



**KAZAN
SCIENCE
WEEK 2026**

**КЛАСТЕР КОНФЕРЕНЦИЙ ПО МАГНЕТИКАМ НА МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ОСНОВЕ, ОРГАНИЧЕСКИМ РАДИКАЛАМ И ЭЛЕКТРОХИМИИ**



XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
**«ВЫСОКОСПИНОВЫЕ МОЛЕКУЛЫ
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ»**



VI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ИМ. АКАДЕМИКА В.И. ОВЧАРЕНКО
**«ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ
И ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ:
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ»**

**КНИГА
ТЕЗИСОВ**



Казань, 1–5 октября 2026 года

УДК 537.611: 544.1: 544.03: 544.6: 546: 547
ББК 22.334:22.344:22.36:22.37:24.12:24.23:24.4:24.5:24.57
К 47

Кластер конференций по магнетикам на молекулярной основе, органическим радикалам и электрохимии (Казань, 2026): тезисы докладов. – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 2026. – 121 с.

В сборнике представлены тезисы докладов **XI Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (МолМаг-2026)** и **VI Всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты» (OR-2026)**, проходивших в рамках Кластера конференций по магнетикам на молекулярной основе, органическим радикалам и электрохимии в Казани с 1 по 5 октября 2026 года.

Издательство «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».
420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

ОРГАНИЗАТОРЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Институт «Международный томографический центр» СО РАН
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова - обособленное
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
Республиканское химическое общество им. Д. И. Менделеева Татарстана

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

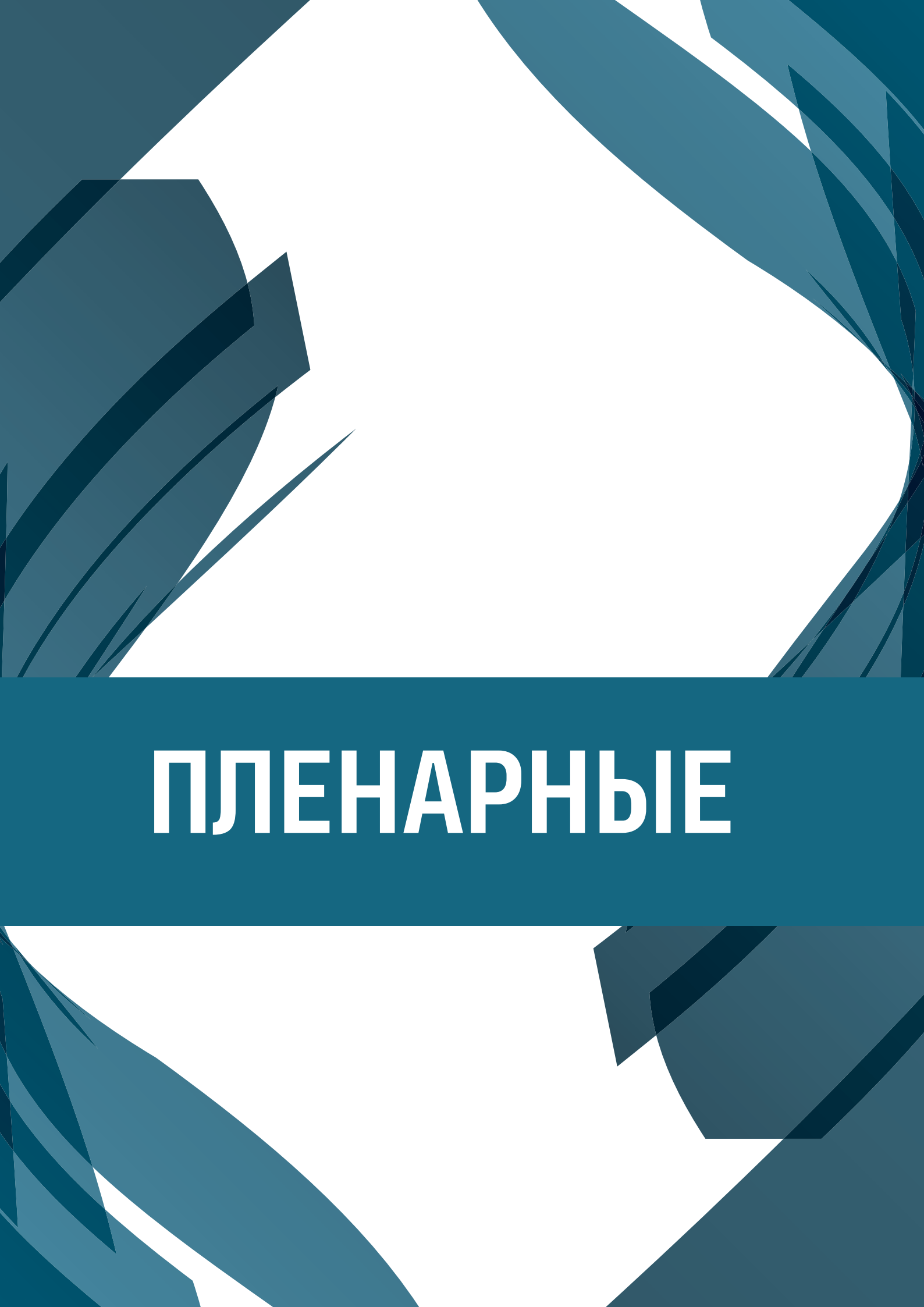
Егоров М.П., академик РАН (Москва) – сопредседатель
Сагдеев Р.З., академик РАН (Новосибирск) – сопредседатель
Карасик А.А., член-корр. РАН (Казань) – сопредседатель
Алдошин С.М., академик РАН (Москва)
Анаников В.П., академик РАН (Москва)
Бучаченко А.Л., академик РАН (Москва)
Горбунова Ю.Г., академик РАН (Москва)
Дильман А.Д., член-корр. РАН (Москва)
Еременко И.Л., академик РАН (Москва)
Калачев А.А., член-корр. РАН (Казань)
Минкин В.И., академик РАН (Ростов-на-Дону)
Молин Ю.Н., академик РАН (Новосибирск)
Музафаров А.М., академик РАН (Москва)
Пискунов А.В., член-корр. РАН (Нижний Новгород)
Синяшин О.Г., академик РАН (Казань)
Терентьев А.О., академик РАН (Москва)
Третьяков Е.В., член-корр. РАН (Москва)
Трифонов А.А., член-корр. РАН (Москва)
Федин М.В., член-корр. РАН (Новосибирск)
Федюшкин И.Л., академик РАН (Нижний Новгород)
Чарушин В.Н., академик РАН (Екатеринбург)
Чупахин О.Н., академик РАН (Екатеринбург)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Андреева О.В., к.х.н. (Казань)
Богомяков А.С., к.х.н. (Новосибирск)
Вебер С.Л., д.ф.-м.н. (Новосибирск)
Иванова Н.И. (Казань)
Карасик А.И. (Казань)
Наумова О.Е. (Казань)
Романенко Г.В., д.х.н. (Новосибирск)

Оглавление

ПЛЕНАРНЫЕ	5
Ключевые доклады	11
Приглашенные доклады	24
Устные доклады – 1	51
Устные доклады – 2	76
Стендовые доклады	91



ПЛЕНАРНЫЕ

DESIGN HIGH-SPIN MOLECULE USING 3d-4f COMPLEXES FOR COOLING, STRICTION, MRI and MORE

Yan-Zhen Zheng

Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China

e-mail: zheng.yanzhen@xjtu.edu.cn

Molecules with a large ground-state spin (S) have attracted a great deal of interest because they are not only the models for studying the complex magnetism but also the materials for extensive applications such as magnetic cooling, magnetostriction, and MRI contrast agents. One of methods to construct such molecules is using the coordination chemistry which evolves metal ions and organic ligands. Gadolinium(III) ions, with the large spin state of $S = 7/2$, are preferred metal cations for constructing such high-spin complexes. In this report, we focus on the systematic tuning of magnetic exchange between 3d and 4f metal ions through a mixed-ligand approach. For magnetic cooling, $\{\text{Ni}_{21}\text{Gd}_{20}\}$ achieves full ferromagnetic exchange with a theoretical ground-state spin of $S = 91$, which is the highest value reported for molecular-based materials with $-\Delta S_m = 14.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} @ 1 \text{ T}$.^[1] Beyond cooling, the cyclic $\{\text{Fe}_8\text{Gd}_8\}$ molecular crystal exhibits a giant magnetostriction coefficient of 50 ppm at 2 K and 7 T, driven by the strong ferromagnetic coupling between Fe(III) and Gd(III). The cubic symmetry and the absence of long-range magnetic order confirm that this effect arises from the field-induced response of intrinsic molecular magnetic moments, leading us to propose the new concept of “single-molecule magnetostriector”.^[2] For MRI contrast agent, the water-soluble high-nuclearity gadolinium cluster $\{\text{Gd}_{48}\}$ exhibits a longitudinal relaxivity (r_1) of $47.16 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 7 T, far exceeding that of clinical Gd-DTPA, along with excellent stability and tumour-targeting retention.^[3] The surfactant-modified $\{\text{Gd}_{20}\}$ aggregate reaches an r_1 value of $73.6 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$, approximately 18 times that of Gd-DTPA.^[4] In addition to these magnetic applications, we also explored the photocatalytic CO_2 reduction activity of these clusters. Remarkably, the $\{\text{Ni}_{36}\text{Gd}_{102}\}$ cluster exhibits a high CO turn over number of 29700.^[5]

- [1] W.-P. Chen, J. Singleton, L. Qin, A. Camón, L. Engelhardt, F. Luis, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 2107.
- [2] D.-Y. Li, L. Qin, Y.-Q. Zhai, J.-S. Sun, X.-L. Ding, J.-T. Lu, I. F. Díaz-Ortega, H. Nojiri, Z. Fu, Y.-Z. Zheng, *Natl. Sci. Rev.* **2026**, 13, nwag300.
- [3] P.-F. Sun, X.-M. Chang, S.-S. Xie, R. Li, W.-P. Chen, Y. Gao, Y. Wang, Y.-Q. Zhai, Y.-Z. Zheng, *Chin. Chem. Lett.* **2025**, DOI: 10.1016/j.cclet.2025.112146.
- [4] S.-S. Xie, X.-M. Chang, P.-F. Sun, X.-Y. Wei, Y. Wang, Y. Gao, L. Kong, Y.-Q. Zhai, J. Lu, X.-F. Zhang, R. Wu, Y. Lv, Y.-Z. Zheng, *Chin. Chem. Lett.* **2026**, DOI: 10.1016/j.cclet.2026.112809.
- [5] W.-P. Chen, P.-Q. Liao, P.-B. Jin, L. Zhang, B.-K. Ling, S.-C. Wang, Y.-T. Chan, X.-M. Chen, Y.-Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 4663.

Acknowledgement - This research was supported by the Natural Science Foundation of China (No. 22375157) and the Fundamental Research Funds for Central Universities (No. xtr072024042).

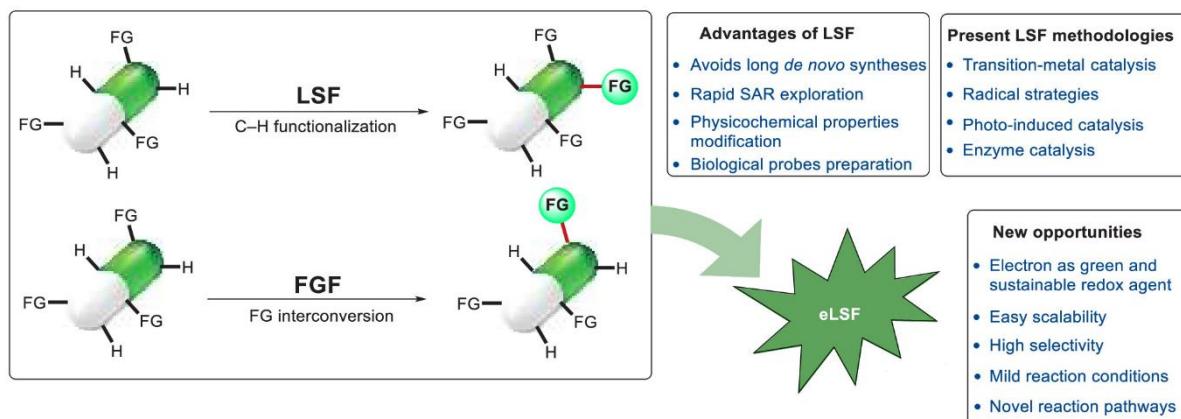
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ C-H ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НА ПОЗДНИХ СТАДИЯХ СИНТЕЗА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ

Будникова Ю.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
ул. Арбузова, 8, Казань, Россия.

e-mail: yulia@iopc.ru

Особое значение органический электросинтез имеет в области получения новых лекарственных препаратов и биологически активных молекул, в первую очередь, путем прямой селективной функционализации связей C-H. Прямая селективная модификация структурно сложных молекул на поздней стадии (LSF) имеет большой потенциал для открытия лекарств, материаловедения, защиты растений и т. д. Этот подход дает возможность избежать полного синтеза целевой молекулы *de novo*, позволяет быстрое создание больших библиотек соединений и, следовательно, обещает быстрое исследование связей «структура – активность». Наиболее синтетически полезной стратегией поздней стадии функционализации (LSF) часто является прямое селективное введение флуорофоров или небольших групп, в том числе CH₃, OH, R, F, CF₃, в биологически значимую молекулу. Разработка методов органического синтеза, соответствующих концепции устойчивого развития и отвечающих таким принципам зеленой химии, как атом-экономность, малоотходность, энергоэффективность, остается актуальной задачей, и электрохимический синтез имеет ряд преимуществ в решении этих проблем. Разработка эффективной стратегии направленного синтеза, базирующейся на прямой активации и функционализации C-H связи с образованием новых C-P, C-N, C-S связей в мягких электрокаталитических условиях (в том числе eLSF), путем установления ключевых интермедиатов и их свойств, механизмов реакций комплексом современных методов, в том числе методами электрохимии и ЭПР составляет предмет настоящего сообщения. Акцент будет сделан на модификации существующих лекарственных препаратов и созданию новых соединений - перспективных лекарственных кандидатов с целевой биологической активностью.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 25-13-00026.

МОНОИОННЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА И ДИСПРОЗИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Казин П.Е., Шарифуллин Т.З., Васильев А.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1
kazin@inorg.chem.msu.ru

Атомно-размерные магниты (АРМ), распределенные в кристаллических структурах неорганических соединений, представляют особый интерес в связи с потенциальной возможностью формирования упорядоченной системы таких магнитов в (при)поверхностном слое химически и термически устойчивого монокристалла, который может быть уже готовой составляющей изделий молекулярной электроники и спинтроники [1]. Для формирования моноионных магнитов ионы Co^{2+} и Dy^{3+} внедряли в позиции с максимально анизотропным кристаллическим полем. Ионы Co^{2+} вводили в состав фосфатов, силикатов и германатов со структурой апатита. При этом формировался изогнутый диоксокобальтат(II) ион, который характеризовался барьером перемагничивания U_{eff} от 46 до 387 cm^{-1} в зависимости от состава матрицы и небольшим гистерезисом намагниченности при $T = 2 \text{ K}$ [2,3]. Ионами Dy^{3+} легировали соединения со структурами апатита (фосфаты, ванадаты и силикаты) [4,5], K_2NiF_4 (CaYAlO_4 и SrLaGaO_4) [6] и мелилита ($\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$). В фосфатах и ванадатах формировался диспрозил-катион DyO^+ с короткой связью $\text{Dy}-\text{O}$ $2.1 \text{ \AA}$. Сильное аксиальное кристаллическое поле обеспечивало высокую магнитную анизотропию с барьером перемагничивания от 614 до 1119 cm^{-1} , выраженный гистерезис намагниченности при $T = 2 \text{ K}$ и температуру блокировки намагниченности, достигающую 12 K. В силикатах $\text{Dy}-\text{O}$ связь ослаблялась, что приводило к значительному снижению U_{eff} . В структурах второго типа Dy^{3+} , находясь в умеренно аксиальном кристаллическом поле, характеризовался U_{eff} в интервале $108 - 223 \text{ cm}^{-1}$. В структуре мелилита низкосимметричное кристаллическое поле давало легкую ось намагничивания и $U_{\text{eff}} = 174 \text{ cm}^{-1}$. Теоретические расчеты электронной структуры хорошо согласовывались с экспериментальными данными по магнитным свойствам и люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M. *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 8834-8844.
2. Kazin P.E., Zykin M.A., Trusov L.A., Eliseev A.A., Magdysyuk O.V., Dinnebier R.E., Kremer R.K., Felser C., Jansen M., *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5416-5419.
3. Sharifullin T.Z., Vasiliev A.V., Utochnikova V.V., Eliseev A.A., Sleptsova A.E., Kremer R.K., Dinnebier R.E., Kazin P.E. *Inorg. Chem.*, **2025**, 64, 23247-23254.
4. Kazin P.E., Zykin M.A., Utochnikova V.V., Magdysyuk O.V., Vasiliev A.V., Zubavichus Y.V., Schnelle W., Felser C., Jansen M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 13416-13420.
5. Kazin P.E., Zykin M.A., Karpov M.A., Vasiliev A.V., Sharifullin T.Z., Eliseev A.A., Eliseev A.A. et al. *Ceram. Int.*, **2024**, 50, 13943-13948.
6. Vasiliev A.V., Sharifullin T.Z., Demidova E.D., Kremer R.K., Kazin P.E. *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 17747-17751.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 26-13-00027.

ПЕРОКСИЛЬНЫЕ, N-ОКСИЛЬНЫЕ, АЛКИЛЬНЫЕ И СУЛЬФОНИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ

А. О. Терентьев, И.Б. Крылов, В.А. Виль, С.А. Павельев, А.С. Будников

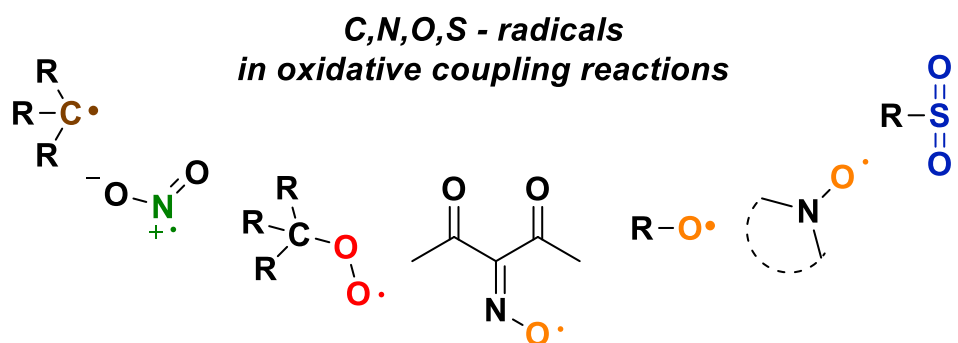
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

E-mail: alterex@yandex.ru

Разработка методов окислительной функционализации и окислительного сочетания является одним из основных направлений развития современного органического синтеза. Эти процессы позволяют вводить целевую функциональную группу или органический фрагмент вместо атома водорода в одну стадию. Это исключает необходимость введения специальных функциональных групп, используемых в традиционных методах сочетания (Hal , OTf , BR_2 , SnR_3 , MgHal , ZnHal , SiR_3), и минимизирует количество стадий и отходов синтеза.

Одним из новых направлений в окислительной функционализации является использование свободных радикалов, которые до недавнего времени считались малоселективными интермедиатами. Благодаря принципиальному различию в механизмах ионных и радикальных реакций, свободные радикалы открывают новые возможности в органическом синтезе [1–5].



Литература

- [1] Bityukov O.V., Skokova K.V., Vil' V.A., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. *Org. Lett.* **2024**, 26, 1, 166 – 171.
- [2] Budnikov A.S., Lopat'eva E.R., Krylov I.B., Segida O.O., Lastovko A.V., Ilovaisky A.I., Nikishin G.I., Glinushkin A.P., Terent'ev A.O. *J. Agric. Food Chem.*, **2022**, 70, 15, 4572 – 4581.
- [3] Vil' V.A., Barsegyan Y.A., B.K. Chabuka, Ilovaisky A.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *ACS Catalysis* **2025**, 15, 5, 3636 – 3646.
- [4] Mulina O.M., Bokova E.D., Doronin M.M., Terent'ev A.O. *ACS Agric. Sci. Technol.* **2023**, 3, 9, 720– 724.
- [5] Lopat'eva E.R., Krylov I.B., Terent'ev A.O. *Chem. Eur. J.*, **2025**, e202404687.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00310).

МЕТАЛЛ-РАДИКАЛЬНЫЙ ПОДХОД В КОНСТРУИРОВАНИИ МАГНЕТИКОВ НА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОСНОВЕ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Третьяков Е.В.¹, Зими́на А.М.¹, Степа́нов А.В.¹, Злоказов М.В.¹, Фе́дин М.В.²,
Романенко Г.В.², Богомяков А.С.², Шмаков А. С.³, Акимов А. В.³

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

² Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск

³ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка
tretyakov@ioc.ac.ru

Металл-радикальный подход – одно из наиболее перспективных направлений в дизайне молекулярных магнетиков, поскольку он позволяет напрямую задействовать неспаренные электроны органических радикалов в качестве носителей спиновой плотности. Ключевое преимущество этого метода заключается в возможности тонкой настройки обменных взаимодействий между парамагнитными центрами (металлом и радикалом). Такая настройка достигается за счёт варьирования лигандного окружения, геометрии координационного узла и природы радикального фрагмента [1].

В рамках данного подхода был реализован направленный синтез цепочечно-полимерных и слоистых комплексов марганца с нитронилнитроксильными и трет-бутилнитроксильными моно- и бирадикалами. Полученные соединения демонстрируют эффекты магнитного упорядочения, что подтверждает эффективность выбранной стратегии конструирования гетероспиновых систем [2].

Особый интерес представляют первые обменно-связанные двухспиновые системы на основе порфириновых комплексов ванадила, несущих стабильную радикальную группу. Для этих систем выявлены характерные процессы димеризации в растворе, а также установлена полевая зависимость нутаций Раби – это указывает на чувствительность спиновой динамики к внешним воздействиям и открывает дополнительные возможности для управления магнитными свойствами на молекулярном уровне [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. E. V. Tretyakov. Chapter 5 – Preparation and characterization of magnetic and magnetophotonic materials based on organic free radicals. In *Organic Radicals*; C. Wang, A. Labidi, E. Lichtfouse, Eds.; Elsevier, **2024**; pp 61–181.
2. Zlokazov M., Zayakin I., Romanenko G., Bogomyakov A., Smirnova K., Zaitsev K., Fedin M., Starikov A., Shangin P., Syroeshkin M., Nasyrova D., Tretyakov E. *Inorg. Chem.*, **2026**, 65, 6476–6491.
3. Zimina A. M., Shmakov A. S., Stepanov A. V., Lisyukova A., Zayakin I. A., Sosunov E. A., Gritsan N. P., Dmitriev A. A., Akimov A. V., Tretyakov E. V. *Inorg. Chem.*, **2026**, 65, 16749–16762.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-73-20009.



Ключевые доклады

СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА И ДИЗАЙНА МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ С НАСТРАИВАЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ

Овсянников А.С., Соловьева С.Е., Антипин И.С.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский
научный центр РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
iantipin54@yandex.ru

(Тиа)каликс[4]арены и их функциональные производные, благодаря возможности настройки (предорганизации) пространственной структуры лиганда, заключающейся в заданном расположении координирующих центров, способны эффективно связывать парамагнитные ионы как $3d$ -, так и $4f$ -элементов с образованием металлокластеров различной геометрии и числом ионов металла в металлическом ядре [1,2]. Установлено, что полученные комплексы способны обладать широким спектром функциональных свойств, включая магнитные (молекулярный магнетизм и гость-зависимый спиновый переход), которыми можно управлять за счёт варьирования природы макроциклической платформы, заместителей, расположенных на верхнем и нижнем «ободах» макроцикла, хелатных солигандов, супрамолекулярной организации в кристаллической фазе [3-8].

В представленном докладе будут обсуждаться стратегии синтеза и рационального дизайна полиядерных гомо- и гетерометаллических кластеров Mn(II/III), Fe(III), Dy(III), Tb(III) на основе функциональных производных (тия)каликс[4]аренов, а также выявленные на основе их анализа фундаментальные магнито-структурные корреляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Ovsyannikov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 352, 151.
2. I. V. Khariushin, V. Bulach, A. S. Ovsyannikov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay, *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 513, 215846.
3. R. O. Fuller, G. A. Koutsantonis, M.I. Ogden, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 402, 213066.
4. S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, M.V. Kniazeva, D.V. Korchagin, R.B. Morgunov, A.S. Ovsyannikov, A.V. Palii, N.A. Sanina, G.V. Shilov, S.E. Solovieva, *Isr. J. Chem.*, **2020**, 60, 600-606.
5. A. S. Ovsyannikov, I. V. Khariushin, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, H. Komiya, N. Marets, H. Tanaka, H. Ohmagari, M. Hasegawa, J. J. Zakrzewski, S. Chorazy, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, S. Ferlay, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 11755.
6. A. S. Ovsyannikov, I. V. Strelnikova, A. I. Samigullina, D. R. Islamov, M. A. Cherosov, R. G. Batulin, A. G. Kiiamov, A. T. Gubaidullin, P. V. Dorovatovskii, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, *New J. Chem.*, **2024**, 48, 203.
7. I. V. Strelnikova, A. S. Ovsyannikov, A. V. Pyataev, D. R. Islamov, I. A. Litvinov, P. V. Dorovatovskii, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2025**, 28, e202400581.
8. I. V. Strelnikova, A. A. Iova, A. S. Ovsyannikov, D. R. Islamov, I. A. Litvinov, V. A. Lazarenko, E. S. Kulikova, A. S. Bogomyakov, M. Lin, A. G. Kiiamov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, *Dalton Trans.*, **2025**, 54, 9584–9593.

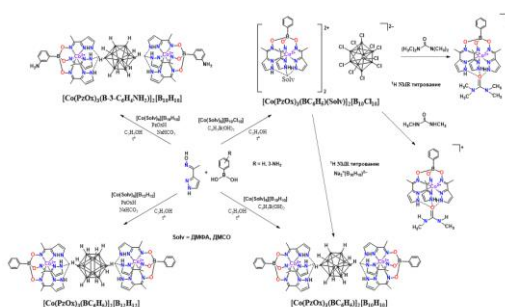
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 26-13-00454.

МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ КОБАЛЬТ(II)-ЦЕНТРИРОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ, ОБРАЗОВАННЫХ СШИВКОЙ КЛАСТЕРАМИ БОРА: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ «МОЛЕКУЛЯРНОГО КОНСТРУКТОРА» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГО- И ПОЛИМЕРНЫХ МАГНИТНО-УПРАВЛЯЕМЫХ УСТРОЙСТВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

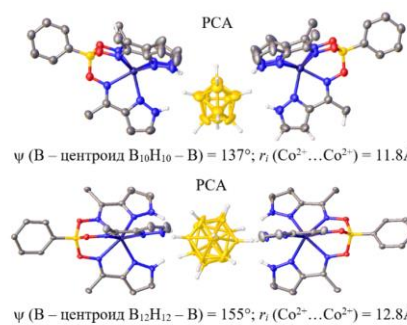
Волошин Я.З., Жижин К.Ю.

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

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



Схема



Рисунок

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

ОРГАНИЧЕСКИЙ ФОТОРЕДОКС КАТАЛИЗ И МЕТОДЫ «ЗЕЛЁНОЙ» ХИМИИ В РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ КОНТРОЛИРУЕМОГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ И НАНОРАЗМЕРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
603022, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.
grishin@ichem.unn.ru

Органический фоторедокс катализ является одним из наиболее актуальных направлений современной химической науки, включая радикальные процессы и синтетическую химию полимеров [1, 2]. В сочетании с методами и принципами «зелёной» химии эта область химической науки открывает широкие перспективы в плане направленного синтеза новых органических материалов, в том числе полимеров, большинство из которых производят в промышленности в условиях радикального инициирования [3].

В обзорном докладе проанализированы основные тенденции развития органического фотокатализа применительно к радикальным реакциям, протекающим в процессах контролируемого синтеза гомо- и сополимеров на основе мономеров винилового ряда. Предложен ряд оригинальных каталитических систем и композиций, позволяющих генерировать свободные радикалы, иницирующие полимеризацию, в условиях как окислительного, так и восстановительного цикла гашения. Особый акцент сделан на разработку радикальных инициаторов, способных эффективно генерировать свободные радикалы в условиях облучения светом не только УФ-, но и видимого диапазона длин волн, включая системы, эффективно работающие как в анаэробных условиях, так и в присутствии кислорода воздуха. Указанные подходы, связанные с органическим фоторедокс катализом, выгодно отличаются от процессов металлокомплексного катализа, соответствуют принципам «зелёной» химии и способствуют развитию природоподобных технологий.

С использованием современных физико-химических методов анализа исследованы элементарные стадии процессов генерирования радикалов в условиях фотоинициирования и органического фоторедокс катализа, а также изучены строение, структура и молекулярно-массовые характеристики гомо- и сополимеров, синтезированных с их участием.

Рассмотрены практические аспекты применения разработанных фотокаталитических систем и композиций для направленного синтеза полимеров и макромолекулярных структур заданного строения с определенными молекулярно-массовыми характеристиками, включая комплексные полимерные присадки к топливам и маслам, полимерные фоторезисты, сополимеры акрилонитрила как прекурсоры для производства высокопрочного углеволокна и другие высокотехнологичные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Feng J., Morlet-Savary F., Schmitt M., Zhang J., Peng X., Xiao P., Lalevée J. *Progress in Polymer Science*, **2026**, 175, 102089.
2. Noël T., Pieber B. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2025**, 21, 1645–1647.
3. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. *Успехи химии*, **2025**, 94, RCR5164.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-13-00029).

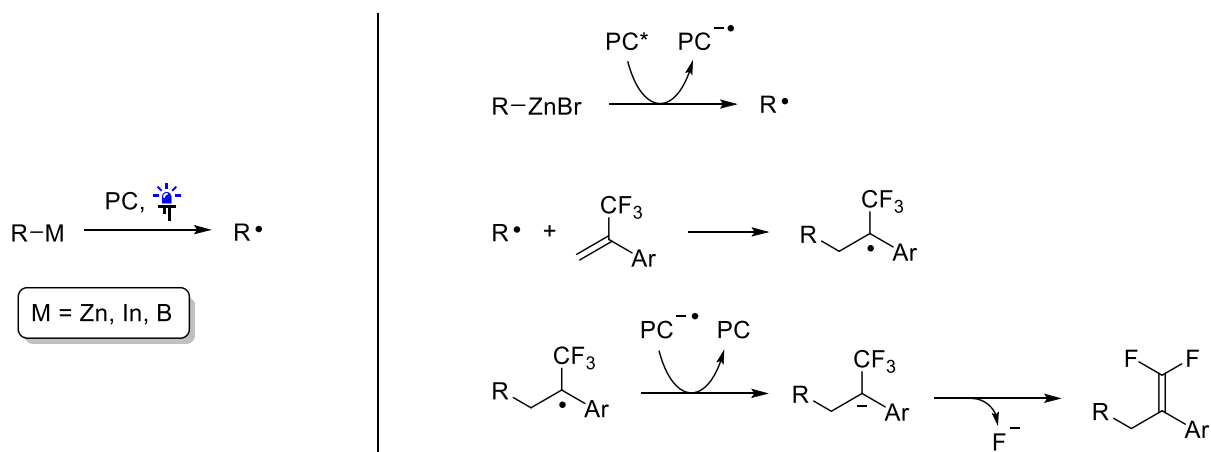
МЕТОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ЗА СЧЕТ ФОТОРЕДОКС АКТИВАЦИИ СВЯЗИ УГЛЕРОД-ЭЛЕМЕНТ

Дильман А.Д.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский просп. 47
dilman@ioc.ac.ru*

Фоторедокс катализ является удобным инструментом для проведения гомолитических реакций. В этих процессах радикальные интермедиаты генерируются за счет одноэлектронного окисления или восстановления, которое реализуется при участии фотовозбужденного катализатора.

В докладе будут рассмотрены реакции генерирования органических радикалов из различных металл- и элементоорганических реагентов. Радикальные интермедиаты, возникающие в результате разрыва связи C-Zn, C-In, C-B, перехватываются на различные ненасыщенные системы [1-7].



ЛИТЕРАТУРА

- Gladkov, A. A.; Chernov, G. N.; Levin, V. V.; Kokorekin, V. A.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2021**, 23, 9645–9648.
- Gladkov, A. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 1260–1269.
- Gladkov, A. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Adv. Synth. Cat.* **2023**, 365, 3387–3391.
- Gladkov, A. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 11826–11835.
- Gladkov, A. A.; Levin, V. V.; Cheboksarov, D. Y.; Dilman, A. D. *Chem. Sci.* **2025**, 16, 5623–5631.
- Imaev, S. A.; Gladkov, A. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Adv. Synth. Catal.* **2026**, 368, e70389.
- Smirnov, V. O.; Maslov, A. S.; Kokorekin, V. A.; Korlyukov, A. A.; Dilman, A. D., *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2236–2239.

ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ДЕНДРИМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Кирилюк И.А.¹, Полиенко Ю.Ф.¹, Журко И.Ф.¹, Добрынин С.А.¹, Хорошунова Ю.В.¹,
Митин Д.Е.², Чернонос А.А.², Ластовка А.В.¹, Глущенко Д.Н.¹, Краснов В.И.¹,
Шернюков А.В.¹, Сальников Г.Е.¹, Яньшолё В.В.³, Багрянская Е.Г.¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9
kirilyuk@nioch.nsc.ru

² Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 8

³ Международный томографический центр СО РАН, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а

Полимерные материалы и наночастицы, модифицированные стабильными нитроксильными радикалами, являются основой для создания различных перспективных материалов, применяемых в органической электронике и аккумуляторах [1], для получения антибактериальных покрытий [2] и органических контраст-реагентов для МРТ [3]. Полезные характеристики таких материалов прямо зависят от количества (концентрации) свободных радикалов. Нами разработан эффективный метод дивергентной сборки дендримерных структур полиаминоамидного типа целиком из нитроксильных радикалов. В результате повторения двухстадийной процедуры, включающей алкилирование бифункциональной спиновой меткой, содержащей азидогруппу и бромацетамидный фрагмент, и восстановление азидной группы по Эшвайлеру-Кларку (Схема 1), образуются полирадикалы регулярного строения с высокой плотностью радикальных фрагментов на единицу массы. Предложены способы введения гидрофильных терминальных групп для обеспечения растворимости в воде. Рассмотрены некоторые свойства полученных дендримеров и перспективы использования этих полирадикалов в качестве органических радикальных контраст-реагентов для МРТ.

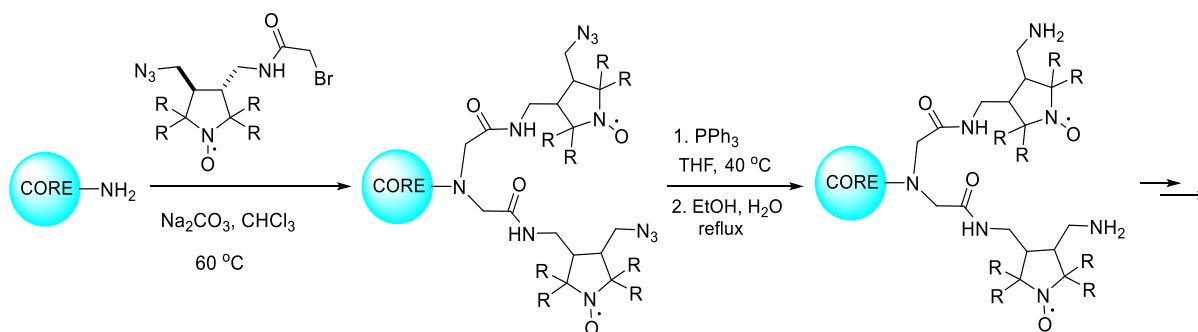


Схема 1. Построение дендримеров из нитроксильных радикальных блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xie Y., Zhang K., Yamauchi Y., Oyaizu K., Jia Z. *Mater. Horiz.* **2021**, 8, 803-829.
2. Woehlk H., Trimble M.J., Mansour S.C., Pletzer D., Trouillet V., Welle A., Barner L., Hancock R.E.W., Barner-Kowollik C., Fairfull-Smith K.E. *Polym. Chem.*, **2019**, 10, 4252-4258.
3. Luo T., Wang B., Chen R., Qi Q., Wu R., Xie Sh., Chen H., Han J., Wu D., Cao Sh. *J. Mater. Chem. B* **2025**, 13, 372-398.

КОМПЛЕКСЫ 3d И 4f МЕТАЛЛОВ С ФОТОХРОМНЫМИ СПИРОПИРАНАМИ В ОТКРЫТОЙ ФОРМЕ, ПОКАЗЫВАЮЩИЕ СВОЙСТВА МОНОИОННЫХ МАГНИТОВ

Конарев Д.В.¹, Фараонов М.А.¹, Осипов Н.Г.¹, Денисов Н.Н.¹

¹ФИЦ Проблем Химической Физики и Медицинской Химии РАН, Черноголовка, 142432 Россия; konarev3@yandex.ru

Спиропираны переходят из закрытой в открытую форму и обратно при облучении светом. Закрытая форма бесцветна, тогда как открытая форма интенсивно поглощает в видимой области. В открытой форме спиропираны имеют атом кислорода, доступный для координации на металлы, поэтому они в открытой форме образуют комплексы с металлами. Спиропираны в комплексах так же можно переключать, поэтому при фотооблучении возможно изменение магнитных свойств соединений.

При взаимодействии 1,3,3-триметилиндолино-β-нафтопириллоспирана с бис(гексафторацетилацетонатом) марганца(II) образуется биядерный $\{Mn^{II}(hfac)_2 \cdot (\mu_2-TMI-NPS)\}_2$ (**1**), в котором кислород спиропирана становится мостиком между ионами Mn^{II} . Соединение переходит в высокоспиновое состояние ($S = 5$) за счет слабого ферромагнитного обмена между ионами Mn^{II} . 8-метокси-1,3,3-триметил-6-нитро-спиро[хромен-2,2'-индол] образует моноядерные комплексы $\{Co^{II}(hfac)_2 \cdot MNSP\}$ (**2**) и $\{Cu^{II}(hfac)_2 \cdot MNSP\}$ (**3**), показывающие медленную магнитную релаксацию в магнитном поле 1000 и 2000 эрстед [1, 2]. При этом для них при 2 и 0.5 К наблюдается магнитный гистерезис. Спиропиран только частично переключается в **2**, для **3** удалось наблюдать полное и многократное переключение лиганда при облучении комплекса последовательно зеленым и УФ-светом. Получены так же комплексы Ni^{II} и Mn^{II} с MNSP. Несмотря на то, что некоторые из них переключаются светом в растворе, эти комплексы не показывают медленной магнитной релаксации. Спиропираны могут выступать так же в качестве аксиальных лигандов в комплексах лантаноидов: $(TBA^+) \{(TMI-NPS)_2 \cdot Dy^{III}(Tb^{III})I_4^-\}$ (**4**, **5**) [3], $(TBA^+) \{(TMI-NSO)_2 \cdot Dy^{III}I_4^-\}$ (**6**) и $(Cr^*_2Co^+)_2 \{(TMI-NSO)_2 \cdot Dy^{III}I_4^-(I^-)\}$ (**7**). Длина аксиальной связи Dy–O составляет 2.17–2.26 Å, длина экваториальных связей Dy–I превышает 3.00 Å. Соединения показывают медленную магнитную релаксацию в нулевом поле с высокими барьерами для перемагничивания спинов 470 cm^{-1} (**1**) и 680-690 cm^{-1} для **6** и **7**. Барьер может быть увеличен до 800 cm^{-1} в **6** и **7** при подавлении квантового туннелирования в магнитном поле 500 эрстед. Температура блокирования намагниченности, ниже которой они показывают магнитный гистерезис, составляет 8 и 6 К, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Osipov N.G., Faraonov M.A., Yakushev I.A., Denisov N.N., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D.V., *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 3159-3166.
2. Osipov N. G., Faraonov M. A., Yakushev I. A., Veber S. L., Fedin M. V., Denisov N.N., Shestakov A. F., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D. V., *Dalton Trans.*, **2025**, 54, 12180-12188.
3. Osipov N.G., Faraonov M.A., Kuzmin A. V., Khasanov S.S., Dmitriev A.A., Gritsan N.P., Denisov N.N., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V., *Inorg. Chem. Front.*, **2025**, 12, 2092-2102.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00060.

БИС-ДИАРИЛНИТРОКСИЛЬНЫЕ ДИРАДИКАЛЫ КАК МОДЕЛИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА С УЧАСТИЕМ ЛИНКЕРОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Магдесиева Т.В.¹, Смирнов Д.О.¹, Левицкий О.А.¹

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы 1/3
tvm@org.chem.msu.ru*

Изучение процессов внутримолекулярного переноса электрона в органических молекулах позволяет получить новые фундаментальные данные об их электронном строении, способах связывания, эффективности переноса заряда/спина в системах не только с «классическим» π - π или π - π сопряжением (которые широко изучены), но и в более сложно устроенных системах. С практической точки зрения – это путь к направленному дизайну соединений с заданными свойствами, которые составляют основу современных материалов.

Для оценки эффективности внутримолекулярного переноса электрона в системах типа *донор-линкер-акцептор* можно использовать электрохимические, спектральные, методы, а также квантово-химические расчеты. Наиболее надежна оценка с разных сторон, но такой подход не всегда можно реализовать. Наиболее простой (с экспериментальной точки зрения) подход к оценке электронного взаимодействия между двумя центрами, связанными линкером, это определение разности потенциалов последовательных редокс-переходов, ΔE . Изменение редокс-состояния одного редокс-центра будет влиять на свойства второго центра, тем сильнее, чем более эффективным проводником электронных взаимодействий является линкер, и это найдет отражение в значении его редокс-потенциала. Однако есть ряд ограничений. Экспериментально измеряемая величина ΔE может включать в себя несколько составляющих, относительный вклад которых сильно зависит как от свойств линкера и редокс-центров, так и от внешней среды. Подробный анализ возможностей и ограничений электрохимического подхода будет рассмотрен в докладе.

Ключевое значение имеет выбор модельных соединений. Удобным «индикаторным» центром могут служить диарилнитроксильные радикалы. Они устойчивы, их окисление протекает химически обратимо, т.е. перенос электрона не сопровождается химической трансформацией молекулы. За счет отталкивания орто-Н атомов, фенильные кольца существенно выведены из сопряжения с нитроксильной группой, в результате чего граничные орбитали редокс-центра в достаточной степени локализованы. Если линкер исключает прямое сопряжение между центрами и сам не редокс-активен в исследуемой области потенциалов, то диарилдинитроксильные мостиковые системы, на наш взгляд, могут служить простой и удобной моделью для сравнительной экспресс-оценки проводящих свойств линкеров.

Это открывает возможность электрохимического «типирования» различных необычных линкеров. Ранее задача в таком ключе не ставилась. В докладе будут рассмотрены новые диарилнитроксильные дирадикалы с линкерами различных типов. Как дополнительное электрохимически переключаемое связывание между редокс-центром и линкером влияет на электрон-транспортные свойства линкера – этот вопрос также будет освещен в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00135.

НЕРАВНОВЕСНЫЕ МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ В МАГНИТНО-АНИЗОТРОПНЫХ СИСТЕМАХ ВНЕЗАПНЫМ ВЫКЛЮЧЕНИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ: ПЕРСПЕКТИВЫ ДОСТИЖЕНИЯ СВЕРХБЫСТРОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Палий А.В.¹, Белонович В.Л.^{1,2}, Алдошин С.М.¹

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Семенова, д. 1.

² *Московский физико-технический институт, 141701, Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9*

andrei_palii@icp.ac.ru

В качестве альтернативы низкотемпературному магнитному охлаждению, основанному на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), мы предлагаем использовать быстрое (внезапное) выключение магнитного поля. В отличие от квазиравновесного процесса, характерного для МКЭ, рассматриваемые нами процессы являются существенно неравновесными и сопровождаются теплообменом между спиновой подсистемой (парамагнитные комплексы, кластеры и т. д.) и фоновым резервуаром, происходящим в ходе спин-решеточной релаксации. Используя развитый нами теоретический подход к оценке удельного тепловыделения в изотермическом процессе и изменения температуры в адиабатическом процессе, мы исследуем зависимость знака теплового эффекта (выделение или поглощение тепла) от знака аксиальной магнитной анизотропии и определяющих его параметров спин-гамильтониана.

В качестве примеров применения общей теории мы обсуждаем магнитотепловые корреляции в мономерных спиновых комплексах с аксиальной магнитной анизотропией, построенных из них димерных кластерах с гейзенберговским обменным взаимодействием, мономолекулярных магнитах (МММ) с изинговским обменным взаимодействием (димеры Dy(III) и др.), а также МММ на основе 3d-ионов, принадлежащих семейству Mn₁₂As.

Полученные нами результаты показывают, что в системах с анизотропией типа легкая ось быстрое выключение поля всегда должно приводить к теплопоглощению или магнитному охлаждению, тогда как в системах с анизотропией типа легкая плоскость, напротив, должно наблюдаться тепловыделение. В этом смысле рассматриваемые неравновесные процессы радикально отличаются от традиционного магнитного охлаждения на основе МКЭ. В последнем случае, как показано в ряде работ, наилучшими хладагентами являются магнитно-изотропные системы. Напротив, возможность неравновесного магнитного охлаждения обусловлена наличием магнитной анизотропии типа легкая ось. Такая анизотропия характерна для большинства МММ, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных систем для создания молекулярных магнитных хладагентов, пригодных для сверхбыстрого охлаждения. Другим существенным преимуществом МММ в этом качестве является медленная релаксация при низких температурах, что должно позволить удовлетворить условию внезапности выключения магнитного поля.

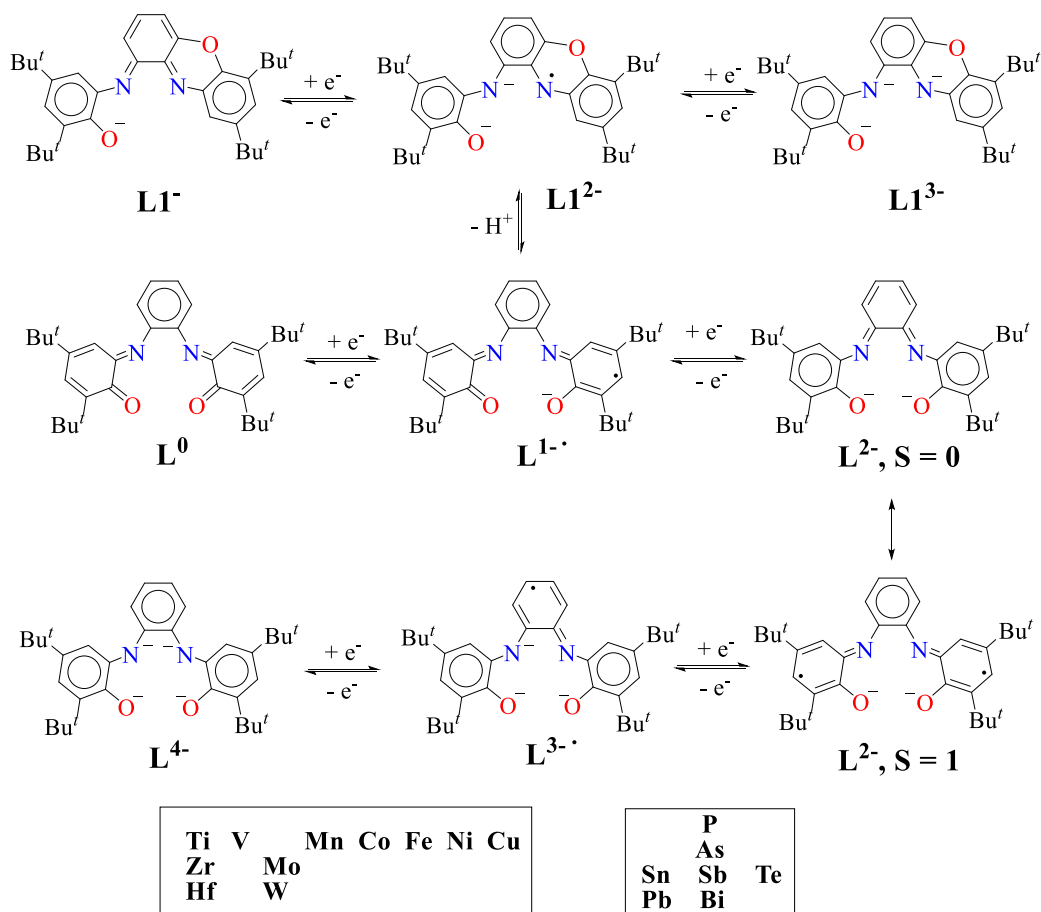
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 25-13-00010.

ЭЛЕКТРОННАЯ ПАЛИТРА: БИС-*o*-ИМИНОКИНОНОВЫЕ ЛИГАНДЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СПИНОМ, ЗАРЯДОМ И СВОЙСТВАМИ

Пискунов А.В.¹, Мещерякова И.Н.¹, Барышникова С.В.¹

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, Россия
630952, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49.

Тетраденатный лиганд – N,N'-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамин способен к ступенчатым окислительно-восстановительным превращениям и внутримолекулярной циклизации в координационной сфере переходных и непереходных металлов, создавая тем самым богатое разнообразие как парамагнитных, так и диамагнитных соединений, легко переходящих друг в друга в ходе окислительно-восстановительных реакций.



В настоящем докладе сообщается о методах направленного синтеза комплексов переходных и непереходных элементов с различными редокс-формами N,N'-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-1,2-фенилендиамина, а также его ближайших структурных аналогов. Обсуждаются вопросы молекулярного и электронного строения, возможности существования бистабильных производных металлов и их окислительно-восстановительные превращения, позволяющие формировать стабильные радикальные субстраты.

МОДЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ПЛАЗМОН-ИНИЦИИРУЕМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

П.С. Постников,^{1,2} А. Горбунова,¹ Д.Е. Воткина,¹ О.А. Гусельникова¹

¹ Томский политехнический университет, 634050, Томск, Ленина 30

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Лаврентьева, 9
E-mail: postnikov@tpu.ru

Модельные реакции представляют собой один из фундаментальных инструментов для изучения механизмов новых химических превращений, включая процессы, инициируемые современными методами активации. Корректный выбор модельной системы является критически важным для достоверной интерпретации механизмических аспектов трансформации органических соединений. В противном случае использование неадекватной модели способно привести к методологическим искажениям, направить исследование по ложному пути и существенно исказить экспериментальные данные.

Химия плазмонов относится к числу наиболее динамично развивающихся направлений современной науки, формирование которой началось сравнительно недавно — около 15 лет назад [1]. Несмотря на это, ключевые положения, касающиеся кинетики и динамики плазмон-инициируемых реакций, были сформированы преимущественно на основе единственной модельной системы — процесса димеризации 4-нитробензолтиолов, изученного с применением спектроскопии усиленного комбинационного рассеяния (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) [2].

В настоящем докладе будет проведён критический анализ указанной модельной схемы и предложены альтернативные модельные реакции, способные обеспечить более глубокое понимание механизмов плазмонного инициирования органических превращений [3–5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao, J.; Wang, J.; Brock, A. J.; Zhu, H. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2022, 52, 100539.
2. Kazuma, E.; Kim, Y. Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 4800.
3. Votkina, D.; Petunin, P.; Miliutina, E.; Trelin, A.; Lyutakov, O.; Svorcik, V.; Audran, G.; Havot, J.; Valiev, R.; Valiulina, L.I.; Joly, J-P.; Yamauchi, Y.; Mekkath, J.H.; Henzie, J.; Guselnikova, O.; Marque, SRA.; Postnikov, P. ACS Catal. 2023, 13 (5), 2822.
4. Gorbunova, A.; Votkina, D.; Semyonov, O.; Kogolev, D.; Joly, J-P.; Marque, SRA.; Mekkath, J.H.; Gahlawat, S.; Valtiner, M.; Chevalier, O.; Postnikov, P.; Guselnikova, O. ACS Catal. 2025, 15 (13), 11163.
5. Guselnikova, O.; Audran, G.; Joly, J-P.; Trelin, A.; Tretyakov, E.V.; Svorcik, V.; Lyutakov, O.; Marque, SRA.; Postnikov, P. Chem. Sci., 2021, 12, 4154.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-73-00117.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ДИЗАЙНУ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Любов Д.М.,^{1,2} Захария Х.², Ермолин И.Д.², Селихов А.Н.^{1,2}, Вологжанина А.В.¹,
Трифонов А.А.^{1,2}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва,
Россия

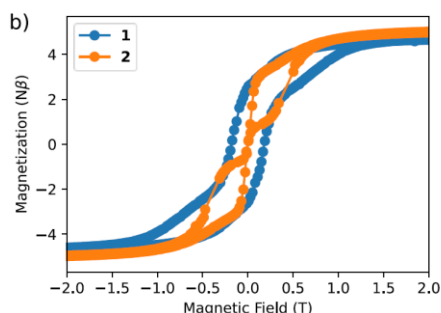
² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород,
Россия

Предложены подходы к дизайну и синтезированы новые классы соединений Ln^{3+} , демонстрирующих поведение истинных молекулярных магнитов (SMM).

По реакциям $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ с 3,6-ди-трет-бутил-1,8-бис(фенилэтинил)-9Н-карбазолом получены первые биядерные комплексы $[(\mu^2-\eta^5:\eta^5;\kappa^2-\text{N},\text{C}-\text{Pn})\text{Ln}_2(\text{THF})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$), в которых два катиона Ln^{3+} связаны с гексаанионным бис(карбазолил)дибензопенталеновым фрагментом. Последний является результатом серии внутримолекулярных активаций *орто*-СН связей обоих фенильных колец этинильных фрагментов и межмолекулярной димеризации бис(арил)-карбазолидных соединений путём внедрения связи $\text{Ln}-\text{C}_{\text{Ar}}$ по тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Комплексы Dy^{3+} и Er^{3+} демонстрируют медленную релаксацию намагниченности в нулевом поле. Для комплекса Dy^{3+} величина эффективного энергетического барьера составила $\Delta U = 689 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$.

Синтезированы комплексы Dy^{3+} с триподальным трис(арил)алкоксидным лигандом $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{-o-C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}^-$. Моноядерный комплекс $[\kappa^3\text{-O},\text{N},\text{N}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{-o-C}_6\text{H}_4)_3\text{CO}]\text{DyCl}_2(\text{THF})$ (**1**) имеет искажённую октаэдрическую геометрию, тогда как его реакция с дикалийдикарболлидом $\text{K}_2[7,8\text{-Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ даёт гетеробиметаллический координационный полимер $\{[\text{K}(\mu\text{-Cl})\text{Dy}(\kappa^3\text{-O},\text{N},\text{N}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{-o-C}_6\text{H}_4)_3\text{CO})(\mu\text{-}2,3\text{-Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9)] \cdot 0,5\text{THF}\}_n$ (**2**·0,5THF), отличающийся слоистой структурой. Оба соединения проявляют свойства истинных мономолекулярных магнитов (SMM) с эффективными барьерами 1142 К для **1** и 133 К для **2**. Расчёты *ab initio* показывают, что **1** релаксирует через третий возбуждённый дублет Крамерса (КД), тогда как **2**, вероятно, релаксирует через второй КД.

Синтезированы смешанно-лигандные сэндвичевые комплексы TPPLnCr^* (где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), координированные 5,10,15,20-тетрафенилпорфирилатным (TPP) и



пентаметилциклопентадиенильным (Cr^*) лигандами. Соединения имеют линейную структуру с углами $\text{Cr}^*_{\text{Centr}}-\text{Ln}-\text{TPP}_{\text{Centr}}$, близкими к 180° . TPPLnCr^* устойчивы в аэробных условиях и сублимируются в вакууме без разложения ($>290^\circ\text{C}$, $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ Торр). Соединения Tb^{3+} , Dy^{3+} и Er^{3+} проявляют свойства индуцированных полем мономолекулярных магнитов (SMM).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00275.

OPERANDO ТРАНСФОРМАЦИИ ЦИАНОАРЕНОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ - ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ И ПРЕДСКАЗАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАДИКАЛЬНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Шлапаков Н.С.¹, Чадин А.А.¹, Ермаков М.О.¹, Путилин К.В.^{1,2}, Анаников В.П.^{1,2}

¹ Институт органической химии Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва Ленинский проспект, д. 47,.

² Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

val@ioc.ac.ru

В последние годы появляется все больше данных о том, что фотокатализаторы (PC) нельзя считать постоянными системами, и зачастую они превращаются в «коктейль» из каталитически активных частиц [1]. Это вызывает острую необходимость в разработке подходящих подходов для изучения превращений фотокатализаторов в рабочих условиях (рис. 1). Среди доступных и быстрых методов методика TLC-HRMS скрининга, разработанная в нашей лаборатории, является перспективным инструментом для проведения временного анализа сложных фотокаталитических систем [2]. Этот метод позволяет быстро оценить состав коктейля фотокатализаторов, что способствует глубокому изучению механизмов фотокаталитических процессов за счет перехвата ключевых интермедиатов молекулой фотокатализатора (Рис. 1).

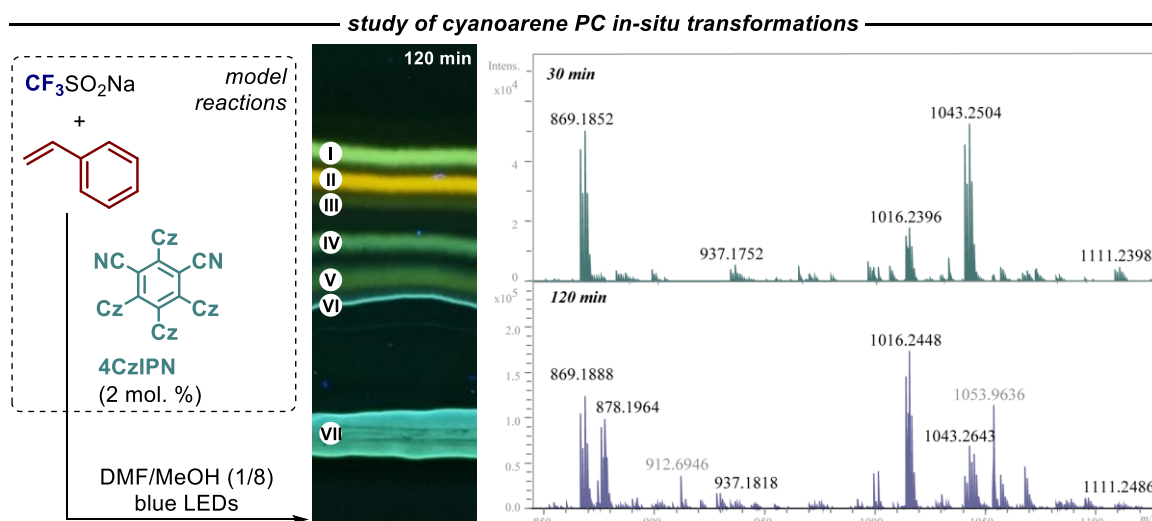


Рис.1. Исследование интермедиатов фотокаталитической реакции методом TLC-HRMS «коктейля фотокатализаторов»

ЛИТЕРАТУРА

1. Burykina J.V., Shlapakov N.S., Kobelev A.D., Chadin A.A., Ananikov V.P., *Chemistry–A European Journal*, **2026**, 32, e03363.
2. Shlapakov N.S., Burykina J.V., Kobelev A.D., Kostyukovich A.Yu., Minyaev M.E., Ananikov V.P., *Chemistry Methods*, **2025**, e202400087

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-73-10118.



Приглашенные доклады

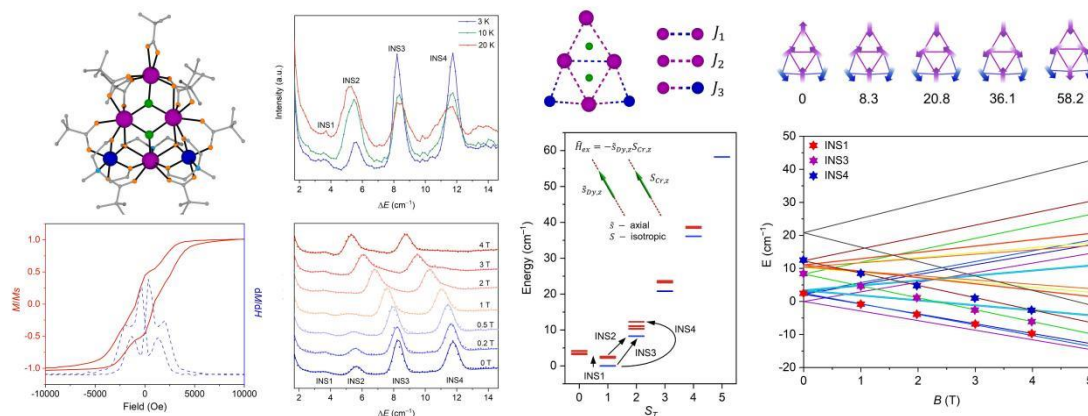
Quantum Spin Wave Excitation Observed in a Single-Molecule Magnet

Yuan-Qi Zhai¹, Yan-Zhen Zheng¹

¹*Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China*

e-mail: zhaiyuanqi@xjtu.edu.cn

Spin waves—quantized information carriers that operate without charge movement—have garnered significant attention due to their unique advantage of eliminating Joule heat loss.^[1] Traditional spin wave materials, such as yttrium iron garnet, CoFeB alloys, have primarily been limited to bulk systems.^[2] Recently, we have achieved the first experimental observation of quantum spin wave excitation in a single-molecule magnet (SMM).^[3] The system is a mixed chromium(III)-dysprosium(III) complex $\text{Dy}_4\text{Cr}_2(\mu_3\text{-F})_2(\text{mdea})_3(\text{piv})_{10}$, which exhibits a ferrimagnetic ground state with restricted quantum tunneling, leading to an open magnetic hysteresis loop at 0.4 K, confirming SMM behavior. Using inelastic neutron scattering spectroscopy under zero magnetic field at 1.5 K, four distinct spin wave excitation peaks were observed at 108, 176, 246, and 352 GHz. These quantized modes align with predictions from the rotational band (L&E-band) model, providing direct evidence of nanoscale spin wave propagation. Further theoretical investigations show that Zeeman splitting under external fields further confirms spin wave controllability, while its large ground-state magnetic moment and tunable quantum tunneling gaps agree with experimental energy barriers. In summary, by bridging the gap between spin wave physics and molecular magnetism, this study expands the functional boundaries of SMMs and establishes a new platform for quantum spintronics.



- [1] A. V. Chumak, V. I. Vasyuchka, A. A. Serga, B. Hillebrands. *Nat. Phys.*, **2015**, *11*, 453
- [2] P. Pirro, V. I. Vasyuchka, A. A. Serga, B. Hillebrands. *Nat. Rev. Mater.*, **2021**, *6*, 1114.
- [3] B.-K. Ling, M. Chang, Y.-Q. Zhai, J. Deng, M. Kofu, H. Guo, J. Zhao, Z. Fu, Y.-Z. Zheng. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 10935.

Acknowledgements - This research was supported by the Natural Science Foundation of China (No. 22505194).

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ, ОБЛУЧЕННОМ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

Акимов А.В., Шмаков А.С., Аллаяров С.Р.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 1
shura@icp.ac.ru*

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является перспективной матрицей для создания трековых мембран. Облучение быстрыми тяжелыми ионами приводит к образованию латентных треков и стабилизированных радикалов, природа и кинетика трансформации которых определяют дальнейшие химические и транспортные свойства материала. В докладе представлены результаты комплексного исследования, в первую очередь методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), тонких пленок ПВДФ, облученных ускоренными ионами $^{22}\text{Ne}^{+4}$, $^{132}\text{Xe}^{+26}$ и $^{209}\text{Bi}^{+51}$ [1, 2]. Показано, что радиационно-химический выход стабилизированных парамагнитных центров при ионной бомбардировке на порядки превышает таковой при классическом γ -облучении. Спектральный анализ ЭПР в сочетании с кинетическими измерениями при отжиге позволил декомпозировать общий сигнал и надежно идентифицировать три основных типа радикалов: пероксильные (доминируют в свежеоблученных образцах), полиенильные и алкильные (срединные и терминальные). Установлено, что пероксильные радикалы быстро деградируют при хранении образцов при комнатной температуре, в то время как концентрация полиенильных радикалов со временем возрастает.

Методами квантовой химии рассчитана термодинамика процессов деградации. Полученные данные важны для оптимизации процессов химической функционализации и создания мембран на основе ПВДФ с заданными параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akimov A.V., Shmakov A.S., Pisarev R.V. et al. J. Fluor. Chem., 2026, 290, 110541.
2. Kryukova-Seliverstova A.V., Orelovich O.L., Altynov V.A. et al. Eurasian J. Chem., 2025, 30, 40–55.

Работа выполнена в рамках государственного задания при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ государственной регистрации 124013100858-3).

НИТРОКСИЛЬНЫЕ, ТРИАРИЛМЕТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ И БИРАДИКАЛЫ КАК ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

Багрянская Е.Г.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева 9.
egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

Динамическая поляризация ядер (ДПЯ) — это метод гиперполяризации, широко применяемый для повышения чувствительности экспериментов по ядерному магнитному резонансу (ЯМР). Метод ДПЯ основан на передаче поляризации от поляризованных спинов неспаренных электронов (содержащихся в поляризующих агентах) к ядерным спинам (^1H или ^{13}C) исследуемых молекул под действием резонансного микроволнового излучения; это позволяет повысить отношение сигнал/шум в ЯМР-спектрах изучаемых молекул на один-два порядка.

В этом докладе будет приведен обзор наших работ по исследованию функциональных свойств (магнитно-резонансные параметры, электронная спиновая поляризация, коэффициент эффективности ДПЯ) ряда новых нитроксил-нитроксильных, тритил-нитроксильных и тритил-триметильных бирадикалов, синтезированных в НИОХ СО РАН [1-7]: водорастворимые бирадикалы, устойчивые к восстановительным средам, перспективные для ДНП в высоком магнитном поле на основе триметильных и нитроксильных радикалов; триметильные радикалы ковалентно связанные с гидрофобными молекулами для исследования ДПЯ в мембранах [5], нитронил-нитроксильные радикалы ковалентно связанные биспидами [7]. Растворимость в воде была достигнута путем получения радикалов в виде четвертичных аммониевых солей. Высокая стабильность была достигнута с использованием тетраэтильных заместителей и пирролидиновых фрагментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Bothe, J. Nowag, V. Klimavicius, M. Hoffmann, T.I. Troitskaya, E.V. Amosov, V.M. Tormyshev, I. Kirilyuk, A. Taratayko, A.A. Kuzhelev, D. Parkhomenko, E.G. Bagryanskaya, T. Gutmann, G. Buntkowsky *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 11422-11432
2. N.B. Asanbaeva, S.A. Dobrynin, D.A. Morozov, N. Haro-Mares, T. Gutmann, G. Buntkowsky, E.G. Bagryanskaya, *Molecules*, **2023**, 28, 1926.
3. Н. В. Asanbaeva, and O. Rogozhnikova, and V. M. Tormyshev, and D. A. Morozov, and Y. F. Polienko, and I. F. Zhurko, and A. M. Genayev, and E. G. Bagryanskaya, *Russian Chemical Bulletin*, **2023**,
4. A.A. Kuzhelev, V. Denysenkov, I.M. Ahmad, O.Yu. Rogozhnikova, D.V. Trukhin, E.G. Bagryanskaya, V.M. Tormyshev, S.Th. Sigurdsson, T.F. Prisner, *JACS*, **2023**, 145,
5. V.M. Tormyshev, D.A. Kuznetsov, A.E. Raizvikh, O.Yu. Rogozhnikova, T.I. Troitskaya, E.G. Bagryanskaya, *Molecules* **2025**, 30, 4463-
6. R.K. Chaklashiya, A. Equbal, A. Shernyukov, Yu. Li, K. Tsay, Qu. Stern, V. Tormyshev, E. Bagryanskaya, S. Han., *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, 15, 5366-5375.
7. D. A. Kuznetsov, A. M. Zakirov, A. V. Medved'ko, A. R. Melnikov, E. G. Bagryanskaya, and S. Z. Vatsadze, *Russ. Chem.Bull.* **2026**, 75, in press.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-13-00327.

СЮРПРИЗЫ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: H[•] ИЛИ H⁺?

Белкова Н.В.¹, Гуцул Е.И.¹, Кальсин А.М.¹, Некрасов Р.И.¹, Седлова Д.В.^{1,2},
Филиппов О.А.¹, Шубина Е.С.¹

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

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9
nataliabelk@ineos.ac.ru

Реакционная способность гидридных комплексов переходных металлов определяется тремя возможными путями разрыва связи М–Н: гомолитическим разрывом с образованием водородного радикала (H[•]) и гетеролитическим разрывом с образованием протона (H⁺) или гидрид-иона (H[−]) (Схема 1) [1]. Эти процессы являются ключевыми стадиями в огромном количестве стехиометрических и каталитических превращений. Исследуя механизмы таких реакций с участием гидридных комплексов переходных металлов и моделируя отдельные стадии реакций, мы неожиданно обнаружили, что в некоторых случаях вместо ожидавшегося процесса переноса гидрид-иона (H[−]) происходит перенос атома водорода (H[•]) с образованием металлокомплексных радикалов. В докладе будут рассмотрены особенности такой активации связи М–Н и примеры исследуемых нами реакций и процессов с участием [Cp^{*}Rh(bpy)]ⁿ⁺ и [(РОСОР)NiH], протекающих по радикальному механизму.

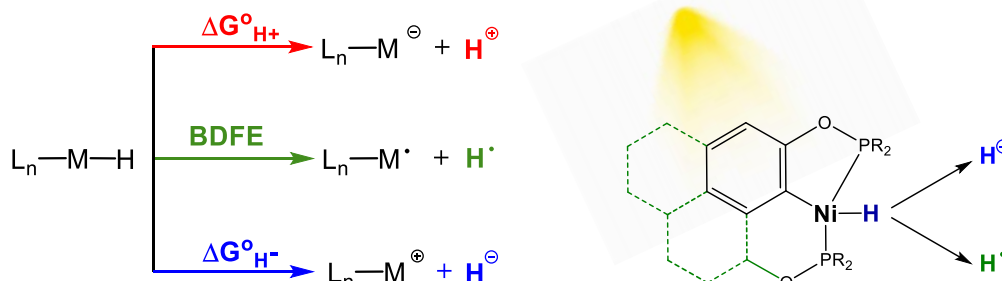


Схема 1. Возможные пути разрыва связи М–Н и их термодинамические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Belkova N.V., Filippov O.A., Osipova E.S., Safronov S.V., Epstein L.M., Shubina E.S. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 438, 213799.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-13-00517.

МАГНИТНЫЕ АНОМАЛИИ В ГЕТЕРОСПИНОВЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИТРОКСИЛАМИ

Богомяков А.С.

*Институт «Международный томографический центр» СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а.
bus@tomo.nsc.ru*

Соединения, демонстрирующие бистабильность, являются перспективными объектами исследований благодаря возможностям их применения в нанотехнологичных устройствах. Магнитная бистабильность в гетероспиновых системах на основе комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитроксильными радикалами обусловлена структурными переходами, в результате которых происходит изменение как способа координации парамагнитного лиганда, так и энергии обменных взаимодействий. При этом варьирование заместителей в парамагнитном лиганде является эффективным способом воздействия на характеристики магнитно-структурных переходов, обуславливающие эффекты бистабильности.

При исследовании координационных соединений с имидазолил-замещенными нитронилнитроксилами были обнаружены фазовые переходы, сопровождающиеся значительными структурными перестройками, а также ряд других необычных явлений [1-3]. В докладе будет рассмотрена серия комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с имидазолил-замещенными нитронилнитроксилами: особенности их строения и фазовых превращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tolstikov S., Golomolzina I. et al // *Cryst. Growth Des.* 2021, 21, 260. doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01067
2. K. Smirnova, I. Golomolzina et al // *Dalton Trans.*, 2024, 53, 13119. doi.org/10.1039/d4dt01861c
3. K. Smirnova, I. Golomolzina et al // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025, e202514043. doi.org/10.1002/anie.202514043

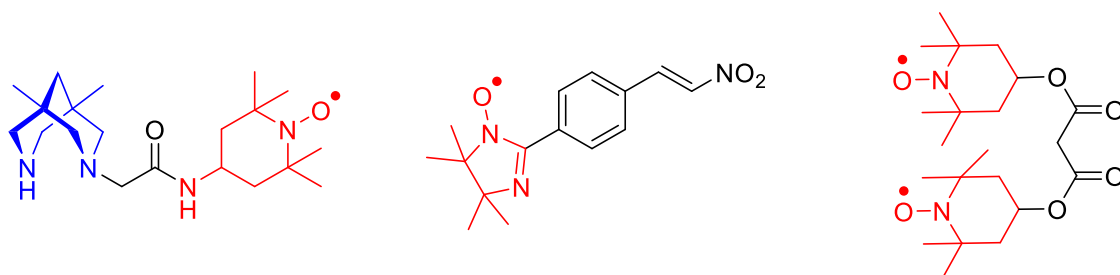
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 126021217137-1).

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МОНО-, ДИ- И ТРИРАДИКАЛОВ – КОМПОНЕНТОВ И ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ БИСПИДИНОВ

Закиров А.М., Сыроешкин М.А., Шангин П.Г., Третьяков Е.В., Вацадзе С.З.

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

В рамках работ по осуществлению гранта РНФ нами изучаются моно-, ди- и трирадикалы [1]. В докладе впервые представлены систематизированные результаты ЦВА исследований спин-меченых биспиридинов, нитростиролов и диалкилмалонатов. Проводится анализ полученных данных, сравнение с диамагнитными аналогами и теоретическое описание некоторых уникальных результатов.



Полученные результаты позволяют глубже понять (стерео)электронное строение некоторых семейств органических молекул, закономерности, связывающие различные методы исследования (ЦВА/ЭСП/квантовая химия [2, 3]), а также дать определенные предсказания реакционной способности, включая возможность использования в спин-меченом органокатализе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Д.А., Закиров А.М., Медведько А.В., Мельников А.Р., Багрянская Е.Г., Вацадзе С.З. *Известия АН. Сер. хим.*, **2026**, 75, 2177.
2. Al-Anber M., Vatsadze S., Holze R., Lang H., Thiel W. R. *Dalton Trans.*, **2005**, 22, 3632.
3. Fomina M.V., Vatsadze S.Z., Freidzon A.Ya., Kuz'mina L.G., Moiseeva A.A., Starostin R.O., Nuriev V.N., Gromov S.P. *ACS Omega*, **2022**, 7, 10087.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-00122.

INFRARED SPECTROSCOPY WITH THE ADVANTAGES OF SYNCHROTRON RADIATION SOURCES: GLOBAL EXPERIENCE AND PROSPECTS FOR THE “IR-DIAGNOSTICS” BEAMLINE AT THE SKIF FACILITY

Veber S.L.¹, Melnikov A.R.^{1,2}, Tashkeev N.A.^{1,2}, Borodulina A.V.^{1,2}, Milekhin I.A.^{2,3}, Milekhin A.G.³, Zhimuleva E.S.⁴, Soldatenko A.V.⁴, Vinokurov N.A.⁵, Zolotarev K.V.^{2,5}, Zubavichus Ya.V.²

¹ *International Tomography Center SB RAS, Institutskaya str. 3a, 630090 Novosibirsk, Russia*

² *Center for Collective Use “SKIF”, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630559 Koltsovo, Russia*

³ *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, Lavrentiev aven. 13, 630090 Novosibirsk, Russia*

⁴ *Technological Design Institute of Scientific Instrument Engineering SB RAS, Russkaya str. 41, 630058 Novosibirsk, Russia*

⁵ *Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Lavrentiev aven. 11, 630090 Novosibirsk, Russia*

sergey.veber@tomo.nsc.ru

Large-scale research infrastructures define the forefront of experimental capabilities in modern science. The fourth-generation synchrotron radiation facility “Siberian Circular Photon Source” (SKIF) [1], currently being developed within the Russian national project “Science and Universities”, will enable fundamentally new basic and applied research with synchrotron radiation beams in the Russian Federation.

While it is widely known that synchrotron radiation sources provide exceptionally high brightness in the X-ray range [2], this advantage is also retained in the infrared (IR) region [3]. For this reason, many synchrotron centres worldwide operate dedicated IR beamlines alongside their X-ray endstations [4]. A key feature of such beamlines is a specialized extraction and beamline optics system within the storage ring perimeter, optimized for efficient collection and transport of IR radiation, as well as the specific end-user equipment: Fourier-transform IR spectrometers, IR microscopes, and nano-IR setups.

This report presents the international experience in designing, building, and operating infrared beamlines at third- and fourth-generation synchrotron sources. A specific focus is placed on synchrotron-based frequency-domain THz-EPR spectroscopy, where the high brightness of synchrotron radiation in the far-IR (terahertz) range makes it possible to perform experiments on magnetically active compounds, including single-molecule magnets, that are hardly feasible with conventional thermal sources [5]. Based on this experience, we developed the concept of the “IR-diagnostics” beamline at the SKIF synchrotron radiation facility. Special attention is paid to the design of the IR-optimized extraction structure. Finally, the key research tasks to be addressed at the beamline are outlined; the molecular magnetism community is invited to propose experiments.

REFERENCES

1. Bukhtiyarov A.V. et al. *Crystallogr. Rep.*, **2022**, 67, 690–711.
2. Evans J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 3045–3058.
3. Carr G.L. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **2002**, 483, 565–569.
4. Yousef I. et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **2012**, 673, 73.
5. Nehr Korn J., Holldack K., Bittl R., Schnegg A. *J. Magn. Reson.*, **2017**, 280, 10–19.

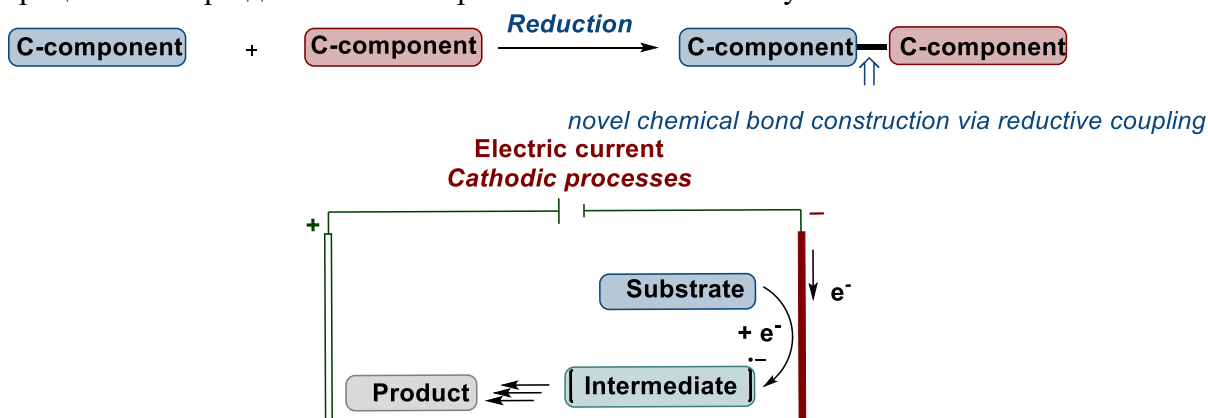
This research was supported by RSF project No. 25-13-20039.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ С-С КРОСС-СОЧЕТАНИЕ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Виль В.А.¹, Битюков О.В.¹, Устюжанин А.О.¹, Кириллов А.С.¹, Терентьев А.О.¹

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп. 47.
vil@ioc.ac.ru

В настоящее время электроорганический синтез рассматривается как одна из наиболее активно развивающихся областей современной органической химии. Представлены созданные методы образования С-С связей с участием катодных процессов в неразделенной электрохимической ячейке в условиях постоянного тока.



Разработаны методы электрохимического гидрокарбоксилирования енолацетатов и винилфосфонатов с участием CO_2 . Обнаруженный процесс электролиза енолацетатов приводит к образованию β -ацетоксикарбоновых кислот с выходами 25–66%, в отличие от электролиза кетонов, силиловых эфиров енолов и винилтозилатов с CO_2 , который приводит преимущественно к образованию спиртов [1]. Находкой процесса электрохимического гидрокарбоксилирования винилфосфонатов является использование протокола смены полярности [2]. В работе показано, что данный подход позволяет увеличить фарадеевскую эффективность процесса карбоксилирования. Метод позволяет получить структурно разнообразные фосфонопропановые кислоты и эфиры с выходами 32–80%.

Представлен электрохимический подход к межмолекулярному $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ сочетанию кетонов с активированными нитрилами [3]. Процесс включает комбинацию конденсации Кнёвенагеля и катодного восстановления алкена, образующегося *in situ*. Высокая селективность образования связи $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ была достигнута с использованием доступного электродного материала – стеклоуглерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. O. Ustyuzhanin, O. V. Bityukov, P. V. Sokolovskiy, V. M. Merkulova, A. I. Ilovaisky, L.-N. He, V. A. Vil', A. O. Terent'ev. *Chem. Commun.*, **2024**, 60, 8099.
2. A. O. Ustyuzhanin, P. A. Podgornaia, N. G. Kolotyorkina, L.-N. He, V. A. Vil', A. O. Terent'ev, *Adv. Synth. Catal.* **2026**, 368, e70559.
3. O. V. Bityukov, A. S. Kirillov, F. A. Litvin, V. A. Vil', A. O. Terent'ev. *Green Chem.* **2026**, 28, 5373.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-43-00111.

СОЕДИНЕНИЯ Gd^{3+} КАК СЕНСОРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ИЗОСТРУКТУРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДРУГИХ ЛАНТАНИДОВ

Ефимов Н.Н., Бабешкин К.А., Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Галкина А.С.,
Васильев П.Н., Петросянц С.П., Уголкива Е.А., Бреславская Н.Н.

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

Комплексные соединения гадолиния(III) вызывают значительный интерес исследователей вследствие возможности зарегистрировать спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при комнатной температуре [1]. Это обусловлено особенностями электронного строения иона Gd^{3+} (наполовину заполненная электронная оболочка $4f^7$, S-состояние, полный спин $S = 7/2$, $L=0$). Комплексы гадолиния выделяются среди комплексов других лантанидов в степени окисления $3+$, наблюдать спектры ЭПР для которых при комнатной температуре невозможно. Единственным исключением среди соединений лантанидов, для которого, кроме Gd^{3+} , может быть получен сигнал ЭПР при комнатной температуре, являются соединения изoeлектронного Eu^{2+} [2].

Изменения геометрии локального окружения гадолиния отражены в изменениях параметров кристаллического поля. Параметры кристаллического поля можно определить по спектру ЭПР, что позволяет рассматривать комплексы гадолиния как сенсоры силы поля лигандов и симметрии окружения. Хотя анализ спектра дает возможность с высокой точностью определить абсолютные значения параметров кристаллического поля, определение их знака затруднено [1] и требует привлечения квантово-химических расчетов. Получая информацию о параметрах кристаллического поля для комплексных соединений гадолиния, возможно судить о силе и симметрии поля лигандов в серии изоструктурных комплексных соединений других лантанидов [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Petrosyants S. P. et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, **2024**, 50, №4, 246-256.
2. Ilichev V. A. et al., *Chem. Mater.*, **2025**, 37, №10, 3685-3695.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-01012, <https://rscf.ru/project/25-23-01012/>.

ДИВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ С ГИДРАЗИНАМИ

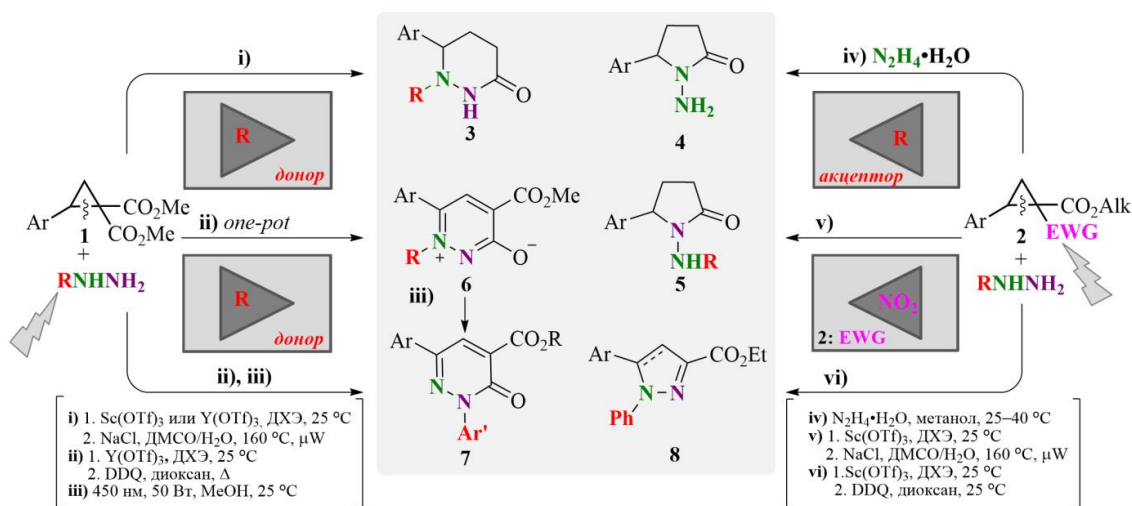
Иванова О.А.¹, Гаязов Э.Р.¹, Андreyюк А.А.¹, Лебедев Д.С.^{1,2}, Анисович К.В.¹, Жохов С.С.¹, Ратманова Н.К.¹, Андреев И.А.¹, Бойченко М.А.¹, Третьяков Е.В.²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, Россия, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3;

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

iv@kinet.chem.msu.ru

Одна из стремительно развивающихся стратегий *дивергентного синтеза*, ориентированного на получение биоактивных соединений («biology-oriented synthesis, BIOS»), – раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ), являющихся полиэлектрофильными субстратами, амбидентными *аза*-нуклеофилами [1,2]. Раскрытие ДАЦ такими *аза*-нуклеофилами, как гидразин и замещенные гидразины общей формулы $RNHNH_2$, открывает простой путь к производным γ -гидразиномасляной кислоты и их циклическим производным – гексагидропиридазин-3-онам **3** и 1-аминопирролидин-2-онам **4**, **5** [3]. Окисление гексагидропиридазин-3-онов **3** положено в основу нового метода синтеза почти неизученного класса мезоионных соединений, пиридазин-1-ий-3-олатов **6**. Для растворов этих соединений обнаружены необычные парамагнитные свойства, а также открыта фотохимическая 1,2-*N,N'*-радикальная миграция арильных групп, приводящая к получению изомерных пиридазинов **7**. Взаимодействие циклопропан-1,1-нитроэфиров **2** с фенилгидразином открывает путь к получению пиразолов **8**, занимающих привилегированное положение в медицинской органической химии.



ЛИТЕРАТУРА

1. Ratmanova N.K., Andreev I.A., Shcherbinin V.A., Ivanova O.A., Levina I.I., Khrustalev V.N., Trushkov I.V. *J. Mol. Liq.* **2023**, 385, 122401.
2. Antropov S.M., Tokmacheva S.A., Levina I.I., Ivanova O.A., Trushkov I.V. *J. Org. Chem.* **2025**, 90, 8754–8766.
3. Гаязов Э.Р., Анисович К.В., Лебедев Д.С., Тихонов Т.П., Кулешов А.В., Жохов С.С., Ратманова Н.К., Андреев И.А., Бойченко М.А., Иванова О.А. *ЖОрХ* **2026**, 62, 394–409.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-73-20019.

СПИН-КРОССОВЕРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Mn(III) С ЭЛЕКТРОАКТИВНЫМИ АНИОНАМИ ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА

Казакова А.В.¹, Тиунова А.В.¹, Корчагин Д.В.¹, Шилов Г.В.¹, Жидков М.В.¹,
Дмитриев А.И.¹, Буравов Л.И.¹, Ягубский Э.Б.¹

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 1
kazakova@icp.ac.ru*

Полифункциональные материалы, обладающие магнитной бистабильностью и электрической проводимостью, имеют отличный потенциал применения в устройствах молекулярной микроэлектроники. За последние два десятилетия исследования проводящих молекулярных магнитных материалов постоянно расширяются и открывают новым материалам перспективы их практического применения [1, 2].

В докладе планируется обсудить современное состояние в области полифункциональных материалов, сочетающих магнитную бистабильность и проводимость, уделяя особое внимание дизайну, стратегии синтеза, кристаллическим структурам, магнитным свойствам и проводимости таких материалов.

В последнее десятилетие катионные гексакоординированные комплексы Mn(III) с основаниями Шиффа типа sal₂323 и его производными с координацией N₄O₂ активно изучаются как системы со спиновыми переходами.

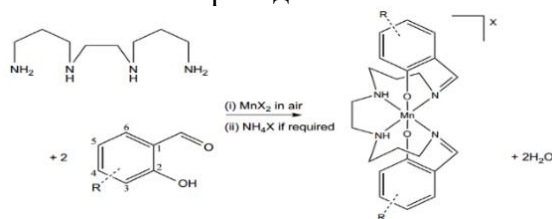


Рисунок 1 - Общая схема синтеза комплексов Mn(III)

В 2019 году нами были опубликованы результаты исследований свойств проводящих спин-кроссоверных комплексов Mn(III) с заместителями Cl и Br в фенолятном кольце лиганда и электроактивным противоионом TCNQ [3]. Комплекс с Cl показал резкий спиновый переход с гистерезисом 50 K, тогда как изоструктурный Br содержащий комплекс не показал спинового перехода и сохранил высокоспиновое состояние во всём исследованном интервале температур (2- 300 K). Существенное изменение магнитных свойств при переходе от заместителя Cl к Br объясняется влиянием супрамолекулярных взаимодействий на спиновый переход. Введение дигалоидных заместителей в 3- и 5- положения лиганда привело к необычным структурным, магнитным и проводящим свойствам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang M., Li Z.-Y., Ishikawa R., Yamashita M., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 435, 213819.
2. Senthil Kumar K. and Ruben M., *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 346, 176–205.
3. Kazakova A., Tiunova A., Korchagin D., Shilov G., Yagubskii E., Zverev V., Yang C.-S., Lin.-Y.J., Lee J.-F., Maximova O., Vasiliev A., *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 10204–10213.

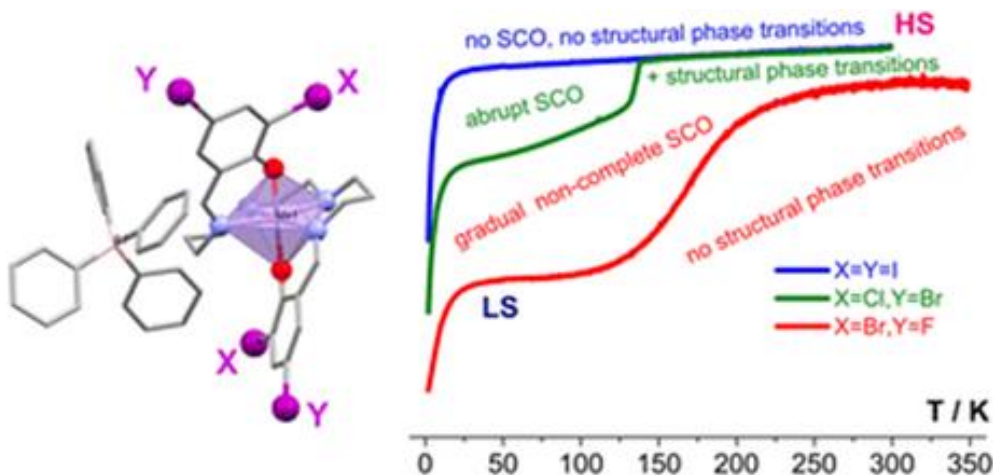
Работа выполнена в рамках государственного задания № 124013100858-3.

СПИН-КРОССОВЕР В КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ Mn(III)

Корчагин Д.В., Казакова А.В., Тиунова А.В., Ягубский Э.Б., Алдошин С.М.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 1
korden@icp.ac.ru*

Один из интересных и практически важных примеров молекулярной бистабильности можно наблюдать в спин-кроссоверных (СКО) соединениях, которые могут быть использованы в качестве переключаемых систем в полифункциональных молекулярных устройствах, как датчики или сенсоры и т.п. [1]. Подавляющее большинство известных на сегодняшний день СКО комплексов получены на основе координационных соединений Fe(II), реже Fe(III), еще в меньшей степени, Co(II), и лишь в редких случаях Cr(II), Mn(II) или Mn(III) [2]. Хотя в последние годы ситуация относительно Mn(III) несколько поменялась, и количество комплексов Mn(III) и полифункциональных соединений на их основе, демонстрирующих СКО поведение, увеличивается, в том числе, благодаря и нашим работам.



В докладе будут рассмотрены последние достижения в области СКО систем на основе катионных комплексов Mn(III), особое внимание будет уделено влиянию различных заместителей на молекулярную и кристаллическую структуру и магнитные свойства, а также анионным и сольватным эффектам и другим факторам, влияющим на спиновые переходы в данном классе соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Senthil Kumar K. and Ruben M., *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 346, 176–205.
2. Olguin J., *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, 213148–213177.

Работа выполнена в рамках государственного задания при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ государственной регистрации 124013100858-3).

ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОРФИРИНОВ И НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ КАК КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ СПИНОВЫЕ ЦЕНТРЫ В ДИПОЛЬНОЙ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Крумкачева О.А.¹, Санникова Н. Э.¹, Колоколов М. И.¹, Дементьев С. А.¹,
Подаров Р. А.¹, Федин М. В.¹

¹ *Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск.
olesya@tomo.nsc.ru*

Стабильные органические радикалы и фотовозбуждённые триплетные состояния могут использоваться как комплементарные парамагнитные центры для структурных исследований методами дипольной ЭПР-спектроскопии. Нитроксильные радикалы ($S=1/2$) можно избирательно вводить в заданные положения биомолекул, тогда как триплетное состояние порфирина ($S=1$) образуется при фотовозбуждении и позволяет определять положение фотоактивного лиганда. Сочетание разных спиновых центров даёт взаимодополняющие распределения межспиновых расстояний.

В работе предложен подход к исследованию структурно гетерогенных комплексов, основанный на измерении расстояний для разных типов спиновых пар. Полученные распределения интерпретировали совместно с результатами конформационного анализа, молекулярного докинга и молекулярной динамики. Это позволяет различать сосуществующие конформации, локализовать фотоактивные лиганды и проследивать структурные изменения при связывании или облучении.

Подход был применен к комплексам теломерного G-квадруплекса HTel-22 с катионными порфиринами, аптамера AS1411 с катионным порфирином, содержащим объёмные периферические заместители, и сывороточного альбумина человека с порфириновыми фотосенсибилизаторами.

Для HTel-22 распределения расстояний между нитроксильными радикалами показали сосуществование нескольких конформаций G-квадруплекса. Расстояния от нитроксильной метки до триплетного состояния порфирина позволили определить положение лиганда относительно ДНК. После облучения наблюдались разворачивание G-квадруплекса и образование димеров [1].

В комплексах AS1411 спектры ЭПР фотовозбуждённого порфирина содержали признаки формирования J-агрегатов. Связывание порфирина смещало равновесие от мономерных G-квадруплексов к димерным структурам ДНК.

Для комплексов с альбумином экспериментальные расстояния между нитроксильным радикалом и триплетными состояниями фотосенсибилизаторов использовали для отбора моделей слепого докинга. Это позволило выявить несколько участков связывания порфиринов, в том числе вне традиционно рассматриваемых карманов альбумина [2].

Таким образом, фотоактивная молекула может одновременно выступать исследуемым лигандом и парамагнитным центром, несущим информацию о своей локализации и структуре комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sannikova N. E. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 22455–22466.
[2] Kolokolov M. I. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 13677–13687.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 26-13-00627.

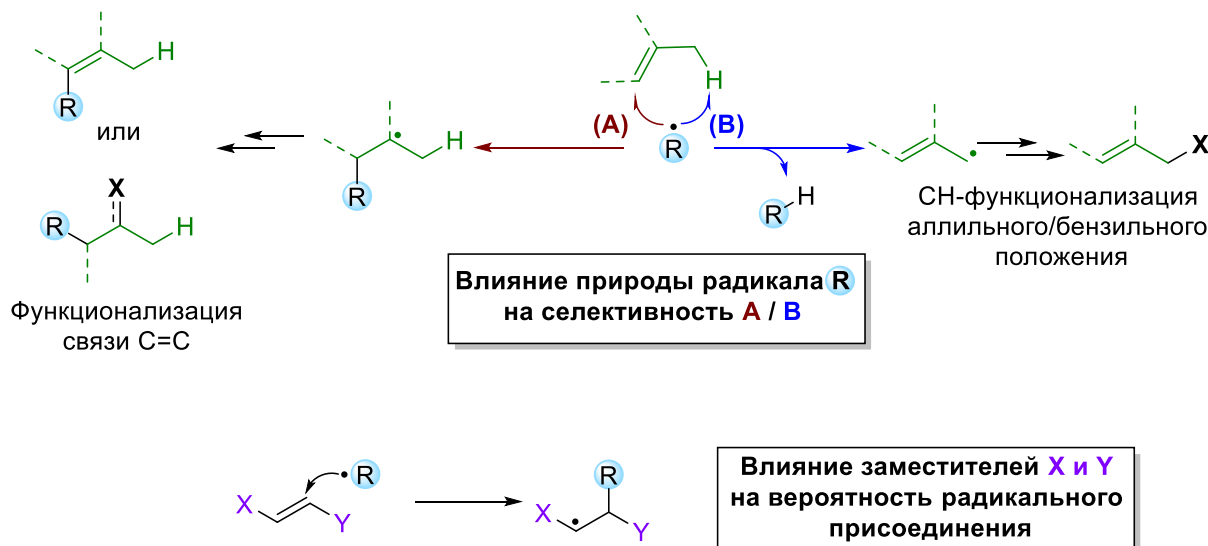
РАДИКАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СВЯЗЕЙ C=C, C=N И СОСЕДНИХ ПОЛОЖЕНИЙ: КАК ПРЕДСКАЗАТЬ СЕЛЕКТИВНОСТЬ?

Крылов И.Б., Будников А.С., Лопатьева Е.Р., Лапшин Д.А., Шевченко М.И., Терентьев А.О.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
119991 Москва, Ленинский просп. 47.
krylovgior@yandex.ru

Свободнорадикальная функционализация с разрывом связей C–H или π -связей (как правило, C=C) является одной из активно развивающихся областей органического синтеза. Эти процессы позволяют за малое число стадий получать труднодоступные иными путями структуры, гармонично дополняя классические методы, основанные на радикальных интермедиатах.

Известно, что наличие π -систем в молекуле приводит к “активации” соседних σ -связей из-за орбитального взаимодействия, типичным примером могут служить относительно слабые связи C–H в бензильных или аллильных положениях. В результате для огромного разнообразия ненасыщенных субстратов при взаимодействии со свободным радикалом становятся возможными два конкурирующих маршрута: присоединение радикала по π -связи (A) и отщепления атома водорода радикалом из аллильного (или бензильного) положения (B). В докладе будет представлен анализ результатов экспериментальных данных по препаративной радикальной функционализации ненасыщенных субстратов и квантово-химических расчетов на уровне теории функционала плотности, выявивший фундаментальные факторы, определяющие протекание реакции по маршруту A или B, среди которых ключевую роль играет природа атакующего радикала R.



Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

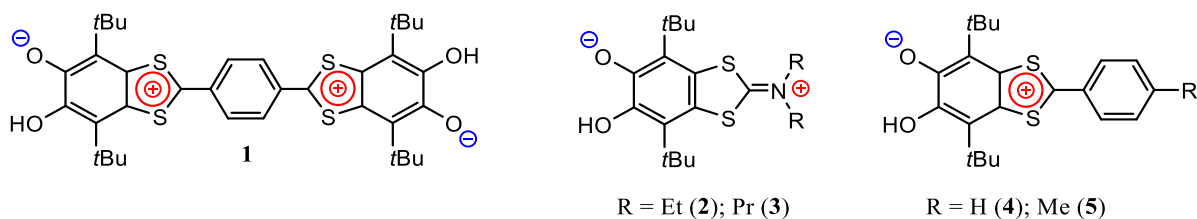
Мезоионные диоксолены. Амфотерная редокс-активность

Куропатов В.А.¹, Норков С.В.¹

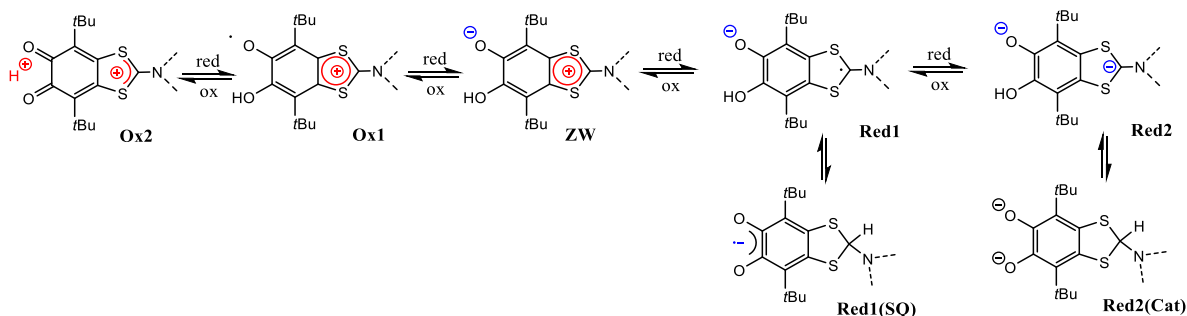
¹ Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Россия
603952, Бокс-445, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.
viach@iomc.ras.ru

Наиболее известные представители диоксоленов – *o*-хиноны, перманентный исследовательский интерес к которым не угасает уже на протяжении многих десятилетий. Помимо использования их в составах фотоиницирующих композиций и моделирования биологических редокс-систем, основной областью исследования *o*-хиноновых производных остаётся их способность выступать в качестве хелатных лигандов переменной валентности в координационной сфере металлов.

o-Хиноны – одни из самых мощных органических окислителей, они способны к двухступенчатому одноэлектронному восстановлению, превращаясь последовательно в семихиноновую и катехолатную формы. Расширить коридор окислительно-восстановительных превращений диоксоленовых лигандов *o*-хинонового типа можно, введя в молекулу редокс-активный донорный фрагмент. В этом случае получить парамагнитную устойчивую форму можно будет не только при одноэлектронном восстановлении такого лиганда, но и при его одноэлектронном окислении.



В докладе будут представлены особенности получения и свойства цвиттер-ионных бензодиоксоленовых производных, демонстрирующих амфотерную редокс-активность, а также будут обсуждаться их парамагнитные одноэлектронно восстановленные и окисленные формы.



ПОЛИМЕРНЫЕ ЦЕПИ М(II)-НИТРОКСИЛ: ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ 3d-МЕТАЛЛОЦЕНТРОВ НА СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

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

¹ Институт "Международный томографический центр" СО РАН

630090 Новосибирск, ул. Институтская 3а

² Новосибирский государственный университет

630090 Новосибирск, ул. Пирогова 1

mks@tomo.nsc.ru

Гетероспиновые системы на основе чередующихся цепей М(II)-нитроксил в высшей степени интересны для исследования разнообразных типов магнитной организации спинов, которые могут в них проявляться в зависимости от типа 3d-металлоцентра и строения нитронилнитроксильного лиганда [1]. В докладе рассматриваются возможности получения, особенности строения и магнитные свойства гетероспиновых цепей $[M(hfac)_2NNR]_n$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$; NNR – металлоцензамещённые нитронилнитроксилы) с разнообразными по магнитной природе 3d металлоцентрами в матрицах $M(hfac)_2$, проявляющими в разной степени магнитную анизотропию (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), ян-теллеровское искажение (Cu^{2+}) и выступающих в качестве диамагнитных аналогов (Zn^{2+}).

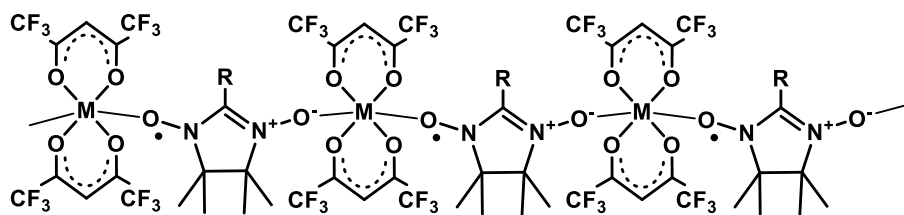


Рисунок 1. Фрагмент гетероспиновой цепи из чередующихся звеньев $M(hfac)_2$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) и NNR ($R = CpFeCp$ [2, 3], $CpMn(CO)_3$ и $CpRe(CO)_3$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Pedersen K. S., Vindigni A., Sessoli R., Coulon C., Clérac R. in *Molecular Magnetic Materials*, eds. B. Sieklucka and D. Pinkowicz, Wiley, **2017**, pp. 131–159.
2. Owtscharenko W.I., Huber W., Schwarzhans K.E. *Z. Naturforsch. B.* **1986**, *41*, 1587–1588.
3. Maryunina K., Nigomedyanova D., Morozov V., Smirnova K., Letyagin G., Romanenko G., Efimov N., Bogomyakov A., Ovcharenko V. *Dalt. Trans.*, **2024**, *53*, 1714–1721.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-23-01302.

ПОТЕНЦИАЛ РАЗЛИЧНЫХ НАНОПЛАТФОРМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАРГАНЕЦ-СОДЕРЖАЩИХ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ

Мустафина А.Р.¹, Ахмадеев Б.С.¹, Корнев Т. А.¹, Бочкова О.Д.¹, Брылев К.А.²

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

² *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, ул. Ак. Лаврентьева, д. 3
asiyamust@mail.ru*

Включение ионов марганца в наноплатформы позволяет во много раз повысить их способность ускорять магнитную релаксацию протонов воды, что является предпосылкой использования наноплатформ для создания более эффективных контрастных агентов (КА) для МРТ, чем известные коммерческие КА. При этом, размерные, морфологические и текстурные характеристики должны обеспечивать доступность включенных ионов марганца для взаимодействия с молекулами воды. Какие особенности и параметры наноплатформ соответствуют этим требованиям рассматривается на примере наночастиц диоксида кремния, белковых наночастиц и наночастиц ядро-оболочка. Во всех рассмотренных случаях достижение высоких параметров релаксивности, характеризующих контрастирующую способность наночастиц, связано с поверхностной локализацией ионов марганца. При этом, в условиях МРТ диагностики *in vivo*, эффект контрастирования обеспечивается не только и не столько высокими параметрами релаксивности наночастиц, но их накоплением в опухолевых тканях. Поэтому для создания марганец-содержащих наночастиц, функционирующих в качестве эффективных контрастных агентов, на их поверхности должны быть экспонированы как ионы марганца, так и функциональные заместители, обеспечивающие селективное накопление в раковых тканях. В свою очередь, существует два основных подхода, обеспечивающих селективное накопление наночастиц в раковых тканях. Первый связан с так называемым эффектом повышенного накопления и удержания наночастиц в опухолевых тканях, связанный с особенностью их кровеносной системы. Второй подход к селективному накоплению обусловлен «таргетным связыванием», основанном на связывании биологически активных молекул, закрепленных на поверхности наночастиц, с соответствующими рецепторами на клеточной мембране. Первый подход достигается введением на поверхность наночастиц молекул ПЭГ, что делает эти частицы практически «неуловимыми» для клеток иммунной системы, что увеличивает длительности их обращения в кровотоке и повышает вероятность реализации указанного сценария. В рамках данного сообщения рассматриваются способы поверхностной модификации наночастиц для их соответствия обоим подходам, а также способы объединения таргетных групп с ПЭГилированной поверхностью без потерь доступности ионов марганца на поверхности наночастиц к взаимодействию с молекулами воды.

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

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В НАПРАВЛЕННОМ ДИЗАЙНЕ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Павлов А.А.¹, Шандыбо М.А.¹, Беспалов И.А.¹, Злобин И.С.¹

¹*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, 31
alex90pavlov@mail.ru*

Информационные технологии, и в особенности искусственный интеллект (ИИ), уже сегодня широко применяются в самых разных сферах жизни и научных дисциплинах. Однако в химии и науках о материалах их внедрение до сих пор носит фрагментарный характер. Одна из ключевых проблем, сдерживающих использование методов машинного обучения (ML) в химии, — это острая нехватка качественных и достоверных данных для тренировки моделей.

В настоящем докладе мы представляем фреймворк для автоматизированного извлечения из научных статей данных о магнитных свойствах и строении мономолекулярных магнитов (ММ). Разработанный подход демонстрирует качество выделения сущностей на уровне F1-меры 87%, что на 11% превосходит показатели самых продвинутых зарубежных аналогов в данной области [1]. С использованием созданного фреймворка сформирована база данных (БД), содержащая информацию о сотнях ММ. Эта БД может служить инструментом как для поиска и систематизации имеющихся сведений, так и для обучения моделей ML.

Помимо этого, информационные технологии применяются для разработки программного обеспечения (ПО), предназначенного для анализа данных физико-химических методов в магнитном поле (магнитометрия, спектроскопия ЭПР и ЯМР). Существующие зарубежные решения, такие как EasySpin, Spinach и PNI, обладают существенными недостатками: либо слишком высоким порогом вхождения для химика-исследователя, либо недостаточной гибкостью, что значительно сужает круг их применимости. Кроме того, на сегодняшний день в России не существует отечественных аналогов подобного ПО.

В докладе будет представлен прототип разрабатываемой программы «MaIGIC» [2] для моделирования спиновых систем произвольной сложности. Ключевыми преимуществами MaIGIC являются: (а) полная гибкость настройки спиновых систем, моделей и условий расчета; (б) наличие уникальных инструментов, включая учёт группы симметрии и геометрии комплекса, а также возможность расчёта ЯМР-зависимых свойств; (в) интуитивно понятный пользовательский интерфейс, ориентированный на химиков; (г) суверенность и уникальность решения на территории РФ; (д) открытый исходный код, обеспечивающий быструю интеграцию новых фундаментальных моделей.

В заключительной части доклада будут также затронуты общие вопросы применения информационных технологий к другим задачам химии и материаловедения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang, Y., Vlachos, D. G., Liu, D. & Fang, H. *J. Chem. Inf. Model.* **2025**, 65, 4334–4345
2. <https://digimatter.ru/tools.html>

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 26-73-10077.

СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Романенко Г.В.

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

Регистрируемые структурные трансформации "монокристалл-монокристалл" для комплексов гексафторацетилацетоната $\text{Cu(II)} - \text{Cu(hfac)}_2$ – с нитроксильными радикалами (NR) связаны с термо- или компрессионно-индуцированными изменениями расстояний $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NR}}$ в окружении иона Cu(II) . Такие структурные перестройки в обменных кластерах $\{\text{Cu}-\text{O}\cdot-\text{N}<\}$ или $\{>\text{N}-\text{O}\cdot-\text{Cu}-\text{O}\cdot-\text{N}<\}$ могут быть зафиксированы как аномалии на зависимости эффективного момента, по изменению цвета кристаллов, либо случайно в ходе РСА экспериментов [1, 2].

Примеры твердофазных превращений "монокристалл-монокристалл" в комплексах Cu(hfac)_2 с NR не ограничиваются только магнитно-структурными фазовыми переходами. Установлено, что молекулярные комплексы могут обратимо полимеризоваться, цепочно-полимерные комплексы $[\text{Cu(hfac)}_2(\text{NR})]_\infty$ способны превращаться в молекулярные биядерные $[\text{Cu(hfac)}_2(\text{NR})]_2$, изменяя цвет кристаллов, терять включенные молекулы растворителя без разрушения структуры. Зафиксированы случаи включения молекул газа, LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) [2] и TIESST (Temperature-Induced Excited Spin State Trapping) [3] эффекты. Несомненно, что взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров могут способствовать перестройкам кристаллической структуры.

1. V. Ovcharenko, in *Stable Radicals*, ed. R. Hicks, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2010**, pp. 461–506.
2. V. Ovcharenko and E. Bagryanskaya, in *Spin-Crossover Materials*, ed. M. A. Halcrow, John Wiley & Sons Ltd, Oxford, UK, **2013**, pp. 239–280.
3. K. Smirnova, I. Golomolzhina, S. Fokin, S. Tolstikov, P. Chernavin, G. Letyagin, G. Romanenko, K. Zaitsev, A. Melnikov, S. Veber, M. Fedin and A. Bogomyakov, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2025**, 64, e202514043.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00014-П.

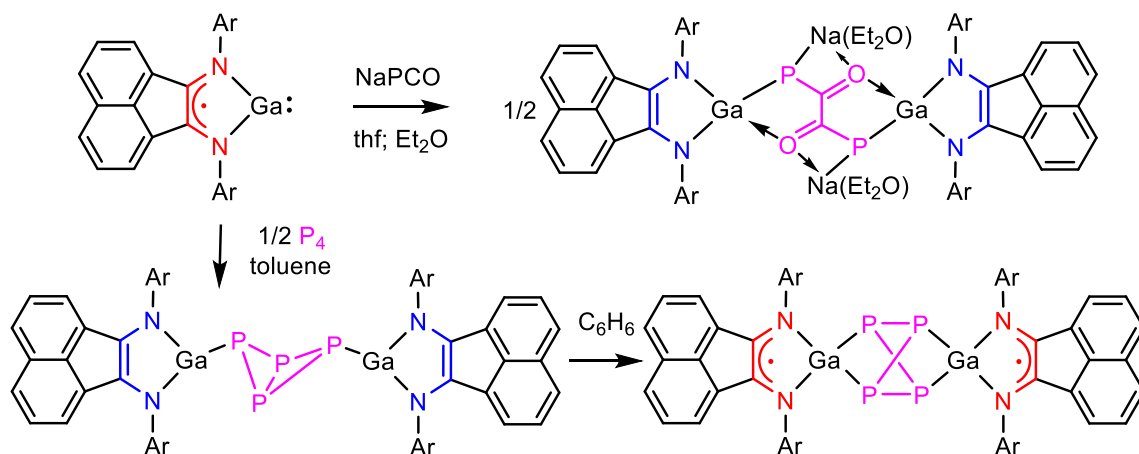
РОЛЬ РЕДОКС-АКТИВНОГО ЛИГАНДА В СИНТЕЗЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛЛИЯ

Скатова А.А., Базанов А.А., Базякина Н.Л., Федюшкин И.Л.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
603952, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49
skatova@iomc.ras.ru

Фосфорсодержащие соединения привлекают значительный интерес благодаря их широкому применению в каталитических процессах, при разработке биологически активных препаратов, а также в качестве прекурсоров материалов для микроэлектроники [1]. Полезными предшественниками для синтеза разнообразных фосфорсодержащих соединений являются фосфазтинолятные $[\text{OSR}]^-$ производные металлов, а также белый фосфор. Однако ОСР-производные элементов 13 группы до сих пор остаются чрезвычайно редкими [2], а прямая функционализация белого фосфора низковалентными соединениями элементов главных подгрупп все еще находится на начальной стадии развития и ограничена несколькими примерами [3].

Нами получен ряд моно- и бисфосфакетенов галлия $[\text{Ar-bianGa}(\text{PCO})_n]$ на основе редокс-активных лигандов ряда bian (бис(имино)аценафтен) и исследована их реакционная способность в отношении низковалентных производных галлия, тритильного радикала и др. [4]. Получен ряд аддуктов галлена $[\text{Ar-bianGa}]$ с белым фосфором, среди которых обнаружен редокс-изомерный переход. Реализован уникальный C–C каплинг двух молекул фосфазтинолята натрия, промотируемый низковалентным производным галлия.



ЛИТЕРАТУРА

1. Giusti L., Landaeta V.R., Vanni M., Kelly J.A., Wolf R., Caporali M., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 441, 213927;
2. Wilson D., Myers W., Goicoechea J.M., *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 15249-15255.
3. Giffin N.A., Masuda J.D., *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1342-1359.
4. Skatova A.A., Bazanov A.A., Baranov E.V., Kiskin M.A., Ketkov S.Yu., Fedushkin I.L., *Dalton Trans.*, **2026**, 55, 2080-2087.

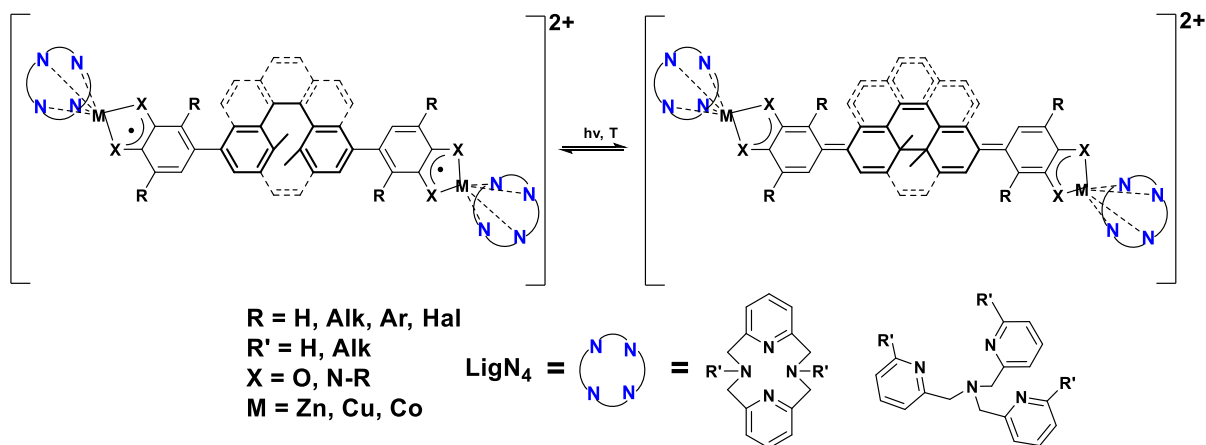
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 25-13-00268.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Стариков А.Г.¹, Старикова А.А.¹, Чегерев М.Г.¹

¹ НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2.
agstarikov@sfnedu.ru

Металлокомплексы с редокс-активными лигандами проявляют уникальные магнитные свойства, что делает их перспективной основой устройств молекулярной электроники и спинтроники [1, 2]. С целью поиска подходов к управлению магнитной бистабильностью таких соединений посредством электронных взаимодействий проведено систематическое квантово-химическое исследование серии биядерных комплексов 3d-металлов с мостиковыми ди-*o*-хинонами и их имидами, содержащими органические фрагменты, склонные к фото- или термоизомеризации.



Варьирование природы линкера, заместителей в лигандах и типа металла позволило предложить методы направленного регулирования электронных взаимодействий и установить ключевые факторы, определяющие магнитную бистабильность изученных комплексов. Полученные результаты способствуют расширению границ применения редокс-активных лигандов и открывают новые подходы к тонкой настройке магнитных свойств координационных соединений, закладывая основу для направленного дизайна молекулярных переключателей и функциональных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications, Ed. M.A. Halcrow. John Wiley & Sons: Chichester, **2013**, 564 p.
2. M.G. Chegerev, A.A. Starikova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2684-2695.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в Южном федеральном университете (грант № 25-43-02145, <https://rscf.ru/project/25-43-02145/>).

РЕАКЦИИ АНИОН-РАДИКАЛОВ С ГИДРИДАМИ: НОВЫЕ СОБЫТИЯ ИЗ МИРА АПКОНВЕРСИИ ЭЛЕКТРОНА

Сыроешкин М.А.¹, Шангин П.Г.¹, Величко Д.А.¹, Миняев М.Е.¹, Лалов А.В.¹,
Вильман В.А.¹, Карлов С.С.², Егоров М.П.¹, Алабугин И.В.³

¹*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп. 47.*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1*

³*Университет штата Флорида
32306, Соединенные Штаты Америки, г. Таллахасси,
syroeshkin@ioc.ac.ru*

Применение электрона в качестве эффективного катализатора в разнообразных органических и элементоорганических превращениях в настоящее время продолжает интенсивно развиваться. Суть данных процессов состоит в том, что превращение одних соединений в другие по своему балансу не является окислительно-восстановительным, однако не протекает спонтанно, но может быть активировано введением в химическую систему каталитического (существенно меньше стехиометрического) количества электронов. Источником этих электронов может быть как катод – в электрохимическом варианте, так и химический одноэлектронный восстановитель, в том числе в фоторедокс-режиме. Важным условием осуществления катализа электроном является его апконверсия в каталитическом цикле – явление, при котором анион-радикал субстрата, являющийся первичным продуктом переноса электрона, превращается в анион-радикал продукта, являющийся более сильным донором электрона, и передающий его из-за этого на новую молекулу субстрата [1]. Каталитический цикл таким образом замыкается.

Ранее нами были обнаружены инициируемые переносом электрона реакции карбонильных соединений с гидридами – боранами и силанами [2]. При использовании каталитического количества электронов расходующегося на стартовое восстановление кетона образуется продукт гидрометаллирования. Механизм этой реакции связан со специфическими химическими свойствам первичного продукта переноса электрона на карбонильное соединение. Он является одновременно радикалом, способным выступать акцептором атома водорода гидрида, и анионом – сильным основанием Льюиса, склонным координироваться с атомом бора или кремния вплоть до образования ковалентной связи. В результате образуется новый анион-радикал – продукт реакции гидрометаллирования, сверхмощный донор электрона, быстро отдающий его новой молекуле стартового карбонила, что замыкает каталитический цикл и исключает необходимость для повторения данной реакции во внешнем источнике электрона.

В данном выступлении будут рассмотрены новые достижения в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Syroeshkin M.A., Kuriakose F., Saverina E.A., Timofeeva V.A., Egorov M.P., Alabugin I.V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 5532-5550.
2. Vilman V.A., Shangin P.G., Chabuka B.K., Lalov A.V., Velichko D.A., Minyaev M.E., Egorov M.P., Syroeshkin M.A., Alabugin I.V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147, 44539-44551.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 25-13-00467.

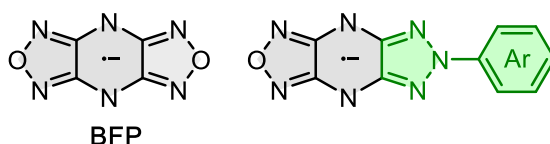
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ РАДИКАЛОВ РЯДА ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА

С. Е. Толстиков¹, В. Е. Ермаков¹, А. В. Бочанов¹, С. В. Фокин¹, Д. Е. Ефанов¹,
Г. А. Летягин¹, К. А. Айдакова¹, П. А. Чернавин¹, Г. В. Романенко¹, А. С. Богомяков¹

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

tse@tomo.nsc.ru

Уникальная природа стабильных органических радикалов и широкие горизонты их применения обуславливают неослабевающий интерес к этому классу соединений. Перспективным направлением их использования служат магнитно-активные системы, способные претерпевать фазовый переход в ферромагнитное состояние. Прорывом в этой области стало недавнее открытие: был получен первый пример соли с анион-радикалом бис(фуразано)пиразина (BFP), претерпевающей ферромагнитное упорядочение ниже 4 К [1]. Этот результат доказал перспективность использования плоских гетероциклических поликонденсированных систем на основе фуразано[3,4-*b*]пиразинового остова в дизайне органических ферромагнетиков. Развитие этой концепции диктует необходимость решения целого ряда взаимосвязанных задач. Ключевыми среди них являются целенаправленный синтез функционализированных спин-меченых производных фуразано[3,4-*b*]пиразина и конструирование на их основе эффективных обменно-связанных ансамблей.



Бис(фуразано)пиразин имеет ограниченные возможности модификации; выходом может служить увеличение протяженности π -системы или замена фуразанового цикла на аналог, позволяющий вводить дополнительный функционал в молекулу при сохранении способности образовывать стабильные анион-радикалы. К последним относятся производные триазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пиразина, подход к синтезу которых был недавно нами разработан [2]. В настоящем докладе будут представлены синтетические подходы, кристаллическое строение и ключевые свойства как перспективных производных фуразано[3,4-*b*]пиразина и 6-арилтриазоло[4,5-*e*]фуразано[3,4-*b*]пиразина, так и синтезированных на их основе солей и комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ovcharenko, V. I. et al., *Mend. Comm.*, **2021**, 31, 784.
2. Efanov D. E. et al., *New J. Chem.* **2025**, 49 (10), 3869.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 25-23-00298.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фараонов М.А.¹, Романенко Н.Р.¹, Назаров Д.И.¹, Конарев Д.В.¹

¹ ФИЦ Проблем Химической Физики и Медицинской Химии РАН, Черноголовка, 142432
Россия
maksimfaraonov@yandex.ru

Макрогетероциклы (порфирины, фталоцианины и родственные им соединения) и их металлокомплексы широко применяются для получения различных функциональных материалов. Эти лиганды способны образовать парамагнитные радикальные ионы, а также комплексы с парамагнитными металлами, что представляет интерес при дизайне магнитноактивных соединений с расширенным профилем поглощения света.

В данной работе разработаны подходы к синтезу комплексов металлов с макроциклическими лигандами в разных зарядовом и спиновом состояниях. Показано, что одноэлектронное восстановление приводит к образованию парамагнитных анионов (Макроцикл)^{3•-}. В ЭСП таких соединений появляется новая полоса поглощения при ~1000 нм. Наличие межмолекулярных нековалентных связей между анионами позволяет расширить диапазон поглощения света вплоть до 1700 нм. Двухэлектронное восстановление приводит к образованию диамагнитных анионов (Макроцикл)⁴⁻. В комплексах меди (II) и ванадия (IV) {криптант(Cs⁺)₂[M(Pc)⁴⁻]²⁻ (M= V^{IV}O, Cu^{II})} наблюдается квантовая когеренция [1]. В соединении {криптант(Cs⁺)₂[Cu^{II}(Pc)⁴⁻]²⁻} наблюдается индуцированная внешним магнитным полем медленная магнитная релаксация [1]. В соединении на основе тритиододекаазагексафирина кобальта {криптант(K⁺)₂{Co^{II}Co^I₂O(Hhp^{•4-})₂}²⁻} наблюдается обратимый внутримолекулярный перенос заряда кобальт – лиганд, который сопровождается изменением спинового состояния комплекса при изменении температуры [2]

Развиты подходы к получению гомо- и гетеротриметаллических комплексов 3d- и 4f-металлов за счет координации мезо-атома азота порфиразина на металл [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Faraonov M. A., Romanenko N. R., Ivanov T. E., Shmakov A. S., Akimov A. V., Kuzmin A. V., Khasanov S. S., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D. V. *Dalton Trans.*, **2026**, 10.1039.D6DT00887A.
2. Nazarov D.I., Kuzmin A.V., Islyaikin M.K., Ivanov E.N., Shestakov A.F., Faraonov M.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *New J Chem.*, **2025**, 49, 1631-1639.
3. Faraonov M. A., Romanenko N. R., Ivanov T. E., Korchagin D. V., Shilov G. V., Yakushev I. A., Shestakov A. F., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D. V. *Cryst. Grow. Des.*, **2026**, 26, 2792-2801.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

ПРИМЕНЕНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ ПОРИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДАМИ ЭПР

Федин М.В., Головина М.В., Бакулина О.Д., Гуляев С.А., Порываев А.С.

*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а.
mfedin@tomo.nsc.ru*

Пористые жидкости (ПЖ) являются новым классом материалов, активно развиваемых и исследуемых в течение последних двух десятилетий, сочетающих в себе текучесть обычных жидкостей и высокую пористость твердых сорбентов [1,2]. Наличие стабильных пор, способных захватывать, хранить и контролируемо высвобождать небольшие молекулы, а также жидкое состояние ПЖ, открывающее возможность переноса данных молекул в проточных системах, являются ключевыми характеристиками ПЖ. Синергия данных свойств обуславливает динамично растущий интерес к пористым жидкостям на протяжении последнего десятилетия.

Особый интерес исследователей привлекают ПЖ III рода – дисперсии нано/микрочастиц твердых сорбентов в жидких средах. В роли сорбентов могут выступать, в том числе, металл-органические каркасы (МОК), а в роли жидкостей – ионные жидкости (ИЖ). Поскольку структуры МОК и ИЖ очень вариабельны, ПЖ III рода обладают огромным потенциалом тонкой настройки. К ним предъявляются требования о незаполнении полостей сорбентов молекулами жидкой фазы, о нерастворимости частиц в значимых количествах на практических временных масштабах, а также о достаточно медленном осаждении и/или агрегации частиц.

В недавней серии работ нами были впервые продемонстрированы возможности спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для изучения стабильности ПЖ III рода [2-4]. Исследовалась серия ПЖ на основе МОК ZIF-8, диспергированного в ИЖ [Bmim]BF₄ в воде и в смесях воды с данной ИЖ, а также аналогичная ПЖ ZIF-8/[Bmim]PF₆. Поскольку все компоненты данных ПЖ диамагнитны, использовались парамагнитные зонды – стабильные нитроксильные радикалы, инкапсулированные в МОК на стадии синтеза. Так, было показано, что основным механизмом деградации ПЖ ZIF-8/[Bmim]BF₄ является медленное растворение МОК жидкой компонентой ПЖ, протекающее на шкале дней и детектируемое по характерным спектрам ЭПР радикалов, вышедших из полостей МОК в жидкую фазу. В случае [Bmim]PF₆ наблюдается принципиально другой доминирующий механизм деградации ПЖ – заполнение пор МОК молекулами ИЖ, кинетика которого может быть количественно изучена с помощью *in situ* ЭПР спектроскопии. Наконец, впервые показана возможность изучения кинетики сорбции газов в ПЖ с помощью *in situ* стационарного ЭПР, а также возможность применения импульсного ЭПР и изотопно-меченных газов для верификации процессов сорбции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Giri N., et al. *Nature*, **2015**, 527, 216-220.
- [2] Fedin M.V. *Mendeleev Commun.*, **2026**, 36, 369-375.
- [3] Gulyaev S. A., et al. *J. Mol. Liquids*, **2025**, 438, 128640.
- [4] Бакулина О.Д., et al. *ДАН Химия, науки о материалах*, **2026**, 527, 55-62.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00119.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ РЕДКИХ АЗОТНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

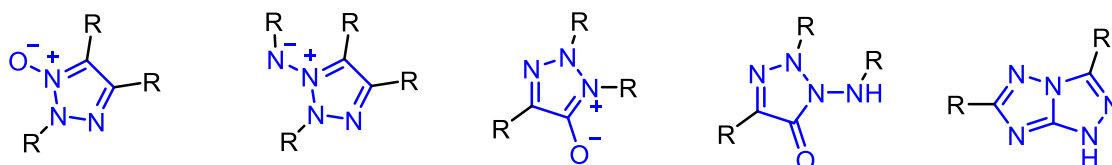
Л. Л. Ферштат

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fershtat@ioc.ac.ru

В последние годы органическая электрохимия переживает ренессанс. Благодаря активным исследованиям различных научных групп по всему миру создаются новые электрохимические методы синтеза органических соединений различных классов. Такой бурный рост органической электрохимии объясняется удобством использования электрического тока как медиатора различных химических трансформаций, что позволяет увеличить селективность процессов и снизить экологическую нагрузку.

Несмотря на значительные успехи в развитии органической электрохимии, методы образования внутримолекулярной N-N связи для электроорганического синтеза различных полиазотных гетероциклов практически не развиты. Поэтому усилия нашей научной группы в последние годы направлены в том числе на восполнение этого пробела и создание новых универсальных электрохимических методов сборки редких полиазотных гетероциклов из ациклических предшественников. Нам удалось реализовать ряд подходов к электроорганическому синтезу производных 1,2,3-триазола (в т.ч., мезоионных), бициклических структур на основе [1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4]триазола и бензо[1,2,4]триазины.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-73-10151).

Список литературы:

1. Titenkova, K.; Shuvaev, A.D.; Teslenko, F.E.; Zhilin, E.S.; Fershtat, L.L. *Green Chem.*, **2023**, 25, 6686.
2. Shuvaev, A.D.; Feoktistov, M.A.; Teslenko, F.E.; Fershtat, L.L. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, 366, 5050.
3. Titenkova, K.; Chaplygin, D.A.; Fershtat, L.L. *ChemElectroChem*, **2024**, 11, e202400395.
4. Titenkova, K.; Turpakov, E.A.; Chaplygin, D.A.; Fershtat, L.L. *Org. Lett.*, **2025**, 27, 4434.
5. Titenkova, K.; Chaplygin, D.A.; Fershtat, L.L. *Org. Biomol. Chem.*, **2025**, 23, 4971.



Устные доклады – 1

**МАГНИТНО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В СЕРИИ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ln(III)-V(IV) (Ln = Gd, Dy, Er, Yb)
С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ**

Бажина Е.С., Шмелев М.А., Светогорова А.К., Ефимов Н.Н., Кискин М.А.,
Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31.
bazhina@igic.ras.ru*

Координационные соединения, проявляющие свойства объемных ферромагнитных материалов на молекулярном уровне, перспективны для ряда технологических применений, таких как создание устройств молекулярной электроники и квантовые вычисления. Одним из подходов к улучшению динамических свойств мономолекулярных магнитов с ионами Ln^{3+} является получение гетерометаллических 3d-4f полиядерных молекул, в которых между металлоцентрами реализуются спин-спиновые обменные взаимодействия ферромагнитного типа [1–3]. Однако для комплексов $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-V}^{\text{IV}}$, представленных в литературе отдельными примерами, отсутствуют систематические исследования влияния особенностей строения на их магнитные характеристики.

В данной работе на основе замещенных аналогов малоновой кислоты получена серия координационных соединений $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-V}^{\text{IV}}$ (Ln = Gd, Dy, Er, Yb), проявляющих свойства мономолекулярных магнитов. Найдено, что на строение полученных соединений оказывает влияние не только заместитель в анионе кислоты, но и координация иона s-элемента, внедряющегося в кристаллическую структуру. Так, медленная релаксация намагниченности отсутствует в соединениях ионами K^+ , Rb^+ и Cs^+ , где наблюдаются кратчайшие расстояния $\text{Dy}\dots\text{V}$ ($< 5 \text{ \AA}$), способствующие реализации между ионами металлов спин-спиновых обменных взаимодействий антиферромагнитного типа. Изменение геометрических характеристик трехъядерного структурного блока $\{\text{DyV}_2\}^-$ в результате замены иона щелочного металла на Na^+ в системе с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты или изолирования иона K^+ молекулой краун-эфира в системе с анионами бутилмалоновой кислоты приводит увеличению расстояний $\text{Dy}\dots\text{V}$ ($> 5 \text{ \AA}$), ослаблению обменных взаимодействий и появлению медленной магнитной релаксации. Аналогичный эффект наблюдается при отсутствии координации $[\text{VO}(\text{cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ в соединении с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты ($\text{Dy}\dots\text{V} > 5 \text{ \AA}$). Все полученные комплексы с ионами Er^{3+} и Yb^{3+} ($\text{Ln}\dots\text{V} > 5 \text{ \AA}$) демонстрируют медленную релаксацию намагниченности, за исключением бикомплексного соединения с cpdc^{2-} , в котором однородное координационное окружение иона Er^{3+} оказывается неблагоприятным для стабилизации его анизотропии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gupta T., Faizan Beg M., Rajaraman G. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 11201-11215.
2. Ling B.-K., Zhai Y.-Q., Jin P.-B., Ding H.-F., Zhang X.-F., Lv Y., Fu Z., Deng J., Schulze M., Wernsdorfer W., Zheng Y.-Z. *Matter*, **2022**, 5, 3485-3498.
3. Swain A., Whyatt Y.L., Wielechowski D., Muthu S., Benjamin S.L., Murray K.S., Rajaraman G., Langley S.K. *Inorg. Chem. Front.*, **2025**, 12, 1059-1079.

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ [I]/ROOH В ПЕРОКСИДИРОВАНИИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Барсегян Я.А.¹, Окороков А.С.^{1,2}, Виль В.А.¹, Терентьев А.О.¹

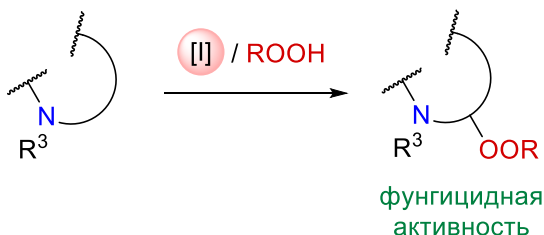
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 47.

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия

125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

yana-barsegyan@mail.ru

Система [I]/ROOH находит широкое применение в различных окислительных превращениях. В последние годы она продемонстрировала высокую эффективность в процессах образования новых химических связей в результате C-N функционализации, окислительного кросс-сочетания и дифункционализации кратных связей. Использование катализаторов на основе иода в реакциях различных соединений с гидропероксидами имеет ряд преимуществ: эти методы используют легкодоступные и недорогие катализаторы и окислители, а также не требуют применения переходных металлов. Среди всего многообразия превращений с использованием системы [I]/ROOH процессы пероксидирования являются одними из наиболее востребованных, но менее распространенных. Разработка методов синтеза органических пероксидов с использованием этой системы является сложной задачей ввиду разнообразия образующихся реакционных частиц и путей их превращения.



В данной работе исследовано влияние различных факторов на пероксидирование N-гетероциклических соединений с использованием иодсодержащих катализаторов. В результате предложен метод синтеза органических пероксидов системой иодид/гидропероксид. Обнаружено, что полученные продукты проявляют фунгицидную активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту (FFZZ-2024-0001).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТИЛ-ЗАМЕЩЁННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПИРИДИНОВОГО РЯДА И КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) НА ИХ ОСНОВЕ

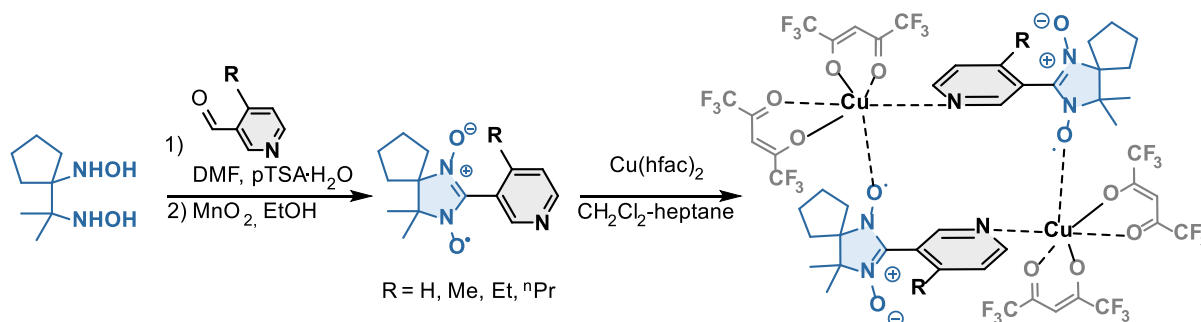
Бочанов А.В.¹, Толстиков С.Е.¹, Марюнина К.Ю.¹, Чернавин П.А.¹, Лetyгин Г.А.¹,
Айдакова К.А.¹, Романенко Г.В.¹, Богомяков А.С.¹

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

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А.

bochanov.a@tomo.nsc.ru

Нитронилнитроксильные радикалы пиридинового ряда — перспективная основа для создания магнитоактивных материалов, среди которых одними из наиболее интересных объектов являются комплексы с переходными металлами, в первую очередь медью [1][2]. Структура радикалов позволяет настраивать магнитные свойства путём вариации заместителей в различных положениях имидазолинового цикла, при этом на сегодняшний день недостаточное внимание уделено влиянию заместителей в положениях 4 и 5. Один из способов вариации фрагментов в этих положениях подразумевает использование несимметричных бис-гидроксиаминовых производных на этапе сборки парамагнитного ядра исследуемых молекул.



В рамках данной работы синтезированы новые нитронилнитроксильные радикалы пиридинового ряда, на их основе получены комплексы с медью. В докладе также будут представлены данные о строении полученных соединений и магнитных свойствах новых радикалов и комплексов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zaitsev K. V., Tolstikov S. E., Bogomyakov A. S., Veber S. L., Sagdeev R. Z., Fedin M. V. *Dalton Transactions*, **2025**, 54, 811-820.
2. Tolstikov S.E., Smirnova K.A., Kolesnikov A.E., Letyagin G.A., Bogomyakov A.S., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I. *Polyhedron*, **2023**, 230, 116212.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00014-П.

СИНТЕЗ И ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА МОТИВ КОМПЛЕКСОВ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ N,N-БИС-САЛИЦИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ О-КСИЛИЛЕНДИАМИНА

Володин П.А.², Шутитов И.Д.², Овсянников А.С.², Французова Л.В.², Герасимова Д.П.²
Пятаев А.В.,¹ Соловьева С.Е.², Антипин И.С.¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский
научный центр РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
pavel.volodin.12@gmail.com

Актуальной задачей современной координационной химии является направленный синтез и дизайн новых функциональных 3d-металлокомплексов (кластеров), обладающих заданной структурой и магнитными свойствами, среди которых следует особенно выделить молекулярный магнетизм и спин-кроссовер [1]. Бис-хелатные N₂O₂-донорные лиганды саленового типа являются одним из наиболее привлекательных классов органических соединений, используемых для получения 3d-металлокомплексов с настраиваемыми свойствами. Использование большого функционального разнообразия доступных исходных соединений для их синтеза (альдегидов/кетон и аминов) позволяет тонко настраивать пространственную и электронную структуру лигандов и комплексов на их основе, вовлекая в том числе различные меж- и внутримолекулярными взаимодействия (водородные/галогенные связи, π -стэкинг).

В работе представлен рациональный дизайн бис-хелатных N₂O₂-донорных лигандов на молекулярной платформе о-ксилилендиамин (XX-УУ, рис. 1), которые, благодаря наличию по сравнению с другими саленоподобными лигандами относительно умеренной конформационной подвижности, обусловленной, с одной стороны, присутствием конформационно жёсткого о-ксилиленового фрагмента и двух «гибких» метиленовых групп, с другой стороны, наряду с увеличенным размером координирующей полости привели к получению серии новых 3d-металлокомплексов, обладающих богатым структурным разнообразием, в том числе, демонстрирующих ранее неизвестные структурные мотивы со стехиометрией M/L= 2/1, 4/2 [2-3] (рис. 1). В докладе будут обсуждаться структуры синтезированных комплексов, основные факторы, влияющие на их получение, а также спиновые свойства соединений на основе Fe(III).

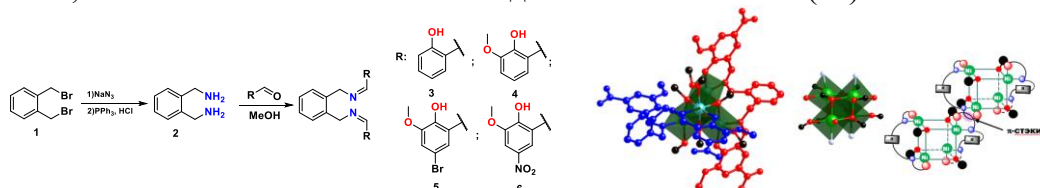


Рис.1. Структура комплекса [6₂-Ni₄(μ₂-OMe)₄(MeOH)₄] на основе лиганда 6 со стехиометрией M/L=4/2, стабилизированная межмолекулярным π -стэкингом.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Tan, X. Sun, X. Qi, S. Zhan. *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, 146, 110053.
2. Iliia D. Shutilov, Pavel A. Volodin, Alexander S. Ovsyannikov et al. *Dalton Trans.*, **2025**, 54, 10222-10226
3. Iliia D. Shutilov, Pavel A. Volodin, Alexander S. Ovsyannikov et al. *CrystEngComm.*, **2026**, 28, 3232-3240

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 22-73-10139-П.

ГЕНЕРАЦИЯ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА: РОЛЬ УСИЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Воткина Д.Е.¹, Гусельникова О.А.¹, Sylvain Marque,² Медведев М.Г.³, Постников П.С.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, Томск, Ленина 30

²Aix-Marseille University, France, Marseille

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47.
dev2@tpu.ru

На сегодняшний день эффект плазмонного резонанса зарекомендовал себя как эффективный инструмент в активации трансформаций [1]. В частности, он подразумевает использование низкоэнергетичных фотонов, которые позволяют реализовывать реакции в мягких условиях и селективно [2,3]. Несмотря на преимущества данного подхода к активации, ограниченность в широком его использовании связана с отсутствием полного воззрения о механизме плазмон-инициируемых процессов [4].

В представленной работе мы исследовали плазмон-инициируемую генерацию радикала ТЕМРО из алкоксиаминов, ковалентно связанных с наночастицами золота толановыми линкерами различной длины.

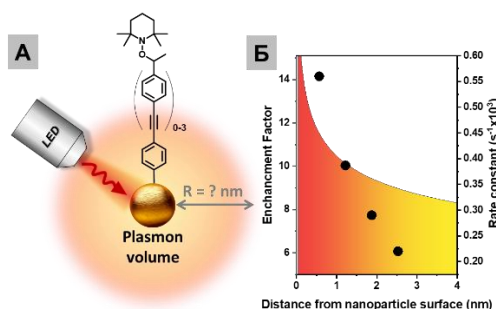


Рисунок 1. А) Плазмон-инициируемая генерация ТЕМРО; Б) Зависимость усиления поля и константы скорости от длины молекулы

Так, анализируя тенденцию изменения скорости образования радикала в зависимости от длины линкера и уменьшение величины электромагнитного поля, силу осциллятора, термические эффекты, сопряжение и вращение, мы установили, что генерируемое поле не определяет эффективность плазмонного катализа, в то время как процессы сопряжения и вращения играют ключевую роль в скорости генерации стабильных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexandra Gellé et.al., *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2, 986.
2. P. Postnikov, et. al., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 10318–10325.
3. O. Guselnikova, et. al., *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 5591–5598.
4. Yousoo Kim et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 15, 4800.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00117.

ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ 6-АРИЛ-4*H*,8*H*-ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ТРИАЗОЛО[4,5-*e*]ПИРАЗИНОВ И ДИМЕТИЛФЕНАЗИНА

Ермаков В.Е.¹, Толстиков С.Е.¹, Ефанов Д.Е.¹, Романенко Г.В.¹, Чернавин П.А.¹,
Айдакова К.А.¹, Богомяков А.С.¹

¹ Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск,
Россия 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3А.

ermakov.v@tomo.nsc.ru

Стабильные органические радикалы активно исследуются с середины прошлого века. Сегодня они применяются в медицине и катализе, а также являются перспективной платформой для конструирования молекулярных магнетиков. По сравнению с классическими магнитными материалами, молекулярные магнетики обладают рядом преимуществ: прозрачностью в видимом диапазоне, биосовместимостью, растворимостью, а их производство требует значительно меньших энергозатрат. Создание гетерорадикальных солей или комплексов с переносом заряда (КПЗ) может служить эффективным подходом к получению таких материалов, а перспективной основой для этого – фуразано[3,4-*b*]пиразиновый остов. Ранее с применением анион-радикала 4*H*,8*H*-бис(фуразано)[3,4-*b*],[3,4-*e*]пиразина был получен первый пример соли, демонстрирующей ферромагнитное упорядочение [1]. В дальнейшем нами была предложена модифицированная линейка производных фуразано[3,4-*b*]пиразина, несущих триазольный цикл, что позволяет вводить дополнительный функционал в молекулу при сохранении способности образовывать стабильные анион-радикалы [2]. Предварительные исследования показали, что данные производные применимы для построения КПЗ, и на примере 6-фенил-4*H*,8*H*-фуразано[3,4-*b*]триазоло[4,5-*e*]пиразина с диметилфеназином был получен первый парамагнитный комплекс с π -стекингом, показавший сильные антиферромагнитные взаимодействия.

В представляемой работе с целью установления взаимосвязи «структура–свойство» был получен и исследован ряд новых комплексов с переносом заряда на основе 6-арил-4*H*,8*H*-фуразано[3,4-*b*]триазоло[4,5-*e*]пиразинов и диметилфеназина. Синтез, строение и свойства новых комплексов будут представлены в докладе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ovcharenko V. I. et al. *Novel organic magnet derived from pyrazine-fused furazans* // Mendelev Communications. 2021. Т. 31, № 6. С. 784–788.
2. Efanov D. E. et al. *Stable anion radicals based on a triazole-fused furazano[3,4-*b*]pyrazine scaffold* // New J. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2025. Т. 49, № 10. С. 3869–3876.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-23-00298.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО МИХАЭЛЮ МЕТОДОМ СПИНОВЫХ МЕТОК

Закиров А.М.¹, Чистяков Г.Д.¹, Медведько А.В.¹, Третьяков Е.В.¹, Помогайло Д.А.^{1,2}, Сыроешкин М.А.¹, Шангин П.Г.¹, Комаровских А.Ю.³, Дзюба С.А.³, Вацадзе С.З.¹

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 47

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва ул. Миусская площадь д.9 с.3

³Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3
artem.zakirov@ioc.ac.ru

Проведено исследование реакции присоединения по Михаэлю диалкилмалонатов к нитростиролам с использованием диамагнитных и спин-меченых компонентов реакции. В качестве органокализаторов применяли производное биспидина (3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана) [1, 2].

Впервые проведён ЭПР-мониторинг реакции присоединения по Михаэлю, в которой один, два или все три компонента данной реакции содержат спиновую метку. Изучены все возможные комбинации применения компонентов реакции – начиная с диамагнитных катализатора и реагентов и заканчивая спин-мечеными катализаторами и обоими реагентами. Компоненты реакции исследованы различными методами, включая спектроскопию ЭПР и электрохимию.

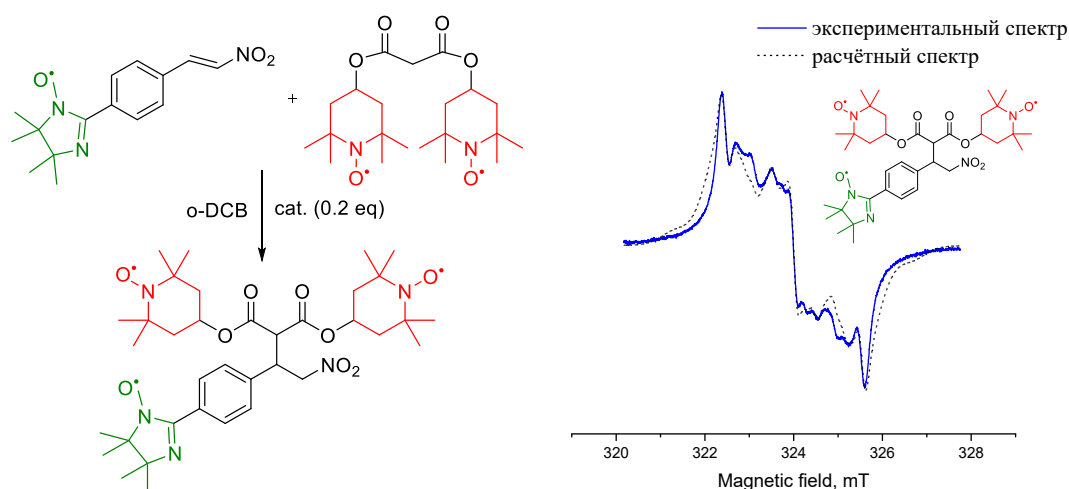


Рисунок 1. Схема реакции (слева), ЭПР-спектр продукта (справа)

ЛИТЕРАТУРА

1. Dalinger, A.I.; Mamedova, S.F.; Burykina, J.V.; Pentsak, E.O.; Vatsadze, S.Z. *Chemistry*, **2024**, 6, 387-406.
2. Ермаков, М.О.; Медведько, А.В.; Закиров, А.М.; Третьяков, Е.В.; Вацадзе, С.З. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2025**, 74, 2026-2037.

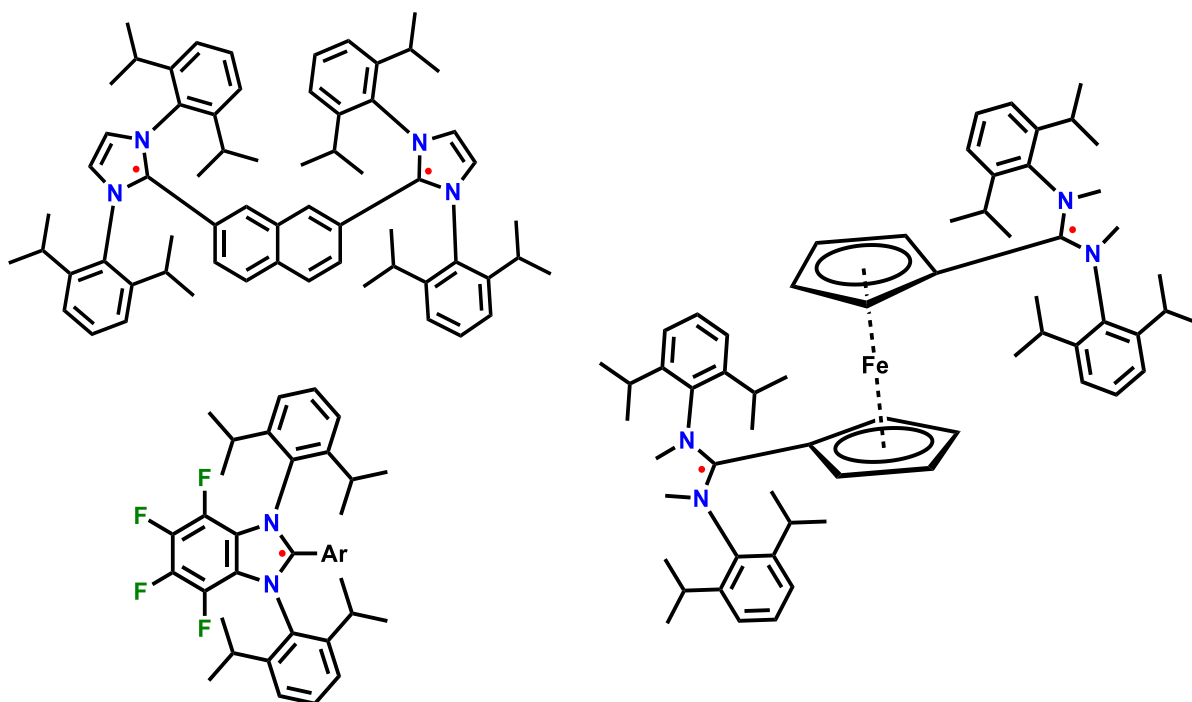
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-00122.

СТАБИЛЬНЫЕ УГЛЕРОД-ЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА МАГНЕТИКОВ

Заякин И.А., Третьяков Е.В.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект 47
zavnsc3@gmail.com

Стабильные углерод-центрированные радикалы востребованы во многих областях – от синтетической химии и создания магнитноактивных материалов до биологических исследований [1]. В сравнении со своими гетероатом-центрированными аналогами, большинство таких радикалов обладают большей реакционной способностью и встречаются лишь в качестве короткоживущих интермедиатов в реакциях с участием органических субстратов, что делает их выделение в качестве индивидуальных соединений практически невозможным. Поиск стабильных углерод-центрированных парамагнетиков составляет давнюю научную задачу [2]. Современные исследования показывают, что одним из перспективных подходов к конструированию таких парамагнитных систем служит использование в качестве строительных блоков стерически затрудненных N-гетероциклических карбенов (NHC) или их аналогов [3]. В докладе будут обсуждены последние достижения в области химии стабильных углерод-центрированных радикалов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Ratera I., Veciana J. *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41, 303-349.
2. Abe M., *Chemical Reviews*, **2013**, 113, 7011-7088.
3. Song H., Pietrasiak E., Lee E. *Accounts of Chemical Research*, **2022**, 55, 2213-2223.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-73-20009.

ПОРФИРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЛА И ИТТРИЯ, ФУНКЦИОНИЗИРОВАННЫЕ СТАБИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Зими́на А.М., Степанов А.В., Третьяков Е.В.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
ziminaam@ioc.ac.ru*

В настоящее время парамагнитные координационные соединения переходных металлов рассматриваются как одна из наиболее перспективных платформ для разработки молекулярных спиновых кубитов. Лидирующие позиции среди них занимают порфирилаты ванадила (VO^{2+}) и d-металлов, например, иттрия (Y^{3+}). Порфирилаты упомянутых металлов демонстрируют пролонгированные времена спин-решеточной релаксации и спиновой когерентности при повышенных температурах.

Настоящее исследование посвящено дизайну новых комплексов ванадила и иттрия, функционализированных стабильными радикальными группами через жесткий связующий мостик. Конструирование подобных двух-спиновых систем продиктовано необходимостью реализации базисных состояний $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ и $|11\rangle$, требуемых для квантовых вычислений. Молекулярная и кристаллическая структура комплексов подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

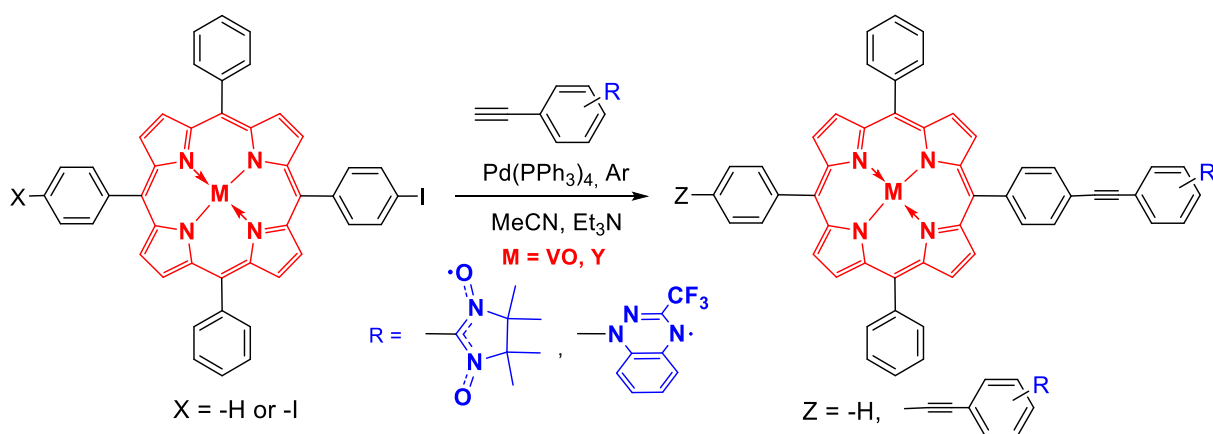


Схема 1. Синтез обменно-связанных систем на основе порфириновых комплексов ванадила и иттрия.

Результаты СКВИД-магнитометрии свидетельствуют о наличии слабых обменных взаимодействий антиферромагнитного характера в твёрдых фазах ванадильных комплексов. Анализ спектров ЭПР ванадильного комплекса, содержащего нитронитроксильную группу, показывает следующее: внутримолекулярный обмен отсутствует; в растворе формируются обменно-связанные димерные структуры. В случае триазилил-замещённого ванадильного комплекса зафиксирован внутримолекулярный обмен с константой $J \sim 200\text{--}300$ МГц, величина которой зависит от геометрии конформера. Дополнительно отмечено специфическое увеличение частоты нутаций Раби в $\sqrt{2}$ раз при определенных значениях внешнего магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2024-531).

СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ (Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{II}) С АНИОНАМИ ДИМЕТИЛМАЛОНОВОЙ И АЛЛИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТ

Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Светогорова А.К.¹, Блинов Д.О.¹, Еременко И.Л.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 31.
ezorinatikhonova@igic.ras.ru

Карбоксилаты парамагнитных d-металлов активно изучают для получения молекулярных магнитов — соединений, обладающих медленной магнитной релаксацией на уровне одной молекулы, что перспективно для создания устройств сверхплотного хранения данных. Широкий диапазон координационных возможностей поликарбоновых кислот (к примеру, дикарбоновых) позволяет значительно варьировать строение получаемых комплексов. Дополнительно управлять кристаллической архитектурой позволяют щелочные/щелочноземельные металлы и добавление в систему N-донорных лигандов.

В работе представлены результаты по синтезу, строению и изучению магнитных свойств серии координационных соединений 3d-металлов (Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{II}) с анионами диметилмалоновой ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal}$) и аллималоновой (H_2Amal) кислот. Исследованы как гомометаллические соединения 3d-металлов, так и гетерометаллические с атомами щелочных/щелочноземельных металлов. Показано, что ряд соединений кобальта(II) проявил свойства молекулярных магнитов (рис. 1) [1,2].

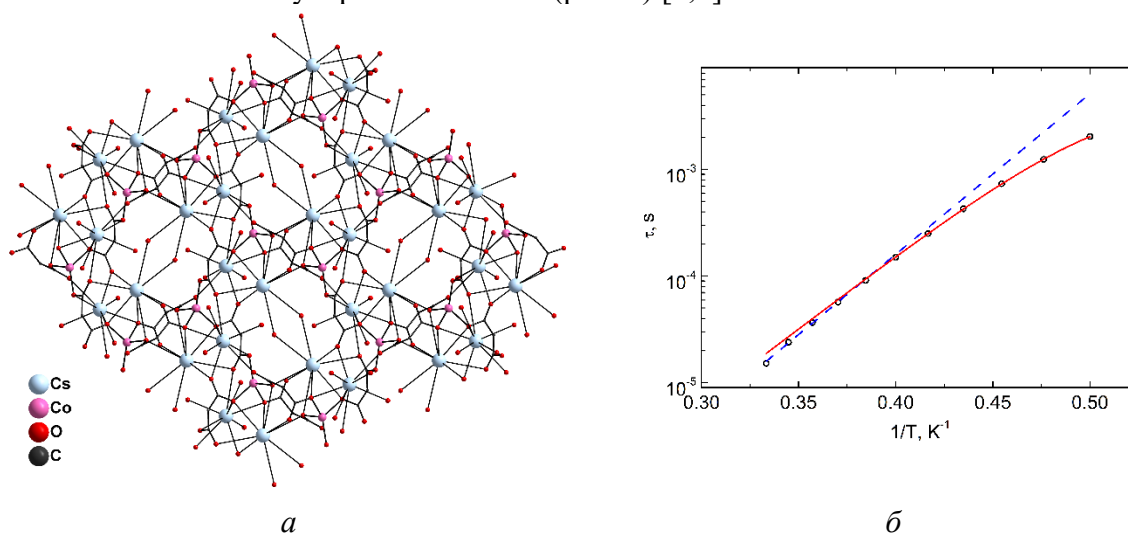


Рисунок 1. Строение и магнитные свойства соединения $\{[\text{CoCs}_2(\text{Me}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$: а – фрагмент каркаса; б – зависимость времени релаксации от обратной температуры [2]

ЛИТЕРАТУРА

1. Zorina-Tikhonova E.N., Matyukhina A.K., Chistyakov A.S. et al. *New J. Chem.*, **2022**, 46, 21245.
2. Matiukhina A.K., Zorina-Tikhonova E.N., Blinou D.O. et al. *J. Magn. Magn. Mat.*, **2025**, 614, 172650.

КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С ПОЛИФОСФОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Качмаржик С.Е.,¹ Кучкаев Айрат М.,¹ Кучкаев Айдар М.,¹ Сухов А.В.,¹ Яхваров Д.Г.¹

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань ул. Арбузова, д. 8
sophia.gg@yandex.ru

Металлокомплексная активация белого фосфора позволяет получать разнообразные координационные соединения, содержащие полифосфорные лиганды [1, 2]. При этом каталитический потенциал таких комплексов ранее не был исследован.

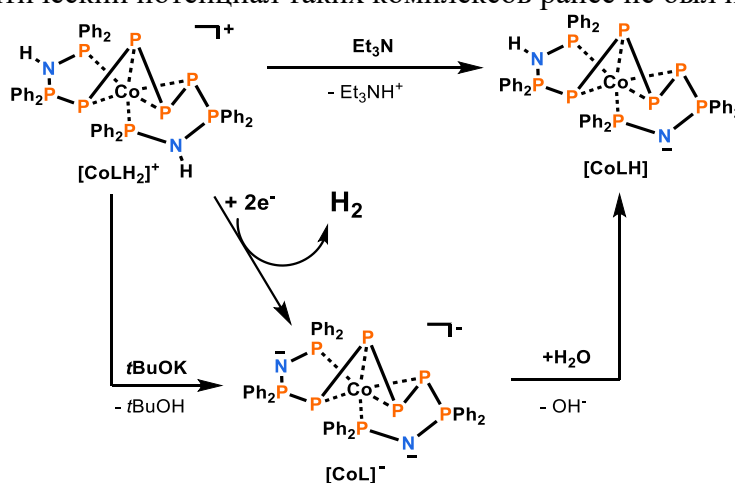


Рис.1. Схема преобразования комплексных соединений

В настоящей работе мы впервые продемонстрировали применение такого комплекса, $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{Ph}_2)\text{PPPP}(\text{Ph}_2)\text{NHPPPh}_2)]\text{BF}_4$, в качестве электрокатализатора реакции выделения водорода [3]. Ключевые интермедиаты протекающих реакций определены методами встречного синтеза и препаративного электролиза и охарактеризованы спектроскопическими методами и рентгеноструктурным анализом. На основе экспериментальных данных, предложен новый лиганд-центрированный механизм реакции выделения водорода. Каталитические испытания выявили высокие значения частоты оборотов реакции (10280 s^{-1}) и Фарадеевской эффективности (99%), сопоставимые с лидирующими лиганд-центрированными каталитическими системами.

ЛИТЕРАТУРА

- Giusti L., Landaeta V.R., Vanni M., Kelly J.A., Wolf R., Caporali M. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 441, 213927.
- Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Khayarov K.R., Zueva E.M., Dobrynin A.B., Islamov D.R., Yakhvarov D.G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202210973
- Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Kachmarzhik S.E., Sukhov A.V., Zueva E.M., Khayarov K.R., Dobrynin A.B., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Inorg. Chem. Commun.*, **2026**, 184, 115966

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 23-13-00427-П.

ДИЗАЙН СПЕКТРАЛЬНО-СЕЛЕКТИВНОЙ БИМОДАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОНЬЮГАТА АЛКИЛВЕРДАЗИЛА И ФТАЛОЦИАНИНА

Ковальская Е.С.¹, Кузовлев А.С.^{1,2}, Мартынов А.Г.³, Постников П.С.^{1,4}, Петунин П.В.¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

² Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

³ Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31., корп. 4.

⁴ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 9.

esk42@tpu.ru

Современная фотохимия стремительно развивается в направлении создания молекулярных систем, способных реализовывать различные фотохимические процессы в зависимости от условий облучения. Особый интерес представляют соединения, для которых выбор диапазона длин волн определяет характер протекающих фотореакций.

Ранее нами были исследованы фотохимические свойства алкилвердазилов [1]. Развитием этого направления стал синтез фотоактивного конъюгата алкилвердазила и фталоцианина. Исследование его фотохимического поведения выявило два независимых режима активности – при облучении синим светом наблюдается гомолитический разрыв связи C-N с высвобождением соответствующих радикалов, тогда как при облучении в области красного света происходит селективное возбуждения фталоцианинового фрагмента, приводящее к генерации активных форм кислорода без признаков протекания гомолиза.

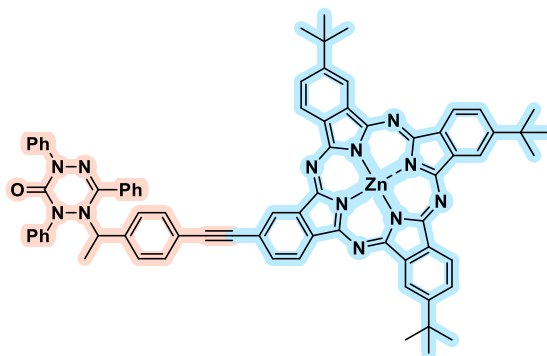


Рисунок 1 – Структура конъюгата

Таким образом, полученный конъюгат демонстрирует бимодальный спектрально-селективный отклик, что делает его перспективной основой для создания многофункциональных фотоактивных систем с настраиваемыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovalskaya E. S. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2025**, 27, 30, 16057-16066.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-10026, <https://rscf.ru/project/24-73-10026/>.

PNP-ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni, Pd И Pt: ЭЛЕКТРО- И ФОТОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРУЕМЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ И ГЕНЕРИРОВАНИЕ ЛИГАНД-ЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ

Левина Е.Е.^{1,2}, Сахапов И.Ф.¹, Белкова Н.В.³, Гафуров З.Н.¹, Яхваров Д.Г.^{1,2}

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

²Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.

³ИНЭОС РАН, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1
evalevina.05@mail.ru

Комплексы переходных металлов с неинноцентными лигандами представляют значительный интерес для современной координационной химии и катализа [1]. Введение амидного фрагмента в структуру пинцерных лигандов позволяет целенаправленно настраивать донорные свойства металлокомплекса и реализовывать металл-лигандную кооперацию. Амидные группы выступают как пролиганды, приводящие к генерированию лиганд-центрированных радикальных интермедиатов. Данные интермедиаты критически важны для протекания ключевых стадий каталитических циклов, включая активацию C–H связей, дегидрирование и перенос атома водорода.

В настоящем докладе представлено комплексное исследование электро- и фотохимических свойств пинцерных PNP-комплексов никеля (II), палладия (II) и платины (II), содержащих дифениламинный остов. Обсуждаются эффективные подходы к синтезу катионных форм комплексов путём замещения хлорид-лигандов в присутствии AgBF₄.

С помощью методов препаративного электролиза, циклической вольтамперометрии, а также *in situ* ЭПР- и УФ-спектроскопии продемонстрировано, что одноэлектронное окисление полученных катионных комплексов приводит к образованию стабильных катион-радикальных комплексов. Анализ сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР подтверждает, что неспаренный электрон в таких системах преимущественно делокализован на дифениламинильном фрагменте лиганда.

Помимо окислительных процессов, в работе детально рассмотрены восстановительные и фотохимические пути активации комплексов. Показано, что электрохимическая генерация комплексов Pd(0) на катоде с последующим внутримолекулярным окислительным присоединением по N–H связи дифениламинного лиганда служит эффективным методом синтеза ранее недоступных гидридных комплексов палладия(II). Дальнейшее окисление таких гидридов также ведёт к формированию стабильных лиганд-центрированных радикалов.

Полученные результаты расширяют фундаментальные представления о механизмах редокс-превращений комплексов с редокс-активными лигандами и открывают новые перспективы для разработки на их основе управляемых фото- и электрокаталитических систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов, И.К.; Гафуров, З.Н.; Яхваров, Д.Г. и др. *Изв. АН. Сер. хим.* 2025, 74, 1895.
2. Kagilev, A.A.; Gafurov, Z.N.; Sakhapov, I.F.; Belkova, N.V.; Yakhvarov, D.G. et al. *J. Electroanal. Chem.* 2024, 956, 118084.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

МАГНИТНЫЙ, СТРУКТУРНЫЙ И ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ГЕТЕРОСПИНОВОГО СЕНСОРА $[\text{Cu}_4(\text{hfac})_8(\text{L}^{\text{Py}})_2]$ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Летягин Г.А.¹, Ташкеев Н.А.^{1,2}, Чернавин П.А.¹, Богомяков А.С.¹, Вебер С.Л.¹,
Марюнина К.Ю.¹

¹ Институт «Международный томографический центр» СО РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А

² Новосибирский государственный университет

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

gl@tomo.nsc.ru

Среди молекулярных магнетиков значительный интерес привлекают комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ со стабильными нитроксильными радикалами, способные демонстрировать магнито-структурные переходы в результате изменения геометрии гетероспинового обменного кластера $\{\text{Cu}-\text{O}^\bullet-\text{N}<\}$ под воздействием облучения, изменения температуры или давления [1]. В перспективе данные соединения могут стать основой для устройств спинтроники, запоминающих устройств и высокочувствительных сенсоров температуры и давления. Отклик структуры и магнитных свойств гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ на приложенное давление исследуется достаточно активно [1,2], тогда как изменение оптических свойств ранее изучалось лишь при атмосферном давлении [3].

В качестве объекта исследования магнетохимическим, рентгеноструктурным и спектроскопическими методами под давлением до 1 ГПа нами был выбран тетраядерный комплекс гексафторацетилацетоната $\text{Cu}(\text{II})$ $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}$ с пиридил-замещенным нитронилнитроксидом (L^{Py}) $[\text{Cu}_4(\text{hfac})_8(\text{L}^{\text{Py}})_2]$, демонстрирующий ступенчатое изменение эффективного магнитного момента (μ_{eff}) вблизи ~ 110 К при $p_{\text{атм}}$ (Рис. 1) [4].

В работе приводится анализ основных спектральных изменений, а также детальный кристаллохимический анализ структуры и сравнение с результатами квантовохимических расчетов. Установлены основные ИК-полосы – маркеры перехода, проведено соотнесение данных полос и рассчитанных молекулярных колебаний, а также выявлены корреляции со структурными изменениями.

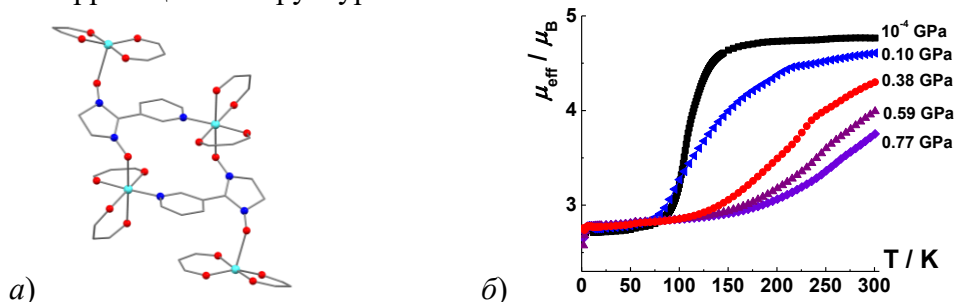


Рис. 1. Строение (а) и магнитные свойства (б) $[\text{Cu}_4(\text{hfac})_8(\text{L}^{\text{Py}})_2]$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Романенко Г.В. и др. *Усп. Хим.*, **2022**, 2, RCR5028
- [2] Maryunina K.Yu., et al. *J. Mater. Chem. C.*, **2015**, 30, 7788-91
- [3] Veber S.L., et al. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 3446-3455.
- [4] de Panthou F.L., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11247-53

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00014-П.

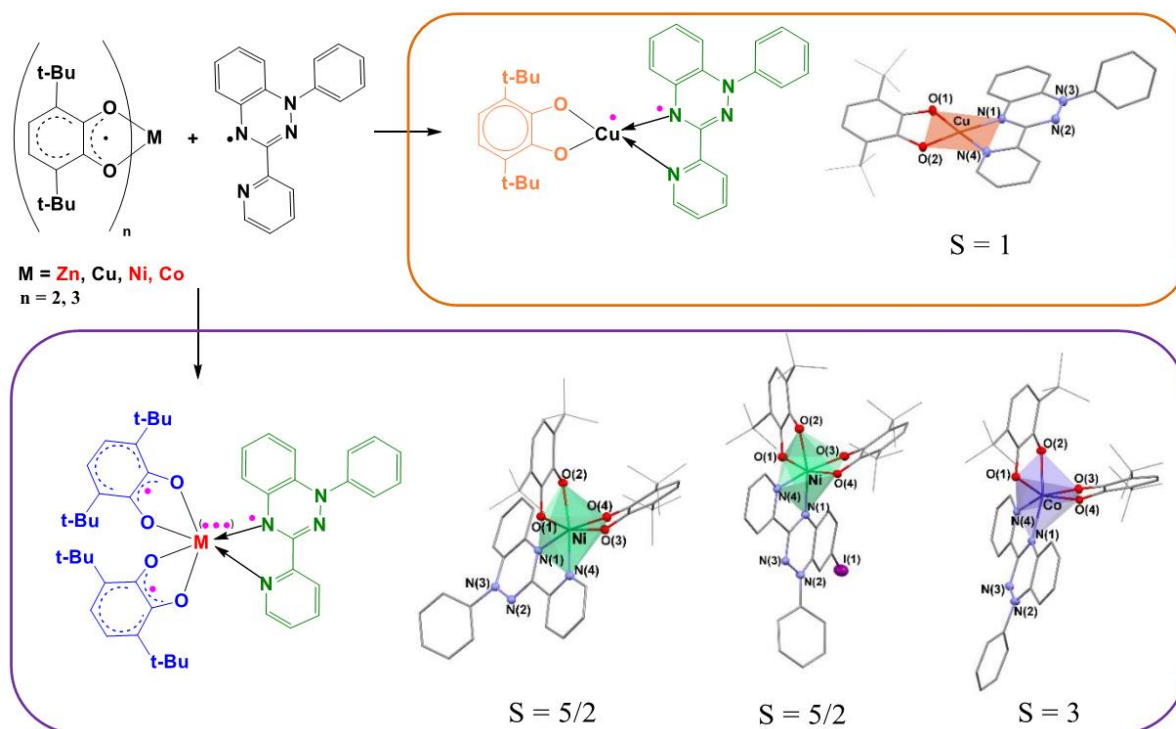
ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ ДИОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ (Zn, Cu, Ni, Co) С РАДИКАЛАМИ БЛАТТЕРА

Малеева А.В.

ФГБУН Институт металлорганической химии им Г.А. Разуваева
Российской академии наук,
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49
arina@iomc.ras.ru

Радикалы Блаттера представляют собой объекты, вызывающие неподдельный интерес с точки зрения их стабильности и магнитных свойств. Кроме того, они представляются многообещающими спин-несущими линкерами для создания возможных молекулярных магнитных материалов. Несмотря на возникшее к данному моменту разнообразие подобных стабильных триазинильных молекул, комплексов металлов с их участием известно очень немного.

С целью установления магнито-структурных зависимостей в полигетероспиновых комплексах металлов были синтезированы диолатные производные цинка, меди, никеля и кобальта, включающие в свой состав в качестве лигандов и радикалы Блаттера.



В полученных соединениях расчетными способами предсказаны значительные по абсолютному значению обменные параметры между радикалом Блаттера и металлом (и/или между металлом и о-семихинолатными лигандами). В димерных катехолате меди и бис-о-семихинолате никеля с радикалами Блаттера вышеуказанные обмены оказались маскированы межмолекулярными обменными взаимодействиями в кристаллических образцах, аналогичных по величине и обратных по знаку.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-23-01356 с использованием оборудования ЦКП ИМХ РАН.

КОНТРОЛЬ НАД СТРУКТУРОЙ И СПИНОВЫМИ СВОЙСТВАМИ {Fe^{III}₂}-КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИЗАМЕЩЁННЫХ САЛИЦИЛИДЕНАМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ

Овсянников А.С.¹, Иова А. А.^{1,2}, Шутилов И. Д.¹, Пятаев А. В.², Соловьева С.Е.¹,
Антипин И.С.^{1,2}

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

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул.
Кремлевская, д. 29/1

osaalex2007@rambler.ru

Бис-хелатные N₂O₂-донорные лиганды саленового типа широко используются в синтезе комплексов на основе катионов 3d-, так и 4f-элементов, способных проявлять широкий спектр функциональных свойств, включая магнитные (молекулярный магнетизм, спин-кроссовер и прочие). (Тиа)каликс[4]арены представляют собой привлекательные макроциклические соединения, которые находят применение в дизайне полидентатных лигандов, обладающих предорганизованной структурой с заданным пространственным расположением координирующих центров, что является особенно важным для создания комплексов с настраиваемыми магнитными свойствами [1-3].

В данной работе показано, как, используя рациональный подход в дизайне макроциклических лигандов на основе 1,3-дизамещённых салицилиденаминных производных (тия)каликс[4]аренов, можно контролировать строение {Fe^{III}₂}-комплексов, а также их спиновые свойства путём варьирования природы макроциклической платформы, длины алкандиильного спейсера, заместителей в структуре координирующего фрагмента, а также за счёт «включения» молекул гостей в гидрофобную полость макроцикла, что открывает путь к получению новых «умных» магнитных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Ovsyannikov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 352, 151.
2. I. V. Khariushin, V. Bulach, A. S. Ovsyannikov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay, *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 513, 215846.
3. R. O. Fuller, G. A. Koutsantonis, M.I. Ogden, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 402, 213066.
4. A. S. Ovsyannikov, I. V. Khariushin, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, H. Komiya, N. Marets, H. Tanaka, H. Ohmagari, M. Hasegawa, J. J. Zakrzewski, S. Chorazy, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, S. Ferlay, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 11755.
5. I. V. Strelnikova, I. D. Shutilov, A. S. Ovsyannikov, D. R. Islamov, A. V. Pyataev, T. P. Gerasimova, A. R. Khamatgalimov, M. N. Khrizanforov, A. T. Gubaidullin, V. A. Burilov, S. E. Solovieva and I. S. Antipin, *CrystEngComm*, **2024**, 26, 3973–3988.
6. I. V. Strelnikova, A. S. Ovsyannikov, A. V. Pyataev, D. R. Islamov, I. A. Litvinov, P. V. Dorovatovskii, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2025**, 28, e202400581.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10139-П.

ДИНАМИЧЕСКИЕ КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ КАК ИСТОЧНИКИ АКТИВНЫХ И СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Петунин П.В., Ковальская Е.С., Абрамов А.А., Степанова Е.В., Постников П.С.

*Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
petuninpavel@tpu.ru*

Стабильные радикалы как отдельный «класс» органических соединений представляет большой интерес, поскольку наличие неспаренного электрона в их структуре обеспечивают им зачастую уникальные свойства, которых нет у других соединений с закрытой электронной оболочкой. Такие молекулы исследуются как с фундаментальной точки зрения, где рассматриваются их магнитные свойства в том числе с вовлечением невалентных взаимодействий, так и с прикладной, где радикалы могут выступать в качестве медиаторов окисления спиртов или, например, строительных блоков материалов для накопления электрической энергии.

В свою очередь, если стабильный радикал в контролируемых условиях встретится с активным радикалом, то может произойти их рекомбинация с образованием диамагнитного соединения. Результатом такой реакции может стать формирование относительно слабой ковалентной связи, которая гомолитически может разрываться, давая снова два радикала. В отсутствие перехватчиков активных радикалов такая радикальная пара снова может рекомбинировать, с образованием снова диамагнитного соединения. То есть ковалентная связь является динамической. Это явление крайне широко исследовалось и исследуется в настоящий момент для производных нитроксильных радикалов – алкоксиаминов – которые нашли свое применение в контролируемой радикальной полимеризации.

Для разрыва связи требуется внешний стимул, который может быть самым разнообразным: тепло, свет, изменение pH и другие. Мы в своих исследованиях работаем с менее известными соединениями с динамическими ковалентными связями, такими как алкилированные вердазильные радикалы (AlkVZ), приведенные на Схеме 1. Фотолиз таких соединений показывает крайне необычные закономерности реакционной способности.

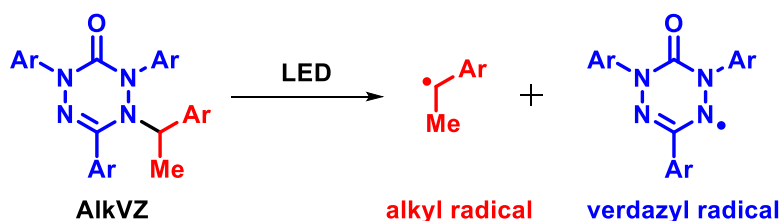


Схема 1. Динамическая ковалентная связь в алкилвердазилах (AlkVZ)

Также в рамках наших работ мы исследуем и алкоксиамины, которые под действием внутриклеточных метаболитов и органелл способны к гомолизу. Оба этих процесса (фотолиз алкилвердазилов и гомолиз алкоксиаминов) могут быть применены в терапии онкологических заболеваний, если высвобождение цитостатических активных радикалов будет проходить «в нужном месте и в нужное время». Тому как это реализовать и будет посвящен доклад.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10026, <https://rscf.ru/project/24-73-10026/>.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧАЕМЫЕ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ, КАК МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА

Сахапов И.Ф., Яхваров Д.Г.

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

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8

ilyas.sakhapov@iopc.ru

Разработка высокоактивных и доступных катализаторов на основе неблагородных металлов для фотокаталитического выделения водорода остается актуальной задачей современной химии. В этом контексте особую роль приобретают молекулярные комплексы переходных металлов, способные служить прекурсорами для формирования наноразмерных каталитических центров. Настоящая работа посвящена синтезу, изучению свойств и применению новых σ -комплексов никеля с связью Ni–C.

Методом электрохимического синтеза в мягких условиях нами были получены устойчивые органоникелевые комплексы, в частности [NiBr(Mes)(bpy)]. Впервые данные молекулярные соединения были использованы в качестве прекурсоров для *in situ* генерации фотокаталитических систем на основе графитоподобного нитрида углерода (Ni/NiO/g-C₃N₄). Установлено, что в ходе фотокаталитической эволюции водорода из триэтаноламина (ТЕОА, $\lambda = 410$ нм) происходит деструкция комплекса с формированием высокодисперсных наночастиц NiO/NiO размером 2–4 нм.

Такой механизм *in situ* трансформации обеспечивает 5-кратный рост каталитической активности по сравнению с аналогичными системами, полученными традиционным восстановлением солей Ni(NO₃)₂. Достигнутая скорость выделения водорода составляет 340 мкмоль H₂·ч⁻¹·г⁻¹, что является одним из лучших показателей среди известных никелевых фотокаталитических систем. Кроме того, в докладе будут представлены результаты по изучению реакционной способности полученных σ -комплексов в процессах образования связей C–C и C–гетероатом при их взаимодействии с органическими и элементарными субстратами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sakhapov I. F. et al. Aryl group transfer and C–P bond formation in the reaction of organonickel complexes with sodium 3,4,5-triphenyl-1, 2-diphospholide // *New Journal of Chemistry*, 2024, 48, 1559-1566.
2. Sakhapov I. F. et al. Synthesis and photocatalytic activity in hydrogen evolution reaction of nickel-modified g-C₃N₄ // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 152, 150125.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 26-23-20133.

ФОРМАЛЬНОЕ [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕАКТИВИРОВАННЫХ ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ В УСЛОВИЯХ ФОТОКАТАЛИЗА

Сахарова Л.Т.¹, Савина Ю.В.^{1,2}, Шлапаков Н.С.¹, Анаников В.П.^{1,2}

¹ Институт Органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинский проспект, д. 47.

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1
liliya685@ioc.ac.ru

Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения являются эффективным методом построения насыщенных пятичленных карбоциклических структур, широко используемых в синтезе природных соединений [1]. Особый интерес представляют реакции с участием винилциклопропанов, служащих удобными синтонами для получения функционализированных циклопентанов [2]. Однако большинство известных подходов требует использования активированных винилциклопропанов или металлокатализируемых систем. В настоящей работе разработан новый фотокаталитический метод формального [3+2]-циклоприсоединения неактивированных винилциклопропанов, протекающий по механизму с инверсией полярности (Nu–El). Реакция осуществляется в присутствии фотокатализатора 4CzIPN и метилсульфината натрия при облучении видимым светом в мягких условиях и не требует предварительной активации циклопропанового фрагмента. Разработанный подход применим для широкого круга субстратов и позволяет получать целевые продукты с выходами до 82%.

Практическая значимость метода продемонстрирована проведением реакции в граммовом масштабе и дальнейшей модификацией полученных продуктов. Механистические исследования подтвердили радикальный каскадный механизм процесса. Таким образом, полученные результаты расширяют возможности фотокаталитических превращений неактивированных винилциклопропанов.

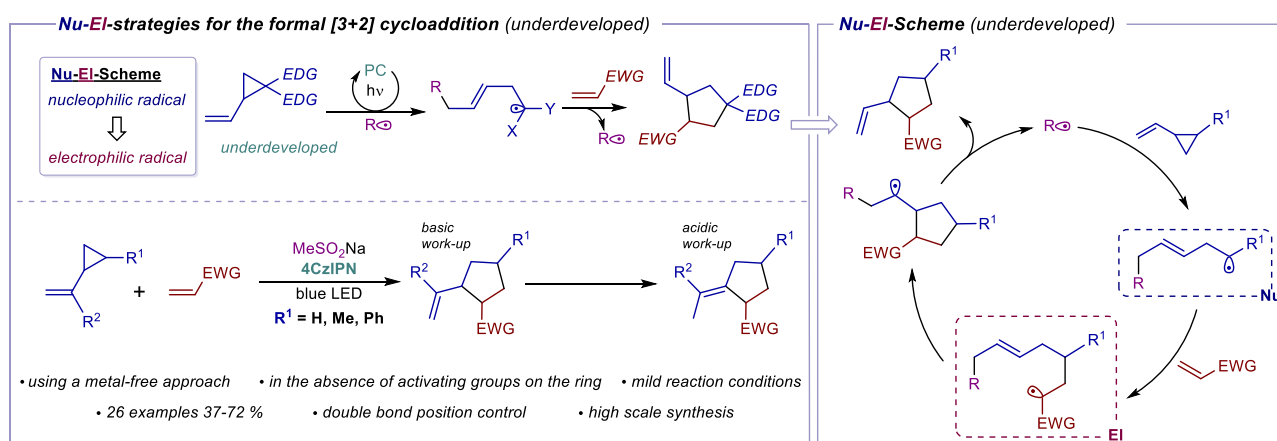


Схема 1. Формальное [3+2]-циклоприсоединение неактивированных винилциклопропанов.

1. Lovering, F., Bikker, J., Humblet, C. *J. Med. Chem.*, **2009**, *52*, 6752–6756.
2. Harmata, A. S., Roldan, B. J., Stephenson, C. R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2023**, *135*, e202213003.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-73-10118.

ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ВЛИЯНИЯ НА ДИНАМИКУ МЕДЛЕННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

Светогорова А.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Блинов Д.О., Ефимов Н.Н., Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, Москва, Россия*

119071, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31.

matanconst@igic.ras.ru

Мономолекулярные магниты имеют значительные перспективы для проектирования элементов для квантовых вычислений и сверхплотного хранения информации благодаря наличию барьера, предотвращающего переориентацию намагниченности [1]. На сегодняшний день интерес исследователей в данной области привлекают комплексы Co(II) из-за высокого магнитного момента и значительной магнитной анизотропии, чувствительной к полю лигандов [2]. Магнитную анизотропию и, как следствие, динамику медленной магнитной релаксации возможно настраивать путем синтетического варьирования координационного окружения иона металла за счет структурной модификации комплексов.

В данной работе рассмотрена серия комплексов Co(II) с анионами диметилмалоновой (H₂Me₂mal) и циклопропан-1,1-дикарбоновой (H₂cpdc) кислот и катионами s-металлов. Показано, что заместитель в кислоте оказывает влияние на форму координационных полиэдров и на величину магнитной анизотропии. Катионы s-металлов, в свою очередь, дополнительно контролируют размерность упаковки. При помощи комбинации квантово-химических расчетов (CASSCF/NEVPT2, BS-DFT) и магнетометрии выявлены зависимости между строением соединений, величиной анизотропии и механизмами медленной магнитной релаксации. Квантовое туннелирование намагниченности (КТН) в канале релаксации было обнаружено только для комплексов, где между ионами Co²⁺ возникали обменные взаимодействия.

Например, в комплексе {[Cs₂Co(Me₂mal)₂(H₂O)₄]·H₂O}_n (**1**) ионы Co²⁺ находятся в псевдотетраэдрическом окружении, тогда как в случае [Cs₂Co(cpdc)₂(H₂O)₆]_n (**2**) – в псевдооктаэдрическом [3,4]. В обоих соединениях ионы Co²⁺ имеют легкоосевой тип анизотропии ($D = -79.81 \text{ см}^{-1}$ и -12.95 см^{-1} для **1** и **2** соответственно). Релаксация для **1** реализуется по комбинации механизмов Орбаха ($\Delta/k_B = 35 \text{ K}$) и Рамана, а в случае **2** – по комбинации механизмов Рамана, прямого и включает КТН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mannini M., Pineider F., Sainctavit P., Danieli C., Otero E., Sciancalepore C., Talarico A.M., Arrio M.-A., Cornia A., Gatteschi D., Sessoli R. *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 194–197.
2. Rechkemmer Y., Breitgoff F.D., van der Meer M., Atanasov M., Hakl M., Orlita M., Neugebauer P., Neese F., Sarkar B., van Slageren J. *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 10467.
3. Matyukhina A.K., Zorina-Tikhonova E.N., Goloveshkin A.S., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. *Molecules*, **2022**, 27, 6537.
4. Matiukhina A.K., Zorina-Tikhonova E.N., Blinou D.O., Svetogorov R.D., Vasilyev P.N., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. *J. Mag. Magn. Mat.*, **2025**, 614, 172650.

ВАРЬИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОКАРБОНИЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ АНИОННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ C₆₀

Собов П. А.¹, Шестаков А. Ф.¹, Конарев Д. В.¹

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1
sobov.pa@bk.ru*

Взаимодействие восстановленного фуллерена C₆₀^{•-} с различными металлокарбонильными прекурсорами позволяет направленно управлять структурой и магнитными свойствами образующихся комплексов. Показано, что природа исходного карбонила (Fe(CO)₅, Fe₃(CO)₁₂, Cs₂Fe(CO)₄ и CrCo(CO)₂) определяет путь сборки координационных узлов и распределение электронной плотности [1-3]. При использовании Fe(CO)₅ формируются димерные комплексы C₆₀, в которых отсутствует взаимодействие Fe–Fe (расстояние Fe···Fe > 5.0 Å). Две молекулы C₆₀ соединены двумя фрагментами Fe(CO)₂; длина Fe–C(C₆₀) связи составляет 2.070(3) Å, а межфуллереновая C–C связь — 1.56 Å. Система характеризуется парамагнитным основным состоянием со слабым обменным взаимодействием. При взаимодействии с Fe₃(CO)₁₂ образуются изомерные димерные структуры на основе фрагмента Fe₂(CO)₆, в которых формируется прямая связь Fe–Fe длиной 2.52(1) Å. Образование металло-металлической связи приводит к полному спариванию неспаренных электронов и стабилизации диамагнитного синглетного состояния. При использовании Cs₂Fe(CO)₄ в присутствии ТВАI образуется дианионный комплекс (ТВАI⁺)₂{[Fe₂(CO)₆]-η²,η²-C₆₀}²⁻. Комплекс демонстрирует синглетное основное состояние и термически заселяемое триплетное состояние с энергетическим зазором ΔEST = 508±8 К. Заряд в значительной степени локализован на фуллереновой сфере. Замена на CrCo(CO)₂ приводит к образованию координированного радикал-аниона C₆₀^{•-}. При охлаждении ниже ~220 К происходит обратимая димеризация с образованием межфуллереновой C–C связи 1.62 Å и переходом к диамагнитному состоянию. Таким образом, варьирование металлокарбонильного прекурсора позволяет переключать тип связывания C₆₀–M, степень металло-металлического взаимодействия и итоговое спиновое состояние комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sobov P. A., Kuzmin A. V., Khasanov S. S., Shestakov A. F., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D. V., *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 17736–17744.
2. Sobov P. A., Yakushev I. A., Shestakov A. F., Faraonov M. A., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D. V., *Inorg. Chem.* **2026**, 65, 16, 9107–9115.
3. Sobov P. A., Yakushev I. A., Shestakov A. F., Faraonov M. A., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D. V., *Organometallics* **2025**, 44, 24, 2873–2881.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00060.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[4,3-*b*][1,2,4]ТРИАЗОЛА

Соколов А.Е.¹, Ферштат Л.Л.¹

¹ *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
119991 Москва, Ленинский просп., д. 47.
al.e.sokolov@ioc.ac.ru*

Результаты исследований последних лет указывают на ряд существенных преимуществ азотсодержащих гетероциклических структур в дизайне новых материалов и биологически активных веществ по сравнению с ациклическими или карбоциклическими молекулярными системами. Ключевыми особенностями являются, прежде всего, высокая термическая стабильность, сбалансированность физико-химических свойств. Такой обширный потенциал органических и гибридных азотсодержащих гетероциклических систем объясняет их многоцелевое использование в различных наукоемких сферах деятельности и востребованность при разработке лекарственных средств нового поколения, а следовательно, и повышенный интерес к созданию новых эффективных, малостадийных, хемо- и региоселективных подходов к направленному синтезу структур с высоким содержанием азота, делая представленную область крайне актуальным и востребованным направлением современного органического материаловедения.

В свою очередь, органическая электрохимия, переживая ренессанс в последние годы, является удобным инструментом направленного синтеза с высокой степенью селективности, предлагая экологически перспективный, практичный и атом-экономичный подход для создания и модификации сложных молекулярных архитектур и новых функциональных материалов на их основе.

Нами был предложен прямой подход к конструированию производных [1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4]триазола **3**, в основе которого лежит каскадная трансформация доступных 5-амино-1,2,4-триазолов **1** в соответствующие гидразоны **2** с последующей стадией электрохимического окисления (Рис.1).

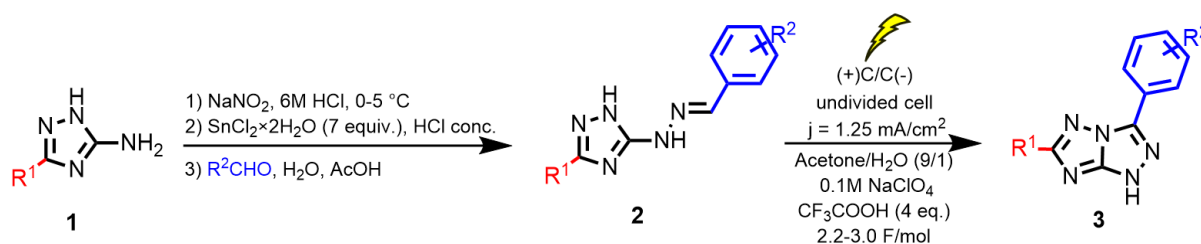


Рисунок 1. Электрохимический синтез [1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4]триазолов **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-73-10151.

НОВЫЕ ПОЛИТОПНЫЕ ТРИАЗОЛИЛ СОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ ГЕЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ ПАРАМАГНИТНЫХ КАТИОНОВ *3d*-ЭЛЕМЕНТОВ

Соловьева В.А.¹, Шутилов И.Д.¹, Овсянников А.С.^{1,2}, Французова Л.В.¹, Герасимова Д.П.¹, Литвинов И.А.¹, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420111, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29.

svika8300@gmail.com

Рациональный дизайн и синтез новых металл-органических структур, таких как дискретные комплексы и металлгеликаты на основе *N*-донорных лигандов и парамагнитных катионов *3d*-металлов, в настоящее время является актуальным направлением научной работы. Пристальный интерес к металл-органическим соединениям геликатного типа обусловлен большим потенциалом применения данных соединений в асимметрическом катализе, молекулярном распознавании, селективной адсорбции, в качестве магнитных материалов и т.д. [1-2]. При этом важное значение имеет разработка рациональных подходов в дизайне лигандов, влияющих на мотив, структуру и свойства металл-органических геликатов.

В данной работе представлен рациональный дизайн новых *N*-донорных лигандов, содержащих в качестве основных координирующих центров 1*H*-1,2,3-триазольные группы, соединённые между собой *бис*- или *трис*(этандинил)аминным фрагментом (рис.1, **а**) с целью получения новых комплексов геликатного типа с парамагнитными катионами *3d*-элементов. Установлено, что структурный мотив полученных координационных соединений в кристаллической фазе, включая геликатные структуры, можно контролировать путём варьирования типа координирующего атома (N2- или N3-атом 1,2,3-триазольного кольца), количеством триазолильных групп в структуре лиганда, а также введением дополнительных центров связывания в положение 4-триазолильного заместителя (рис. 1, **б** и **в**).

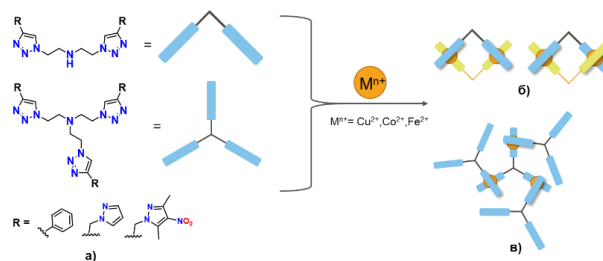


Рис. 1. Синтезированные *бис*- и *трис*(триазолилэтил)амины (а). Схематичное представление мотивов полученных комплексов катионов *3d*-металлов на основе *бис*-триазолил (б) и *трис*-триазолильных производных (в).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Chauhan, P. Pushpanandan, M. Ravikanth. *Cryst. Eng. Comm.*, **2024**, 26, 2259–2268.
2. W.-C. Xiao, Q.-B. Nie, G.-G. Luo. *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 6239-6243.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-73-10139-П).

СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Хризанфорова В.В.¹, Файзуллин Р.Р.¹, Морозов В.И.¹, Будникова Ю.Г.¹

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

Моно и бис-иминоаценафтены представляют собой класс жестких бидентатных иминовых лигандов, основу которых составляет аценафтенный углеродный скелет. Благодаря своей уникальной пространственной и электронной структуре, они стали одними из самых востребованных "строительных блоков" в современной координационной химии. Их комплексы с переходными металлами, и в первую очередь с никелем, привлекают колоссальное внимание исследователей по всему миру. В первую очередь это связано с их каталитической активностью, в том числе в реакции олигомеризации и полимеризации олефинов, кросс-сочетания и т.д.. При образовании никелевого комплекса с редокс-активным иминовым лигандом возникает сложная система распределения электронной плотности. В парамагнитных состояниях неспаренный электрон может локализоваться как на атоме металла (например, в комплексах Ni(I) или Ni(III)), так и на самом лиганде, либо быть делокализованным между ними.

Изучение таких парамагнитных состояний методами ЭПР и УФ-вид. спектроскопии и вольтамперометрии критически важно по ряду причин. Во-первых, многие каталитические циклы протекают через стадии одноэлектронного переноса. Понимание того, где именно находится неспаренный электрон и как меняется спиновое состояние системы, позволяет детально расшифровать механизмы каталитических реакций и, как следствие, целенаправленно создавать еще более эффективные катализаторы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khrizanforova V.V., Fayzullin R.R., Morozov V.I., Gilmutdinov I.F., Lukoyanov A.N., Kataeva O.N., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Fedushkin I.L., Lyssenko K.A., Budnikova Y.H. *Chem. Asian J.*, **2019**, *14*, 2979-2987.
2. Khrizanforova V.V., Fayzullin R.R., Gerasimova T.P., Khrizanforov M.N., Zagidullin A.A., Islamov D.R., Lukoyanov A.N., Budnikova Y.H. *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, *24*, 8667.
3. Khrizanforova V.V., Fayzullin R.R., Kartashov S.V., Morozov V.I., Khrizanforov M.M., Gerasimova T.P., Budnikova Y.H. *Chem. Eur. J.*, **2024**, *30*, e202400168.
4. Khrizanforova V.V., Fayzullin R.R., Morozov V.I., Budnikova Y.H. *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 11659-11663.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-13-00026.



Устные доклады – 2

ФЕРРОЦЕНИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЙ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛ В ДИЗАЙНЕ КОМПЛЕКСОВ С $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)

Бурдина Д.Д.¹, Марюнина К.Ю.¹, Летягин Г.А.¹, Романенко Г.В.¹, Айдакова К.А.¹, Богомяков А.С.

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

Daria.n@tomo.nsc.ru

Интерес к гетероспиновым комплексам ионов Ln^{3+} с нитроксильными лигандами обусловлен возможностями конструирования полифункциональных материалов для квантовых вычислений, высокоплотной записи информации и молекулярной спинтроники [1]. Введение ионов Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} , проявляющих высокую магнитную анизотропию, перспективно для возникновения медленной релаксации намагниченности, Tb^{3+} и Eu^{3+} – люминесцентных свойств [2], Gd^{3+} – магнетокалорического эффекта [3]. Широкие возможности модификации строения нитроксильных лигандов позволяют настраивать внутри- и межмолекулярные магнитные обменные взаимодействия, а также привносить дополнительные функциональные свойства.

В докладе обсуждаются разработка синтеза комплексов на основе $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) с ферроценил-замещенным нитронилнитроксилом (NNFc) [4], особенности их строения (рис. 1) и магнитные свойства.

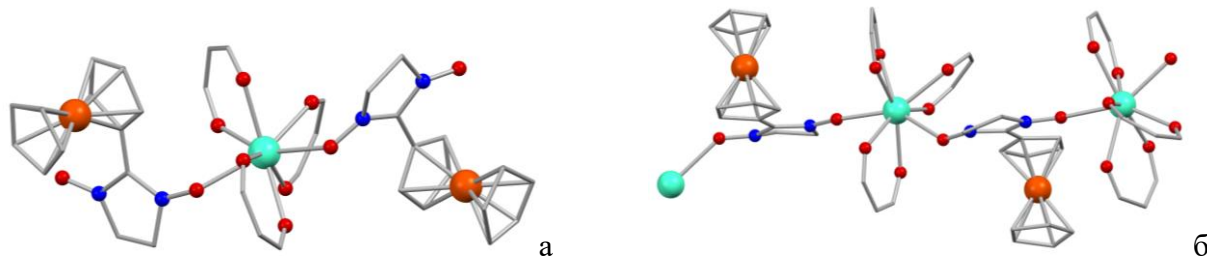


Рисунок 1. Строение молекулярных комплексов $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NNFc})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) (а) и фрагмента цепи $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NNFc})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$) (б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Demir, S.; Jeon, I.-R.; Long, J.R.; Harris, T.D. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289–290, 149–176.
2. Li H., Xi L., Jing P., Tang J., Wang Q., Yang H., Zhai L., Niu Y., Ding L., Song Z. *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 294–302.
3. Wang X., Li C., Sun J., Li L. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 18411–18417
4. Owtsharenko W.I., Huber W., Schwarzhans K.E. *Z. Naturforsch. B*. **1986**, 41, 1587–1588.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №. 25-23-01302.

ДАЛЬНИЙ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ ПЕНТАГАЛОГЕНИДОВ Mo, W, Re: РОЛЬ СПИН-ОРБИТАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Воробьева А.А.^{1,2}, Болталин А.И.³, Васильчикова Т.М.², Иванов Д.М.⁴,
Волкова О.С.², Лысенко К.А.³

¹ Высшая школа экономики, 101000, Москва, Россия

² Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

³ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

⁴ Институт химии СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Россия

vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния большой интерес представляет изучение свойств ван-дер-ваальсовых магнетиков – класса двумерных материалов, в которых магнитные слои удерживаются вместе слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. При этом наиболее перспективными объектами для спинтроники являются соединения, способные формировать ферромагнитный порядок при конечных температурах. Особый интерес в этом контексте представляют соединения 4d- и 5d-металлов, обладающие сильными спин-орбитальными взаимодействиями и магнитной анизотропией. Объектами исследования в настоящей работе являются галогениды 4d- и 5d-металлов, а именно, ферромагнитные полиморфные модификации пентагалогенидов молибдена (MoCl_5) и вольфрама (WCl_5 , WBr_5) и антиферромагнитные модификации пентахлорида рения (ReCl_5), обладающие молекулярной биядерной структурой (рис. 1).

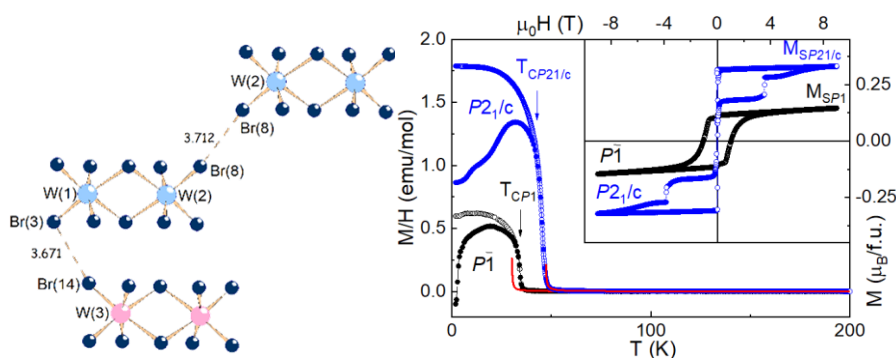


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры триклинного полиморфа WBr_5 (слева), данные намагниченности для двух полиморфных модификаций WBr_5 (справа).

В ходе работы исследованы разные варианты химической и структурной модификации указанных соединений: частичное замещение в позициях металла и галогена, а также изучение свойств моноядерных ионных соединений. Результаты экспериментальных исследований, включая измерения намагниченности, восприимчивости, теплоемкости и спектроскопии электронного спинового резонанса, согласуются с данными квантовой химии и расчетами из первых принципов (DFT+U), подтверждая определяющую роль спин-орбитальных взаимодействий, структурной геометрии и степени искажения координационных полиэдров в формировании квантового основного состояния [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Vorobyova A.A., Volkova O.S., et. al. *Mat. Chem. Phys.* **2025**. 332. 130215.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-12-00028.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ $3d$ -/ $4f$ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ N,O-ДОНОРНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Иова А.А.^{1,2}, Овсянников А.С.¹, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

420111, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29.

aa.iova@mail.ru

Благодаря бурному развитию технологий, в современном мире наблюдается тенденция к миниатюризации вычислительных устройств, что обуславливает необходимость в поиске и создании материалов нового поколения, способных проявлять свои функциональные свойства на уровне одной молекулы. Ярким примером такой функциональной системы являются координационные соединения на основе $3d$ -/ $4f$ -металлов, способные обладать настраиваемыми магнитными свойствами, среди которых можно особенно выделить молекулярный магнетизм (SMM) и спин-кроссовер, что позволяет применять их в области хранения и квантовой обработки информации, медицинской диагностики, создания сенсорных материалов и т.д. [1], [2].

(Тиа)каликс[4]арены являются привлекательной макроциклической платформой для создания координационных соединений, магнитные свойства которых можно настраивать путем варьирования природы и конформации макроцикла [2], функционализации нижнего обода, включая введение N, O-донорных оснований Шиффа [3], а также спейсеров различной длины [4].

В данной работе представлен синтез, структура и магнитные свойства новых комплексов $\text{Co}^{\text{II,III}}$, Fe^{III} , Ln^{III} ($\text{Ln} = \text{Dy}$, Tb , Er) на основе 1,3-дизамещённых производных (тия)каликс[4]аренов, функционализированных салицилиденаминными координирующими центрами.

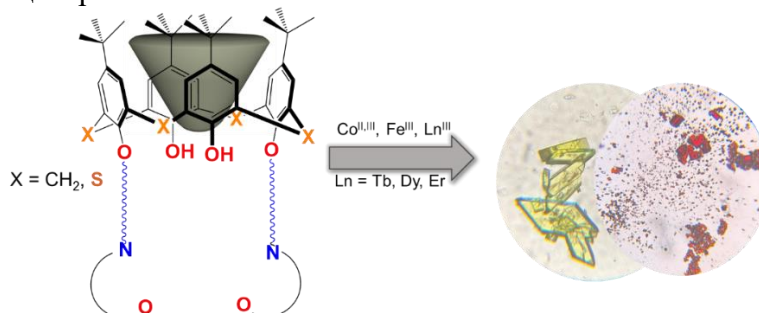


Рис. 1. Рациональный подход в дизайне функциональных координационных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shao D., Wang X-Y., *Molecules*, **2020**, 38, 1005-1018.
2. Zhang Y. et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53, 8764-8789.
3. Ovsyannikov A. et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 352, 151-186.
4. Strelnikova I. V. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2025**, 28, e202400581.
5. Strelnikova I. V. et al. *CrystEngComm.*, **2024**, 26, 3973-3988.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10139-П.

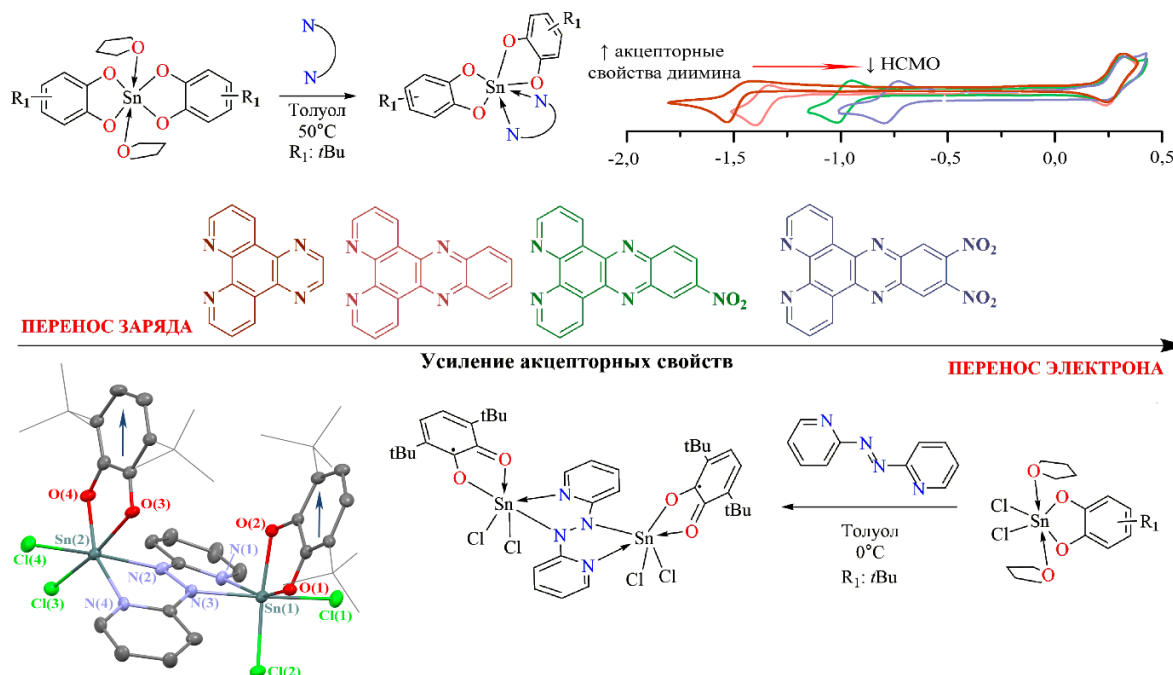
ВЛИЯНИЕ ДИИМИНОВЫХ ЛИГАНДОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ

Климашевская А.В.¹, Арсеньева К.В.¹, Пискунов А.В.¹

¹ ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Российская Федерация, 603137, Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49.
E-mail: klimash@iomc.ras.ru

Среди многофункциональных систем особую актуальность приобрели комплексы с переносом заряда, сочетающие в себе фотоиндуцированный перенос заряда и возможность полного переноса электрона с образованием радикальных частиц. Наличие в них редокс-активных центров, открывает путь к соединениям с настраиваемыми характеристиками открытой оболочки, проявляющих интересные магнитные свойства и востребованных в органической спинтронике, молекулярной электронике, нелинейной оптике и устройствах на основе органических светодиодов.

В рамках данной работы были получены донорно-акцепторные комплексы элементов 14 группы с различными диимидами и изучено влияние природы диимида на энергию оптического перехода. Отмечено, что использование акцепторных бис-бидентатных диимидов дает возможность синтезировать стабильные бирадикальные соединения за счет дополнительных окислительно-восстановительных реакций, протекающих между лигандами различной природы. Полученные результаты расширяют представления о координационной химии непереходных металлов с редокс-активными лигандами, демонстрируя принципиальную возможность создания сложных мультiredокс-систем с контролируемым распределением заряда и спиновой плотности. Это открывает перспективы направленного дизайна функциональных материалов и представляет интерес для построения би- и полиспиновых систем.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00351-П с использованием оборудования ЦКП ИМХ РАН.

КАТИОННОЕ ОКРУЖЕНИЕ КАК ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) И КОБАЛЬТА(II) С ДЕПРОТОНИРОВАННЫМ ТРАНС-ИНДИГО

Кривенко К.Д.¹, Фараонов М.А.¹, Конарев Д. В.¹

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1
kkrvd@mail.ru*

Органические π -сопряженные молекулы представляют собой перспективные лиганды для создания молекулярных магнитов на основе ионов d- и f-металлов. Индиго содержит акцепторные карбонильные и донорные NH-группы, благодаря которым способен образовывать хелатные координационные комплексы. Были разработаны методы синтеза моно- и биядерных комплексов железа(II) и кобальта(II) с депротонированным транс-индиго в различном катионном окружении. Комплексообразование смещает наиболее интенсивную полосу поглощения индиго при длине волны 665 до 706-740 нм для моноядерных и до 860-878 нм для биядерных комплексов. Полосы с наименьшей энергией проявляются в БИК при 1060 и 1376-1400 нм.

Ферромагнитный обмен обнаружен в димерах $[\{(FeCl_2) \cdot HIndigo\}^-]_2$, обеспечивая параллельное упорядочение спинов Fe^{II} ($S = 2$) при низких температурах. В комплексе $\{Cr^{*2}Cr^+\} \{(FeI_2) \cdot HIndigo\}^-$ наблюдается лишь слабое магнитное взаимодействие между спинами Fe^{II} ($S = 2$) и Cr^{III} ($S = 3/2$), что обусловлено пространственным разделением парамагнитных центров.

Установлено, что магнитный обмен между высокоспиновыми ионами Co^{II} ($S = 3/2$) в дианионах $\{(CoI_2)_2 \cdot Indigo\}^{2-}$ – определяется особенностями катионного окружения. Более короткие связи N–Co и O–Co приводят к усилению антиферромагнитного обмена между спинами Co^{II} до -7.4 см^{-1} , тогда как при их удлинении обменное взаимодействие практически исчезает. Полученные результаты демонстрируют возможность управления магнитными свойствами комплексов кобальта(II) посредством изменения катионного окружения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kira D. Krivenko, Alexey V. Kuzmin, Maxim V. Mikhailenko, Alexander F. Shestakov, Salavat S. Khasanov, Maxim A. Faraonov, Akihiro Otsuka, Hiroshi Kitagawa, Dmitri V. Konarev, Mono- and binuclear complexes of iron(II) and cobalt(II) with deprotonated trans-indigo anions. Effect of cationic surrounding on structure and magnetic properties, *Dyes and Pigments*, Volume 246, Part 1, 2026, 113342.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00060.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНИТА Er^{3+} СО СВЕРХПРОВОДЯЩИМ ИНДИЕМ: ЭФФЕКТЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА

Куницына Е.И.¹, Моргунов Р.Б.¹

¹ ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432 Черноголовка, Россия
kunya_kat@mail.ru

Практическое использование молекулярных магнитов в качестве элементов памяти или спиновых сенсоров ограничено не только низкими рабочими температурами, но и отсутствием эффективного способа интеграции молекул в устройства с возможностью записи и считывания их магнитного состояния. Поэтому особый интерес представляют гибридные системы, в которых молекулярный магнит находится в контакте с функциональной средой, способной изменять или считывать его спиновое состояние.

Одним из перспективных подходов является создание композитов на основе молекулярных магнитов и сверхпроводящих материалов. Сверхпроводящая среда может быть чувствительна к локальным магнитным моментам, а молекулярный магнит, в свою очередь, может испытывать влияние сверхпроводящего состояния матрицы. В данной работе исследован композит, состоящий из микрочастиц сверхпроводящего индия и Er -содержащего молекулярного магнита $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})]\cdot 4\text{CHCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{DAPBH} = 2,6$ -бис(фенилгидразон)пиридин.

Структурная и химическая аттестация показала, что при введении комплекса в композит не происходит разрушения органической матрицы молекулярного магнита и не наблюдается существенного изменения кристаллической фазы индия. Это позволяет рассматривать обнаруженные магнитные эффекты не как следствие химической деградации компонентов, а как результат взаимодействия на границе молекулярный магнит–сверхпроводник. Измерения магнитной восприимчивости при 2 К выявили неаддитивное поведение: в области полей ниже критического поля индия наблюдаются два максимума мнимой компоненты, отсутствующие у исходных веществ. Показано, что переход индия в сверхпроводящее состояние изменяет механизм релаксации Er^{3+} . В чистом комплексе время релаксации растёт с полем (квантовое туннелирование), тогда как в композите уменьшается, что указывает на переход к прямому механизму. Таким образом, сверхпроводящая матрица активно влияет на спиновую динамику.

Обнаружено также обратное влияние: в композите критическое поле индия уменьшается примерно вдвое, а переход становится более широким. Это свидетельствует о воздействии локальных магнитных моментов на сверхпроводящий отклик. Полученные результаты подтверждают формирование гибридной системы с новыми свойствами и демонстрируют перспективность таких композитов для изучения взаимодействия спинов с сверхпроводящей средой и разработки методов управления магнитным состоянием.

Работа выполнена при поддержке государственного задания ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

СЛАБАЯ СВЯЗЬ ИОД-ЭЛЕМЕНТ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ АТОМ-ЭКОНОМИЧНЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Лапшин Д.А.¹, Крылов И.Б.¹, Терентьев А.О.¹

¹*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Россия, г. Москва Ленинский проспект, д. 47
lapshin793@mail.ru*

Современные подходы к проведению фотохимических превращений опираются на использование фотокатализаторов для осуществления генерации реакционноспособных частиц. Основными проблемами применения фотокатализаторов является их высокая стоимость или необходимость их синтеза. Было предложено несколько подходов для решения данных проблем. Наиболее прямым способом является исключение фотокатализатора из реакционной смеси. Однако зачастую такой подход трудно осуществим, поскольку требует проведение реакции в УФ диапазоне, что приводит к снижению селективности процесса или ограничен реагентами, образующими комплексы с переносом заряда, поглощающими в видимом диапазоне.

В данной работе предлагается нетипичный подход к реакциям дифункционализации кратной связи в отсутствии фотокатализаторов под действием видимого света. Решение основано на генерации интермедиатов, содержащих слабые связи элемент-йод, которые легко претерпевают гомолитический разрыв при облучении. Таким образом удастся избежать использования «классических» фотокатализаторов.

Для создания связей элемент-йод предложена система иодид аммония/видимый свет. В результате применения данного подхода было осуществлено несколько превращений, представленных на схеме 1.

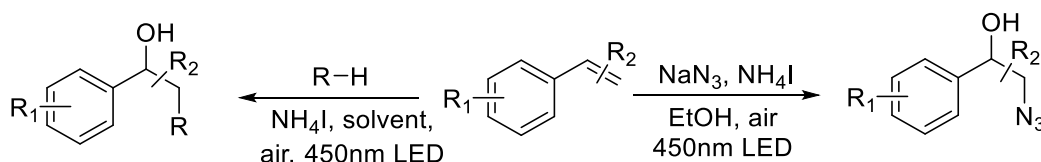


Схема 1. Применение системы видимый свет/NH₄I в реакциях функционализации виниларенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №24-13-00439.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНИОННЫХ СОЛЕЙ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Романенко Н.Р.¹, Фараонов М.А.¹, Конарев Д.В.¹

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН*

142432 Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1.

Nikita.romanov796@mail.ru

В ходе данной работы фталоцианины кобальта(II) и никеля(II) — 1,4,8,11,15,18,22,25-октафтор-2,3,9,10,16,17,23,24-октакис(перфторизопропил)фталоцианины ($M^{II}(F_{64}Pc)$) — были восстановлены графитом калия в присутствии 2.2.2-криптана. В результате были получены соли состава $\{\text{криптан}(K^+)\}[\text{Co}^I(F_{64}Pc)^{2-}] \cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**1**), $\{\text{криптан}(K^+)\}[\text{Ni}^{II}(F_{64}Pc)^{\bullet 3-}] \cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**2**), и $\{\text{криптан}(K^+)\}_2[\text{Ni}^{II}(F_{64}Pc)^{4-}]^{2-}$ (**3**).

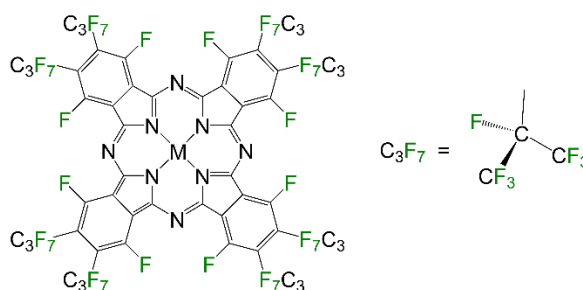


Рис. 1. Структура перфторированных металлофталоцианинов $M^{II}(F_{64}Pc)$.

Данные соли были выделены в виде монокристаллов, что позволило получить их кристаллическую и молекулярную структуры методом рентгеноструктурного анализа, а также изучить оптические свойства с помощью ИК- и электронной спектроскопии и изучить магнитные свойства с помощью SQUID магнитометрии.

Было установлено, что восстановление $\text{Co}^{II}(F_{64}Pc)$ в случае соли **1** происходит по металлоцентрированному механизму и приводит к образованию анионов вида $[\text{Co}^I(F_{64}Pc)^{2-}]^-$, соли же **2** и **3** содержат восстановленные по лиганду монадиан-анионы $[\text{Ni}^{II}(F_{64}Pc)^{\bullet 3-}]^-$ и дианионы $[\text{Ni}^{II}(F_{64}Pc)^{4-}]^{2-}$ соответственно. Восстановление макроциклов приводит к возникновению чередования длин связей $N_{\text{meso}}-C$ в молекуле. Макроцикл в соли **1** не демонстрирует чередования связей, в отличие от макроциклов в солях **2** и **3**.

Металлоцентрированные и лигандоцентрированные восстановленные формы обладают различными спектральными характеристиками. Так в спектре $[\text{Co}^I(F_{64}Pc)^{2-}]^-$ появляются новые полосы поглощения в области 400–500 нм. Для радикал-анионов $[\text{Ni}^{II}(F_{64}Pc)^{\bullet 3-}]^-$, в свою очередь, характерно появление полос поглощения в ближней ИК-области (800–1000 нм).

Было установлено, что анионы $[\text{Co}^I(F_{64}Pc)^{2-}]^-$ в соли **1** диамагнитны. В соли **2** анионы $[\text{Ni}^{II}(F_{64}Pc)^{\bullet 3-}]^-$ содержат парамагнитные фрагменты $(F_{64}Pc)^{\bullet 3-}$ со спином $S = 1/2$, которые слабо взаимодействуют между собой (температура Вейсса составляет -2 К) вследствие их изолированного расположения в кристалле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-73-10128.

СОСУЩЕСТВОВАНИЕ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА И МЕДЛЕННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ $Mn(III)$ С ПРОТИВОИОНАМИ $[ReCl_6]^{2-}$ И $[Co(pdms)_2]^{2-}$

Тиунова А.В.¹, Корчагин Д.В.¹, Дмитриев А.И.¹, Жидков М.В.¹, Казакова А.В.¹,
Ягубский Э.Б.¹

¹ ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, Россия
142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1
a_tiunova96@mail.ru

Материалы, обладающие магнитной бистабильностью на молекулярном уровне, привлекают значительное внимание благодаря своему уникальному магнитному поведению и перспективам применения в устройствах хранения информации высокой плотности, квантовых вычислениях, молекулярной спинтронике и сенсорике. Наиболее интенсивно изучаемыми типами такого магнитного поведения являются мономолекулярный магнетизм и спин-кроссовер. Спин-кроссоверные соединения (SCO) обладают способностью к переключению между состояниями с высоким (HS) и низким спином (LS) под влиянием внешних факторов, в то время как мономолекулярные магниты (SMMs) демонстрируют медленную магнитную релаксацию при низких температурах в нулевом или постоянном магнитном поле, связанную со значительной магнитной анизотропией. Спиновый переход очень чувствителен к межмолекулярным взаимодействиям, тогда как мономолекулярный магнетизм зависит от диполь-дипольных взаимодействий между магнитными ионами и обменных взаимодействий. Системы, объединяющие в себе оба феномена, – это путь к магнитной мультистабильности на молекулярном уровне.

Соли $[Mn(5-Hal-sal_2323)]_2[ReCl_6]$ ($Hal=Cl, Br, F$) и $\{[Mn(3,5-diHal-sal_2323)]_2[Co(pdms)_2]\} \cdot (H_2O)_x$ ($diHal=diCl, BrCl, diBr$) образованы катионными SCO-комплексами $Mn(III)$ и анионами, проявляющими SMM-свойства [1-3]. Обладание ими магнетизмом обоих типов находится в тесной зависимости от использованных заместителей фенолятного кольца лиганда, кристаллизационного растворителя и расстояния между спиновыми центрами в кристаллической упаковке. Так, комплексы с противоионом $[ReCl_6]^{2-}$ и 5-Cl или 5-Br-замещением демонстрируют постепенный спиновый переход и медленную магнитную релаксацию в постоянном магнитном поле, однако при замене галогена на F оба свойства подавляются, что связано с сильным π - π стэкингом между катионами и укорочением расстояний $Mn...Re$, соответственно. В спин-кроссоверных соединениях с $[Co(pdms)_2]^{2-}$ укороченные расстояния $Co...Mn$ также приводят к значительным диполь-дипольным взаимодействиям между спиновыми центрами, способствуя очень быстрой магнитной релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tiunova A.V., Kazakova A.V., Korchagin D.V., Shilov G.V., Aldoshin S.M., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Zakharov K.V. and Yagubskii E.B. *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, 23, 11449.
2. Tiunova A.V., Korchagin D.V., Kazakova A.V., Shilov G.V., Buravov L.I., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Zverev V.N., Yagubskii E.B., Aldoshin S.M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**, 27, e202300749.
3. Tiunova A.V., Korchagin D.V., Shilov G.V., Manakin Y.V., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Kazakova A.V., Aldoshin S.M., Yagubskii E.B. *Polyhedron*, **2025**, 277, 117568

Исследование выполнено в рамках гос. задания №124013100858-3.

МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРИДИЛ- И ПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЁННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Чернавин П.А.¹, Летягин Г.А.¹, Толстиков С.Е.¹, Марюнина К.Ю.¹, Фокин С.В.¹,
Бочанов А.В.¹, Третьяков Е.В.², Романенко Г.В.¹, Богомяков А.С.¹

¹ Институт «Международный томографический центр» СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а.

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47
p.chernavin@tomo.nsc.ru

Радикалы 2-имидазолинового ряда представляют особый интерес для исследователей, поскольку позволяют создавать функциональные материалы на их основе. Их отличают высокая кинетическая стабильность и широкие возможности модификации структуры синтетическими методами [1]. Радикалы могут выступать в роли чисто органических материалов, а также быть использованными в качестве лигандов в комплексах переходных металлов [2].

В настоящей работе проведено исследование серии пиридил-замещённых нитронилнитроксильных радикалов **NN-Py^R** (R = H, Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *c*-Pe, *c*-Hex, Ph, 4-Py, 2-Thiophenyl, Cl, Br, OMe, OEt), а также серий пиразолил-замещённых нитронилнитроксилов **NN-4Pz^R** (R = H, CD₃, Et, C₂D₅, CH₂-CH₂Br, vinyl, *i*-Pr) и **NN-5Pz^R**, (R = H, Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu), отличающихся положением спиновой метки в пиразольном цикле. Квантовохимические расчёты методами теории функционала плотности позволили установить особенности электронного строения нитроксилов и выявить эффективные каналы обменных взаимодействий в кристаллической структуре.

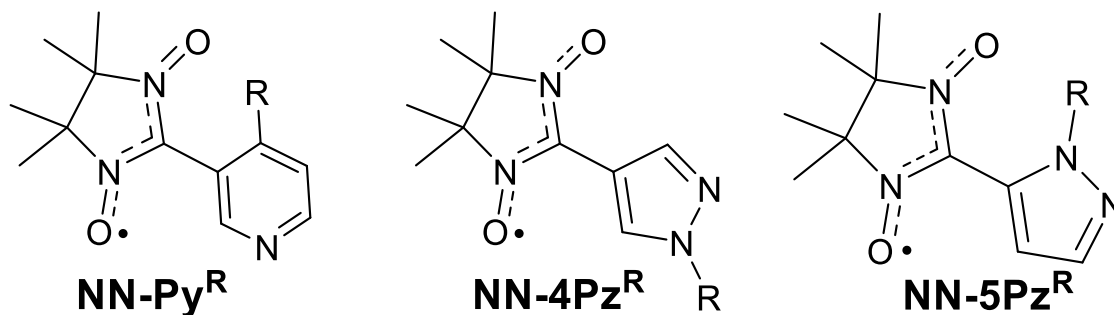


Рисунок 1. Схематическое строение исследуемых нитронилнитроксилов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Е.В., Овчаренко В.И. *Успехи химии*, **2009**, 78, 971-1012.
2. Hicks R. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, ed. R. Hicks, Wiley, Chichester, **2010**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00014-П.

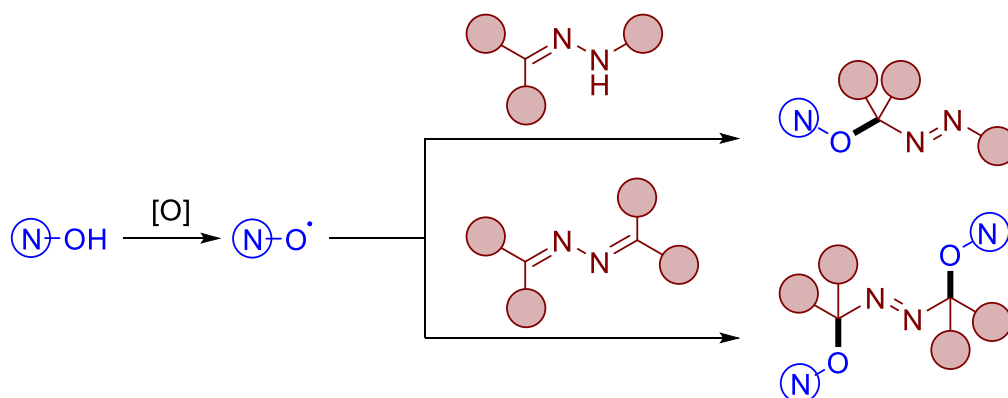
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ C=N N-ОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ С ОБРАЗОВАНИЕМ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

Шевченко М.И.¹, Будников А.С.¹, Крылов И.Б.¹, Монин Ф.К.¹, Печень Д.Ю.¹,
Терентьев А.О.¹

¹Институт органической химии Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 47.
mishashev4enko@yandex.ru

За последние десятилетия радикальные реакции стали удобным и универсальным инструментом в современном органическом синтезе, создавая основу стратегии прямой и простой функционализации различных классов органических соединений. Традиционно радикальные превращения непредельных соединений представлены, в основном, дифункционализацией кратных связей углерод-углерод. В сравнении с этим, радикальная функционализация веществ с двойными связями углерод-гетероатом, в частности, связями C=N остается гораздо менее изученной, получив значительное развитие относительно недавно. Как правило, такие превращения представлены в основном присоединением C-центрированных радикалов к двойной связи C=N производных альдегидов с образованием замещенных аминов или производных кетонов, в зависимости от окислительно-восстановительных условий процесса. Значительно реже встречаются реакции с гетероатом-центрированными радикалами, в том числе O-центрированными, приводящие к образованию азосоединений, содержащих новые двойные связи N=N.

В настоящей работе было исследовано окислительное C–O сочетание N-гидрокси соединений с различными классами веществ, содержащих кратные связи C=N, приводящее к азоэфирам N-гидрокси соединений, с использованием свободных N-оксильных радикалов, генерируемых *in situ*. В первой части исследования был разработан универсальный, масштабируемый и атом-экономичный метод окислительного C–O сочетания оксимов с гидразонами, приводящий к азоэфирам оксимов. Синтезированные азоэфиры оксимов были предложены в качестве нового структурного класса высокоактивных фунгицидов. Во второй части исследования была описана радикальная функционализация азинов N-гидроксифталимидом (NHPI), приводящая к образованию азоэфиров NHPI. Данный процесс является первым примером не описанного ранее присоединения фталимид-N-оксильного радикала к двойным связям C=N.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00310.

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВОГО КОМПЛЕКСА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО НИТРОНИЛНИТРОКСИДНЫМ РАДИКАЛОМ

Шмаков А.С., Акимов А.В., Зими́на А.М., Третьяков Е.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 1
Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва
shmakovchem@mail.ru*

Ванадилпорфириновые комплексы (VO) рассматриваются как перспективные кандидаты в качестве основы для молекулярных кудитов [1] благодаря отличным когерентным свойствам и возможности спектральной адресации. Создание гетероспиновых систем на их основе, объединяющих металлический центр и органический радикал, требует детального изучения магнитных взаимодействий между спиновыми центрами, что наиболее эффективно осуществляется методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В докладе будут представлены результаты ЭПР-спектроскопического исследования ванадилпорфиринового производного, содержащего стабильный нитронилнитроксидный радикал (NN). Методом непрерывного ЭПР X-диапазона в растворе показано, что внутримолекулярное магнитное обменное взаимодействие между ванадильным центром и радикалом в мономерной форме крайне слабое. Однако обнаружено неожиданное явление: комплекс склонен к супрамолекулярной самоорганизации с образованием двухспиновых гетероспиновых кластеров {NN $\cdots$ VO} непосредственно в растворе. Спектры димерной формы успешно смоделированы с учетом обменного взаимодействия между радикальными центрами. Исследовано влияние природы растворителя, концентрации и температуры на равновесие мономер–димер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ranieri D., Santanni F., Privitera A. et al. *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 61–69.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-73-20009.

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СПИН-МЕЧЕННЫХ ПИНЦЕТОВ ПОСРЕДСТВОМ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ

Шуриков М.К.¹, Чернавин П.А.², Богомяков А.С.², Петунин П.В.¹, Постников П.С.^{1,3}

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

² Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3А.

³ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 9.
mks10@tpu.ru

Спин-меченные тектоны на основе нитроксильных радикалов могут выступать перспективными строительными блоками для парамагнитных супрамолекулярных систем [1-3], тем не менее до сих пор открытым для исследования остается вопрос получения функциональных архитектур на их основе.

Мы рассмотрели спин-меченный донор галогенной связи и гетероадамантаны как акцепторы. Изменение условий кристаллизации сохраняет архитектуру независимо от гостевой молекулы растворителя, при этом фаза без сольватной молекулы обладает выраженным антиферромагнетизмом. Таким образом, при инвариантности структуры тримера к изменению гостевой молекулы возможно варьировать силу обменного взаимодействия от 0 до -29 см^{-1} . Этот результат станет основой для дизайна более гибких чисто-органических систем с парамагнитным откликом на гостевую молекулу.

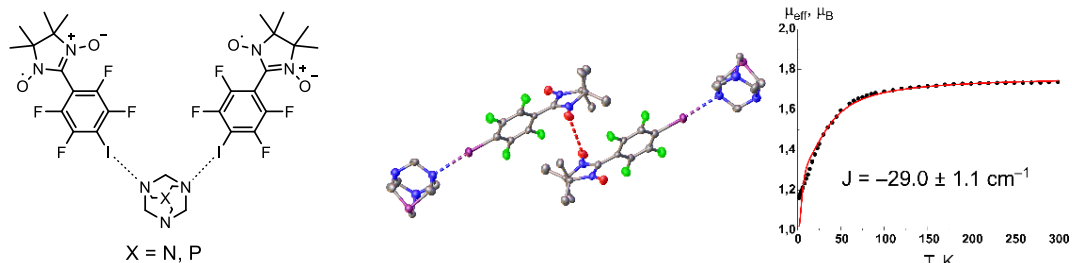


Рисунок 1 — Структура тримера; Кристаллическая структура и кривая магнитной восприимчивости тримера с выраженным антиферромагнетизмом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shurikov M.K., Kolesnikova Y.A., Chernavin P.A., Ivanov D.A., Smirnova K.A., Kovalskaya E.S., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Bogomyakov A.S., Tretyakov E.V., Burguera S., Frontera A., Resnati G., Kukushkin V.Y., Petunin P.V., Postnikov P.S. *Crystal Growth & Design*, **2026**, 26, 1403-1413.
2. Petunin P.V., Tretyakov E.V., Shurikov M.K., Votkina D.E., Romanenko G.V., Dmitriev A.A., Gritsan N.P., Ivanov D.M., Rosa Maria Gomila, Frontera A., Resnati D., Kukushkin V.Y., Postnikov P.S. *Crystal Growth & Design*, **2024**, 24, 2104-2116.
3. Shurikov M.K., Tretyakov E.V., Petunin P.V., Votkina D.E., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Burguera S., Frontera A., Kukushkin V.Y., Postnikov P.S. *CrystEngComm*, **2023**, 25, 6152-6161.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-03-2025-439/2).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИЗУЧЕНИЕ АДсорбционных свойств новых хиральных координационных клеток на основе парамагнитных сульфониликаликс[4]ареновых кластеров 3d металлов

Шутилов И.Д.¹, Володин П.А.,^{1,2} Овсянников А.С.^{1,2}, Исламов Д.Р.^{1,2},
 Губайдуллин А.Т.², Литвинов И.А.², Дороватовский П.В.³, Соловьева С.Е.^{1,2},
 Антипин И.С.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

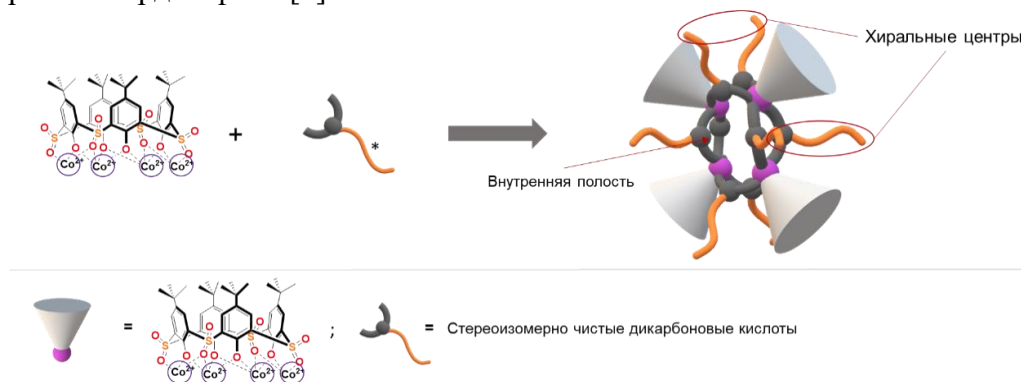
²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский
 научный центр РАН, Казань, Россия

³Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва,
 Россия

iliyashutilov308@gmail.com

Молекулярные наноконтейнеры на основе парамагнитных 3d-металлокластеров сульфониликаликс[4]арена (SO_2CA , рис.1), являются перспективными кристаллическими материалами с возможностью применения в катализе, молекулярном распознавании, хранении, транспорте, разделении различных субстратов в том числе хиральных соединений. Структуру и рецепторные свойства подобных координационных соединений можно настраивать путём варьирования геометрии и природы органических полиотопных карбоксильных линкеров, в качестве которых могут выступать функциональные производные 5-гидроксиизофталевой кислоты. [1, 2, 3]

В данной работе предложен рациональный подход в синтезе хиральных димерных, тетрагональных и октаэдрических координационных клеток, полученных в результате связывания тетраядерных сульфаниликаликс[4]ареновых кластеров 3d металлов ($\text{M}=\text{Co}$, Ni) энантимерно чистыми карбоксильными линкерами линейной, V-образной и тригональной геометрии, соответственно (Рис.1). Продемонстрирована способность полученных супрамолекулярных архитектур проявлять хиральное распознавание в растворе и в твердой фазе. [4]



ЛИТЕРАТУРА

1. O'Connell-Danes, J. G.; Ngwenya, B. T.; Morrison, C. A.; Love, J. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202409834.
2. Antipin I., Alfimov M., Arslanov V. et al., *Russ. Chem. Rev.*, 2021, 90.
3. Khariushin I., Bulach V., Solovieva S. et al. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, 513.
4. Shutilov I., Volodin P., Ovsyannikov A. et al., *Chem. Commun.*, 2026, 62, 1986-1990.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 26-13-00454.



Стендовые доклады

МОДИФИКАЦИЯ ФОРМАЗАНОВ РЕАКЦИЕЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ КАК МЕТОД ВВЕДЕНИЯ СПИНОВЫХ ЦЕНТРОВ

Бобровская К.В., Сорокина Д.О., Третьяков Е.В.

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

ksenia.bbrvsk@gmail.com

Формазаны служат востребованными прекурсорами для синтеза вердазильных радикалов, а также солей тетразолия — непосредственных предшественников тетразолильных радикалов. В данной работе предложен альтернативный подход к введению спиновых центров в формазановый остов — с использованием реакции кросс-сочетания. Для соединений этого класса подобная синтетическая стратегия ранее не была описана.

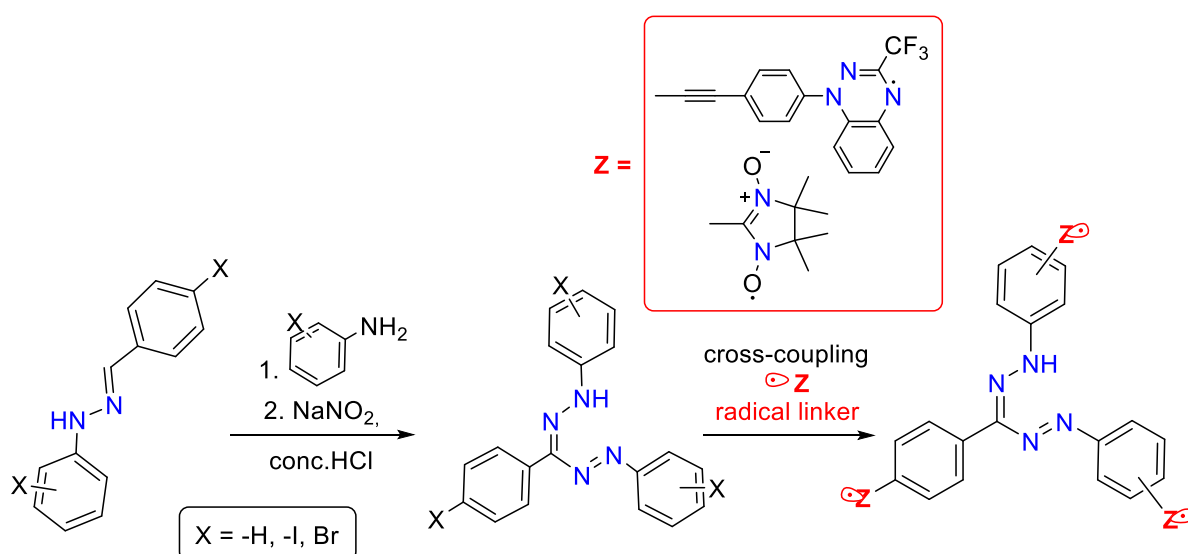


Схема. 1. Схема синтеза модифицированных формазанов.

В ходе исследования синтезирован ряд новых соединений. Их строение подтверждено с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения и ЭПР-спектроскопии; для ключевых прекурсоров дополнительно проведены рентгеноструктурные исследования (РСА). Полученные данные свидетельствуют о препаративной эффективности предложенного метода и открывают возможности для целенаправленного конструирования формазан-содержащих структур с контролируемыми магнитными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-73-20009.

ЭФФЕКТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКИ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ГИДРОСИХИНОЛЯТОВ МЕТАЛЛОВ (Al, Zn, Li)

Гордеев К.М.^{1,2}, Коптяев А.И.², Пахомов Г.Л.^{1,2}

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.*

² *Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия
603087, Россия, г. Нижний Новгород, д. Афонинo, ул. Академическая, д. 7.
kgor@ipmras.ru*

Координационные комплексы металлов (Li, Zn, Al) с одним, двумя и тремя 8-гидроксихинолиновыми лигандами LiQ, ZnQ₂, AlQ₃ активно используются как эмиссионные и зарядо-транспортные компоненты оптоэлектронных устройств, в основном – тонкоплёночных светоизлучающих диодов. Электрофизические свойства их слоёв определяются специфической упаковкой молекул, формирующейся в условиях термовакuumного осаждения. Учитывая полярность молекул (электрические дипольные моменты AlQ₃=5...7 Д, ZnQ₂ ≈ 6 Д, LiQ=2...5 Д) [1-3], а также температурно-зависимую структуру тонких слоёв [4,5], идея данной работы состояла в оценке совместного действия охлаждения подложки (T_g = +80...–35°C) и внешнего электрического поля на ростовой процесс.

Слои осаждались при остаточном давлении ~10^{–4} Па на кварцевые подложки с серебряными электродами (зазор 500 мкм). Далее методами АСМ, СЭМ, электронной спектроскопии и рентгенофазового анализа исследовались исходные слои и полученные при приложении электрического поля 4 кВ/мм вдоль подложки, а также сравнивались их вольтамперные характеристики в разных режимах.

Для плёнок AlQ₃ с T_g=–35°C обнаружено резкое возрастание удельной проводимости σ (до 1,6×10^{–5} См/м) и подвижности носителей заряда μ (до 1,1×10^{–4} см²/(В·с)) при наложении поля. Это связывается с эффектом спонтанной ориентационной поляризации (SOP) [5], возникающим для мономерной фазы AlQ₃ на холодной подложке, где молекулы замораживаются с преимущественной ориентацией диполей. Внешнее поле усиливает SOP, что подтверждается изменением спектров поглощения (исчезновение полосы 300–350 нм) и формированием на СЭМ-изображениях ориентированных каналов вдоль силовых линий поля. Для плёнок ZnQ₂ и LiQ эффект SOP не проявляется даже при –35 °C, вероятно из-за недостаточного дипольного момента мономеров, либо особенностей упаковки, препятствующих «среднему» ориентационному порядку.

В докладе обсуждаются экспериментальные и расчётные результаты, делаются предположения о возможной роли электромагнитных полей в зоне роста при термовакuumном осаждении молекул металло-комплексов с большими дипольными электрическими или магнитными моментами.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Martin, J. D. Kress, I. H. Campbell, D. L. Smith. *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 15804.
2. L. S. Sapochak, A. Padmaperuma, N. Washton, F. Endicott, G. Schmett, J. Marshall, P. Burrows. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6119–6125.
3. E. M. Filip, I. V. Humelnicu, C. I. Ghirvu. *Acta Chemica Iasi*, **2009**, 17, 85–96.
4. K. M. Gordeev, A. I. Koptyaev, E. V. Skorokhodov. *Inorganic Materials*, **2025**, 61, 483–488.
5. Y. Noguchi, Y. Tanaka, H. Ishii, W. Brütting et al. *Synth. Met.*, **2022**, 288, 117101.

КОМПЛЕКСЫ ГАЛЛИЯ(III) С ОДНОКРАТНО-ВОССТАНОВЛЕННЫМИ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Дорина Я.В.¹ @, Фараонов М.А.¹, Романенко Н.Р.¹, Кривенко К.Д.¹, Якушев И.А.²,
Басова Т.В.³, Конарев Д.В.¹

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

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

³ Николаевский институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,

Новосибирск, Россия

@yana-dorina@mail.ru

Макрогетероциклы, такие как фталоцианины, и их металлокомплексы являются важным классом соединений, проявляющих широкий спектр практически значимых свойств: от каталитической и сенсорной активности до применения в оптоэлектронике и фото- и электрокатализе. Восстановленные формы фталоцианинов (анион-радикалы) обладают уникальными оптическими и магнитными свойствами, однако методы их получения и структурной характеристики остаются ограниченными. В данной работе предложен новый подход к синтезу анион-радикальных комплексов галлия(III) на основе реакции цианирования галогензамещенных хлоридов галлия(III) фталоцианинов $\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{PcHal}_x)$ ($\text{Hal} = \text{F}$ или Cl ; $x = 4$ или 8) с KCN в присутствии криптанда[2.2.2] в о-дихлорбензоле при 60°C .

В результате получены кристаллические комплексы: $\{\text{cryptand}(\text{K}^+)\}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{CN}(\text{PcF}_4\text{-p})^{3\bullet-}] \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1), $\{\text{cryptand}(\text{K}^+)\}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{CN}(\text{PcF}_8)^{3\bullet-}] \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (2), $\{\text{cryptand}(\text{K}^+)\}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{CN}(\text{PcCl}_4\text{-p})^{3\bullet-}] \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (3). Рентгеноструктурный анализ подтверждает однократное восстановление макроцикла до анион-радикала $(\text{PcHal}_x)^{3\bullet-}$, что проявляется в характерном чередовании длин связей $\text{N}_{\text{meso}}\text{C}$ (разница до $0.053 \text{ \AA}$). Анионы образуют π -димеры с параллельным расположением плоскостей и межплоскостными расстояниями $3.3\text{--}3.8 \text{ \AA}$, обуславливающими сильные межмолекулярные взаимодействия. В электронных спектрах поглощения зафиксирован сдвиг Q-полосы на $100\text{--}117 \text{ нм}$ относительно нейтральных предшественников, появление интенсивных полос поглощения в ближней ИК-области ($985\text{--}1009 \text{ нм}$), а также широких полос при $1400\text{--}1500 \text{ нм}$, обусловленных межмолекулярным взаимодействием лиганд-лиганд. Расчёты в рамках теории функционала плотности согласуются с экспериментальными данными. В спектрах ЭПР комплексов наблюдаются характерные для органических радикалов сигналы с $g \approx 2$.

Таким образом, цианирование галогензамещенных фталоцианинов галлия(III) является эффективным методом получения анион-радикальных комплексов с регулируемыми оптическими свойствами. Широкое поглощение в ближней ИК-области, включая телекоммуникационный диапазон $1300\text{--}1600 \text{ нм}$, обуславливает интерес к этим соединениям как к перспективным материалам для оптических аттенуаторов и детекторов, сенсоров, лазерных ограничителей, элементов молекулярной электроники и фотоэлектрических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 124013100858-3).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ МАЛОСЛОЙНЫЙ ЧЕРНЫЙ ФОСФОР – ГРАФИТОПОДОБНЫЙ НИТРИД УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Кашанский В.С.¹, Кучкаев А.М.¹, Сухов А.В.¹, Козлова Е.А.², Яхваров Д.Г.¹

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

² ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 5
vladkashansky@gmail.com

Фотокаталитическое выделение водорода является одним из перспективных направлений преобразования солнечной энергии. Среди фотокатализаторов особый интерес представляет графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$), однако его применение ограничено высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [1, 2]. Перспективным подходом к решению этой проблемы является создание гетероструктур с малослойным черным фосфором (МЧФ), обеспечивающих пространственное разделение электронов и дырок за счет межфазного переноса [3]. При этом понимание типа гетероперехода критически важно для направленного дизайна фотокаталитических систем, поскольку это определяет миграцию носителей и эффективность подавления рекомбинации.

В данной работе получены нанокомпозиты МЧФ/ $g-C_3N_4$ с варьируемым содержанием МЧФ, которые были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Фотокаталитическая активность изучена в реакции выделения водорода (HER) под действием видимого света (405 нм). Для выяснения механизма переноса заряда использован метод ЭПР-спектроскопии со спиновой ловушкой DMPO (5,5-диметил-1-пирролин *N*-оксид) в водных и метанольных растворах.

Установлено, что максимальная активность полученной композиции на основе МЧФ в реакции выделения водорода более чем в 30 раз превышает активность немодифицированного $g-C_3N_4$. Методом ЭПР с DMPO подтвержден направленный перенос фотогенерированных дырок от $g-C_3N_4$ к МЧФ. Это свидетельствует о формировании гетероперехода I-типа, обеспечивающего эффективное пространственное разделение зарядов и подавление рекомбинации. Полученные результаты демонстрируют большой потенциал использования композитов МЧФ/ $g-C_3N_4$ для фотокаталитического получения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang X., Wang D. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1, 6657-6693.
2. Deng S., Xiong W.-P., Zhang G.-X., Wang G.-F., Chen Y.-X., Xiao W.-J., Shi Q.-K., Chen A., Kang H.-Y., Cheng M., Liu Y., Wang J. *Adv. Energy Mater.*, **2024**, 14, 2401768.
3. Kuchkaev A.M., Kashansky V.S., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Kang X., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Russ. Chem. Rev.*, **2025**, 12, RCR5204.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 23-13-00427-П.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРОНИЛ-НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА КАК ТЕКТОНА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ САМОСБОРКИ ДВУМЕРНОЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ.

Клищевский Д.В.¹, Петунин П.В.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: dvk127@tpu.ru

Направленный дизайн молекулярных материалов требует поиска структурных фрагментов, способных участвовать в образовании предсказуемых невалентных взаимодействий. Иодэтильные группы являются удобными строительными блоками благодаря способности атомов иода выступать сильными донорами галогенной связи, которая характеризуется высокой направленностью. Сочетание таких фрагментов со стабильным нитронил-нитроксильным радикалом представляет интерес для создания парамагнитных систем с контролируемой надмолекулярной организацией [1]. В связи с этим был синтезирован новый нитронил-нитроксильный радикал **8**, представляющий интерес для изучения особенностей его кристаллической упаковки, межмолекулярных взаимодействий и связанных с ними магнитных свойств.

Разработанный синтетический подход включает 7 стадий и представлен на схеме 1. Структура полученного соединения **8** была подтверждена методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа. Исследование кристаллической упаковки показало, что соединение **8** образует двумерную супрамолекулярную сеть, сформированную посредством межмолекулярных галогенных взаимодействий.

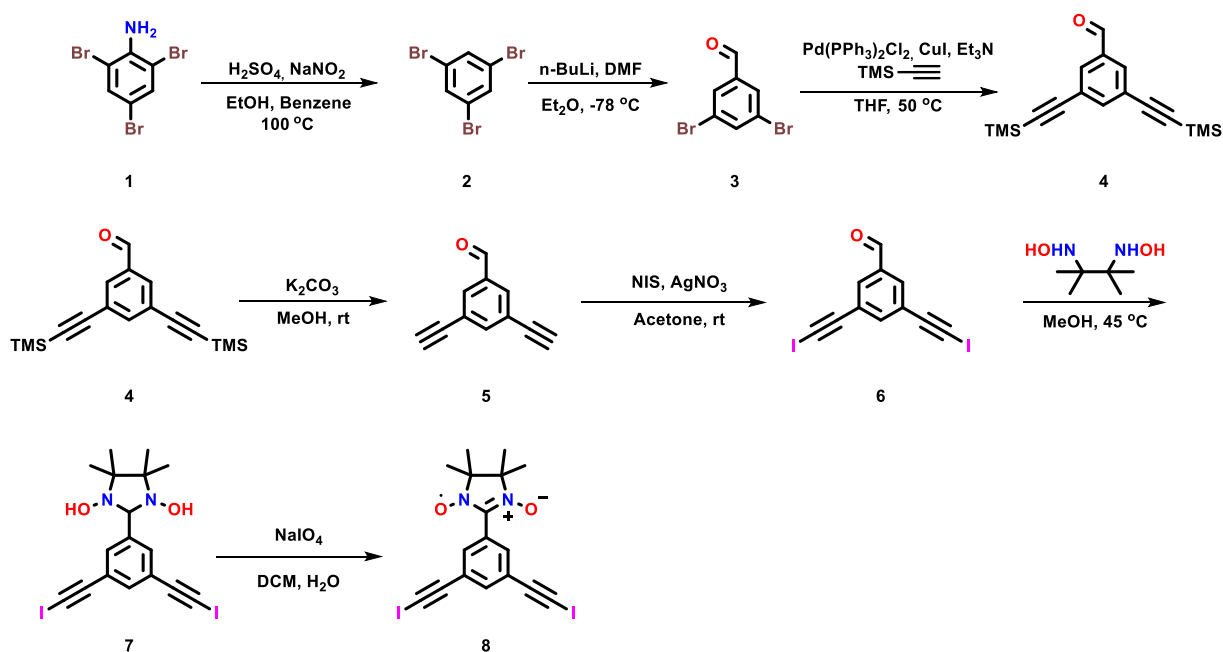


Схема 1. Общая схема синтеза соединения **8**.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-10026, <https://rscf.ru/project/24-73-10026/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shurikov M. K. et al. *CrystEngComm*, **2023**, 25, 6152-6161.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С АНИОНАМИ ТИОИНДИГО: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Колин Н.С.^{1,2}, Назаров Д.И.¹, Фараонов М.А.¹, Кривенко К.Д.¹, Конарев Д.В.¹

¹ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1

² ФФФХИ, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991,
Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

E-mail: kolin-nik020303@mail.ru

Металлофталочианины (МРс) широко применяются в качестве красителей, сенсоров и материалов для фотоэлементов. Функциональные мостиковые лиганды могут быть использованы для модификации магнитных и оптических свойств металлофталочианинов. В данной работе были получены и охарактеризованы анионные и нейтральные комплексы МРс, где $M = Mg^{II}$, Mn^{II} , $Al^{III}Cl$ и $Si^{IV}Cl_2$ с дианионами тиюиндиго в присутствии криптанда[2.2.2]: $\{Криптанд(K^+)\}_2\{(trans-Тиюиндиго^{2-})(Mg^{II}Pc)_2\}^{2-} \cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**1**); $\{Криптанд(Cs^+)\}_2\{(trans-Тиюиндиго^{2-})(Mn^{II}Pc)_2\}^{2-}$ (**2**), $\{Криптанд(K^+)\}_2\{(cis-НТиюиндиго^-(Al^{III}Pc))\}^-$ (**3**) и $\{(cis-НТиюиндиго^-)_2(Si^{IV}Pc)\}$ (**4**). Оптические спектры полученных соединений содержат полосы поглощения, относящиеся к металлофталочиаминам, и более слабые полосы поглощения анионов тиюиндиго. Q-полосы исходных металлофталочианинов расщепляются. Однако, компоненты этой полосы с более низкой энергией в диапазоне 735–838 нм исчезают при образовании комплексов. Бидентатный лиганд Тиюиндиго²⁻ образует симметричные биядерные димеры в соединениях **1** и **2** с короткими связями М–О(Тиюиндиго²⁻) длиной 1.899(2) и 1.984(6) Å для Mg^{2+} и Mn^{2+} , соответственно. Анион НТиюиндиго⁻ в соединениях **3** и **4**, образует короткие связи М–О(НТиюиндиго⁻) длиной 1.995(2) Å для Al^{3+} и 1.815(4) и 1.775(3) Å для Si^{4+} . Короткие О...О-контакты длиной 2.59–2.74 Å в анионах НТиюиндиго⁻ указывают на протонирование незакоординированных атомов кислорода с образованием сильных водородных связей О–Н...О⁻, связывающих два атома кислорода. Мы обнаружили, что длина координационных связей О–М влияет на расстояния О...О и на водородные связи в протонированных анионах НТиюиндиго⁻. Самое сильное взаимодействие наблюдается при наиболее длинной связи О–Al. ОН группы, участвующие в образовании водородных связей, показывают полосы поглощения при 2600–2700 см⁻¹, характерные для данного типа связей. Димеры $\{(trans-Тиюиндиго^{2-})(Mg^{II}Pc)_2\}^{2-}$ в соединении **1** являются диамагнитными, тогда как димеры $\{(trans-Тиюиндиго^{2-})(Mn^{II}Pc)_2\}^{2-}$ в **2** содержат высокоспиновые ионы Mn^{II} ($S = 5/2$), которые слабо антиферромагнитно взаимодействуют через диамагнитный мостик Тиюиндиго²⁻ с обменным взаимодействием $J = -0.27$ см⁻¹ при $g = 2.0081$. Параметр расщепления в нулевом поле D был непосредственно определен с помощью ЭПР и составляет 0.071 см⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

ЛИТЕРАТУРА

1. N.S. Kolin, D.I. Nazarov, K.D. Krivenko, A.V. Kuzmin, M.A. Faraonov, S.S. Khasanov, A. Otsuka, H. Kitagawa, D.V. Konarev, *Dyes and Pigments*, 2026. DOI: 10.1016/j.dyepig.2026.113957.

ТОНКАЯ НАСТРОЙКА ЛИГАНДНОГО ПОЛЯ И МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ В АЦЕНАФТЕНХИНОН-БИС(БЕНЗОИЛГИДРАЗОННЫХ) КОМПЛЕКСАХ Co(II)

Мелихов М.В.¹, Туполова Ю.П.¹, Щербаков И.Н.¹

¹ Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, Россия
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 7
mmelihov@srfedu.ru

В настоящее время одним из перспективных направлений химии молекулярных магнетиков является направленный дизайн координационных соединений с заданными параметрами магнитной анизотропии. Особый интерес представляют комплексы 3d-металлов, в которых магнитные характеристики могут быть тонко настроены за счёт изменения электронных и стерических свойств лиганда. В настоящей работе исследовано влияние природы и положения заместителей в аценафтенхинон-бис(бензоилгидразонной) лигандной системе на электронное строение, геометрию координационного узла и магнитную анизотропию комплексов Co(II) [1].

Ряд модельных комплексов включал производные с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в пара- и мета-положениях ароматического фрагмента, а также систему с 3,5-динитропроизводным заместителем и комплекс на основе пиридинсодержащего аналога. Квантово-химические расчёты показали, что модификация периферии лиганда существенно влияет на длину связи Co–O, расщепление d-орбиталей и степень искажения координационного полиэдра. В исследованном ряду длина связи Co–O изменяется в диапазоне 2.410–2.547 Å, что указывает на заметную чувствительность донорного атома кислорода к электронным свойствам заместителя. Наиболее короткая связь Co–O наблюдается для комплекса с p-NMe₂-группой, а наиболее длинная — для 3,5-(NO₂)₂-производного.

Анализ параметров AILFT выявил систематическое изменение энергии низколежащих d-орбиталей: величина первого расщепления варьирует от 714 до 1369 см⁻¹. Переход от электронодонорных заместителей к электроноакцепторным сопровождается увеличением энергетического разрыва между основным и возбуждёнными состояниями, что свидетельствует о направленной модуляции лигандного поля. Особенно важным оказалось различие между заместителями в пара- и мета-положениях, указывающее на существенную роль π-сопряжения в передаче электронного влияния через лигандный каркас. Так, для мета-замещённых систем эффект существенно отличается от соответствующих пара-изомеров, что подтверждает вклад мезомерного механизма в формирование электронной структуры комплекса.

Магнитные расчёты показали, что параметр осевой анизотропии D изменяется в меньшей степени и находится в пределах от –144 до –153 см⁻¹, тогда как отношение E/D варьируется более заметно — от 0.095 до 0.141. Такое поведение указывает на то, что периферическая модификация лиганда оказывает более выраженное влияние на ромбичность магнитного тензора и геометрию координационного узла, чем на абсолютную величину осевой анизотропии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khrizanforova V.V., Fayzullin R.R., Bogomyakov A.S., Morozov V.I., Batulin R.G., Gerasimova T.P., Islamov D.R., Budnikova Y.H. *Dalton Transactions*, **2023**, 52, 7876–7884.

NBS-ИНИЦИИРУЕМОЕ СУЖЕНИЕ ПИРИМИДИНОВОГО ЦИКЛА: НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ИМИДАЗО[2,1-*b*]ТИАЗОЛОВ

Мингажетдинова Д.О.¹, Агарков А.С.¹, Чудакова Е.А.², Миронов В.А.²,
Французова Л.В.¹, Литвинов И.А.¹, Соловьева С.Е.¹, Антипин И.С.²

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

doming01@mail.ru

Стратегия модификации гетероциклических каркасов в сложных молекулах представляет собой передовую область синтетической химии, имеющую огромное значение для создания лекарственных препаратов [1]. В отличие от модификации периферийных функциональных групп без изменения основного скелета молекулы ремоделинг («Remodelling molecular framework») благодаря высокоселективным реакциям позволяет на поздних стадиях избирательно проводить замену гетероциклической платформы с высокими выходами [2-4].

В данной работе было продемонстрировано превращение 2-арилметиленовых и 2-оксоиндолидиновых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина в присутствии N-бромсукцинимиды, генерирующего *in situ* молекулярный бром, и воды в производные имидазо[2,1-*b*]тиазола (Рисунок 1а). Данная реакция сопровождается появлением нового асимметрического атома углерода и как следствие переходом из планарного 2D-пиримидина в 3D-дигидроимидазол, что в дальнейшем может быть использовано для хирального распознавания (Рисунок 1б). Сочетание методов радикального ингибирования (ТЕМРО, гидрохинон, нитрозосоединения) и квантово-химического моделирования позволило подтвердить радикальный механизм изучаемой реакции.

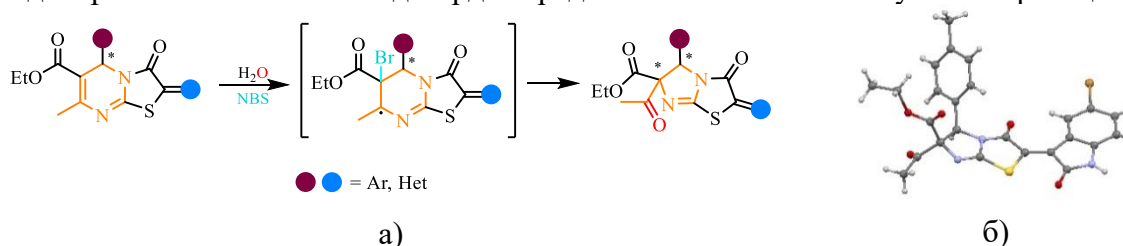


Рисунок 1. а) Общая схема реакции ремоделинга тиазоло[3,2-*a*]пиримидина в имидазо[2,1-*b*]тиазола; б) геометрия производных имидазо[2,1-*b*]тиазола

ЛИТЕРАТУРА

1. X. Tao, H. Han, J. Jeong, D. Kim, S. Hong *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, **147**, 21143.
2. R. Sharma, M. Arisawa, S. Takizawa, M. S. H. Salem *Org. Chem. Front.*, 2025, **12**, 1633.
3. T. Yuan, L. Shi *Org. Chem. Front.*, 2024, **11**, 7318.
4. E.-Q. Li, C. W. Lindsley, J. Chang, B. Yu *J. Med. Chem.* 2024, **67**, 13509.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ БИЯДЕРНЫХ ОКСО- КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ МАРГАНЦА(III)

Миронов В.А.¹, Курмашин Б.К.¹, Штырлин В.Г.

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия,
Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.
vmironov0509@gmail.com

Исследование и теоретическое моделирование магнитных свойств комплексов марганца активно развивается с момента получения первых молекулярных магнитов¹. В литературе предприняты попытки выявить эмпирические корреляции между структурными параметрами оксокластеров марганца и их магнитными свойствами². Однако теоретические квантово-химические расчёты на сегодняшний день либо носят не универсальный характер, практически не совпадая не большинством экспериментальных данных³, либо являются невоспроизводимыми⁴.

В данной работе были проведены серии расчетов констант магнитных взаимодействий J разными методами квантовой химии (теория функционала плотности в формализме «сломанной симметрии» – BS-DFT; метод самосогласованного поля полного активного пространства с последующим расчетом по теории возмущений – NEVPT2/CASSCF) в семействе биядерных комплексов Mn(III), содержащих фрагмент Mn-O-Mn и два карбоксилатных мостика $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-RCOO})_2\text{L}_n]^z$, с целью разработки универсального подхода для моделирования подобных систем. Для сравнения с экспериментальными данными результатов расчетов использованы не моделированные ранее, но изученные экспериментально комплексы. Было изучено отдельное влияние суперобменных взаимодействий фрагментов Mn-O-Mn и Mn-OCO-Mn, а также рассмотрены механизмы атомной релаксации. В работе было показано, что наиболее популярный и простой метод BS-DFT на выборке из нескольких комплексов не дает точных результатов даже при изменении функционалов ТФП. Расчеты, основанные на теории возмущений – напротив, приводят к правильному энергетическому описанию системы за счет учёта локальной корреляции электронов.

В результате исследования была разработана универсальная методика расчетов, позволяющая описывать и предсказывать магнитные свойства оксо-карбоксилатных комплексов марганца(III). Ключ к точному и универсальному моделированию подобных систем лежит в учете как суперобменных взаимодействий фрагмента Mn-O-Mn, так и атомной релаксации, так как магнитные свойства комплексов кардинально меняются при малейших изменениях геометрии молекулы. Финальным уточнением методики же стало добавление кристаллического окружения при оптимизации геометрий методом ONIOM, что позволило получать точные значения констант магнитного обмена для наших систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sessoli R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1804.
2. Lee K. H. K. et al., *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 20005.
3. Pantazis, D. A.; Krewald, V.; Orio, M.; Neese, F. *Dalton Trans.*, **2010**, 39 (20), 4959.
4. Vignesh K. R. et al. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 11820.

УЧАСТИЕ Rh(II) В ТРАНСФОРМАЦИЯХ Cr*-ЛИГАНДА В ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ ИМИНОФОСФОНАМИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ РОДИЯ

Некрасов Р.И.¹, Кальсин А.М.¹, Белкова Н.В.¹

¹Институт элементоорганических соединений Российской академии наук,
Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, с.1.
nekrasov@list.ru

Пентаметилциклопентадиенильный лиганд (Cr*) широко используется в металлоорганической химии и катализе в качестве *spectator ligand*, т.е. не участвующего в химических реакциях металлокомплексов. В последнее время все чаще сообщается о трансформациях, в которых Cr*-лиганд принимает непосредственное участие (*Cr* non-innocence*) в виде фульвенового η^4 -C₅Me₄CH₂ или диенового η^4 -C₅Me₅H лиганда.

Нами обнаружено, что полусэндвичевые комплексы родия **1** с иминофосфонамидными лигандами (NPN; Схема 1) дают неустойчивые гидридные комплексы Cr*RhH(NPN) **2** [1], в которых происходит необычная миграция гидридного лиганда от атома родия на Cr*-кольцо с образованием двух изомеров (η^4 -Cr*H)Rh(NPN) **3** с экзо- и эндо- расположением атома H при C(sp³) в Cr*H-лиганде. При этом экзо-H изомер получается в результате гомолитического разрыва связи Rh–H через образование парамагнитного комплекса Cr*Rh(NPN)• **4**, который был зафиксирован методом ЭПР. В то же время депротонирование Cr*-лиганда в **1** приводит к образованию η^4 -тетраметилфульвеновых комплексов (C₅Me₄CH₂)Rh(NPN) **5**, которые со временем также образуют парамагнитные комплексы Rh(II) [2].

Экспериментальные данные позволяют предположить, что комплексы Cr*Rh(II) могут являться интермедиатами во многих трансформациях родиевых комплексов, но их редко удается зафиксировать. Сильные донорные свойства NPN-лиганда способствуют стабилизации таких частиц, что позволило нам подтвердить их образование.

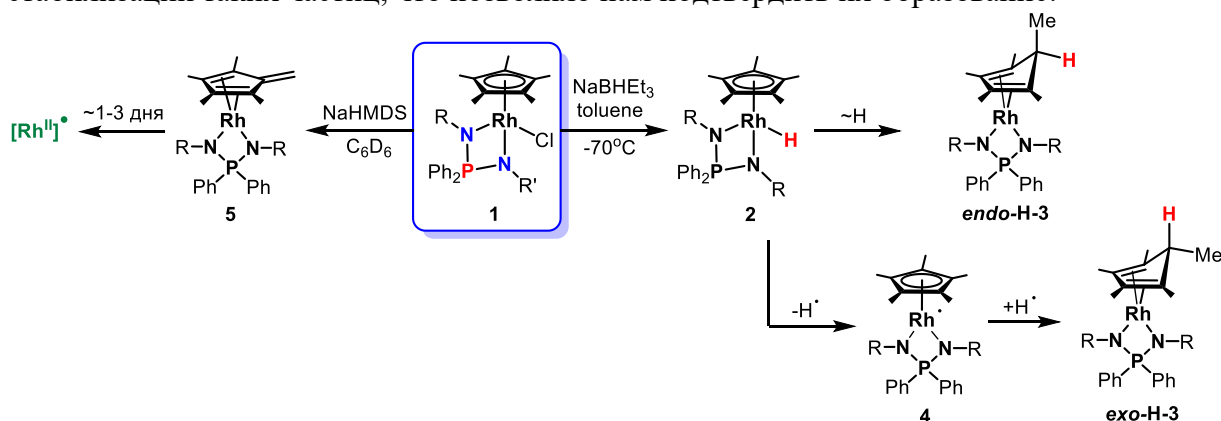


Схема 1. Реакционная способность Cr*-лиганда в полусэндвичевых комплексах родия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Р.И., Пеганова Т.А., Кальсин А.М., Белкова Н. В. *Коорд. химия* **2024**, *50*, 394–401.
2. Nekrasov R.I., Peganova T.A., Fedyanin I.V., Gutsul E.I., Filippov O.A., Belkova N.V., Kalsin A.M. *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 16081–16092.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-13-00517.

ПОЛНОСТЬЮ ОРГАНИЧЕСКИЙ КОНТРАСТ-РЕАГЕНТ ДЛЯ МРТ НА ОСНОВЕ РАМАМ G3

Полиенко Ю.Ф.¹, Добрынин С.А.¹, Митин Д.Е.², Ластовка А.В.¹, Глущенко Д.Н.¹,
Толстикова Т.Г.¹, Аньков С.В.¹, Кирилюк И.А.¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

polienko@nioch.nsc.ru

² Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090,
Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.8

Нитроксильные радикалы давно рассматриваются, как альтернатива контраст-реагентам для МРТ на основе хелатов переходных металлов [1]. Недавние публикации о токсичности хелатов гадолиния [2] снова сделали эти исследования актуальными [3]. Однако, релаксивность нитроксильных радикалов примерно в 20 раз меньше, чем у Gd^{3+} , кроме того, они быстро восстанавливаются до диамагнитных гидроксиламинов *in vivo* и быстро выводятся из организма. Частично эти проблемы решают путём присоединения многочисленных радикалов к поверхности различных дендримеров (или полимеров, наночастиц). Производные пирролидин-1-оксида с объёмными алкильными заместителями в окружении нитроксильной группы отличаются самой высокой устойчивостью к восстановлению из всех известных нитроксильных радикалов, но они липофильны и, как правило, нерастворимы в воде. На основе такого бифункционального радикала нами разработана алкилирующая нитроксильная спиновая метка, содержащая 4,5-бис-(метоксикарбонил)-1,2,3-триазольный фрагмент, способная дважды присоединяться по первичным аминогруппам. Реакция этой метки с дендримером РАМАМ G3 и последующий гидролиз сложноэфирных групп позволили получить полирадикал с 64 нитроксильными фрагментами и 128 карбоксильными группами. Анализ методом гель-проникающей хроматографии показал, что полученный материал является практически индивидуальным соединением с индексом полидисперсности близким к 1. Вещество неограниченно растворимо в воде и показало низкую токсичность ($LD_{50} = 1.5$ г/кг) при внутривенном введении мышам CD-1. Значения релаксивностей r_1 и r_2 при 1.88 Тл составляют 0.45 и 0.62 л $\times$ г $^{-1}$ с $^{-1}$ соответственно, что примерно на порядок ниже, чем у гадобутрола, однако, доза этого вещества, необходимая для достижения эффекта, сопоставимого с действием гадобутрола в стандартной медицинской дозировке (0.1 мл 1 М раствора на килограмм массы тела), составит примерно 1 г на килограмм, т.е. ниже уровня токсичности. Более того, благодаря высокой растворимости, препарат может использоваться для болюсного введения, что позволяет применять его в стандартных методиках диагностики с учётом динамики изменения интенсивности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brasch R.C. *Radiology*, **1983**, 147, 781-788.
2. Rogosnitzky M., Branch S. *Biometals*, **2016**, 29(3), 365-376.
3. Luo T., Wang B., Chen R., Qi Q., Wu R., Xie Sh., Chen H., Han J., Wu D., Cao Sh. *J. Mater. Chem. B*, **2025**, 13, 372-398.

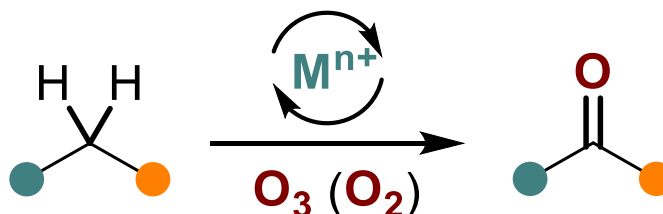
ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ ОЗОНОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Просветов И.М.¹, Фоменков Д.И.¹, Виль В.А.¹, Терентьев А.О.¹

¹Институт органической химии РАН им. Н.Д.Зелинского, 119991, Москва,
Ленинский проспект 47,
e-mail: prosvetov@ioc.ac.ru

Введение функциональных групп в органические молекулы — одна из основных задач органической химии. К числу наиболее значимых направлений в этой области относится прямая функционализация С–Н связей, позволяющая получать ценные продукты без предварительной модификации исходного соединения и тем самым сокращать число синтетических стадий. Наибольшую сложность представляет функционализация неактивированных $C(sp^3)$ –Н связей вследствие их высокой энергии диссоциации.

Характерными субстратами, содержащими такие связи, служат алканы — основные компоненты природного газа и нефти. Хотя алканы применяют как сырьё в химической промышленности, основная часть их промышленного использования связана с производством топлив. Разработка методов селективной функционализации алканов позволит раскрыть их потенциал для использования в качестве сырья для получения ценных продуктов малотоннажной химии. Промышленно значимым примером служит окисление циклогексана до смеси циклогексанола и циклогексанона с последующим получением адипиновой кислоты — мономера для производства нейлона-6,6. На данный момент для окислительной функционализации алканов используется преимущественно кислород и пероксид водорода в сочетании с комплексами переходных металлов [1], а также фотохимические и электрохимические методы.



Одним из направлений исследований нашей лаборатории является озонолиз ненасыщенных соединений, в рамках которого разработаны новые подходы к селективному синтезу различных классов органических пероксидов [2,3]. Настоящая работа посвящена жидкофазному окислению $C(sp^3)$ –Н-связей алканов озоном в растворе в присутствии соединений переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Talsi E.P., Bryliakov K.P. Coord. Chem. Rev., **2012**, 256, 1418-1434.
2. Budekhin R. A., Sliguzova D. Yu., Fomenkov D. I., Baranin S. V., Terent'ev A. O. Org. Biomol. Chem., 2025, 23, 8259-8268.
3. Budekhin R. A., Fomenkov D. I., Ustyuzhanin A. O., Sliguzova D. Yu., Skokova K. V., Vil' V. A., Alabugin I. V., Terent'ev A. O. Chem. Sci., 2025, 16, 21806–21814.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FFZZ-2024-0001).

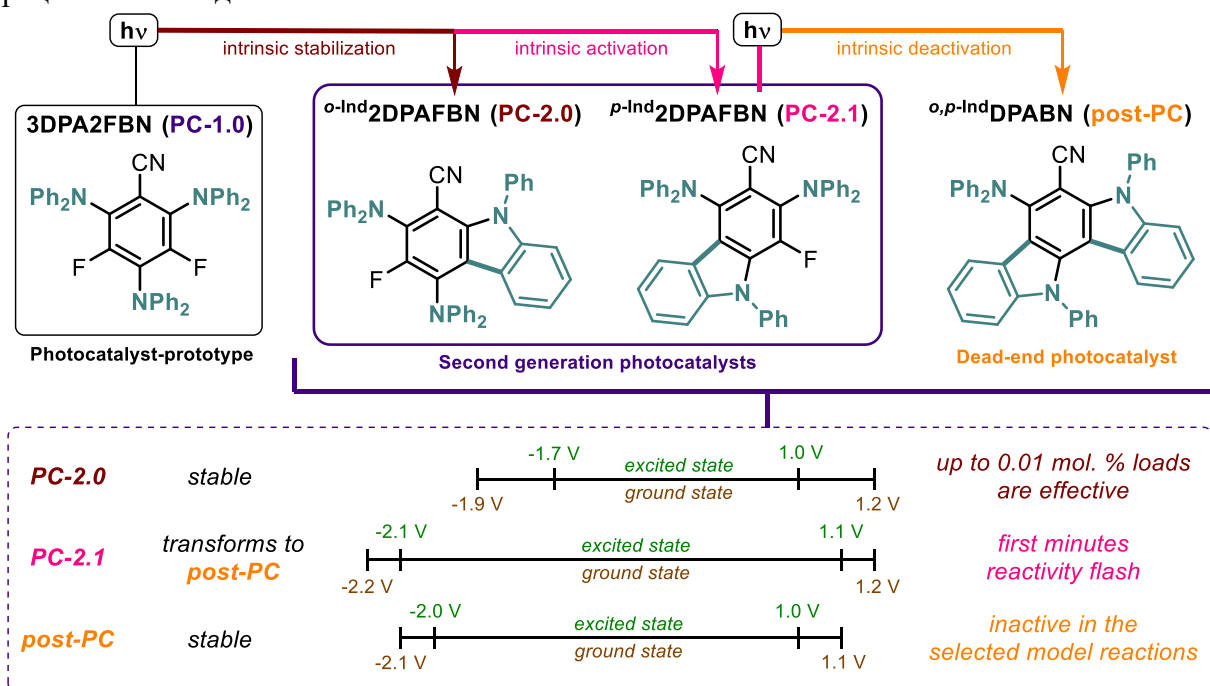
ЭВОЛЮЦИЯ ЦИАНОАРЕНОВОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

Путилин К.В.^{1,2}, Шлапаков Н.С.¹, Чадин А.А.¹, Анаников В.П.¹

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

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
ул. Ленинские Горы, д. 1
putilinkv@ioc.ac.ru

Фоторедокс-катализ является активно развивающимся направлением органической химии. Вопреки общепринятому представлению о неизменности структуры фотокатализатора в ходе каталитического цикла, в настоящей работе показано, что цианоареновый фотокатализатор 3DPA2FBN под действием видимого света трансформируется в ансамбль фотокатализаторов второго поколения [1]. Продукты эволюции фотокатализатора выделены в индивидуальном виде, их фотофизические и электрохимические свойства охарактеризованы. Сравнительное тестирование в реакциях радикального присоединения выявило два функционально различных фотокатализатора второго поколения: стабильный PC-2.0, демонстрирующий высокую эффективность при десяти- и даже стократном разбавлении, и проявляющий высокую активность, но неустойчивый PC-2.1. Полученные результаты расширяют представления об эволюции цианоареновых фотокатализаторов и задают новое направление для их рационального дизайна.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 24-13-00099.

Список литературы:

1. Shlapakov, N. S.; Chadin, A. A.; Putilin, K. V.; Kobelev, A.D.; Kostyukovich, A. Yu.; Korshunov, V. M.; Syroeshkin, M. A.; Kozlov, K. S.; Shaydullin, R. R.; Burykina, J. V.; Taydakov, I. V.; Ananikov V. P. / 3DPA2FBN as a Photocatalyst Prototype: Operando Evolution to Second-Generation Cyanoarene Photocatalysts [in preparation].

**MAGNETIC PROPERTIES OF DYSPROSIUM-DOPED PYROCHLORE OXIDES:
 $\text{Lu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ AND $\text{La}_{2-y}\text{Dy}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$**

Severina M.A., Sharifullin T.Z., Kazin P.E., Vasiliev A.V.

*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry
 Russian Federation, Moscow, 1 Leninskie Gory, 119991
 n.msevr@gmail.com*

Single-ion magnets (SIMs) are a type of compounds whose magnetic properties are determined by the presence of individual magnetic centres in an anisotropic local environment, rather than their interaction. At low temperatures SIMs can retain residual magnetization after the removal of an external magnetic field. At higher ones they demonstrate slow relaxation of magnetization. Such materials may find an application in spintronics and may be used as qubits in quantum computers. Inorganic SIMs are of particular interest because of their chemical, thermal, mechanical stability and practical convenience. The realisation of single-ion magnets with superior functional characteristics requires a high crystal field anisotropy of the magnetic ion [1]. For instance, in compounds with a pyrochlore structure with the general formula $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$ the coordination environment of the trivalent ion at the A site is close to hexagonal bipyramidal, corresponding to strong axial anisotropy. In particular, incorporation of Dy^{3+} ions into this site provides pronounced uniaxial magnetic anisotropy, as a result these compounds exhibit slow magnetization relaxation [2, 3].

In this work, dysprosium-substituted lutetium titanates and lanthanum zirconates with the pyrochlore structure and the general formula $\text{Lu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{2-y}\text{Dy}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$, where $x = 0, 0.02, 0.1$ and $y = 0, 0.002, 0.02, 0.1$, were prepared by solid-state synthesis. Powder X-ray diffraction analysis confirmed that the pyrochlore phase is the predominant phase in all samples. A systematic increase in unit cell parameters for lutetium titanates and decrease for lanthanum zirconates with increasing dysprosium percentage was observed, indicating successful incorporation of Dy^{3+} ions into the crystal structure. Using SQUID magnetometry a narrow-waist magnetic hysteresis loop was identified in both series for the first time, characterized by a zero-field pinched shape. The saturation magnetization in these samples reaches approximately half of the theoretical value for the Dy^{3+} ion, indicating a high magnetic anisotropy. The blocking temperature TB of the samples is around 3–3.5 K. AC magnetometry revealed the presence of slow magnetization relaxation, observed over a wide temperature range up to 60 K. The relaxation times for the zirconates and titanates are comparable, while the magnetization reversal barrier in both matrices reaches 470–500 cm^{-1} , representing a record value for inorganic SIMs in non-apatite matrices.

REFERENCES

1. Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M. Chem. - A Eur. J., 2020, 26, 8834–8844.
2. John E. Greedan. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408–412, 444–455.
3. Snyder J., Ueland B.G., Mizel A., Slusky J.S., Karunadasa H., Cava R.J., Schiffer P. Phys. Rev. B., 2004, 70, 184431.

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ПИНЦЕТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛИНОВ

Седлова Д.В.^{1,2}, Куликова В.А.¹, Гуцул Е.И.¹, Шубина Е.С.¹, Белкова Н.В.^{1,*}

¹Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

141701, Россия, г. Долгопрудный, пер. Институтский, д. 9

sedlova.dv@phystech.edu

Гидридные комплексы переходных металлов участвуют в широком спектре реакций переноса водорода [1]. Комплексы с пинцетными лигандами представляют интерес благодаря возможности направленного изменения электронных свойств металлического центра посредством модификации лиганда [2]. В настоящей работе исследована реакционная способность гидридных комплексов никеля с пинцетными лигандами на основе 1,3- и 1,7-замещённых нафталинов и её изменение под действием УФ-облучения.

Кинетическая гидридность комплексов определена по константам скорости отрыва гидрид-иона под действием $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ и $[(p\text{-MeO-Ph})_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в темноте и при УФ-облучении ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Полученные кинетические данные указывают на изменение механизма реакции под действием света и позволяют предположить переход от переноса гидрид-иона (НТ) к переносу атома водорода (НАТ). Радикальная природа фотоиндуцированного процесса дополнительно исследована на примере гидросилилирования терминальных алкенов фенилсианом, катализируемого никелевыми гидридами. Эксперименты с ловушкой радикалов ТЕМРО подтверждают участие радикальных интермедиатов в каталитическом процессе.

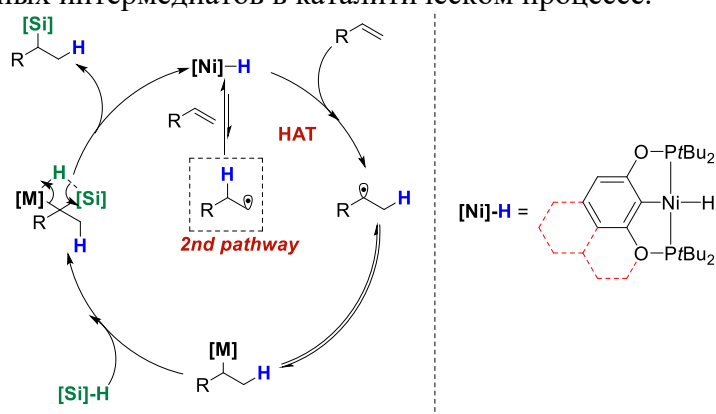


Рисунок 1. Предполагаемый механизм гидросилилирования олефинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Belkova N.V., Sedlova D.V., Kirkina V.A., Gutsul E.I., Kulikova V.A., Filippov O.A., Shubina E.S. *Coord. Chem. Rev.*, **2026**, 560, 217881.
2. Belkova N.V., Filippov O.A., Osipova E.S., Safronov S.V., Epstein L.M., Shubina E.S. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 438, 213799.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-13-00517.

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПЕРВИЧНЫХ СПИРТАХ: НЕТИПИЧНЫЙ ПУТЬ РЕАКЦИИ БАЙЕРА-ВИЛЛИГЕРА

Сергеева Е.С.¹, Фоменков Д.И.¹, Виль В.А.¹, Терентьев А.О.¹

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т., д. 47

Окисление кетонов традиционно считается затрудненным процессом из-за высокой стабильности карбонильной группы. Промышленные методы окисления кетонов в основном задействуют сильные окислители в сочетании с металлическими катализаторами для интенсификации процесса. Наиболее значимым примером такого окисления является получение адипиновой кислоты из смеси циклогексанола и циклогексанона, протекающее с использованием азотной кислоты в качестве окислителя в присутствии медно-ванадиевого катализатора [1].

Реакция Байера-Виллигера является наиболее известным примером мягкого окисления кетонов, приводящему к сложным эфирам. Неоднократно было показано, что традиционно используемые надкислоты могут быть заменены другими окислителями, например, пероксидом водорода, что удовлетворяет принципам зеленой химии [2,3].

Ранее нами было обнаружено, что окисление циклических кетонов пероксидом водорода в *n*-бутаноле приводит к α,ω -диэфирам карбоновых кислот [4], а ожидаемое образование эфиров гидроксикислот по реакции Байера-Виллигера оказалось менее предпочтительным (рисунок 1). В настоящей работе мы детально исследовали влияние природы кислоты и размера цикла на реакцию окисления циклических кетонов, а также предложили подробный механизм ее протекания.

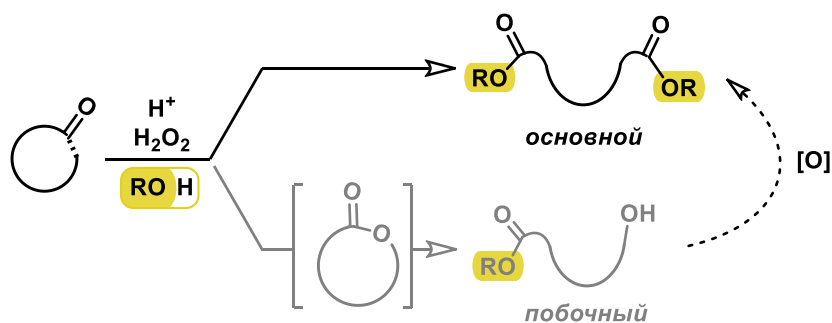


Рисунок 1. Окисление циклических кетонов пероксидом водорода в спиртах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rios J., Lebeau J., Yang T., Li Sh., Lynch M.D., *Green Chem.*, **2021**, 23, 9, 3172-3190.
2. Paneghetti Ch., Gavagnin R., Pinna F., Strukul G., *Organometallics*, **1999**, 18, 24, 5057-5065.
3. Uyanik M., Ishihara K., *ACS Catalysis*, **2013**, 3, 4, 513-520.
4. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kashin A.S., Nikishin G.I., *Tetrahedron*, **2008**, 64, 7944–7948.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FFZZ-2025-0010).

РЕГУЛИРОВАНИЕ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ В НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ MIL-88B(Fe): ИНГИБИРОВАНИЕ МАГНЕТИТОМ И РЕАКТИВАЦИЯ В «ОКНЕ АВТОКАТАЛИЗА»

Собенин Д.В., Дзеранов А.А., Бондаренко Л.С., Кыдралиева К.А.

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
125993, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4.
sackjoj01@gmail.com

Исследованы механизмы генерации гидроксильных радикалов в фентон-подобных системах на основе MIL-88B(Fe) и его нанокompозита с магнетитом. Установлено, что при pH 3.0 металл-органический каркас переходит в режим автокаталитической генерации $\bullet\text{OH}$. Этот процесс описывается кинетическим уравнением:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + (1 - \alpha_0) \cdot \frac{k_{\text{init}} \cdot (e^{(k_{\text{init}} + k_{\text{auto}}) \cdot t} - 1)}{k_{\text{auto}} + k_{\text{init}} \cdot e^{(k_{\text{init}} + k_{\text{auto}}) \cdot t}}$$

Формирование нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MIL-88B(Fe)}$ подавляет автокаталитический отклик каркаса. Ингибирование обусловлено комплексным действием нескольких факторов: стерическим экранированием пор MOF наночастицами магнетита, конкурентным непродуктивным разложением H_2O_2 на поверхности, а также быстрой рекомбинацией радикалов $\bullet\text{OH}$. Также вклад вносит межфазный перенос электрона, приводящий к восстановлению узловых Fe^{3+} до Fe^{2+} , что снижает общий заряд кластера, электростатически стабилизирует каркас и препятствует его выщелачиванию (рис. 1).

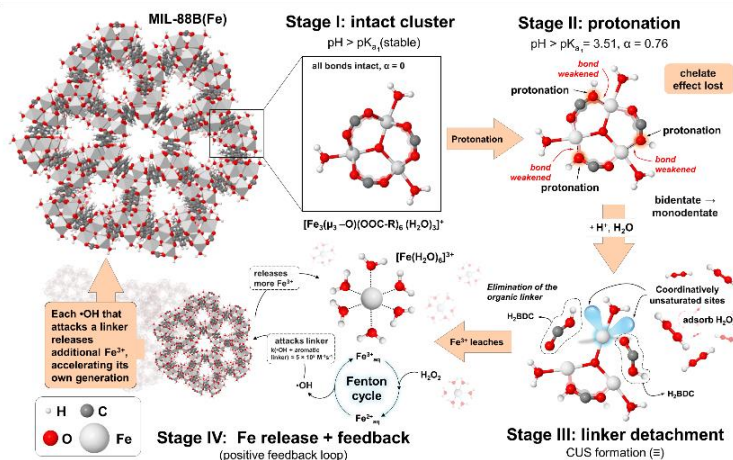


Рисунок 1. Предложенный механизм автокаталитического высвобождения лабильного железа из MIL-88B(Fe) в кислых фентон-подобных условиях.

По данным *in situ* ЭПР-спектроскопии сформулирована концепция «окна автокатализа». Для перехода системы в это состояние необходимо одновременное выполнение трех условий. Во-первых, требуется протолитическое ослабление связей, при котором pH среды должен быть ниже pK_a органического линкера. Во-вторых, локальное накопление выщелоченного железа должно превысить критический порог, необходимый для поддержания гомогенного цикла Фентона. В-третьих, скорость радикальной атаки на каркас должна преобладать над конкурирующими процессами простого кислотного гидролиза или поверхностной пассивации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10222-П.

КОРРЕЛЯЦИЯ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО В СОЕДИНЕНИЯХ- ПРЕДШЕСТВЕННИКАХ ЦИАНОАРЕНОВЫХ ФОТОРЕДОКС КАТАЛИЗАТОРОВ

Чадин А.А.¹, Шлапаков Н.С.¹, Анаников В.П.¹

¹ *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-кт, 47.
chadinaa@ioc.ac.ru*

За последние десятилетия фоторедокс (ФР) катализ прочно вошел в практику химиков органиков [1], его необходимой составляющей являются соединения – ФР катализаторы, среди которых особое место занимают цианоареновые [2]. К настоящему моменту времени появляется все большая необходимость в разработанной теории дизайна цианоареновых ФР катализаторов, способной объяснять и предсказывать свойства катализаторов – окислительно-восстановительные потенциалы, длины волн максимального поглощения света, энергии первых возбужденных уровней S1 и T1, устойчивость в условиях катализируемых ими реакций, времена жизни возбужденного состояния и т.д., в зависимости от их структуры.

Для построения новой, углубленной теории дизайна цианоареновых ФР катализаторов нами была предпринята работа по синтезу предшественников широко используемого цианоаренового ФР катализатора 3DPA2FBN, содержащих в своей структуре заместители, обладающие различными электронными эффектами (Рисунок 2), описание их свойств методами циклической вольтамперометрии (CV) и оптической спектроскопии (UV), построение корреляций, а также моделирование всех описанных соединений и их свойств квантово-химическими методами (DFT).

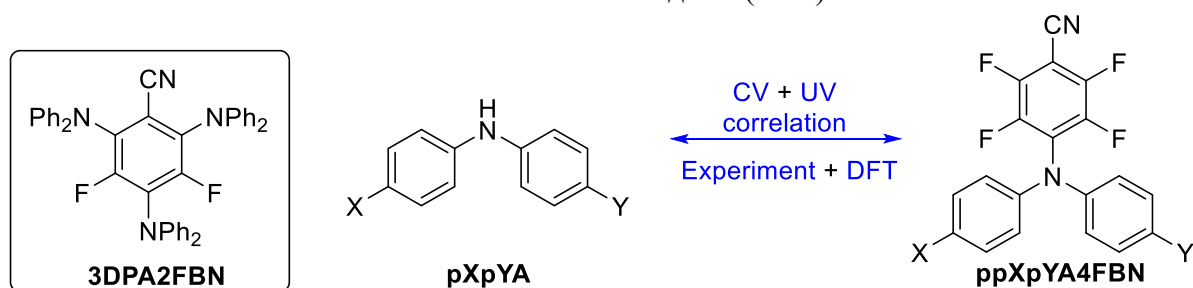


Рисунок 2. Структура широко используемого цианоаренового ФР катализатора 3DPA2FBN и его предшественников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shaw M.H, Twilton J., MacMillan D.W.C. *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 6898-6926.
2. Spekmeier E., Fischer T.G, Zeitler K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 15353-15365.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-73-10118.

ЭЛЕКТРОЭТЕРИФИКАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Шестеркин Ю.А.¹, Корина Е.А.¹, Фадеев В.В.¹, Тарасова Н.М.¹, Большаков О.И.^{1,2},

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76.

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия, 119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский, д. 47.
shesterkina@susu.ru

За последние пять лет в Российской Федерации спрос в энерго- и ресурсосберегающих способах получения сложных эфиров увеличился, так как они являются промежуточными продуктами при получении пластификаторов, лакокрасочных материалов, лекарственных препаратов, пищевых ароматизаторов и отдушек для средств личной гигиены [1–2]. Электрохимический способ этерификации карбоновых кислот протекает при комнатной температуре, не требует использования агрессивных катализаторов, высокоселективный и энергоэффективный в отличие от традиционного метода органического синтеза [3–5].

В работе успешно осуществлен электрохимический синтез метилового эфира тридекановой кислоты. Проведены подробные исследования определения оптимальных условий электроэтерификации тридекановой кислоты путем варьирования следующих параметров: природы и концентрации фонового электролита, приложенного потенциала, продолжительности синтеза, температуры, использования смеси метанола с апротонными растворителями, анодного материала.

Определены оптимальные условия электроэтерификации, позволяющие получить высокий выход метилтридеканата ($Y = 98,2 \% \pm 1,3 \%$): электросинтез в течение 2 ч при 4 В, комнатной температуре, использовании платиновых электродов, фонового электролита – перхлората аммония с концентрацией 0,15 моль/л и отсутствии апротонных растворителей в реакционной смеси.

Исследована возможность использования оптимальных условий электросинтеза метилтридеканата для других алифатических предельных моно- и дикарбоновых кислот (октановой, декановой, ундекановой, пентадекановой, гексадекановой, октадекановой, гександиовой и декандиовой).

ЛИТЕРАТУРА

1. Khan Z., Javed F., Shamair Z., Hafeez A., Fazal T., Aslam A., Zimmerman W.B., Rehman F. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2021**, 103, 1-22.
2. Аминова Г.К., Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Гареева Н.Б., Мазитова А.К. *Нанотехнологии в строительстве*, **2021**, 13, 379-385.
3. Yuan G., Zhang J., Zeng G., Niu X., Wang L., Zhang X., Wang Q. *Algal Research*, **2020**, 46, 1-6.
4. Liu Y., Yuan G., Ren X., Wang Q. *International Journal of Electrochemical Science*, **2018**, 13, 3210-3223.
5. Zhong Y., Hen Y., Yu L., Zhou H. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, **2023**, 43, 2855-2863.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FENU-2024-0005).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ 3d и 4d МЕТАЛЛОВ С ДИТИООКСАМИДОМ

Боженко К.В., Утенышев А.Н., Алдошин С.М.

*Федеральный научно-исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия,
142432, Черноголовка, Россия, Пр. Аккад Семенова, 1
bogenko@icp.ac.ru*

Изучение магнитных свойств 3d и 4d металлов является актуальной задачей современной химии. Наиболее интересны при этом бифункциональные соединения с участием таких металлов, обладающие магнитными и фотохромными свойствами. Они состоят из магнитной подрешетки и фотохромного слоя, который при облучении светом меняет магнитные свойства подрешетки. Материалы на основе бифункциональных соединений важны для создания новых дисплеев, устройств хранения и преобразования информации. Магнитную подрешетку образуют комплексные анионы, состоящие обычно из пар трех- и двухвалентных атомов 3d и 4d металлов, соединенных лигандами. Поиск лигандов и пар металлов, обеспечивающих максимальное значение константы обменного взаимодействия (J), и является целью данной работы.

В связи с этим нами проведены квантово-химические расчеты комплексов $[(L)_2M1^{III}(L)M2^{II}(L)_2]^{5-}$ (I) ($M1^{III}$ и $M2^{II}$ — трех- и двухвалентные атомы 3d и 4d переходных металлов $M1$ (Cr, Mo) и $M2$ (Ni, Co, Tc, Ru, Rh, Pd), L — дитиоксамид, как наиболее эффективный лиганд) [1-2]. Расчеты геометрической структуры комплексов I проводились на уровне B3LYP/LANL2DZ (GAUSSIAN-09 [3]), а расчеты констант J — на уровне B3LYP/TZV (ORCA [4]).

Показано, что замена двухвалентного атома 3d-металла на двухвалентный атом 4d-металла приводит к увеличению J , тогда как замена трехвалентного атома 3d-металла на трехвалентный атом 4d-металла не меняет значение J . Сделан вывод о наличии корреляции J с общим изменением спиновой плотности на металлах $M1$ и $M2$ в комплексах по сравнению с изолированными катионами $M1^{3+}$ и $M2^{2+}$. Следовательно, лиганд действует как проводник спиновой плотности при ее перераспределении между металлами в результате образования комплекса. Чем больше это перераспределение, тем больше константа J . Это проясняет физический смысл константы J . Полученные результаты могут быть полезны химикам – синтетикам при подборе компонент магнитной подрешетки.

Благодарности. Данная работа выполнена в рамках государственного задания (124013100858-3) Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

1. С.М. Алдошин, К.В. Боженко, А.Н. Утенышев. Теоретическое моделирование обменного взаимодействия Mo с 3d и 4d металлами в комплексах с дитиооксамидом // Известия АН, сер. хим. 2022 г. №4, с.819-823.
2. S. M. Aldoshin, K. V. Bozhenko, A. N. Utenyshev, Struct. Chem., 2017, 28, 965.
3. Лицензионное соглашение: Gaussian, Inc., 340 Quinpiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492.
4. F. Neese, The ORCA program system. // Wiley interdisciplinary Reviews – Computational Molecular Science. 2012. V.2. P. 73.

Magnetometry and EPR characterization of the paramagnetic *d*-metal-centered clathrochelate electrocatalysts and intermediates of the hydrogen evolution reaction $2\text{H}^+/\text{H}_2$, the derivatives of non-innocent chelating α -dioximate ligand synthons

Chuprin A.S.¹, Vologzhanina A.V.¹, Budnikova Y.H.², Khrizanforova V.V.²,
Bogomyakov A.S.³, Novikov V.V.⁴, Voloshin Y.Z.¹

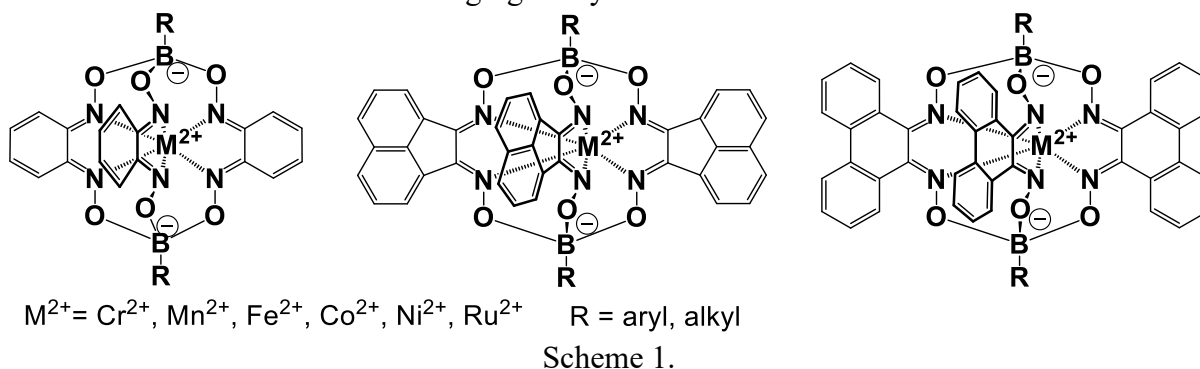
¹ Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 119334, Russia, Moscow, 28-1 Vavilova st.

² Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 420088, Russia, Kazan, 8 Arbuzov st.

³ International Tomography Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, 3a Institutskaya st.

⁴ Departament de Química Inorganica i Organica, 08028, Spain, Barcelona, Universitat de Barcelona, Carrer Martí i Franques 1-11.
alschuprin@mail.ru

Cage *d*-metal complexes (clathrochelates) are known [1] to be the highly effective and selective monoatom (photo)catalysts of the important redox processes (including a high-purity H_2 production [2]), possessing also the unique redox and magnetic (including SMM) properties. The template self-assembly by Scheme 1 on the corresponding transition metal ion as a matrix the afforded [3] redox and catalytically active macrobicyclic *d*-metal tris- α -dioximates, the derivatives of non-innocent chelating ligand synthons.



They were characterized using elemental analysis, MALDI-TOF mass, UV-vis, ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, and by the single-crystal XRD experiments. Magnetic characteristics of the obtained paramagnetic $3d$ -metallocomplexes were evaluated using EPR and SQUID magnetometry methods. Their redox properties and electrocatalytic activity in the HER $2\text{H}^+/\text{H}_2$ were studied by the cyclic and differential pulse voltammetry, controlled-potential electrolysis and EPR-spectroelectrochemistry methods.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (No. 25-73-00065).

REFERENCES

1. Voloshin Y.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. *Pure Appl. Chem.*, **2020**, 92, 1159 – 1174,
2. Voloshin Y.Z., Chuprin A.S. et al. *Dalton Transactions*, **2026**, 55, 1765 – 1780.
3. Chuprin A.S. et al. Book of Abstr. XI International Symposium «Design and synthesis of supramolecular architectures», Kazan (Russia), **2026**, P.38.



СПОНСОРЫ

- | | | | |
|--|--|---|--|
|  | Подбор оборудования под задачи пользователя |  | Запуск оборудования в эксплуатацию, обучение пользователей |
|  | Прямые поставки оборудования от производителей |  | Гарантийное и постгарантийное обслуживание, ремонт |



ЯМР-СПЕКТРОМЕТРЫ ZHENYI НА ПОСТОЯННОМ МАГНИТЕ СЕРИИ NT-PNMR12 (60/90 МГц)

Предназначены для проведения рутинных экспериментов. В зависимости от конфигурации они способны регистрировать ЯМР-спектры ядер: ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P . Уникальный постоянный магнит не требует охлаждения криогенными жидкостями. Для уменьшения влияния анизотропии магнитного поля используется система вращения. Все блоки прибора находятся в едином корпусе. Заводская гарантия 24 месяца с момента поставки.

ВЫСОКОПОЛЬНЫЕ ЯМР-СПЕКТРОМЕТРЫ ZHONGTAI ZT-N400 И ZT-N600 (400/600 МГц)

Современные высокочувствительные ЯМР-спектрометры с интеллектуальным управлением и сверхпроводящим магнитом, обеспечивающим исключительную однородность поля. Приборы оснащены автоматизированным зондом и модульной системой, что позволяет проводить точные исследования молекулярной структуры с минимальным вмешательством оператора. ЯМР-системы идеально подходят для современных лабораторий, сочетая высокое разрешение, надежности удобство в эксплуатации.



ЭПР-СПЕКТРОМЕТРЫ X-, Q-, W-ДИАПАЗОНА ZHONGTAI

ЭПР-спектрометры предназначены для исследования парамагнитных центров, анализа свободных радикалов и изучения процессов спиновой динамики в различных материалах.

Линейка ЭПР-спектрометров ZHONGTAI включает как компактные решения, так и напольные приборы экспертного уровня.

Флагманом линейки является высокочастотный спектрометр W-диапазона – ZT60W.
















ООО «ЭЛЕМЕНТ»
ИНН: 6670126899

8 (800) 250-34-64
info@element-msc.ru



МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ SOARNOVA (XIANGHU TECHNOLOGIES)

Система для синтеза органических и неорганических соединений с использованием микроволнового излучения Unicorn (XH-EP20). Поддерживает широкий диапазон условий – от атмосферного давления до одновременного достижения параметров (давление: 5 МПа, температура: 310 °C)

Объем камеры резонатора – 500 мл

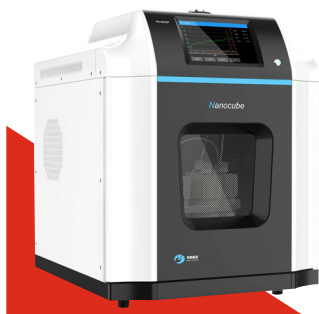
Максимальный объем реакционного сосуда: 100 мл

Доступные опции

- Модуль фотокатализа с источниками излучения: ксеноновые лампы, светодиодные лампы
- Мешалка с верхним приводом (помимо встроенной магнитной мешалки)
- Модуль подачи/откачки газа
- In situ Раман-модуль
- Система синхронного нагрева/охлаждения
- Система быстрого охлаждения
- Система синтеза в потоке при высоком давлении
- Автосамплер



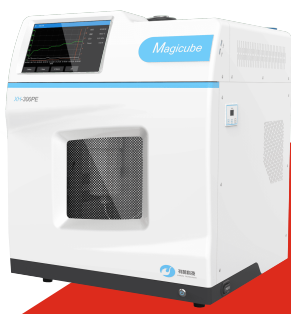
Синтезированные продукты отличаются высокой чистотой, однородностью, отсутствием агломератов и правильной формой кристаллов



NANOCUBE

Микроволновой гидротермальный синтезатор XH-800SP

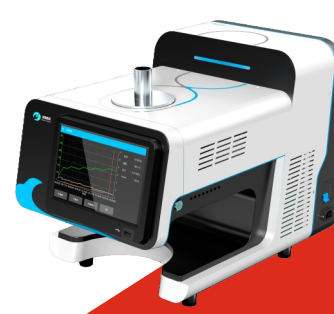
- Давление: до 5 МПа (50 бар)
- Температура: до 250 °C
- Макс. размещение: до 10 позиций
- Объем сосудов: до 1000 мл



MAGICUBE

Ультразвуковая микроволновая система высокого давления XH-300PE

- Давление: до 6 МПа (60 бар)
- Температура: до 250 °C
- Макс. размещение: до 10 позиций
- Объем сосудов: до 1000 мл



UNIFLAME

Многофункциональная одномодовая микроволновая муфельная печь

- Температура: муфельная печь 1550 °C / трубчатая печь 1100 °C / Anaero 1500 °C
- Объем резонатора: 500 мл
- Мощность: 900 Вт
- Размещение: поворот на 90°

ФЛЭШ-ХРОМАТОГРАФИЯ SANTA TECHNOLOGIES

Флэш-хроматографы SepaBean Machine, картриджи и сорбенты SepaFlash предназначены для широкого круга применений: от лабораторной очистки до промышленного производства в фармацевтике, биотехнологиях и тонком оргсинтезе.

ПРЕПАРАТИВНАЯ ВЭЖХ GELAI

Препаративная ВЭЖХ обеспечивает получение целевых продуктов органического синтеза высокой чистоты при умеренных затратах – от лабораторных до пилотных и промышленных масштабов.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- ВЭЖХ/УВЭЖХ, ГХ, тройные квадрупольные масс-спектрометры
- УФ-Вид, УФ-Вид-БИК, ИК-Фурье спектрометры
- Атомно-абсорбционные спектрометры
- Анализаторы ТОС и другое оборудование.



ООО "Криогенные приборы" – ведущий российский производитель криостатов и криогенного оборудования.

За 17 лет работы нами поставлено более 200 криостатов и множество сопутствующего оборудования (гелиевых переливных линий, систем выдачи азота, систем сбора гелия, генераторов жидкого азота и т.п.).

Проточные гелиевые криостаты



Проточные гелиевые криостаты предназначены для проведения исследований образцов в диапазоне температур от <1.6 до 325 К.

Образец в таком криостате может быть расположен в вакууме либо в парах гелия (в динамическом потоке). В первом случае криостат может работать в любой ориентации, во втором – вертикально (с отклонением не более $\pm 30^\circ$ от вертикали), так как сам образец крепится на специальной загружаемой сверху вставке, которую можно извлечь для быстрой смены образца без необходимости отогрева всего криостата.

Существует специальная версия для микроскопии. Она имеет плоскую оптическую головку малой высоты (около 3-4 см) для размещения на предметном столике микроскопа, малое рабочее расстояние от поверхности окна до образца и специальную систему устранения термического дрейфа образца вдоль осей X и Y. Важным преимуществом

проточных криостатов является низкий уровень вибраций. Помимо этого, они имеют наиболее низкую цену среди всех систем, работающих при гелиевых температурах, и компактные размеры, что дает возможность легко перемещать криостат между лабораториями.



Азотные криостаты



Преимуществом азотных криостатов является простота конструкции (по сравнению с гелиевыми), низкая цена, широчайшие возможности по кастомизации, возможность применения недорогих, в т.ч. отечественных, температурных контроллеров. Такие криостаты просты в работе и не требуют сервисного обслуживания.

Обычно азотные криостаты изготавливаются в заливном исполнении, что обеспечивает низкий расход жидкого азота, а также устраняет необходимость в переливном устройстве. Однако возможна работа только в вертикальном положении (с отклонением не более $\pm 30^\circ$ от вертикали).

Базовая температура составляет 78К, однако в ряде случаев (при откачке паров азота) возможно ее снижение до ~ 65 К. Существуют модификации заливных криостатов для специальных применений, которые могут работать в любом положении (на рисунке слева).

В большинстве случаев образец в таких криостатах размещается в вакууме, реже – в парах азота или в жидком азоте. Возможны как оптические, так и неоптические исполнения, в том числе под большие размеры образцов или с узким наконечником для использования совместно с магнитами.



Криостат открытого потока



Криостат открытого потока предназначен для охлаждения образцов, находящихся в атмосферном воздухе. Криостатирование образца производится в диапазоне температур 4,5 – 120 К при работе с жидким гелием, и от 80 до 150К при работе с жидким азотом. Возможно исполнение с охладителем замкнутого типа, которое позволяет использовать для работы газ из баллона, охлаждать его криорефрижератором и далее подавать на образец.

Конструкция криостата позволяет встроить его в рентгеновский дифрактометр, обеспечить равномерное захлаживание образцов и предоставить круговой доступ к образцу (во всех положениях гониометра) на близкой дистанции.

Между образцом, источником и детектором дифрактометра нет никаких преград, что существенно упрощает процесс исследований.

Заливные гелиевые криостаты

Заливные гелиевые криостаты предназначены для проведения исследований образцов в диапазоне температур от <2 до 325 К и выше. Преимущества: возможность работы при очень низких температурах (до 1.3 К), малый расход жидкого гелия, наименьшие вибрации среди всех стандартных криостатов.

Недостатки: возможность работы только в вертикальном положении и относительно высокая цена.

Образец в заливном гелиевом криостате может быть расположен в вакууме, в парах либо в жидком гелии. Во втором и третьем случае обычно доступна возможность быстрой смены образца без необходимости отогрева криостата. Криостат может быть выполнен как с азотной рубашкой, так и без нее, но первый вариант обеспечивает меньший расход гелия.



Криостаты замкнутого цикла (стандартное исполнение)

Это наиболее простые и бюджетные «сухие» криостаты. Они обеспечивают пользователю возможность термостатирования образца в диапазоне температур от 3...20 K до 325 K (опционально — до 500 K). Образец находится в вакууме. Замкнутый цикл позволяет полностью отказаться от жидких хладагентов (азота и гелия), из-за чего криостаты и называют «сухими». Криостаты на криорефрижераторах с циклом Гиффорда-МакМагона, могут работать в любом положении.



Такие криостаты не имеют подавления вибраций, они передаются на образец напрямую от криорефрижератора. В случае ГМ криорефрижераторов, вибрации на образце составляют ~20...800 мкм, а при использовании пульсационной трубы — 1...5 мкм.

Существуют как оптические, так и неоптические исполнения. Оптический доступ в стандартном исполнении к образцу возможен по двум взаимно-перпендикулярным осям. Доступна возможность установки дополнительного окна в торец криостата, либо

разработка оконного блока под задачи пользователя.



«Сухой» криостат с образцом в газе, или криостаты с верхней загрузкой образца («top-loading cryostat»)

Такие криостаты применяются в двух случаях: при частой смене образцов и при температурных исследованиях образцов с низкой теплопроводностью (например, порошков, теплоизоляторов или ячейки с жидкими образцами).

В конструкции такого криостата криогенный рефрижератор термически связан с нижней частью шахты. В шахту устанавливается шток (вставка) с держателем образца и напускается гелиевый газ, который выполняет функцию теплового проводника. Это позволяет эффективно термостатировать образцы с плохой теплопроводностью и/или образцы сложной формы, например, порошки различных материалов. Быстрая смена образцов возможна за счет того, что для не требуется отогревать весь криостат. Имеется возможность исполнения с низким (< 100 нм) уровнем вибраций, когда шток устанавливается на отдельный суппорт, расположенный, например, на оптическом столе. Отдельно стоит отметить криостат для Мессбауэровской спектроскопии, где криорефрижератор расположен снизу, и над ним расположена шахта под образцом.



Криостат замкнутого цикла с образцом в вакууме с низким уровнем вибраций



Для снижения вибраций на образце в криостатах на базе криорефрижераторов на цикле Гиффорд-МакМагона разработаны специальные интерфейсы для устранения прямого контакта между самим рефрижератором и держателем образца. При этом блок образца монтируется на одной базе (например, на оптическом столе), а криорефрижератор — на другой (обычно на напольном суппорте). Типичный уровень вибраций в таких криостатах — менее 100 нм (согласно материалам зарубежных производителей и собственным тестам).

Из недостатков таких криостатов следует выделить достаточно большой размер, необходимость установки двух суппортов, а также снижение мощности охлаждения и повышение базовой температуры из-за наличия теплопередающего интерфейса.

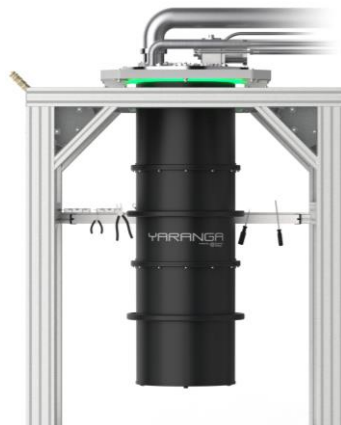
Есть специальная версия для оптической микроскопии, когда образец расположен в L-образно вынесенном блоке. Оптическая ось при этом может быть как параллельна, так и перпендикулярна оптическому столу (и может быть изменена в процессе эксплуатации).

Криостаты для работы с температурами ниже 1K

В этом диапазоне температур можно выделить 3 основных типа криостатов:

- криостаты на откачке паров ^4He (до ~0.9K) либо ^3He (до ~0.3K). Такие системы основаны на принципе конденсации жидкого ^3He либо ^4He с последующей его откачкой турбомолекулярным насосом. Имеют три ступени охлаждения (50K, 4K, 1/0.3 K);
- криостаты растворения ^3He - ^4He работают до температур <20 мK. Имеют четыре ступени охлаждения (50K, 4K, 1K, <50 мK);
- криостаты с модулем ядерного размагничивания, которые позволяют работать с температурами ниже 1 мK. Имеют пять ступеней охлаждения (50K, 4K, 1K, 20 мK, NDR).

Основные применения: физика сверхнизких температур, исследования кубитов, построение квантовых компьютеров. Образец находится в вакууме, при этом медная пластина для размещения образцов обычно имеет диаметр от 200 до >500 мм. В предлагаемых нами системах к этой пластине можно подвести до 200 коаксиальных проводов.



Помимо этого, наша компания готова изготовить нестандартные криостаты практически под любые задачи пользователя. Мы открыты к сотрудничеству с научными группами по созданию новых приборов.



Поставка лабораторного оборудования и расходных материалов из Европы и Китая



ООО "Современные Лаборатории"

E-mail: sov_lab@mail.ru, info@sov-lab.ru

Телефон: +7 (495) 045-58-29 (офис)

Сайт: <https://sov-lab.ru/>

Новинка!

Лабораторное Оборудование от компании **Four E's Scientific.**

- Ротационные испарители
- Верхнеприводные мешалки
- Магнитные мешалки
- Центрифуги
- Охладители
- Шейкеры
- Вортексы
- Гомогенизаторы



Комплексные решения для аналитических и производственных лабораторий

Оснащение лабораторий аналитическим оборудованием и мебелью

Собственная действующая аналитическая лаборатория, выполняющая постановку методик под задачи заказчиков

Поставка расходных материалов и комплектующих к оборудованию

Собственная разработка и производство весового и общелабораторного оборудования, а также элементов блочных ВЭЖХ

Программа апробации приборов на территории заказчика и в лаборатории «Лабконцепт»

Учебный центр (образовательная лицензия № 035-01271-78/00176625)

Собственная разработка специализированного ПО для управления аналитическими приборами и сбором данных – Space CDS

Пусконаладка, сервис и ремонт оборудования разных производителей (в т.ч. ушедших с рынка РФ)

Открытые мастер-классы, семинары и вебинары

✓ Жидкостная и газовая хроматография,
✓ Масс-спектрометрия,

✓ Спектральный анализ,
✓ Элементный анализ,

✓ Электрохимия,
✓ Пробоподготовка.



labconcept.ru

Санкт-Петербург
☎ +7 (812) 327-37-00
✉ lc@labconcept.ru

Москва
☎ +7 (495) 136-21-74
✉ msk@labconcept.ru

Нижний Новгород
☎ +7 (831) 228-80-02
✉ op_nn@labconcept.ru

Уфа
☎ +7 (347) 246-23-97
✉ op_yfa@labconcept.ru

Казань
☎ +7 (843) 205-48-85
✉ op_kzn@labconcept.ru

Владивосток
☎ +7 (423) 230-22-23
✉ op_dv@labconcept.ru

Екатеринбург
☎ +7 (343) 382-40-01
✉ op_ekb@labconcept.ru

СЕРЕБРЯНЫЕ СПОНСОРЫ



CRYOTRADE
engineering

Криоприбор

БРОНЗОВЫЕ СПОНСОРЫ



ISBN 978-5-6056026-1-3



9 785605 602613 >