. Гуцин А.Л., Фоменко Я.С., Шмелев Н.Ю., Ромашев Н.Ф., Бакаев И.В., Гонгола М.И., Комлягина В.И., Ларичева Ю.А., Лукоянов А.Н., Соколов М.Н. Комплексы переходных металлов с редокс-активными ароматическими моно- и дииминовыми лигандами // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Туапсе, 2021. С. 18
 11. Ромашев Н.Ф., Бакаев И.В., Комлягина В.И., Абрамов П.А., Гуцин А.Л. Комплексы палладия (II) и платины (II) с редокс-активными аценафтен-1,2-дииминами: синтез, строение и противораковая активность. // XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Новосибирск, 2021. С. 53.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Гущину Артему Леонидовичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

Автор благодарен Центру коллективного пользования ИИХ СО РАН, коллегам из ИИХ СО РАН: Компанькову Н.Б. за проведение ЯМР-исследований, д.х.н. Абрамову П.А. за проведение РСА, д.х.н. Надолинному В.А. за проведение ЭПР-исследований, д.х.н. Лаврову А.В. за проведение магнетохимических измерений, к.х.н. Шевеню Д.Г. за регистрацию масс-спектров, к.ф.-м.н. Мирзаевой И.В., к.ф.-м.н. Рыжикову М.А. за проведение DFT-расчетов, а также Ph.D. Бабак М.В. (Гонконгский университет) за проведение биологических исследований.

Отдельная благодарность выражается коллегам лаборатории химии комплексных соединений, в особенности Комлягиной Веронике Игоревне и Бакаеву Ивану Владимировичу за всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах выполнения работы.

РОМАШЕВ Николай Филиппович

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ, ИРИДИЯ,
ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ С 1,2-БИС(2,6-
ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕНОМ: СИНТЕЗ,
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 15.02.2023.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. Л1,5. Уч.-изд. л. 1,25 Тираж 120.

Заказ № 18

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090