

# Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 2 (102) апрель–июнь 2019 года

**Основан в 1994 году**

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати, рег. № 012620 от 03.06.1994

Сетевая версия зарегистрирована Роскомнадзором, рег. № ФС77-61404 от 10.04.2015

**Учредитель**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Российский фонд фундаментальных исследований»**

Главный редактор В.Я. Панченко,  
заместители главного редактора В.В. Квардаков и В.Н. Фридлянов

Редакционная коллегия:

В.П. Анаников, В.Б. Бетелин, К.Е. Дегтярев, И.Л. Еременко,  
В.П. Кандидов, П.К. Кашкаров, В.П. Матвеев, Е.И. Моисеев,  
А.С. Сигов, В.А. Ткачук, Р.В. Петров, И.Б. Федоров, Д.Р. Хохлов

Редакция:

Е.Б. Дубкова, И.А. Мосичева

Адрес редакции:

119334, г. Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 995-16-05

e-mail: [pressa@rfbr.ru](mailto:pressa@rfbr.ru)





# Russian Foundation for Basic Research Journal

N 2 (102) April–June 2019

## **Founded in 1994**

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994  
(print) Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

## **The Founder Federal State Institution “Russian Foundation for Basic Research”**

Editor-in-Chief V. Panchenko,  
Deputy chief editors V. Kvardakov and V. Fridlyanov

### Editorial Board:

V. Ananikov, V. Betelin, K. Degtyarev, I. Eremenko,  
V. Kandidov, P. Kashkarov, V. Matveenko, E. Moiseev,  
A. Sigov, V. Tkachuk, R. Petrov, I. Fedorov, D. Khokhlov

### Editorial staff:

E. Dubkova, I. Mosicheva

### Editorial address:

32a, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia  
Tel.: (499) 995-16-05  
e-mail: [pressa@rfbr.ru](mailto:pressa@rfbr.ru)



THEMED ISSUE EDITOR COLUMN

<b>About the Editor of the Themed Section RAS Corresponding Member, Professor N.E. Nifantev . . . .</b>	<b>6</b>
<b>Abstract of the Themed Section . . . . .</b>	<b>11</b>
<i>N.E. Nifantev</i>	

THEMED SECTION:  
UN: 2019 – THE INTERNATIONAL YEAR OF THE PERIODIC TABLE  
(IYPT-2019)

<b>XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry . . . . .</b>	<b>14</b>
<i>A.Yu. Ponizovkin</i>	
<b>Elements of the Fifth Group of the Periodic System of D.I. Mendeleev – the Elements of Life. . . . .</b>	<b>26</b>
<i>A.S. Gazizov, L.K. Kibardina, Yu.M. Sadykova, I.R. Knyazeva, E.M. Gibadullina, A.V. Trifonov, A.R. Burilov, O.G. Sinyashin</i>	
<b>Nanoelements in Mendeleev’s Periodic Table. Copper Subgroup . . . . .</b>	<b>46</b>
<i>A.A. Semenova, N.A. Brazhe, E.I. Nikelshparg, I.A. Veselova, E.A. Goodilin</i>	
<b>Complexes of Rare- and Alkaline-Earth Elements in Catalytic Intermolecular Hydrophosphination of Multiple C—C Bonds . . . . .</b>	<b>58</b>
<i>I.V. Lapshin, A.A. Kissel, A.A. Trifonov</i>	
<b>Variability and Periodicity of Properties of Metal-Organic Frameworks: D.I. Mendeleev’s Periodic System in Action . . . . .</b>	<b>74</b>
<i>L.M. Kustov, A.I. Kudelin, V.I. Isaeva</i>	
<b>Methods for Synthesis of Molecular Materials with Unique Physical Properties . . . . .</b>	<b>82</b>
<i>A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, I.L. Eremenko</i>	
<b>Reductive Approach to the Synthesis of the Molecular Lanthanide Polypnictide Complexes . . . . .</b>	<b>101</b>
<i>S.N. Konchenko</i>	
<b>Application of Complexes of Group 13 Elements in Synthetic Organic Chemistry for Activation of Carbonyl Compounds . . . . .</b>	<b>113</b>
<i>R.A. Novikov, Yu.V. Tomilov</i>	

INTERVIEW

<b>D.I. Mendeleev’s Traditions Continuation: Prediction of New Substances . . . . .</b>	<b>141</b>
<i>Interview with a chemist and crystallographer, RAS Professor A.R. Oganov</i>	



Николай Эдуардович Нифантьев родился 12 октября 1958 г. в г. Красноярске. Окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова в 1980 г., после чего в том же году поступил в аспирантуру Института органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР (в настоящее время – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)), в котором работает и поныне. В 1984 г. защитил кандидатскую диссертацию по специальности «Органическая химия», а в 1995 году – докторскую диссертацию по специальности «Биоорганическая химия, химия природных и физиологически активных веществ».

В 1994 г. Н.Э. Нифантьев создал научную группу химии гликоконъюгатов в ИОХ РАН, которая к 2004 г.

выросла в лабораторию химии гликоконъюгатов ИОХ РАН. Главные направления исследований этого коллектива посвящены синтезу, структурному и конформационному анализу олиго- и полисахаридов; изучению механизмов реакций гликозилирования; рациональному дизайну лекарственных соединений, а также разработке углеводных конъюгированных вакцин и диагностических тест-систем для обнаружения грибковых и бактериальных инфекций.

В 2011 году Н.Э. Нифантьев избран членом-корреспондентом РАН по Отделению химии и наук о материалах. Он является руководителем Комплексной программы полного цикла (КППЦ) «Конъюгированные углеводные вакцины» в рамках Стратегической Программы Исследований Технологической платформы «Медицина будущего».

Н.Э. Нифантьев является автором около 400 статей и обзоров в ведущих отечественных и международных журналах, а также имеет более 30 российских и зарубежных патентов на изобретения в области разработки лекарств и вакцин.

## About the Editor of the Themed Section RAS Corresponding Member, Professor N.E. Nifantiev

Nikolay Eduardovich Nifantiev was born on October 12, 1958, in Krasnoyarsk. In 1980, he received his B.Sc. in organic chemistry from the Department of Chemistry in Lomonosov Moscow State University and was enrolled in a postgraduate program in N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the USSR Academy of Sciences (IOC USSR AS). In 1984, he received his Ph.D. in organic chemistry from N.D. Zelinsky IOC USSR AS, and in 1995 he received his D.Sc. in bioorganic chemistry, and chemistry of natural and physiologically active compounds.

In 1994, N.E. Nifantiev founded the research group for chemistry of glycoconjugates, IOC RAS, which in 2004 grew into the laboratory of glycoconju-

gate chemistry. Current research focuses on the synthesis, structural and conformational analysis of oligo- and polysaccharides, investigation of mechanisms of glycosylation reactions, rational design of pharmaceutical preparations, the development of conjugated carbohydrate vaccines and diagnostic test systems for detection of fungal and bacterial infections.

Since 2011 Professor N.E. Nifantiev is a Corresponding Member of the Division of Chemistry and Material Sciences of RAS. He is the Head of the Conjugated Carbohydrate Vaccines Integrative Program of Scientific Research (IPSR), which works within the Strategic Research Program of the Technological Platform “Medicine of the Future”.

Professor N.E. Nifantiev has published about 400 scientific papers and reviews in leading Russian and International journals, and he is the co-inventor in more than 30 Russian and foreign patents dedicated to the development of drugs and vaccines.





живой природы, а также в прогрессе человеческой цивилизации.

Наноструктурированные неорганические и гибридные системы с участием элементов подгруппы меди рассмотрены членом-корреспондентом РАН Е.А. Гудиным и его коллегами в статье «Наноэлементы» в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Подгруппа меди». 150-летний юбилей Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева заставляет переосмыслить выдающуюся роль этого фундаментального закона в отношении современных направлений химии, в том числе такой междисциплинарной и высокотехнологичной области, как нанохимия и наноматериалы. Анализ показывает, что основные, наиболее востребованные элементы относятся к первому, второму и частично к третьему периоду. При этом особую, практически важную роль играют благородные металлы вследствие четко выраженной специализации их использования в разработке и внедрении новых аналитических методик, в частности, спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Очевидна необходимость разработки и внедрения принципиально новых, уникальных подходов и средств анализа функционирующих в живых тканях структур. К такого рода подходам, в частности, и относится метод ГКР, реализующий мультиплексный, неразрушающий пространственно- и времяразрешенный контроль хромопротеинов на уровне предельно низких концентраций в малых объемах проб биологических объектов (тканях, клетках, клеточных структур / органелл), и являющийся важным инновационным методом практической биомедицинской диагностики.

Синтез и превращения сложных комплексных производных лантаноидов, нашедших применение в межмолекулярном гидрофосфинировании кратных связей С—С, рассмотрены коллективом авторов под руководством профессора А.А. Трифонова («Комплексы редко- и щелоч-

ноземельных элементов в катализе межмолекулярного гидрофосфинирования кратных связей С—С»). В последние несколько десятилетий большой интерес привлекают соединения редкоземельных элементов, открытых во времена создания Периодической системы. Представленный авторами обзор посвящен достижениям в области межмолекулярного гидрофосфинирования алкенов и алкинов, катализируемого комплексами редко- и щелочноземельных металлов. Каталитическое гидрофосфинирование, заключающееся в присоединении связи Р—Н по кратным связям С—С, является эффективным атом-экономным методом получения фосфорорганических соединений, находящихся широкое применение в промышленном синтезе, фармацевтике, агрохимии и других областях. В последние годы был достигнут значительный прогресс в использовании комплексов лантаноидов и щелочноземельных металлов для осуществления процессов гидрофосфинирования. Большие величины ионных радиусов лантаноидов и щелочноземельных металлов в сочетании с высокой Льюисовской кислотностью обеспечивают их соединениям ярко выраженную склонность к комплексообразованию и, соответственно, высокие значения координационных чисел. Высокая реакционная способность связей М—Е (Е = С, Н, N), легкость протекания реакций метатезиса  $\sigma$ -связи, а также реакций внедрения по связи Ln—Р кратных связей С—С определяет перспективность этих соединений в катализе гидрофосфинирования алкенов и алкинов. В связи с этим комплексы менее токсичных и более распространенных в природе лантаноидов и щелочноземельных элементов могут быть более дешевой и эффективной альтернативой соединениям поздних *d*-переходных элементов в катализе реакций образования связи С—Р.

Среди представленных материалов – обзор профессора Л.М. Кустова с соавторами «Закономерности свойств металл-органических каркасов: Периодическая система Д.И. Менделеева в действии», посвященный свойствам металл-органических каркасов – одного из типов координационных полимеров. Это периодические решетки, построенные из неорганических единиц (как правило, ионов металлов) и органических линкеров, соединяющих неорганические структурные единицы. В статье анализируются структуры металл-органических каркасов с позиций Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева. В настоящее время синтезировано 69 666 соединений таких координационных полимеров, которые содержат 78 элементов (большую часть!) Периодической таблицы. Области их применения очень разнообразны. Помимо уже хорошо изученных (катализаторы, адсорбенты, сенсоры, мембраны), исследуются и совершенно не-



## Abstract of the Themed Section

*N.E. Nifantiev*

This issue of the “Russian Foundation for Basic Research Journal” (“RFBR Journal”), as well as the journal first issue in 2019, is devoted to two events, that are very important for chemist-scientists. First, the year 2019 was proclaimed by the UN to be the International Year of the Periodic Table of Chemical Elements (IYPT2019), which is celebrated under the auspices of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO) and the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Second, one of the main events on celebrating the IYPT2019 in Russia will be the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry of the Mendeleev Russian Chemical Society (MRCS), which will be held in September 2019 in St. Petersburg. Both events are dedicated to the 150<sup>th</sup> anniversary of the discovery of the Periodic Law of Chemical Elements by the great Russian scientist D.I. Mendeleev.

Preparing these two themed issues of the “RFBR Journal”, we aimed to tell first about the decision of the United Nations General Assembly to proclaim the IYPT2019 (supported by the IUPAC and many national chemical unions), about arrangements for the IYPT2019, about the MRCS, and forthcoming and previous Mendeleev Congresses as well. These themes were considered in detail in the previous issue of the “RFBR Journal”, as well as in a series of articles of the first issue, which was devoted to diverse synthetic aspects of elements of the Periodic Table.

This issue of the “RFBR Journal” opens with a paper by A.Yu. Ponizovkin “XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry”, which tells about the jubilee Mendeleev Congress held in Yekaterinburg from 27 to 30 September 2016. It was at this forum that the decision to make the proposal to the Foreign Ministry of the Russian Federation and international organiza-

tions to announce 2019 as the International Year of the Periodic Table of Chemical Elements has been taken.

The author outlines the most remarkable forum's events, among them are: report of Nobel Prize winner Professor D. Shechtman (Israel, USA) on quasi-periodical crystals; presentation of Professor S. Dmitriev (Dubna, Russia) about completing Mendeleev's Periodic Table of chemical elements with superheavy elements (atomic numbers 113–118); lecture of then RAS President Academician V. Fortov (Moscow, Russia) on the behavior of chemical elements under extremal conditions of superhigh pressures where materials basically change their properties; the combined report of Academicians O. Chupakhin and V. Charushin (Ekaterinburg, Russia) on the intensive entry of the nucleophilic functionalization of C–H bonds into the theory and practice of organic synthesis, and others. Possibilities of cooperation of fundamental science and leading industrial companies are discussed. Significant attention is given to the modern chemical education as well.

The other articles presented in this themed issue of the “RFBR Journal” are devoted to achievements of the modern chemistry and chemical technologies. In the popular scientific form, they tell about structural features and reactive properties of inorganic and organic derivatives of chemical elements and groups of elements.

Various aspects of the chemistry and important biological role of Group V elements of the Periodic Table are considered in the article “Elements of the Fifth Group of the Periodic System of D.I. Mendeleev – the Elements of Life” written by the collective of authors under the leadership of Academician O.G. Sinyashin. As follows from the title, this popular scientific review is devoted to nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony, and bismuth. The history of the discovery of these elements and some properties that determine their role in the very existence of life on our planet are briefly described. The Group V elements are also called “the elements of life”, which is related to both the development of living organisms themselves and the important role of their compounds in human activities. The review confirms this thesis in the popular scientific form using the available literature data on the role of chemical compounds of Group V elements in the development of the living nature as well as in progress of the human civilization.

Nanostructured inorganic and hybrid systems involving elements of the copper subgroup were considered by Corresponding Member of the RAS E.A. Goodilin and his colleagues in the article entitled “Nanoelements in Mendeleev's Periodic Table. Copper Subgroup.” The 150<sup>th</sup>



ide catalysts. In addition, materials with the specified combination of physical properties (mainly determined by the nature of metals in the compound) can be obtained within one structural type of chemical compounds.

The article by Professor S.N. Konchenko "Reductive Approach to the Synthesis of the Molecular Lanthanide Polypnictide Complexes" generalizes the results obtained by studying the new class of lanthanide coordination compounds: polypnictide homo- and heterometallic complexes. In spite of the vigorous development during the last few decades, the coordination chemistry of lanthanides (Ln) still remains (by 95%) to be the chemistry of complexes with O- and N-donor ligands. The compounds with Ln—E bonds (E is the heavy element of Group 15 or 16 of the Periodic Table) up to now are considered as unconventional and exotic. To synthesize these compounds, the author and his coworkers consequently accomplished the "reductive approach," the key point of which is the use of lanthanides in low oxidation states as strong reducing agents toward various inorganic and organometallic compounds of heavy elements of the main subgroups.

This set of materials is completed by the article of Cand. Sci. (Chem.) R.A. Novikov and Professor Yu.V. Tomilov "Application of Complexes of Group 13 Elements in Synthetic Organic Chemistry for Activation of Carbonyl

Compounds". The main aspects of the modern organic chemistry of Group 13 elements, namely, aluminum, gallium, indium, and thallium, are considered. Herewith, the main emphasis is placed on their use for the activation of various carbonyl compounds in organic synthesis and reactions characteristic of these elements only. The XXI century marked a new era in the development of the chemistry of Group 13 elements related to the discovery of surprising and unexpected reactions and new compounds (primarily in the area of organic and coordination chemistry), which determine various fields of their application.

Finally, the completion of this issue is the interview with the RAS Professor, a chemist and crystallographer A.R. Oganov, especially prepared by the editorial of the "Rare Earths Magazine" for the "RFBR Journal".

A.R. Oganov spoke about his software package "USPEX", which is based on an evolutionary method for predicting the structure and properties of crystals, and about experimental confirmation of theoretical calculations. The properties of new compounds, for example, high-temperature superconductivity or high durability, are of great interest for modern industry, medical technology, etc. A.R. Oganov believes that events of the International Year of the Periodic Table of Chemical Elements should attract general attention to chemistry, to science in general, and to Russia, because the Periodic Table is inseparably linked with the name of D.I. Mendeleev.

The authors of the articles published in this issue of the "RFBR Journal" represent the leading scientific schools of the national chemical science. The articles presented unambiguously contribute to the popularization and propaganda of scientific knowledge and progress, which is especially important with respect to chemistry, this "queen of science" of the XXI century.

We hope that the materials of the prepared topical issues will be interesting for readers of the "RFBR Journal".

## XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии

А.Ю. Понизовкин

Представлен подробный отчет о состоявшемся в г. Екатеринбурге с 27 по 30 сентября 2016 г. XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Рассмотрены наиболее интересные доклады: Нобелевского лауреата профессора Д. Шехтмана о квазипериодических кристаллах; профессора С.Н. Дмитриева о пополнении Таблицы Д.И. Менделеева сверхтяжелыми элементами с атомными номерами 113–118; президента РАН (2013–2017) академика В.Е. Фортова о поведении химических элементов в экстремальных условиях сверхвысоких давлений, когда материалы радикально меняют свои свойства; профессора К. Ганеша о новом поколении аналогов пептидных нуклеиновых кислот, способных селективно связывать ДНК или РНК; совместный доклад академиков О.Н. Чупахина и В.Н. Чарушина об интенсивном вхождении в теорию и практику органического синтеза нуклеофильной функционализации C—H связей и другие. Обсуждены возможности сотрудничества академической науки и ведущих промышленных компаний в области газовой индустрии и металлургии. Значительное внимание уделено проблемам современного химического образования.

**Ключевые слова:** Менделеевские съезды по общей и прикладной химии, Периодическая таблица химических элементов, Д.И. Менделеев.

Менделеевские съезды по общей и прикладной химии – крупные международные научные форумы, учрежденные в память Д.И. Менделеева в 1907 г., в год его смерти. В нынешнем году, провозглашенном Международным годом Периодической таблицы химических элементов, пройдет внеочередной XXI Менделеевский съезд, посвященный 185-летию самого Д.И. Менделеева и 150-летию первой публикации Д.И. Менделеевым Периодической таблицы и Периодического закона.

Как Д.И. Менделеев был не только ученым-энциклопедистом (в круг его научных интересов помимо «чистой» химии входили также физическая химия, физика, геология, метрология, даже метеорология и экономика, так, вместе с С.Ю. Витте он принимал участие в разработке Таможенного тарифа), но и разносторонним практиком (он разработал проект аэростата с герметической гондолой, занимался ледоколостроением – усовершенствовал остойчивость судна, занимаясь метрологией, создал теорию весов и усовершенствовал их конструкцию), так и Менделеевские съезды охватывают все разделы теоретической и прикладной химии, а также смежные науки и технологии. В этом состоит уникальность форума.

Чтобы убедиться в этой «всеохватности», обратимся к материалам юбилейного XX Менделеевского

съезда, прошедшего в Екатеринбурге в 2016 г.



Итак, с 27 по 30 сентября 2016 г. в Екатеринбурге под эгидой Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) проходил юбилейный XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. За неполную неделю 1 900 делегатов съезда из 38 стран (30 из них представляли дальнейшее зарубежье), в том числе мировые корифеи науки и порядка семисот молодых исследователей, участвовали в работе 9 пленарных и 94 секционных заседаний в рамках 9 секций, 3 симпозиумов и 10 круглых столов, а также в функционировании научно-промышленной выставки. Кроме того, был проведен целый ряд сателлитных ме-



**ПОНИЗОВКИН**

**Андрей Юрьевич**

главный редактор газеты «Наука Урала» (Екатеринбург), УрО РАН, представительство газеты «Поиск» (Москва) по Уральскому региону



а



б

Рис. 1. Открытие XX Менделеевского съезда: Полномочный представитель Президента Российской Федерации в УрФО И.Р. Холманских передает приветствие делегатам съезда от Президента Российской Федерации В.В. Путина (а), выступает президент РХО им. Д.И. Менделеева академик А.Ю. Цивадзе (б).

роприятий и турнир для школьников «Химический вызов» (“Chemical Challenge”).

Организаторами форума выступили Российская академия наук (РАН), Уральское отделение РАН, РФФИ, ФАНО, Минобрнауки России, Уральский федеральный университет, Правительство Свердловской области, Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева, Национальный комитет российских химиков и Российский союз химиков при поддержке спонсоров – технологических компаний и благотворительных фондов.

Екатеринбургский форум достойно продолжил традиции Менделеевских съездов, по признанию всех без исключения экспертов – с беспрецедентно широким тематическим охватом и с уральской, с материаловедческой, металлургической спецификой, к которой Дмитрий Иванович Менделеев имел прямое касательство. В его огромном наследии есть и трехтомный труд «Уральская железная промышленность в 1899 году»<sup>1</sup> – результат известной менделеевской экспедиции в этот край с оценкой его экономического потенциала и рекомендациями по развитию. Свое от-

ношение к региону Д.И. Менделеев исчерпывающе выразил так: «Вера в будущее России, всегда жившая во мне, прибыла и окрепла от близкого знакомства с Уралом». Эти слова стали одним из девизов форума.

На церемонии открытия форума (рис. 1) выступили Полномочный представитель Президента Российской Федерации в Уральском федеральном округе Игорь Рюрикович Холманских, руководитель ФАНО Михаил Михайлович Котюков, вице-президент РАН академик Сергей Михайлович Алдошин, президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (РХО) академик Аслан Юсупович Цивадзе, председатель совета РФФИ академик Владислав Яковлевич Панченко. Вице-президент РАН, председатель Уральского отделения Валерий Николаевич Чарушин напомнил, что Д.И. Менделеев был одним из первых лауреатов «русской Нобелевки» – уральской по происхождению научной Демидовской премии. В выступлении президента главной химической организации планеты IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии) члена-корреспондента РАН Наталии Павловны Тарасовой говорилось об огромной роли химии в жизни человечества и проблемах этического порядка, которыми IUPAC занимается постоянно при активнейшем участии российских химиков – не случайно один из Менделеевских съездов был полностью посвящен экологии. Губернатор Свердловской области Евгений Владимирович Куйвашев кратко представил экономический потенциал региона и его «химическую» составляющую, подчеркнул необходимость более тесных связей науки и промышленности.

<sup>1</sup> Д.И. Менделеев, «Уральская железная промышленность в 1899 году: по отчетам о поездке, совершенной С. Вуколовым, К. Егоровым, П. Земятченским и Д. Менделеевым», РФ, Екатеринбург, Аква-Пресс, 2006, 873 с.

### Пленарные доклады

На пленарной сессии планку съезду задал нобелевский лауреат профессор Даниэль Шехтман (Израильский технологический институт Технион, Хайфа; Университет Айовы, США) блестящим докладом о квазипериодических кристаллах, открытых им в 1982 году (рис. 2). На тот момент кристаллография была уже сформировавшейся наукой, основанной на постулате, согласно которому все кристаллы являются упорядоченными и периодическими. Истина эта была подтверждена огромным массивом экспериментальных данных, и никакой революции в представлениях о структуре кристаллических материалов, казалось бы, не предвиделось. Неудивительно, что открытие кристаллов с квазипериодической структурой научным сообществом сразу принято быть не могло, на это ушло более десяти лет. Д. Шехтмана называли «квазиученым», отказывались публиковать его работы, потому что, с точки зрения рецензентов, он вторгался с территории химии на территорию физики, однако он последовательно доказывал свою правоту. В результате в 2011 г. он получил высшую научную награду, причем Нобелевский комитет констатировал, что «его открытия заставили ученых пересмотреть свои представления о самой природе материи».

Далее руководитель лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Россия) профессор С.Н. Дмитриев доложил об одном из самых ярких научных событий последнего десятилетия – о пополнении Периодической таблицы Д.И. Менделеева сверхтяжелыми элементами с атомными номерами

113–118. Все они были синтезированы искусственно, поскольку в природе не существуют. По словам докладчика, синтез новых элементов по своему масштабу сопоставим с атомным проектом, поэтому в этих исследованиях участвуют только развитые страны. Партнеры российских ученых в этом проекте – американские коллеги из Ливерморской национальной лаборатории (Калифорния) и Национальной лаборатории Ок-Ридж (Теннесси). Российско-американская группа в последние годы синтезировала пять новых элементов: от 114-го до 118-го. Синтезом 118-го элемента завершен 7-й период Таблицы Д.И. Менделеева. В обозримом будущем ученые начнут синтез 119-го и 120-го элементов – первых в 8-м периоде, и, вероятно, о результатах будет доложено на очередном Менделеевском съезде.

Доклад члена правления и начальника департамента ПАО «Газпром» доктора технических наук О.Е. Аксютин был посвящен роли химии в газовой отрасли страны. Крупнейшая энергетическая компания мира с диверсифицированным бизнесом, имеющая газотранспортную систему протяженностью более 170 тысяч километров (или четыре оборота



a



b

Рис. 2. Пленарные докладчики на XX Менделеевском съезде - нобелевский лауреат профессор Д. Шехтман (a) и президент РАН (2013–2017) академик В.Е. Фортов (b).





a



b

Рис. 3. Пленарные докладчики на XX Менделеевском съезде – академик О.Н. Чупахин (а) и президент Немецкого химического общества профессор Т. Линдхорст (b).

вокруг Земли по экватору), является не только потребителем, но и производителем химической продукции. Но есть – и всегда будут – проблемы, решение которых требует активного участия ученых: разработка новых материалов, реагентов, инновационных технологий добычи газа и нефти, их транспортировка, хранение и переработка, в том числе и такие «мелочи», как создание современной модификации одорантов, придающих газу резкий запах, чтобы предотвратить его утечку. Очертив круг этих проблем, О.Е. Аксютин подчеркнул, что «Газпром» постоянно сотрудничает с институтами РАН, другими научными организациями в фундаментальной и прикладной областях и всегда рассчитывает на взаимный эффект.

Доклад президента РАН академика В.Е. Фортова (напомним, выдающегося специалиста в области химической физики) «Химические элементы в экстремальных условиях» гармонично вписался в концепцию съезда, выраженную формулой «Новые горизонты химии XXI века». Речь шла о поведении химических элементов в экстремальных условиях сверхвысоких давлений, когда материалы радикально меняют свои свойства.

Сегодня состояние вещества с предельно высокими температурами и давлениями, а следовательно, с необычайно высокими плотностями энергии привлекает исследователей возможностью получения в лаборатории условных экзотических состояний, из которых возникла наша Вселенная в результате Большого взрыва и в которых находится сейчас подавляющая масса видимого вещества в природе. Понимание поведения материи при всех ее трансформациях вплоть до ультравысоких концентраций энергии определяет не только конкретные физические модели, но и общие мировоззренческие концепции современного естествознания. Докладчик представил, в частности, результаты экспериментов российских и зарубежных ученых, проведенных в ближней зоне подземного ядерного взрыва, где из-за перекрытия электронных оболочек элементов традиционные физика и химия как бы «заканчиваются». Более того, теоретики предсказывают, что в обозримой перспективе могут быть обнаружены химические элементы, не вписывающиеся в Таблицу Д.И. Менделеева, то есть наступит «конец Периодической системы», что вовсе ее не отменяет, однако невероятно расширяет границы познания – так же, как квантовая механика не отменила механику ньютоновскую.

Профессор Тисби Линдхорст (Университет Киля, Германия), президент Немецкого химического общества (которое в 2017 г. отметило 150-летие), работает на стыке органической химии и молекулярной биологии (рис. 3). Она представила новое понимание роли эффектов поливалентности в процессах распознавания углеводов, которые играют ключевую роль в клеточном метаболизме. Речь шла также о ме-

ханизмах бактериальной адгезии – способности микроорганизмов адсорбироваться и создавать колонии на различных поверхностях – и о возможностях контроля этого процесса. Актуальность проблемы определяется тем, что микробная адгезия – пусковой механизм инфекционных заболеваний.

Профессор Пол Ворсфорд (Университет Плимута, Великобритания), специалист в области аналитической химии и химии окружающей среды, доложил о результатах исследования состава воды Мирового океана, в частности содержания в ней железа, кобальта, цинка, алюминия. Эти микроэлементы регулируют рост биомассы и состав фитопланктона в морской воде, посредством этого участвуют в глобальном круговороте углерода и таким образом оказывают влияние на климат Земли, поэтому изучение их биогеохимических циклов имеет огромное научное и экологическое значение.

Большой интерес вызвали доклады ученых из Института проблем химической физики РАН (Черноголовка, Московская область). Директор этого института академик С.М. Алдошин рассказал об истории исследований мономолекулярных магнитов, которые начались в 1980-е годы, и о современных тенденциях в этой области. Мономолекулярные магниты – это молекулы, которые намагничиваются под действием внешнего магнитного поля и по его завершении могут сохранять намагниченность при определенной температуре. Задача состоит в том, чтобы получить высокоспиновые молекулы, которые проявляют такие необычные свойства. С использованием мономолекулярных магнитов можно строить системы записи информации, объем памяти которых будет на четыре порядка выше, чем существующих. Мономолекулярные магниты представляют интерес и для молекулярной спинтроники: на их базе можно создавать транзисторы. Системы, основанные на этих соединениях, могут использоваться как элементы памяти в квантовых компьютерах. Правда, по словам докладчика, говорить о создании полноценной системы записи информации на этой основе пока рано. Сейчас усилия направлены на увеличение температуры блокирования намагниченности. Комплексы получены, но температура их размагничивания остается крайне низкой. Впрочем, недавно канадской компании “D-Wave Systems” всё же удалось применить компоненты на базе мономолекулярных магнитов для создания квантовых компьютеров.

Член-корреспондент РАН В.Ф. Разумов (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка) представил совместный с директором Центра фотохимии РАН (Москва) академиком М.В. Алфимовым доклад, посвященный химическим аспектам

современной энергетики. На протяжении четырех этапов развития энергетики, поочередно связанных с господством угля, переходом к нефти, изменением цен на энергоносители и появлением новых видов топлива, доля химических источников энергии остается стабильно высокой и, согласно прогнозам до 2040 года, не подвергнется серьезному сокращению. Сегодня все большее внимание уделяется возобновляемым источникам энергии (ВИЭ), однако доля их использования невелика, поскольку плотность получаемой энергии недостаточно высока. Поэтому наряду с освоением ВИЭ главная задача современной энергетики – поиск более эффективных технологий преобразования, аккумулирования, транспорта энергии. Сегодня даже в развитых странах эффективность использования первичной энергии не превышает 40%. Докладчик проанализировал причины потерь энергии на различных этапах и предложил способы их минимизации, главным образом за счет преобразования первичной энергии в виды, более удобные для потребления.

В докладе профессора Тебелло Ниоконг (Университет Родса, ЮАР) шла речь о роли наноструктурных материалов в усилении фотофизических свойств фталоцианинов – гетероциклических соединений, которые могут использоваться в качестве фотосенсибилизаторов в лечении онкологических заболеваний, в противомикробной терапии, как фотохимические катализаторы при экологическом мониторинге, а также в ферментоподобном катализе. Докладчица подробно остановилась на проблеме синтеза наночастиц на основе конъюгатов фталоцианинов для направленного транспорта лекарственных средств.

Специалист в области супрамолекулярной химии профессор Мир Вайс Хоссейни (Страсбургский университет, Франция) представил разработанную им и его командой новую стратегию конструирования и исследе-

дования молекулярных кристаллов, названную молекулярной тектоникой и основанную на формировании молекулярных сеток из молекулярных строительных блоков. Этот универсальный подход, сочетающий супрамолекулярный синтез и процесс самосборки, позволяет конструировать разнообразные сложные органические или гибридные молекулярные архитектуры.

Академик РАН И.П. Белецкая (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва) представила обзор истории катализа за 100 лет, включая новейшие открытия и достижения. Во второй половине прошлого века каталитический синтез сделал такой мощный рывок, что, казалось бы, исчерпал свои возможности, однако в начале века нынешнего наступила поистине новая эра развития. Три Нобелевские премии за девять лет (2001, 2005 и 2010 гг.) – небывалый успех и мировое признание этого факта. Правда, в нашей стране органическая химия частенько выпадает из поля зрения государства. Российские ученые всегда работали в условиях жесткой экономии, без дорогих (но и токсичных) лигандов, в обычной водной среде, используя в частности эмульсии с наночастицами палладия задолго до появления такого термина. Сегодня это уже мировая тенденция наряду с возвратом к меди в качестве катализатора.

Профессор Киоко Нозаки (Токійский университет, Япония) в научно-популярной форме доложила об особенностях синтеза полиэтилена, поливинилацетата и полипропилена. Вот, например, майонез: его упаковка изготовлена из полиэтилена, который, к сожалению, проницаем для атмосферного кислорода. Для создания газового барьера нужно добавить еще один или даже несколько слоев сополимера. А можно создать линейный полиэтилен с активными группами на поверхности. Далее речь пошла о самом перспективном материале ближайшего будущего – полипропилене. Если удастся сни-

зить стоимость полипропилена, усиленного углеродом, до приемлемого уровня, то это будет означать прорыв аэрокосмических материалов и технологий в автомобилестроение и бытовую технику.

Профессор Кришна Ганеш (Индийский институт научного образования и исследований, г. Пуна) представил совместный с коллегами доклад о новом поколении аналогов пептидных нуклеиновых кислот, способных эффективно проникать в клетку. Как известно, многие заболевания связаны с дефектами ДНК. Оказалось, новые аналоги пептидов могут избирательно и прочно связывать ДНК или РНК, содержащие «испорченную» информацию, и потому очень перспективны в качестве десенсибилизирующих лекарственных средств. Первый препарат, основанный на этом принципе действия, был выпущен в 1998 году, второй – в 2013, а сегодня различные стадии испытаний проходят уже два десятка таких препаратов. По словам докладчика, этот тип лекарственных средств может также использоваться в борьбе с онкологическими заболеваниями.

Ректор Пекинского университета Чжоу Цифэн – химик по образованию, и его доклад о системе преподавания любимой науки в старейшем университете Китая был исполнен гордости и патриотизма. Он отметил, что начало химическим исследованиям в университете было положено в 1950-е годы благодаря помощи российских специалистов. Один из приоритетов развития вуза (а в области химии он входит в первую десятку мировых школ) – тщательно выстроенная система научной коммуникации и обмена. К сожалению, среди более полусотни университетов, с которыми эта система работает, российских только два. По числу студентов – около 35 тысяч – Пекинский университет не столь уж велик (например, в Уральском федеральном университете им. Б.Н. Ельцина на очном отделении обучаются почти 32 тысячи человек), но по объемам современного научного оборудования и библиотечного фонда (он составляет 9.8 млн книг – это самая крупная библиотека в Азии), по числу преподавателей – членов Академии наук, количеству иностранных студентов он превосходит любой отечественный вуз. О внимании государства к столичному университету свидетельствует и то, что его ректор является членом Постоянного комитета Всекитайского собрания народных представителей – высшего законодательного органа КНР.

Профессор Алекс Тропша (Университет Северной Каролины, США) представил новую область теоретической и вычислительной химии – хемоинформатику, позволяющую на основе компьютерных моделей прогнозировать свойства химических соединений, в частности их биологическую и токсиче-

скую активность. Когда-то химики, чтобы представить пространственное строение молекул, собирали их модели из пластиковых деталей. Сегодня специалисты используют для этого математическое понятие графа, представляя молекулу как химический «граф» с «вершинами» и «ребрами», который может быть «записан» в виде таблицы. Кстати, первым хемоинформатиком можно назвать Дмитрия Менделеева, ведь сформулированный им Периодический закон дает возможность предсказывать свойства еще не открытых химических элементов. Перефразируя М.В. Ломоносова, можно сказать: широко простирает хемоинформатика руки свои в дела человеческие: она находит применение в разработке лекарственных препаратов и экотоксикологии, в материаловедении и нанотехнологиях. Хемоинформатика незаменима в решении крайне актуальной сегодня проблемы – оценки достоверности химической информации, предлагая инструменты анализа колоссальных по объему баз данных. И даже способна прогнозировать... успеваемость будущих студентов. Модель, построенная с использованием дюжины параметров, была с успехом опробована в школе фармацевтики Университета Северной Каролины, где преподает докладчик. В заключение Алекс Тропша обратился к участникам съезда с призывом: хемоинформатики всех стран, объединяйтесь!

Из доклада профессора Джоэля Миллера (Университет Юты, США) мы узнали, что помимо известных всем металлических магнитов существуют органические магнитные материалы, синтезированные несколько десятилетий тому назад. Правда, первые органические магниты проявляли магнитные свойства только при низких температурах, однако японским ученым удалось создать органические соединения, сохраняющие намагниченность даже при комнатной температуре. Профессор Миллер представил результаты исследования физико-химических свойств органических магнитов, оценил их преимущества и перспективы использования в материаловедении будущего.

Профессор Грэхэм Кукс (Университет Пердью, США), крупнейший специалист в области аналитической химии и масс-спектрометрии, отметил выдающийся вклад российских ученых, прежде всего нобелевских лауреатов Н.Н. Семенова и П.Л. Капицы, в развитие этих важнейших методов исследования. Масс-спектрометрия – приоритетный метод качественной идентификации веществ, особенно органических. Области ее применения – материаловедение, органический синтез, нейрохирургия, анализ изображений в медицинской диагностике, в частности в диагностике и оценке характера опухолей, стерилизация хирургических инструментов, ионизация

помещений и многое другое. Докладчик обрисовал перспективы развития этой отрасли знания, в том числе практические.

Профессор Ху Жэбен Цзи Жу (Национальный университет Цинхуа, Тайвань) представил эффективные методы прямого синтеза арен, пирролидинов и имидазолидинов. На основе последних можно создавать препараты для борьбы с резистентными вирусами – ВИЧ, гепатита С, гриппа А и В, Эболы, лихорадки денге, желтой лихорадки, а также противовирусные препараты широкого спектра действия. Синтез этих соединений основан на так называемом принципе домино, когда в одной пробирке поочередно проходят несколько реакций, за счет чего при уменьшении трудозатрат достигается больший выход конечного продукта.

Завершающим аккордом съезда стал совместный доклад академиков О.Н. Чупахина и В.Н. Чарушина «Нуклеофильная С–Н функционализация арен: новая логика органического синтеза». Его озвучил О.Н. Чупахин (рис. 3). Речь шла о фундаментальных достижениях уральской школы органической химии, основанной академиком И.Я. Постовским, приведших к созданию уникальных лекарств. По существу, успехи этой научной школы стали одним из оснований для проведения Менделеевского съезда в Екатеринбурге. Ключевое достижение школы – открытие реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода, которые многие химики-органики считали невозможными. Однако из этого «непризнанного гадкого утенка», по выражению В.Н. Чарушина, вырос лебедь: SNH-реакции не только вошли во все учебники по органической химии и были признаны фундаментальным свойством ароматических соединений, но и способствовали изменению самой логики органического синтеза, позволив отказаться от процессов, связанных с использованием

агрессивных реагентов, и таким образом следовать принципам «зеленой химии». Академик О.Н. Чупахин подчеркнул, что это – своего рода покаяние ученых и технологов за «грязные» эксперименты прошлого.

### Наука и промышленность

Повторимся: тематическая палитра девяти секций съезда – это панорама, по сути, всех разделов химической науки и практики от самых общих вопросов до технологий получения материалов, аналитики и образования. По словам сопредседателя секции «Физико-химические основы металлургических процессов», советника РАН, много лет возглавлявшего Институт металлургии УрО РАН, академика Л.И. Леонтьева, впервые на его памяти металлургическая тема всерьез была поднята на форуме в Ленинграде в 1984 году. С тех пор в разных формах она присутствует на них постоянно, что совершенно правильно. Никогда прежде не было столько заявок на участие. «Металлургическую» секцию пришлось разбить на пять подсекций, плюс два круглых стола, не считая постерных докладов. К нам приехали специалисты из Израиля, Китая, Японии, других стран. Хотя съезд научный уже ясно, что он получит серьезный практический выход. Ведь не секрет, что отечественная металлургия находится не в лучшем положении и, чтобы преодолеть трудности, нужны новые подходы, нестандартные решения, и без ученых тут не обойтись. Очень важно, что такие крупные металлургические компании, как УГМК, «Трубная компания», не только поддержали съезд, но и обязали своих сотрудников на нем выступить. Активизировались прежние контакты, завязались новые, получают востребованность разработки, лежавшие «под сукном». В частности, Институт металлургии УрО РАН и московский Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова договорились с санкт-петербургским предприяти-

ем «Прометей» о продолжении сотрудничества по производству оригинальной азотистой стали (технология создана уже в XXI веке). Огромный интерес у правительства Свердловской области вызвало сообщение ученых о возможностях добычи на Урале титанового сырья.

Особым вниманием гостей и участников форума пользовалась выставка «Химия: наука, промышленность, образование – 2016», первая в истории Менделеевских съездов, открывшаяся в Международном выставочном центре «ЭКСПО». В ней приняли участие предприятия химической отрасли, производители и поставщики химического оборудования и реактивов, разработчики программного обеспечения, индустриальные и технологические парки, научно-внедренческие и научно-исследовательские организации, вузы Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска, Казани, Екатеринбурга, Челябинска, Тюмени, Томска, Сыктывкара, Иванова, Нижнего Новгорода и других городов – всего 68 участников. Промышленники, использующие или планирующие использовать инновации, активно общались с их разработчиками и поставщиками. Академик В.Н. Чарушин на открытии выставки процитировал девиз заводчиков Демидовых «*Acta non verba* – делами, а не словами» и добавил: выставка как раз призвана иллюстрировать реальные дела.

### Устойчивое развитие и подготовка кадров

Особое внимание на съезде было уделено подготовке кадров. Работу секции «Химическое образование», организованной в Уральском федеральном университете, открыл концептуальный доклад президента IUPAC и директора Института проблем устойчивого развития РХТУ Наталии Павловны Тарасовой о задачах в этой сфере. Они невероятно сложны и просты одновременно. Суть их в том, чтобы научиться готовить будущие поколения в области химии, в частности, обучить их принципам преемственности и устойчивого развития общества. Ведь человек, будучи существом разумным, с одной стороны, придумал огромное количество технологий, улучшающих качество своей жизни, а с другой – уже вывел себя «из-под законов нормального биологического отбора», то есть поставил под угрозу собственное будущее. При этом, по приведенным данным социологов, в массе своей люди живут одним днем, не задумываются о завтрашнем дне, а на этот электорат, в свою очередь, опираются и ориентируются власти. «Мы часть природы, – заключила свое выступление Н.П. Тарасова, – и мы должны о ней заботиться. Такой, с моей точки зрения, должна быть сущность современного образования».

Н.П. Тарасова напомнила также о мультидисциплинарности в современном химическом образовании – о том, как химия сегодня «притягивает» на свою орбиту исследования в других областях, например, общественные науки. В Китае, например, после перестройки системы научно-образовательной сферы, похоже, идут по пути стимулирования исключительно самых одаренных, в Бразилии более консервативная система. Россия, где по-прежнему очень сильна вузовско-академическая интеграция, в этом смысле выглядит наиболее оригинально, а возможно, и продуктивно – по крайней мере, пока.

Насколько близка к желаемому реальная картина химического образования в определенной мере показали доклады и дискуссии на заседании круглого стола «Проблемы химического образования в России и странах БРИКС», сопредседателями которого были президент химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова академик Валерий Васильевич Лунин и заведующий лабораторией химии гликоконъюгатов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) член-корреспондент РАН Николай Эдуардович Нифантьев (рис. 4). Его участники из Бразилии, России, Индии, Китая и Южной Африки говорили в основном о принципах организации учебного процесса в масштабах страны либо в отдельных вузах. Так, в своем выступлении член-корреспондент РАН Н.Э. Нифантьев рассмотрел все звенья системы непрерывного химического образования ИОХ РАН. Он рассказал также о сотрудничестве РАН и МГУ, использовании академических ресурсов, лабораторий в учебном процессе, о роли специализированных лицеев и школьных олимпиад, а также о научных успехах и дальнейшей судьбе лучших выпускников-химиков, работающих по всему миру.

Директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН член-корреспондент В.И. Бухтияров в до-

кладе о химическом образовании в Новосибирском государственном университете подробно остановился на постановке преподавания некоторых специальных курсов и принципах сотрудничества студентов-дипломников и руководителей дипломных работ.

Большое впечатление произвело заявление профессора из ЮАР Тебелло Ниоконги (Университет Родса) о том, что в этой стране готовы создать такую среду, когда в каждой семье появится свой Менделеев. Чем не пример для родины Дмитрия Ивановича? А педагоги екатеринбургских школ предложили увеличить число уроков химии для старшекласников, а начинать знакомство детей с этим предметом – уже с первых классов.

«Национальное достояние России – образование и наука, а вовсе не минеральные ресурсы, богатство, которым страна должна правильно распорядиться», – подчеркнул открывший своим докладом круглый стол «Проблемы преподавания химии в школах. Современная химическая наука: фундаментальные и прикладные аспекты» академик В.В. Лунин. Его выступление было посвящено формированию научной элиты уже в процессе образования – «пирамиде» школьных химических олимпиад и дальнейшим путям реализации для их победителей: в Рос-



а



б

Рис. 4. Сопредседатели круглого стола «Проблемы химического образования в России и странах БРИКС» академик В.В. Лунин и член-корреспондент РАН Н.Э. Нифантьев (а) и победители молодежного научно-практического турнира «Химический вызов» (б).



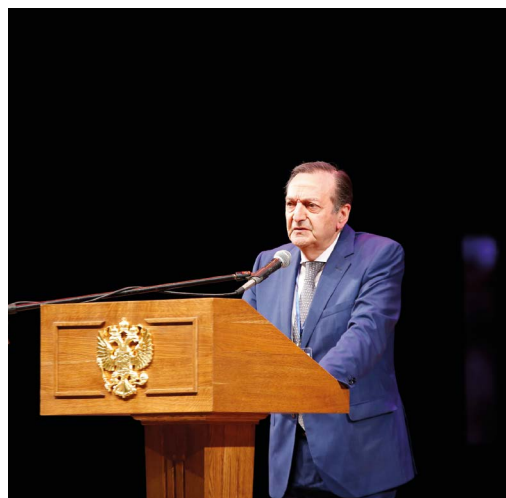
heavy elements (atomic numbers 113–118); lecture of then RAS President Academician V. Fortov on the behavior of chemical elements under extremal conditions of superhigh pressures where materials basically change their properties; presentation of Professor K. Ganeshra on a new generation of peptide nucleic acids analogs capable of selectively binding DNA or RNA molecules; the combined report of Academicians O. Chupakhin and V. Charushin on the intensive entry of the nucleophilic functionalization of C–H bonds into the theory and practice of organic synthesis, and others. Possibilities of cooperation of fundamental science and leading industrial companies are discussed. Significant attention is given to the modern chemical education as well.

**Keywords:** Mendeleev Congresses on General and Applied Chemistry, Periodic Table of chemical elements, D.I. Mendeleev.

## Images & Tables



a



b

*Fig. 1. Opening of the XX Mendeleev Congress: Plenipotentiary Representative of the President of the Russian Federation in the Ural Federal District I.R. Kholmanskikh conveys to the delegates of the Congress greetings from the President of the Russian Federation V.V. Putin (a), President of the Mendeleev Russian Chemical Society Academician A.Yu. Tsivadze (b).*



a



b

*Fig. 2. Plenary speakers at the XX Mendeleev Congress – Nobel Prize laureate Professor D. Shechtman (a) and former (2013–2017) President of the RAS Academician V.E. Fortov (b).*





a



b

Fig. 3. Plenary speakers at the XX Mendeleev Congress - Academician O.N. Chupakhin (a) and the President of the German Chemical Society Professor T. Lindhorst (b).



a



b

Fig. 4. Co-Chairs of the round table "Problems of Chemical Education in Russia and the BRICS Countries" Academician V.V. Lumin and RAS Corresponding Member N.E. Nifantiev (a) and the winners of the Youth Scientific Practical Tournament "Chemical Challenge" (b).



Fig. 5. The photo of the participants of the XX Mendeleev Congress.

## Элементы пятой группы Периодической системы Д.И. Менделеева – элементы жизни\*

А.С. Газизов, Л.К. Кибардина, Ю.М. Садыкова, И.Р. Князева, Э.М. Гибадуллина, А.В. Трифонов,  
А.Р. Бурилов, О.Г. Синяшин

В научно-популярном обзоре, посвященном 150-летию со дня публикации Д.И. Менделеевым Таблицы химических элементов, рассмотрены элементы пятой (главной) группы: азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb), висмут (Bi); история их открытия и некоторые свойства. Элементы пятой группы также называются «элементами жизни», что связано как с самим развитием живых организмов, так и с важной ролью их соединений в человеческой деятельности. В настоящем обзоре в научно-популярной форме этот тезис подтверждается использованием имеющихся в литературе сведений о роли химических соединений элементов пятой группы в развитии живой природы, а также в прогрессе человеческой цивилизации.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№15-04-20418, 16-03-20243, 18-03-20074 и 18-29-04004).

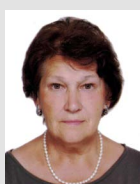
В 2019 году исполняется 150 лет со дня открытия великим ученым России профессором Санкт-Петербургского университета Дмитрием Ивановичем Менделеевым знаменитой таблицы химических элементов, впоследствии названной в его честь. Первое официальное упоминание об этом открытии датируется 6 (18) марта 1869 года. На заседании Русского химического общества были доложены результаты работы Д.И. Менделеева. Доложил об открытии им Периодического закона химических элементов («Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса») профессор Н.А. Меншуткин. Важно отметить, что официальная публикация на эту тему была представлена в «Жур-

нале Русского физико-химического общества» [1]. Периодическая таблица химических элементов вышла в этом же году в первом издании менделеевского учебника «Основы химии».

Открытие Д.И. Менделеевым Периодической системы химических элементов является выдающимся событием в становлении новой науки – химии. Однако следует отметить, что данное событие уже назрело, и к середине XIX века был сформирован язык химии, открыты основные, базовые законы, которые положили на-



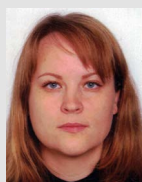
**ГАЗИЗОВ**  
**Альмир Сабирович**  
Институт органической  
и физической химии  
им. А.Е. Арбузова,  
ФИЦ «Казанский  
научный центр» РАН



**КИБАРДИНА**  
**Людмила Константиновна**  
Институт органической  
и физической химии  
им. А.Е. Арбузова,  
ФИЦ «Казанский  
научный центр» РАН



**САДЬКОВА**  
**Юлия Масгутова**  
Институт органической  
и физической химии  
им. А.Е. Арбузова,  
ФИЦ «Казанский  
научный центр» РАН



**КНЯЗЕВА**  
**Ирина Рафаэлевна**  
Институт органической  
и физической химии  
им. А.Е. Арбузова,  
ФИЦ «Казанский  
научный центр» РАН



**ГИБАДУЛЛИНА**  
**Зльмира Мингалеевна**  
Институт органической  
и физической химии  
им. А.Е. Арбузова,  
ФИЦ «Казанский  
научный центр» РАН



**ТРИФОНОВ**  
**Алексей Владимирович**  
Институт органической  
и физической химии  
им. А.Е. Арбузова,  
ФИЦ «Казанский  
научный центр» РАН



**БУРИЛОВ**  
**Александр Романович**  
профессор,  
Институт органической и физической  
химии им. А.Е. Арбузова,  
ФИЦ «Казанский  
научный центр» РАН



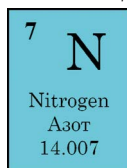
**СИНЯШИН**  
**Олег Герольдович**  
академик, профессор,  
директор ФИЦ  
«Казанский научный центр» РАН

чало формированию химии как естественной науки.

Остановимся на наиболее важных открытиях: открытый А. Лавуазье закон сохранения массы дал толчок для появления новых количественных закономерностей – стехиометрические законы: закон эквивалентов (И.В. Рихтер, 1791–1798), закон постоянства состава (Ж.Л. Пруст, 1799–1806), закон кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803), закон Авогадро (А. Авогадро, 1811), закон атомов (С. Канниццаро, 1858). Огромный вклад в развитие химической атомистики внес шведский химик Й.Я. Берцелиус, определивший атомные массы многих элементов. Он же в 1811–1818 гг. разработал электрохимическую теорию сродства, объяснявшую соединение атомов на основе представления о полярности атомов и электроотрицательности. В 1814 г. Берцелиус ввел систему символов химических элементов, где каждый элемент обозначался одной или двумя буквами латинского алфавита; символы Берцелиуса большей частью совпадают с современными. Таким образом, можно констатировать, что сделанные открытия сформировали новую науку – химию.

К моменту формирования Д.И. Менделеевым своей знаменитой таблицы в мире достоверно имелись данные о 61 химическом элементе. Следует отметить, что пятая главная группа (группа азота) была полностью заполнена и содержала такие атомы химических элементов как азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb), висмут (Bi). В своем научно-популярном обзоре мы остановимся на каждом из вышеперечисленных химических элементов, рассмотрим историю их открытия, некоторые свойства и самое главное – определяющую роль некоторых из представленных химических элементов в существовании живой природы на нашей планете. Элементы пятой группы называются элементами жизни, что связано как с самим существованием живых ор-

ганизмов, так и большим значением в жизнедеятельности людей.



**Азот** – химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы пятой группы) второго периода Периодической системы с атомным номером 7. Азот является одним из самых распространенных химических элементов на нашей планете. Атмосфера Земли почти на 80% состоит из азота. По распространенности в Солнечной системе азот занимает 4 место. Общее содержание азота в земной коре составляет около 0.016% вес.. Основная его масса находится в воздухе в свободном молекулярном виде –  $N_2$ . Сухой воздух содержит в среднем 78.09% по объему (или 75.6% по весу) свободного азота. В относительно малых количествах свободный азот находится в растворенном состоянии в водах океанов. Азот в виде соединений с другими элементами, в первую очередь – в виде белков, входит в состав всех растительных и животных организмов.

Открытие азота приписывают ученику замечательного шотландского ученого Джозефа Блэка Даниэлю Резерфорду, который в 1772 году опубликовал магистерскую диссертацию «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе», где указал основные свойства азота. Блэк прославился своими опытами с «фиксируемым воздухом» – углекислым газом. Он обнаружил, что после фиксирования углекислоты (связывания ее со щёлочью) остается еще какой-то «нефиксируемый воздух», который был назван «мефитическим» – испорченным – за то, что не поддерживал горения и непригоден для дыхания. Исследование этого «воздуха» Блэк и предложил Резерфорду в качестве диссертационной работы.

В дальнейшем азот был изучен Генри Кавендишем (интересен тот факт, что он сумел связать азот с кислородом при помощи разрядов электрического тока, а после поглощения оксидов азота в остатке получил небольшое количество газа, абсолютно инертного, хотя, как и в случае с азотом, не смог понять, что выделил новые химические элементы – инертные газы). Однако и Резерфорд, и все эти выдающиеся ученые имели весьма смутное представление о природе открытого ими вещества. Они были убежденными сторонниками теории флогистона и связывали свойства «мефитического воздуха» с этой мнимой субстанцией. Только Лавуазье, ведя наступление на флогистон, убедился сам и убедил других, что газ, который он назвал «безжизненным», – простое вещество, как и кислород [2], и назвал его азотом.

В природе при нормальных условиях простой азот встречается в виде двухатомного газа без цве-

та и запаха, мало растворимого в воде. Существуют два стабильных изотопа азота: с массовым числом 14 ( $^{14}\text{N}$  содержит 7 протонов и 7 нейтронов) и с массовым числом 15 ( $^{15}\text{N}$  содержит 7 протонов и 8 нейтронов). Их соотношение составляет 99.635 к 0.365, поэтому атомная масса азота равна 14.008. Нестабильные изотопы азота  $^{12}\text{N}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{16}\text{N}$ ,  $^{17}\text{N}$  получены искусственно.

В жидком состоянии азот (температура кипения  $-195.8^\circ\text{C}$ ) – бесцветная, подвижная, как вода, жидкость. Плотность жидкого азота  $808 \text{ кг/м}^3$ . При  $-209.86^\circ\text{C}$  азот переходит в твердое состояние в виде снегоподобной массы или больших белоснежных кристаллов. При контакте с воздухом поглощает из него кислород, при этом плавится, образуя раствор кислорода в азоте. Известны три кристаллические модификации твердого азота: фаза  $\beta\text{-N}_2$  с гексагональной плотной упаковкой, фаза  $\alpha\text{-N}_2$  с кубической решеткой. Под давлением более 3 500 атмосфер и температуре ниже  $83^\circ\text{K}$  образуется гексагональная фаза  $\gamma\text{-N}_2$ .

Химически азот довольно инертен, именно поэтому он сохранился в атмосфере. Фиксация атмосферного азота в природе происходит по двум основным направлениям – абиогенному и биогенному. Первый путь включает главным образом реакции азота с кислородом. Так как азот химически весьма инертен, для окисления требуются большие количества энергии (высокие температуры). Эти условия достигаются при разрядах молний, когда температура достигает  $25\,000^\circ\text{C}$  и более. При этом происходит образование различных оксидов азота. Существует также вероятность, что абиотическая фиксация происходит в результате фотокаталитических реакций на поверхности полупроводников или широкополосных диэлектриков (песок пустынь). Однако основная часть молекулярного азота (около  $1.4 \cdot 10^8 \text{ т/год}$ ) фиксируется биогенным путем.

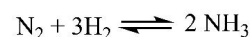
Долгое время считалось, что связывать молекулярный азот могут только небольшое количество видов микроорганизмов (хотя и широко распространенных на поверхности Земли): бактерии *Azotobacter* и *Clostridium*, клубеньковые бактерии бобовых растений *Rhizobium*, цианобактерии *Anabaena*, *Nostoc* и др. Сейчас известно, что этой способностью обладают многие другие организмы в воде и почве, например, актиномицеты в клубнях ольхи и других деревьев (всего 160 видов). Все они превращают молекулярный азот в соединения аммония ( $\text{NH}_4^+$ ). Этот процесс требует значительных затрат энергии (для фиксации 1 г атмосферного азота бактерии в клубеньках бобовых расходуют порядка 167.5 кДж, то есть окисляют примерно 10 г глюкозы). Таким образом, видна взаимная польза от симбиоза растений

и азотфиксирующих бактерий – первые предоставляют вторым «место для проживания» и снабжают полученным в результате фотосинтеза «топливом» – глюкозой, вторые обеспечивают необходимый растениям азот в усваиваемой ими форме.

Соединения азота чрезвычайно широко используются в химии. Невозможно даже перечислить все области, где находят применение вещества, содержащие азот: это индустрия удобрений, взрывчатых веществ, красителей, медикаментов и проч. Хотя колоссальные количества азота доступны в прямом смысле слова «из воздуха», задача получения соединений, содержащих азот, долгое время оставалась нерешенной. Большая часть соединений азота добывалась из его минералов, таких как чилийская селитра. Однако сокращение запасов этих полезных ископаемых, а также рост потребности в соединениях азота заставил форсировать работы по промышленному связыванию атмосферного азота.

Наиболее распространен аммиачный (схема 1) способ связывания атмосферного азота, основанный на взаимодействии газообразного азота с водородом.

#### Схема 1



Реакция экзотермическая (тепловой эффект 92 кДж) и идет с уменьшением объема, поэтому для сдвига равновесия вправо в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна необходимы охлаждение смеси и высокое давление. Использование катализаторов позволяет увеличить скорость реакции без сдвига равновесия. По совокупности свойств (каталитическая активность, стойкость к отравлению, дешевизна) наибольшее применение получил катализатор на основе металлического железа с примесями оксидов алюминия и калия. Процесс ведут при температуре  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  и давлениях  $10\text{--}1\,000$  атмосфер. Ежегодно из атмосферы

Земли промышленным путем отбирается примерно  $1 \cdot 10^6$  т азота [3].

Промышленное применение газообразного азота обусловлено его инертными свойствами. Газообразный азот пожаро- и взрывобезопасен, препятствует окислению, гниению. В нефтедобывающей промышленности газообразный азот применяется для обеспечения безопасного бурения, используется в процессе капитального и текущего ремонта скважин. Кроме того, газообразный азот высокого давления используют в газовых методах повышения нефтеотдачи пласта. В нефтехимии азот применяется для продувки резервуаров и трубопроводов, проверки работы трубопроводов под давлением, увеличения выработки месторождений. В горнодобывающем деле азот может использоваться для создания в шахтах взрывобезопасной среды, для распыления пластов породы, тушения эндогенных пожаров. В производстве электроники азот применяется для продувки областей, не допускающих наличия окисляющего кислорода. Если в процессе, традиционно проходящем с использованием воздуха, окисление или гниение являются негативными факторами, – азот может успешно заместить воздух. Газообразным азотом заполняют камеры шин шасси летательных аппаратов. Жидкий азот применяется как хладагент для криотерапии.

Важной областью применения азота является его использование для синтеза самых разнообразных соединений, таких, как аммиак, азотные удобрения, взрывчатые вещества, красители и т. п. Более  $\frac{3}{4}$  промышленного азота идет на синтез аммиака. Большие количества азота используются в коксовом производстве («сухое тушение кокса») при выгрузке кокса из коксовых батарей, а также для «передавливания» топлива в ракетах из баков в насосы или двигатели. В пищевой промышленности азот зарегистрирован в качестве пищевой добавки E941, как

газовая среда для упаковки и хранения, хладагент, а жидкий азот применяется при разливе масел и газированных напитков для создания избыточного давления, и инертной среды в мягкой таре.

В живой природе азот входит в состав белков (16–18% мас.) и нуклеиновых кислот, гемоглобина, хлорофилла и др. Белки – это полимеры, структурными единицами которых являются аминокислоты (рис. 1). Функции белков весьма разнообразны: транспортная (гемоглобин – переносит кислород и углекислый газ), двигательная, структурная (коллаген, фиброин, липопротейны – обеспечивают прочность тканей), гормональная (инсулин – снижает концентрацию глюкозы в крови), защитная (иммуноглобулины – предохраняют организм от заражения, тромбин, фибриноген – способствуют свертыванию крови) и др.

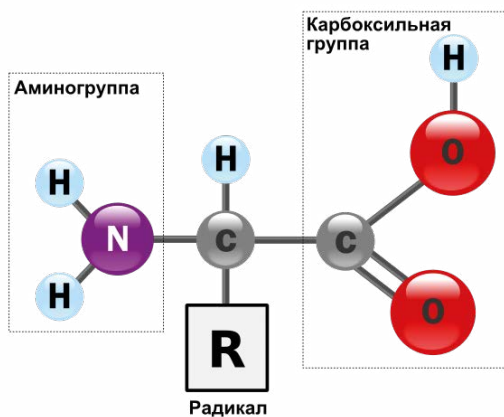


Рис. 1. Общая структура  $\alpha$ -аминокислот, составляющих белки (кроме пролина).

Составные части молекулы аминокислоты – аминогруппа  $\text{NH}_2$ , карбоксильная группа  $\text{COOH}$ , радикал (различается у всех  $\alpha$ -аминокислот),  $\alpha$ -атом углерода (в центре).

Нуклеиновые кислоты: ДНК и РНК. Молекулы ДНК хранят наследственную информацию, а молекулы РНК участвуют в процессе передачи генетической информации от ДНК к белку. В состав нуклеиновых кислот входят азотистые основания – гетероциклические соединения азота (рис. 2).

Азот входит в состав нейромедиатора ацетилхолина, участвуя в передаче нервных импульсов, играет важную роль в таких процессах как память и обучение. Гормоны контролируют разнообразные физиологические процессы в организме. Наиболее важные

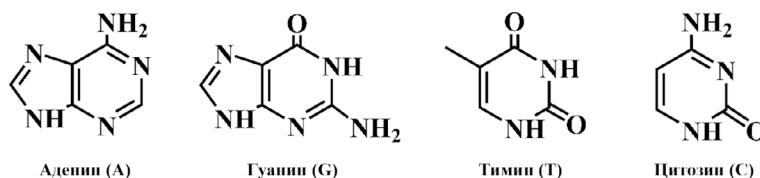


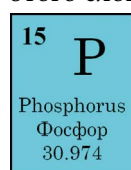
Рис. 2. Структуры азотистых оснований в составе нуклеиновых кислот.

из них: инсулин, адреналин, тестостерон, глюкагон, тироксин и другие [4] (рис. 3).

В чистом виде в человеческом организме азот не нужен. Однако недостаток или избыток азотосодержащих веществ, например, белков или витаминов, наносят весьма существенный вред. Это может привести к мышечной дистрофии, нарушению обмена веществ, иммунодефициту и депрессии. Причинами этого может являться несбалансированное питание, содержащее недостаточное количество белков, вегетарианское питание, поскольку в продуктах растительного происхождения очень часто отсутствуют некоторые незаменимые аминокислоты, различные нарушения обмена веществ.

Нельзя оставить без внимания такое «простое» соединение азота как монооксид (NO). Как было показано лауреатами Нобелевской премии Р.Ф. Ферчготтом, Луисом Игнарро и Феридом Мурадом [5–7], это соединение активно влияет на ряд биохимических процессов, протекающих в живых организмах, принимает участие в регулировании клеточного метаболизма. Благодаря работам этих ученых появилось важное направление в медицинской химии – создание лекарственных соединений, сочетающих в себе способность выделять оксид азота NO (выступая как NO-доноры) и сохраняющих активность исходного лекарственного средства. Они оказались очень эффективными для лечения сердечно-сосудистых, воспалительных, бактериальных, грибковых, вирусных, паразитарных, глазных заболеваний и рака [8, 9].

Таким образом, азот – органогеном – важнейший элемент, без которого жизнь в буквальном смысле этого слова невозможна.



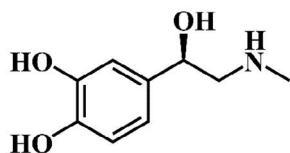
**Фосфор** – химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы пятой группы) третьего периода Периодической системы Д.И. Менделеева; имеет атомный номер 15. Фосфор – один из распространенных элементов земной коры: его содержание составляет 0.08–0.09% ее массы. Концентрация в морской воде 0.07 мг/л. В свободном состоянии не встречается из-за высокой химической активности. Образует около 190 минералов, важнейшими из которых являются апатит, фосфорит и другие. Фосфор входит в состав важнейших биологических соединений – фосфоли-

пидов. Содержится в животных тканях, входит в состав белков и других важнейших органических соединений (АТФ, ДНК), является элементом жизни.

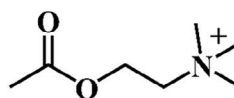
Первооткрывателем фосфора считается гамбургский алхимик Хенниг Бранд (1669 г.). Он, как и другие алхимики, пытался получить философский камень, а получил светящееся вещество. Это типичная история открытий химических элементов в эпоху господства алхимических идей. Как и многие алхимики, Бранд экспериментировал с продуктами жизнедеятельности человека, в частности, с его мочой, считая, что может получить из нее золото из-за ее золотистого цвета. Нагревая при высокой температуре смесь белого песка и выпаренной мочи, Бранд смог получить крупницы белого воскоподобного вещества, которое очень ярко горело и к тому же мерцало в темноте. Светящееся в темноте вещество он назвал *phosphorus mirabilis* (лат. «чудотворный носитель света»).

Открытие фосфора Брандом стало первым открытием нового элемента со времен античности. Вторичное название «фосфор» происходит от греческих слов «φῶς» – свет и «φέρω» – нес. Несколько позже фосфор был получен другим немецким химиком – Иоганном Кункелем. Позднее способы получения фосфора были описаны Р. Бойлем (1693 г.), А. Маргграфом (1743 г.) [10], а Лавуазье впервые доказал, что фосфор является простым веществом.

Элементный фосфор при нормальных условиях существует в виде нескольких устойчивых аллотропных модификаций. Различают четыре его модификации: зеленовато-белый, красный, черный и металлический фосфор. При стан-



Адреналин (основной гормон надпочечников)



Ацетилхолин-медиатор первого возбуждения

Рис. 3. Азотсодержащие биологически активные соединения.

дартных условиях устойчивы только три аллотропных модификации фосфора (белый фосфор термодинамически неустойчив – квазистационарное состояние – и переходит со временем при нормальных условиях в красный фосфор). Аморфную аллотропную модификацию фосфора – красный фосфор впервые получил в 1847 году в Швеции австрийский химик А. Шрёттер, нагревая белый фосфор при 500°C в атмосфере окиси углерода в запаянной стеклянной ампуле. В условиях сверхвысоких давлений термодинамически устойчива металлическая форма фосфора. Металлический фосфор очень хорошо проводит электрический ток. Все модификации фосфора различаются по цвету, плотности и другим физическим и химическим характеристикам, особенно по химической активности.

Фосфор является важнейшим биогенным элементом. Биологическая роль фосфора в жизнедеятельности растений, животных и человека огромна. Фосфор составляет 0.1–0.7% от массы растения. Из почвы, где фосфора содержится 800 мг/кг, растения получают его в виде солей в процессе корневого питания. Фосфор ускоряет созревание плодов и повышает холодостойкость растений. При его недостатке замедляется обмен веществ в клетках, образуются слабые корни, пурпурные листья, задерживается созревание, снижается урожайность, происходит накопление пигмента антоцианина [11].

Фосфор присутствует в живых клетках в виде орто- и пирофосфорной кислот, входит в состав нуклеотидов, ДНК и РНК, фосфопротеидов, фосфолипидов, коферментов, ферментов. Почти все важнейшие физиологические процессы человека и животных связаны с превращением фосфорсодержащих веществ: построение клеточных мембран, образование костей, поглощение и перенос глюкозы, глицерола и жирных кислот, энергетический метаболизм, кислотно-щелочное равновесие

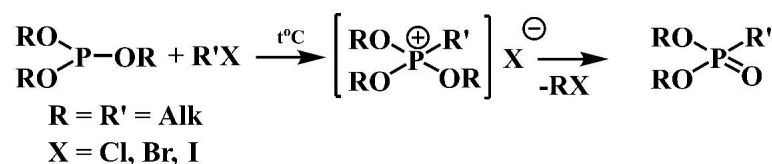
[11]. Обмен фосфорных соединений регулируется гормонами и витамином D. В организме человека содержится около 4.5 кг фосфора, чаще всего в соединении с кальцием. Из этого количества около 4.4 кг приходится на кости, около 130 г на мышцы и 12 г – на нервы и мозг, много фосфора содержится в крови. Кости человека состоят из гидроксилатапата  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . В состав зубной эмали входит фторапатит.

При недостатке фосфора в организме развиваются различные заболевания. Суточная потребность в фосфоре составляет: для взрослых 1.0–2.0 г; для беременных и кормящих женщин 3–3.8 г; для детей и подростков 1.5–2.5 г. Для организма человека необходимо почти вдвое больше фосфора, чем кальция. Кальций и фосфор – «неразлучные» минеральные вещества, они не могут друг без друга. Если нарушается баланс фосфора и кальция, организм для своего выживания вынужден брать кальций из «костного запаса»: зубов, ногтей, крупных суставов. В активно работающих органах – печени, мышцах, мозге – наиболее интенсивно расходуется АТФ – универсальное энергетическое вещество клетки. В процессе окисления углеводов в ткани мозга важную роль играют дифосфопиридиннуклеотид и неорганический фосфат. Очень верно охарактеризовал фосфор академик А.Е. Ферсман, назвав его «элементом жизни и мысли».

Практически с самого начала открытия химии фосфора по всему миру началось активное изучение самых разнообразных его превращений, целью которых было получение всё большего и большего числа новых соединений с полезными свойствами.

Родоначальником химии органических производных фосфора в России считается академик А.Е. Арбузов. Он показал (1906 г.), что полные эфиры фосфористой кислоты под действием галоидных алкилов реагируют с образованием эфиров фосфоновой кислоты с повышением валентности атома фосфора [P(III) – P(IV)]. Впоследствии эта реакция (перегруппировка) стала именной – получила название реакции Арбузова [12] (схема 2). В зарубежной литературе эта реакция чаще известна под названием реакции Михаэлиса – Арбузова. Л. Михаэлис также показал (1898 г.), что полные эфиры фосфористой кислоты реагируют с йодистым метилом с образованием соответствующих фосфонатов [13]. Эта замеча-

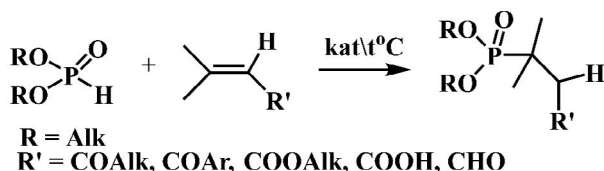
Схема 2



тельная реакция получила большое развитие в мире, она легла в основу синтеза широкого круга фосфорорганических соединений, обладающих полезными свойствами.

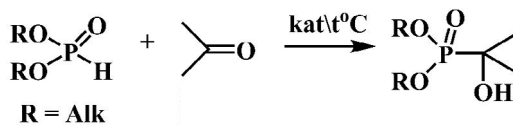
В Казани в середине XX века были открыты две новые реакции в области химии фосфорорганических соединений. Реакция диалкилфосфористых кислот с алкенами, содержащими акцепторные заместители у двойной связи, позволяющая в условиях основного катализа получать разнообразные фосфонаты, – это реакция А.Н. Пудовика (схема 3). Дальнейшее развитие она получила в работах, посвященных изучению взаимодействия органических иминов с диалкилфосфористыми кислотами, приводящего к новому классу практически значимых соединений –  $\alpha$ -аминофосфонатов – неклассический вариант реакции Пудовика [14–16].

Схема 3



Не менее важной является открытая В.С. Абрамовым реакция карбонильных соединений (кетонов, альдегидов) с диалкилфосфористыми кислотами, протекающая в присутствии катализаторов основного типа и приводящая к новому классу фосфорорганических соединений –  $\alpha$ -гидроксифосфонатам, – реакция Абрамова [17] (схема 4).

Схема 4



Таким образом, реакции Арбузова, Пудовика, Абрамова золотыми буквами вписаны в мировую историю фосфорорганической химии. А в Казани они стали теми кирпичиками, которые сформировали Казанскую фосфорорганическую химию – часть знаменитой Казанской химической школы.

Усилия химиков не пропали даром, огромный массив фосфорорганических соединений находит широкое применение в самых разнообразных областях жизнедеятельности человека.

Одно из важных направлений применения производных фосфора – это медицина. Здесь следует отметить такой важный класс соединений как бисфосфонаты. Бисфосфонаты (этидронат, алендронат) (рис. 4) представляют собой целый класс потенциальных терапевтических средств для лечения

различных заболеваний костей и мягких тканей, сопровождающихся нарушением обмена кальция. Наиболее изученным и применяемым в большинстве стран является этидронат (отечественный ксидифон).

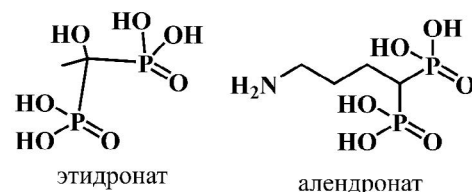


Рис. 4. Лекарственные средства на основе фосфора.

Данный препарат был первым синтетическим аналогом естественных пирофосфатов, оказавшимся эффективным при нарушениях обмена кальция в организме. Показано, что этидронат (ксидифон) эффективен при остеопорозах, опухолевом остеолитическом, а также при гетерогенной оссификации (мышцы, ткани мозга, почки, надпочечники и др.). Таким образом, бисфосфонаты – новый быстроразвивающийся и непрерывно увеличивающийся класс препаратов, актуальность разработки которых чрезвычайно высока в настоящее время [18].

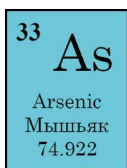
Широко применяется фосфор и его соединения в промышленности. Красный фосфор – основная модификация, производимая и потребляемая промышленностью. Он применяется в производстве спичек, взрывчатых веществ, зажигательных составов, различных типов топлива, а также противозадирных смазочных материалов. Незаменимым материалом, применяемым в военном деле (зажигательные бомбы, дымообразующие снаряды, шашки и гранаты, дающие дымовые завесы) является белый («желтый») фосфор [11].

Различные соли фосфорной кислоты широко применяют во многих отраслях промышленности, в строительстве, разных областях техники, в коммунальном хозяйстве и быту, для защиты от радиации, для умягчения воды, для борьбы с котельной накипью и при изготовлении различных моющих средств. Фосфорная



кислота, полифосфорные кислоты и дегидратированные фосфаты служат катализаторами в процессах алкилирования и полимеризации углеводов. Большая часть производимой фосфорной кислоты идет на получение фосфорных удобрений – суперфосфата, преципитата, аммофоски и др. Особое место занимают фосфорорганические соединения как экстрагенты, пластификаторы, смазочные вещества, присадки к пороху. Соли кислых алкилфосфатов используют как поверхностно-активные вещества, антифризы, специальные удобрения, антикоагулянты латекса и др. Кислые алкилфосфаты применяют для экстракционной переработки урановорудных щелоков. Чистую фосфорную кислоту используют в пищевой и фармацевтической промышленности. Техническая фосфорная кислота идет для окрашивания тканей, производства эмалей, зубных пломб, а также для производства фосфорных удобрений [11].

Таким образом, вышеприведенные данные подтверждают то большое значение, которое имеет фосфор и его соединения в прогрессе человеческой цивилизации. Несомненно, фосфор – ключевая фигура в жизнедеятельности человека и является элементом жизни.



**Мышьяк** – химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы пятой группы) четвертого периода Периодической системы; имеет атомный номер 33. Мышьяк – один из самых загадочных элементов. Это один из любимых реагентов алхимиков, которые хотели получить из него золото. В природе мышьяк находится в виде минерала аурипигмент (латинское название от слова *aurum* – золото).

Существует несколько аллотропных модификаций мышьяка. Основные из них – желтый мышьяк (плотность 1.97 г/см<sup>3</sup>) и серый мышьяк (плотность 2.73 г/см<sup>3</sup>). Именно се-

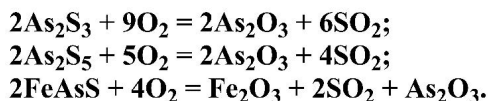
рый мышьяк очень легко окисляется, образуя окись мышьяка As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – так называемый белый мышьяк, более известный как яд королей или король ядов.

Мышьяк является одним из древнейших элементов, используемых человеком. Сульфиды мышьяка были знакомы римлянам и грекам. Мышьяк является одним из элементов, встречающихся в природе в свободном виде. Его можно сравнительно легко выделить из соединений. Поэтому история не знает, кто впервые получил в свободном состоянии элементный мышьяк. Многие приписывают роль первооткрывателя алхимику Альберту Великому. В трудах Парацельса также описано получение мышьяка в результате реакции арсеника с яичной скорлупой. Многие историки науки предполагают, что металлический мышьяк был получен значительно раньше, но он считался разновидностью самородной ртути. Это можно объяснить тем, что сульфид мышьяка был очень похож на ртутный минерал. Выделение мышьяка из него было очень легким, как и выделение ртути.

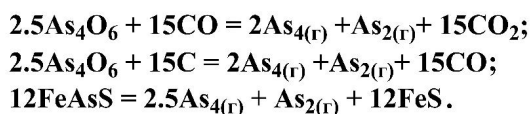
Элементный мышьяк был известен в Европе и в Азии еще со средних веков. Китайцы получали его из руд. Мышьяк иногда встречается в оловянных рудах. В китайской литературе средних веков описаны случаи смерти людей, которые выпивали воду или вино из оловянных сосудов, из-за наличия в них мышьяка. Сравнительно долго люди путали сам мышьяк и его оксид, принимая их за одно вещество. Это недоразумение было устранено Георгом Брандтом и Антуаном Лораном Лавуазье, которые и доказали, что это разные вещества, и что мышьяк – самостоятельный химический элемент [19].

Мышьяк – рассеянный элемент. Его содержание в земной коре составляет 1.7·10<sup>-4</sup>% мас. Известно около 200 минералов, содержащих мышьяк. В небольших концентрациях он часто сопутствует свинцовым, медным и серебряным рудам. Довольно распространены два природных минерала мышьяка в виде сульфидов (бинарных соединений с серой): оранжево-красный прозрачный реальгар AsS и лимонно-желтый аурипигмент As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Минерал, имеющий промышленное значение для получения мышьяка – арсениопирит (мышьяковый колчедан) FeAsS или FeS<sub>2</sub>FeAs<sub>2</sub> (46% As), также перерабатывают мышьяковистый колчедан – лёллинит (FeAs<sub>2</sub>) (72.8% As), скородит FeAsO<sub>4</sub> (27–36% As). Большая часть мышьяка добывается попутно при переработке мышьяковосодержащих золотых, свинцово-цинковых, медноколчеданных и других руд [20].

Основным сырьем для синтеза других соединений мышьяка является мышьяковый ангидрид, который получают в результате окислительного обжига мышьякосодержащих руд и концентратов (схема 5).

**Схема 5**

Далее пары мышьякового ангидрида охлаждаются и конденсируются в виде тонкодисперсной пыли. Элементный мышьяк получают восстановлением мышьякового ангидрида оксидом углерода и углеродом при 1100°C либо из арсениспиритных концентратов, подвергая их высокотемпературному диссоциирующему обжигу с отгонкой элемента [20] (схема 6).

**Схема 6**

В сознании многих людей слова «мышьяк» и «яд» – синонимы. Действительно, ядовитые свойства мышьяка и его соединений известны человечеству с древнейших времен. В настоящий момент соединения мышьяка входят во все основные группы боевых отравляющих веществ (ОВ). Например, арсин и мышьяковистый водород – ОВ общедоверитного действия. Представителями другой группы отравляющих веществ являются дифенилхлорарсин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$  и дифенилцианарсин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$ . Данные производные мышьяка вызывают сильный кашель и боль в груди, отдышку и рвоту, не проходящие даже при прекращении воздействия этих веществ. Известное ОВ кожно-нарывного действия – люизит («роса смерти»), впитываясь через кожу, вызывает общее отравление организма.

Несмотря на это, данный элемент нашел широкое применение в самых разнообразных областях. Мышьяк – многоликий элемент, выступающий как яд и как целительное средство, как вредный и опасный отход производства и как компонент полезных и незаменимых веществ. Соединения мышьяка широко используются в таких отраслях, как сельское хозяйство, медицина, стекольное и кожевенное производство, металлургия и др. [21].

Исторически сложилось, что мышьяк нашел одно из первых своих применений в металлургии. Полезным свойством мышьяка, благодаря которому он обрел широкое применение еще в древности, является его способность придавать сплавам меди высокому жидкотекучести, а готовым изделиям из этих сплавов – особые декоративные и прочностные характеристики. Содержание мышьяка в бронзе древних топоров, ножей и кованых украшений варьировалось от 1 до 2.5%. Свойство мышьяка окрашивать

медь в белый цвет также особо интересовало алхимиков и рассматривалось ими как превращение меди в серебро.

Сейчас металлический мышьяк используется главным образом для производства сплавов цветных металлов. В современных сплавах меди присутствие 0.15–0.45% мышьяка увеличивает их прочность на разрыв, твердость и коррозионную стойкость. Содержание мышьяка в свинце в количествах 0.2–1% также значительно повышает его твердость. Актуальность использования мышьяка в данной области не ослабевает и в настоящее время.

Нашел свое применение мышьяк в современной и перспективной отрасли – электронике. В полупроводниковой технике особое место заняли чистый мышьяк и его соединения – такие как арсениды галлия ( $\text{GaAs}$ ) и индия ( $\text{InAs}$ ). Первый приобрел популярность, так как сохраняет свои электрические характеристики в широком интервале температур (от отрицательных до +500°C). Мышьяк в полупроводниках также используют как легирующую добавку, позволяющую придать им проводимость определенного типа. Большое распространение получили микроволновые и переключающие диоды на основе арсенида галлия. Их преимущество заключается в более высоком напряжении пробоя и малых значениях тока утечки в обратном направлении. Арсенид индия применяется в приборах, использующих эффект Холла, таких как система зажигания автомобилей и современные смартфоны (цифровой компас). В перспективе рассматривается использование арсенида галлия при создании солнечных батарей. Таким образом, мышьяк является одним из важнейших элементов современной микроэлектроники.

В сельском хозяйстве соединения мышьяка используются как гербициды (в основном для борьбы с травянистыми широколиственными сорняками

ми), регуляторы роста и созревания урожая, инсектициды, фунгициды (для хлопка и винограда), дефолианты и десиканты. Первоначально это были неорганические соединения мышьяка контактного действия, что было не совсем безобидным для других живых организмов. Позднее их вытеснили органические пестициды, содержащие мышьяк, отличительной особенностью которых является менее опасное внутривещное действие. Среди первых пестицидов следует отметить знаменитый препарат парижская зелень –  $3\text{Cu}(\text{As}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  применяемый в течение долгого времени для борьбы с грызунами. Арсенит натрия до настоящего времени используется в качестве акарицида для защиты домашнего скота от клещей, а также против саранчи.

Очень полезным оказалось применение соединений мышьяка в качестве кормовых добавок. Использование ариларсоновых кислот и их солей в кормлении животных и птиц существенно увеличивает привес, яйценоскость, улучшает качество продукции, предотвращает кишечные заболевания животных. Применение этих добавок совершенно безопасно благодаря отсутствию токсичных метаболитов и быстрому выведению из организма.

Известно, что мышьяк является неотъемлемой частью живых организмов, присутствуя в тканях животных и человека наравне с другими микроэлементами.

Следующая отрасль применения мышьяка – медицина. И в этой связи первое, что приходит на ум, – зубы. Трудно найти человека, у которого нет хотя бы одного пломбированного зуба. Воспаление пульпы, начинающееся в результате глубокого кариеса, можно устранить лишь умерщвлением нерва. При этом на обнаженную пульпу помещают небольшое количество пасты, содержащей мышьяковистую кислоту. Через 1-2 суток данная паста безболезненно удаляется вместе с пуль-

пой, а отверстие в зубе закрывается постоянной пломбой.

В малых дозах неорганические и органические соединения мышьяка еще с глубокой древности использовались в качестве лекарственных средств при лечении желудочно-кишечных, кожных и венерических заболеваний, невралгии, астмы, ревматизма и артрита, холеры, малярии, туберкулеза, лейкемии и др. [22].

Привлекает внимание использование природных мышьяковых минеральных вод, содержащих в основном неорганические соединения мышьяка. На территории нашей страны запасы их достаточно велики. Интерес к ним вызван тем, что при меньших дозах он более активно распределяется в тканях и медленнее, чем фармпрепараты, выводится из организма, оказывая более длительный терапевтический эффект. Среди благотворных факторов мышьяковых минеральных вод следует отметить следующие: улучшается состав крови, повышается гемоглобин, ускоряется заживление как свежих, так и инфицированных ран благодаря ускоренной регенерации эпителия. Радиоактивные изотопы  $^{74}\text{As}$  и  $^{76}\text{As}$  используют в диагностических и лечебных целях для локализации опухолей.

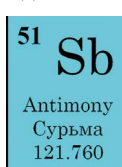
Мышьякорганические соединения успешно применялись для лечения многих инфекционных заболеваний: амёбной дизентерии, сифилиса, африканской сонной болезни и др.

С появлением антибиотиков использование мышьякорганических соединений сократилось, но до сих пор они применяются при лечении некоторых спирохетных инфекций и протозойных заболеваний. Среди лекарственных средств, используемых в настоящее время, следует упомянуть аминарсон, новарсенол, миарсенол, осарсол (рис. 5).

Мышьяк, как микроэлемент, содержится во всех продуктах растительного и животного происхождения, за исключением сахара. Он препятствует потере фосфора, регулирует фосфорный обмен и, таким образом, мышьяк с полным правом можно назвать одним из важных элементов жизни.

**Сурьма** – химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы пятой группы) пятого периода Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева; имеет атомный номер 51. Это вещество серебристо-белого цвета с синеватым оттенком и металлическим блеском; известны кристаллическая и три аморфные формы сурьмы (взрывчатая, черная и желтая).

Сурьма хрупка, легко раскалывается по плоскостям спайности, истирается в порошок и не поддается ковке. Механические свойства сурьмы зависят



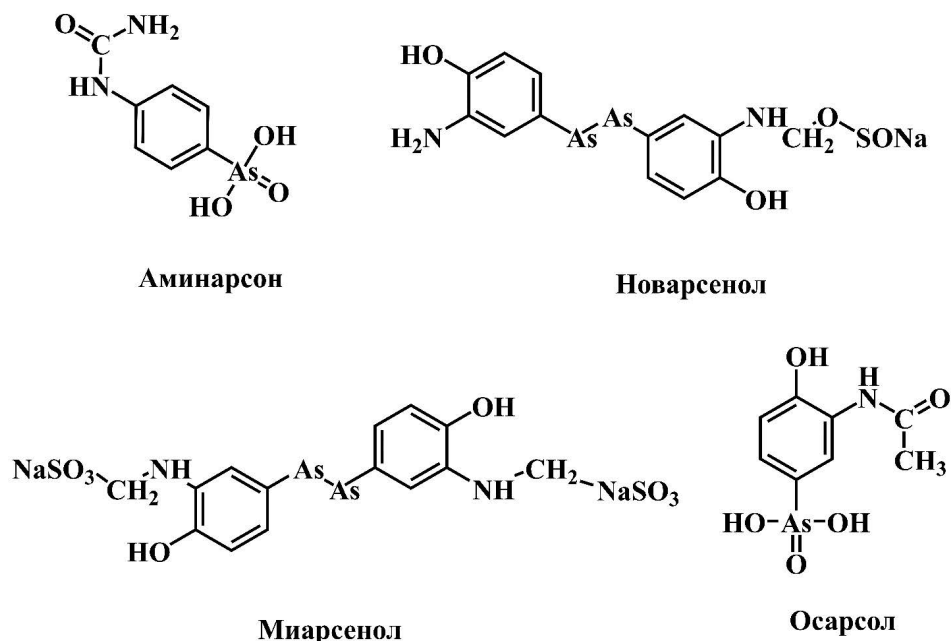


Рис. 5. Структуры лекарственных средств на основе мышьяка.

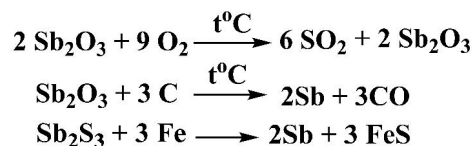
от ее чистоты. Сурьму условно относят к металлам. Взрывчатая сурьма взрывается от прикосновения; образуется при электролизе раствора  $SbCl_3$ . Черная сурьма получается при быстром охлаждении ее паров углеродом; желтая модификация – при пропускании кислорода через жидкий гидрид  $SbH_3$ . Желтая и черная модификации являются метастабильными образованиями и с течением времени переходят в кристаллическую фазу.

Среднее содержание сурьмы в земной коре  $5 \cdot 10^{-5}\%$ , в ультраосновных породах  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , основных  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , кислых  $2.6 \cdot 10^{-5}\%$ . Сурьма концентрируется в гидротермальных месторождениях. Известны собственно сурьмяные, а также сурьмяно-ртутные, сурьмяно-свинцовые, золото-сурьмяные, сурьмяно-вольфрамовые месторождения. Из 27 минералов сурьмы основное промышленное значение имеют: антимонит ( $Sb_2S_3$ ), керлизит ( $Sb_2S_2$ ), валентинит ( $Sb_2O_3$ ), стибиконит ( $Sb \cdot Sb_2O_6 \cdot (OH)$ ). Благодаря свойству к сере сурьма в виде примесей часто входит в сульфиды мышьяка, висмута, никеля, свинца, ртути, серебра.

Сурьму получают при пирометаллургической и гидрометаллургической переработке рудных концентратов. Содержание сурьмы в черновом металле свыше 90%. Химически чистую сурьму получают в процессе зонной плавки в инертной атмосфере. Извлечение сурьмы из руд зависит от качества и состава руды. Большая часть сурьмы добывается как сульфид; руды более низкого сорта концентрируются пенной флотацией, а руды с более высоким содержанием нагреваются до  $500-600^\circ C$ , температуры, при которой стибнит плавится и отделяется от полезных ископаемых [23].

Основной способ получения сурьмы – обжиг сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем. Ее также можно выделить из неочищенного сульфида сурьмы путем восстановления железом (схема 7).

Схема 7



Сурьма известна с глубокой древности (в 3-м тысячелетии до н. э. в Вавилоне из нее изготовляли сосуды). В Древнем Египте уже в XIX в. до н. э. порошок сурьмяного блеска (природный  $Sb_2S_3$ ) под названием *mesten* или *stem* применялся для чернения бровей. В Древней Греции он был известен как  $\sigma\tau\acute{\iota}\psi\iota$  и  $\sigma\tau\acute{\iota}\beta\iota$ , отсюда лат. *stibium*. Около XII–XIV вв. н.э. появилось название *antimonium*. Самое раннее известное описание металла на Западе было сделано в 1540 г. Ванноччо Бирингуччо. Подробное описание свойств и способов получения сурьмы и ее соединений впервые дано алхимиком Василием Валентином (Германия) в 1624 году [24]. Заметив, с одной стороны, что

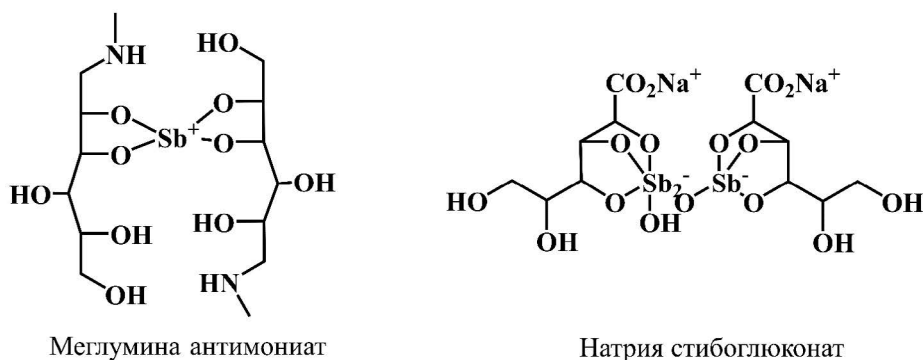


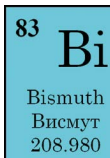
Рис. 6. Структуры лекарственных средств на основе сурьмы.

можно очищать золото от некоторых «неблагородных» примесей, сплавляя его с сурьмой, а с другой, что многие болезни излечиваются препаратами сурьмы, Валентин сопоставил эти два явления и сделал вывод, что излечение болезни есть «облагораживание» организма в такой же мере, в какой очищение золота есть его облагораживание. В 1789 году А. Лавуазье включил сурьму в список химических элементов под названием Antimoine.

Сурьма применяется в полупроводниковой промышленности при производстве диодов, инфракрасных детекторов, устройств с эффектом Холла. Она является компонентом свинцовых сплавов, увеличивающим их твердость и механическую прочность. Соединения сурьмы в форме оксидов, сульфидов, антимоната натрия и трихлорида сурьмы, применяются в производстве огнеупорных соединений, керамических эмалей, стекла, красок и керамических изделий. Триоксид сурьмы является наиболее важным из соединений сурьмы и главным образом используется в огнестойких композициях. Сульфид сурьмы является одним из ингредиентов в спичечных головках.

Содержание сурьмы в организме человека составляет  $10^{-6}\%$  по массе. Она постоянно присутствует в живых организмах. Тем не менее, ее физиологическая и биохимическая роль не выяснена. Сурьма проявляет раздражающее и кумулятивное действие. Накапливается в щитовидной железе, угнетает ее функцию и вызывает эндемический зоб. Однако

попадая в желудочно-кишечный тракт соединения сурьмы не вызывают отравления, так как соли  $Sb(III)$  там гидролизуются с образованием малорастворимых продуктов. При этом соединения сурьмы (III) более токсичны, чем сурьмы (V). Пыль и пары  $Sb$  вызывают носовые кровотечения, сурьмяную «литейную лихорадку», пневмосклероз, поражают кожу, нарушают половые функции. В то же время природный сульфид сурьмы, стибнит, использовали в библейские времена в медицине и косметике. Стибнит до сих пор используется в некоторых развивающихся странах в качестве лекарства. Соединения сурьмы, например, меглумина антимионат (Glucantime®) и натрия стибоглюконат (Pentostam®), применяются в лечении лейшманиоза [25] (рис. 6).

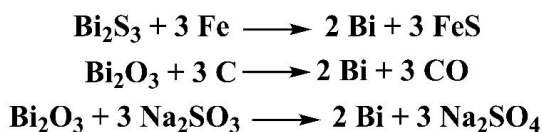


**Висмут** – химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы пятой группы) шестого периода Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева; имеет атомный номер 83. Содержание висмута в земной коре –  $2 \cdot 10^{-5}\%$  по массе, в морской воде –  $2 \cdot 10^{-5}$  мг/л. При сравнительно небольшой распространенности он проявляет ярко выраженную способность к образованию собственных минералов. Известно свыше 100 минералов висмута. Основное промышленное значение имеют самородный висмут, висмутин и сульфосоли висмута. Висмутовые месторождения редки и обычно невелики по масштабам. Сопутствующая висмутовая минерализация проявлена в рудах практически всех высоко- и среднетемпературных месторождений W, Sn, Mo, Cu, Pb, Au, Co. В мировой практике около 90% всего добываемого висмута извлекается попутно при металлургической переработке свинцово-цинковых, медных, оловянных руд и концентратов, содержащих сотые и иногда десятые доли процента висмута.

Получение висмута основано на переработке полиметаллических медных и свинцовых концентратов и висмутовых руд методами пирометаллургии и гидрометаллургии. Элементный висмут получают из сульфидных, оксидных соединений висмута, в ряде

случаев, получаемых при попутной переработке медных концентратов (схема 8).

Схема 8



Висмут – металл серебристо-белого цвета с розоватым оттенком. Известно большое количество аллотропных модификаций висмута, которые имеют место при высоком давлении. Существует восемь кристаллографических модификаций висмута. Интересно, что переход висмута из твердого в жидкое состояние сопровождается увеличением плотности. Обратный переход висмута из жидкого в твердое состояние сопровождается увеличением объема на 3.3%. Повышение плотности при плавлении наблюдается лишь у немногих веществ; другим хорошо известным примером вещества с таким свойством является вода.

Висмут является сильнейшим диамагнетиком, причем эффект диамагнетизма на нем можно наблюдать в простых лабораторных условиях, в отличие от других доступных, но очень слабых диамагнетиков. Подвешенный на тонкой нити образец висмута заметно на глаз отталкивается от любого полюса магнита. Имея достаточно большие блоки висмута и мощный магнит, даже в домашних условиях можно увидеть, что силы отталкивания достаточно, чтобы оторвать магнит от опоры. Это явление называется диамагнитной левитацией.

История висмута сложна, так как вплоть до XVIII в. этот металл путали со свинцом, оловом и сурьмой. Висмут был известен в Центральной Европе с XV в. под разными названиями. Он упоминается у многих авторов книг XV–XVII вв., в частности, у Валентина и Парацельса; его производство описано Г. Агриколой. Э. фон Липпман в своей книге «Geschichte des Wismuts Zwischen 1460 und 1800» (1930) приводит 21 название металла, встречающееся в литературе XV–XVII вв. В «Алхимическом словаре» Руланда (1612) висмут (Bisematum) характеризуется как «всякий легчайший, бледнейший и дешевлеший свинец», в другом месте «Словаря» говорится о белом висмуте, как синониме альбедо (albedo – белое), белом марказите (под которым, однако, понимали не минерал FeS<sub>2</sub>, а некоторые металлические руды), свинцовой золе (Plumbum cinereum) и др. В XVI и XVII веках висмут широко применялся в сплавах (в частности, в типографском сплаве), а его соли – в медицине и косметике, но лишь в 1738 году И. Потт и С. Бергман установили его отличия от других ме-

таллов и предложили считать висмут простым телом [26]. Через 80 лет шведский химик Берцелиус впервые ввел символ элемента Bi в химическую номенклатуру. В русской научной литературе сведения о висмуте имеются у М.В. Ломоносова в его «Первых основаниях металлургии». В «Словаре химическом» Л. Кадета, изданном В.М. Севергиным в 1810 г., висмут и некоторые его соединения описаны довольно подробно и приведены многие синонимы названия.

Висмут применяется в металлургии (получение легкоплавких сплавов со свинцом, оловом, кадмием; при изготовлении форм для точного литья, штампов, разметочных, монтажных и контрольных приспособлений; для улучшения обрабатываемости сплавов алюминия, чугуна и стали при производстве авиа- и автотракторных двигателей). Висмут имеет большое значение для производства так называемых «автоматных сталей», особенно нержавеющей, и очень облегчает их обработку резанием на станках-автоматах (токарных, фрезерных и др.) при концентрации висмута всего 0.003%, в то же время не увеличивая склонность к коррозии. Висмут используют в сплавах на основе алюминия (примерно 0.01%), эта добавка улучшает пластические свойства металла, резко упрощает его обработку.

В производстве полимеров триоксид висмута служит катализатором, и его применяют, в частности, при получении акриловых полимеров. При крекинге нефти некоторое применение находит оксид-хлорид висмута. Висмут применяется в полупроводниковых материалах, используемых, в частности, в термоэлектрических приборах. К таким материалам относятся теллурид и селенид висмута. Сплавы висмута с другими легкоплавкими веществами (кадмием, оловом, свинцом, индием, таллием, ртутью, цинком и галлием) обладают очень низкой температурой плавления (некоторые – ниже температуры кипения

воды, а наиболее легкоплавкий состав с висмутом имеет температуру плавления около +41°C). Наиболее известны сплав Вуда и сплав Розе. Легкоплавкие сплавы используются как теплоносители, припои, детали устройств противопожарной сигнализации и автоматического пожаротушения, предохранители в мощных электрических цепях, фиксирующие материалы для сломанных костей конечностей в медицине, материалы для изготовления выплавляемых моделей в литейном деле и т. д.

Несмотря на то, что висмут находится среди токсичных тяжелых металлов в Периодической таблице, висмут и его соединения удивительно безопасны. Это делает висмут уникальным среди тяжелых металлов и придает ему статус «зеленого» элемента. По этой причине мир косметической и медицинской химии уделил этому особое внимание. Оксид-хлорид висмута, например, используется для придания серебристого блеска в косметике и средствах личной гигиены. Он также продается как порошок *Biron*<sup>®</sup>, который нашел применение в катетерах для диагностических и хирургических процедур благодаря своей непрозрачной природе, а оксид-нитрат висмута используется в качестве антисептика во время операций. Значительное количество висмута потребляется фармацевтической промышленностью [27, 28]. Из соединений висмута в медицине шире всего используют его триоксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В частности, его применяют в фармацевтической промышленности для изготовления многих лекарств от желудочно-ки-

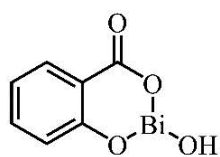
шечных заболеваний, а также антисептических и жаживляющих средств.

В начале XX века препараты висмута были использованы для лечения различных заболеваний, включая лечение военных ран, детской холеры и гастроэнтерита. Один из этих препаратов хорошо известен и находит применение и в наши дни. *Пенто-Бисмол* (субсалицилат висмута, BSS), разработанный в 1901 г., в настоящее время используется для лечения гастрита и диспепсии. Другие современные препараты висмута *De-Nol* (субцитрат коллоидного висмута, CBS) и недавно разработанный *Pylorid* (ранитидин висмут субцитрат, RBC), который используется для лечения язвы и инфекции *Helicobacter pylori* (рис. 7).

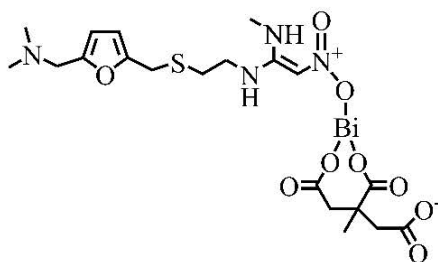
Висмутсодержащие препараты угнетают жизнедеятельность *Helicobacter pylori*, образуют пленку, защищающую язву от действия желудочного сока, увеличивают образование предохраняющей язву желудочной слизи, улучшают кровоснабжение слизистой и повышают устойчивость слизистой оболочки желудка к факторам желудочной агрессии. Принципиально важно, что препараты висмута, угнетая активность *Helicobacter pylori*, не изменяют свойства желудочного сока.

Кроме того, в медицине находят широкое применение такие соединения, как галлат, тартрат, карбонат и трибромфенолят висмута. На основе этих соединений разработано множество медицинских препаратов (включая такие широко используемые, как мазь Вишневского). В последнее время на основе соединений висмута разрабатываются противоопухолевые препараты для лечения онкологических заболеваний [28]. На рис. 8 приведены несколько синтетических висмутсодержащих молекул, обладающих антипролиферативной активностью.

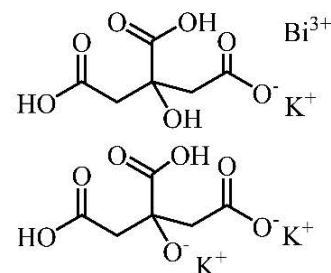
Изотопы висмута  $^{212}\text{Bi}$  и  $^{213}\text{Bi}$  являются перспективными для лечения различных видов рака, включая лейкемии, лимфомы и метастазированные формы заболевания. Изотоп вводится в состав фармацевтического препарата, который поглощается только пораженными клетками.



Висмут субсалицилат

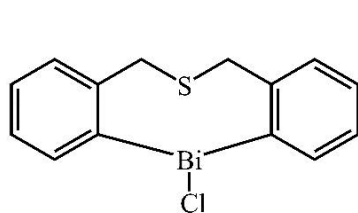


Ранитидин висмут субцитрат

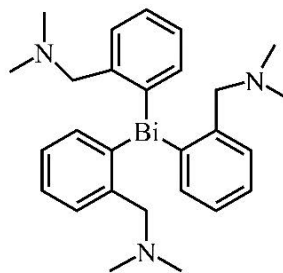


Субцитрат коллоидного висмута

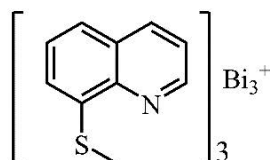
Рис. 7. Структуры лекарственных средств на основе висмута.



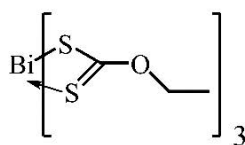
12-хлоро-7,12-дигидро-5H-добензо[с,ф][1,5]тиобисмоцин



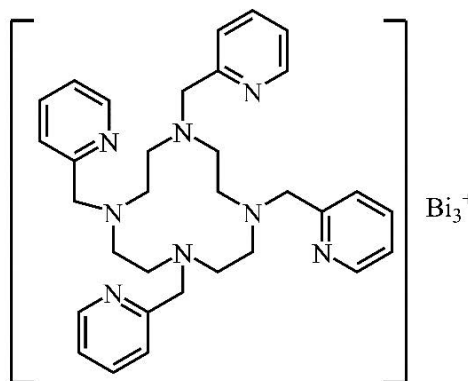
трис[2-(N,N-диметиламинометил)фенил]висмута



висмут-8-хинолинтиолаты



дитиолат висмута



водорастворимый макроциклический комплекс висмута

Рис. 8. Структуры противоопухолевых препаратов на основе висмута.

Соли висмута (III) из-за их низкой токсичности, простоты в обращении и относительно низкой стоимости являются потенциально ценными катализаторами Льюиса для крупномасштабного органического синтеза [28]. Их с уверенностью можно рассматривать в качестве «зеленых» катализаторов. Висмут – это замечательный экологичный металл, имеющий мно-

гочисленные применения в повседневной жизни. С ростом осведомленности об окружающей среде можно ожидать увеличения использования «зеленых» металлов, таких как висмут, в самых разнообразных областях: от органического синтеза до машиностроения.

Висмут является последним из представленных химических элементов главной подгруппы пятой группы и, наряду с другими элементами этого ряда, является очень важным для жизнедеятельности человека.

## Литература

1. Д.И. Менделеев  
ЖРХО, 1869, 1, 60.
2. A. Lavoisier, L.B. Guyton-Morveau, C.-L. Berthollet, A.-F. Fourcroy, J.H. Hassenfratz, P.A. Adet  
*Méthode de Nomenclature Chimique*, France, Paris, 1787, 314 pp.
3. В.П. Семенов  
Производство аммиака, СССР, Москва, Химия, 1985, 368 с.
4. H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit  
*Amino Acids, Peptides and Proteins*, USA, New York, Wiley, 1977, 336 pp.
5. R.F. Furchgott  
*Angew. Chemie Int. Ed.*, 1999, 38(13-14), 1870.  
DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<1870:  
:AID-ANIE1870>3.0.CO;2-8
6. L.J. Ignarro  
*Angew. Chemie Int. Ed.*, 1999, 38(13-14), 1882.  
DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<1882:  
:AID-ANIE1882>3.0.CO;2-V
7. F. Murad  
*Angew. Chemie Int. Ed.*, 1999, 38(13-14), 1856.  
DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<1856:  
:AID-ANIE1856>3.0.CO;2-D
8. A. Ihsan, X. Wang, H.-G. Tu, W. Zhang, M.-H. Dai, D.-P. Peng, Y.-L. Wang, L.-L. Huang, D.-M. Chen, S. Mannan, Y.-F. Tao, Z.-L. Liu, Z.-H. Yuan  
*Food Chem. Toxicol.*, 2013, 51, 330. DOI: 10.1016/j.fct.2012.10.003.
9. S.B. Reddy, S.K. Williamson  
*Expert Opin. Invest. Drugs.*, 2009, 18(1), 77.  
DOI: 10.1517/13543780802567250.
10. A.S. Margraf  
*Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum, ex Scriptis Societati Regiae Scientiarum Exhibitis [Berlin Miscellany for the Increase of Knowledge, from the Published Writings of the Royal Society of Science]*, 1743, 7, 324.
11. Д. Корбрудж  
Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии, СССР, Москва, Мир, 1982, 680 с.
12. А.Е. Арбузов  
ЖРФХО, 1906, 38, 687.
13. A. Michaelis, R. Kaehne  
*Chem. Ber.*, 1898, 31, 1048. DOI: 10.1002/cber.189803101190.
14. А.Н. Пудовик  
ДАН СССР, 1952, 83, 865.





Images & Tables

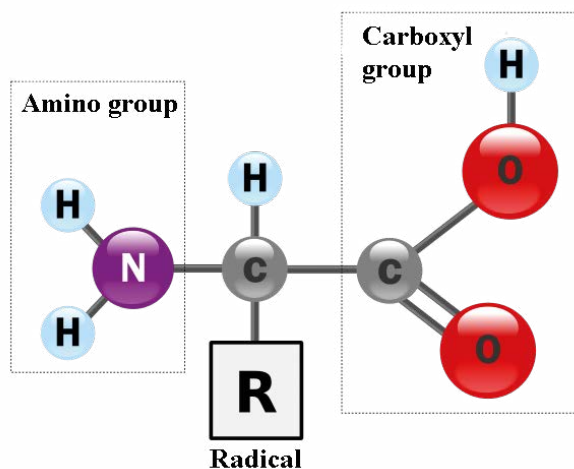


Fig. 1. The overall structure of  $\alpha$ -amino acids that make up proteins (except proline).

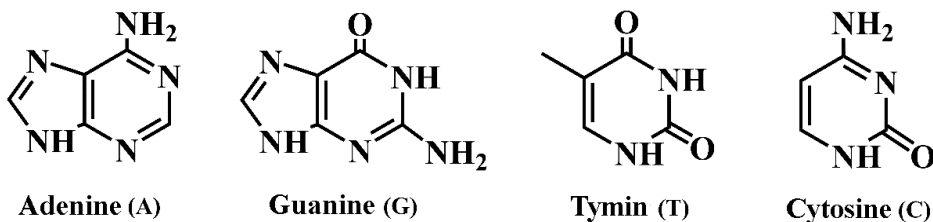


Fig. 2. Base structures in DNA (deoxyribonucleic acid).

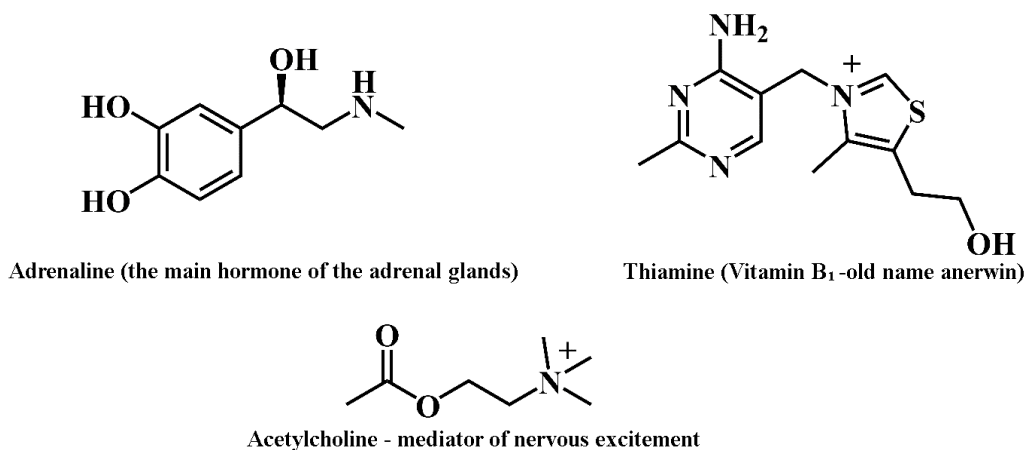


Fig. 3. Nitrogen-containing biologically active compounds.

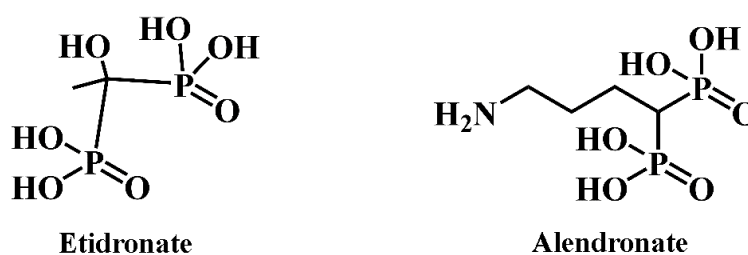


Fig. 4. Drugs based on phosphorus.

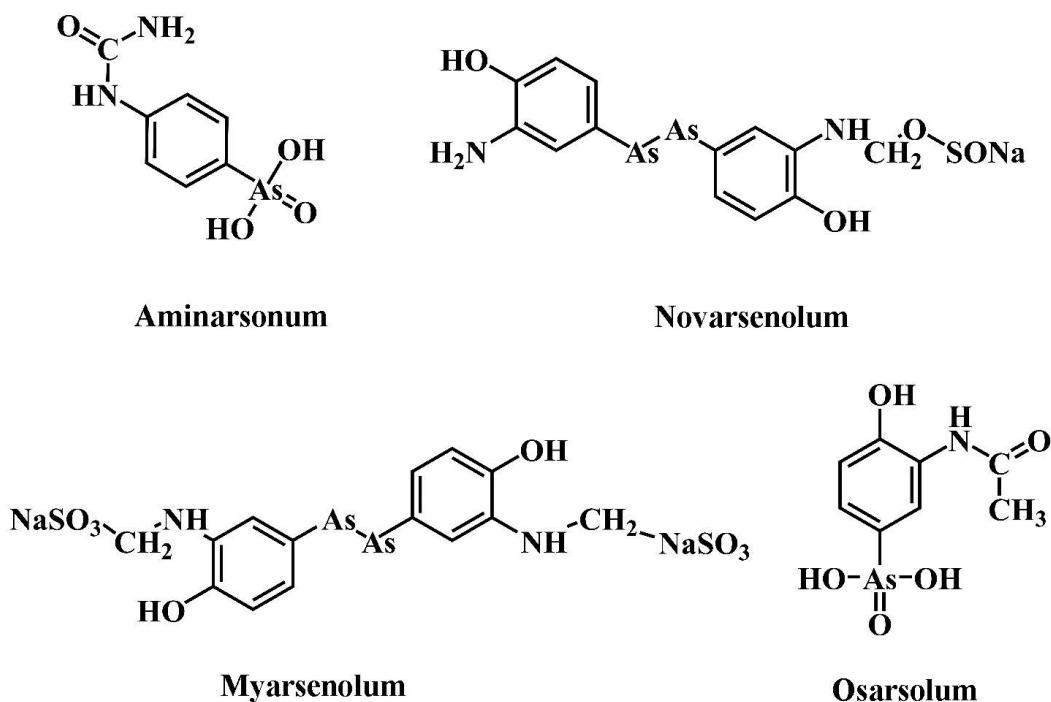


Fig. 5. Arsenic-based drug structures.

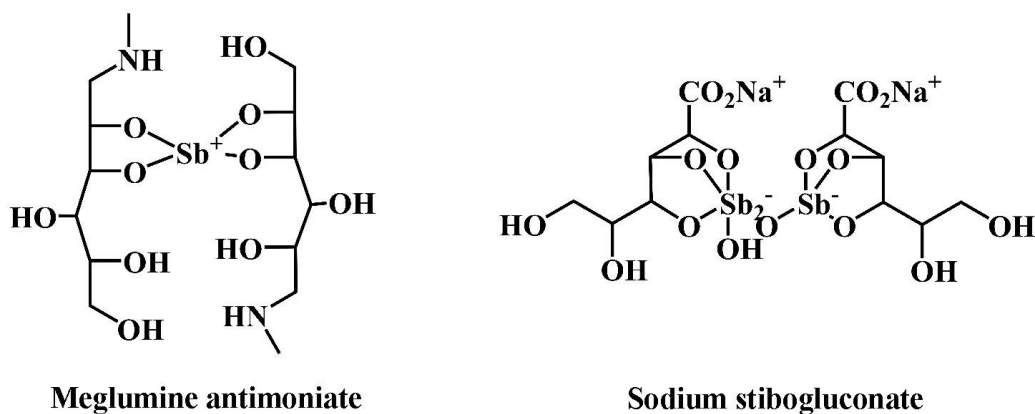


Fig. 6. Structures of antimony-based drugs.

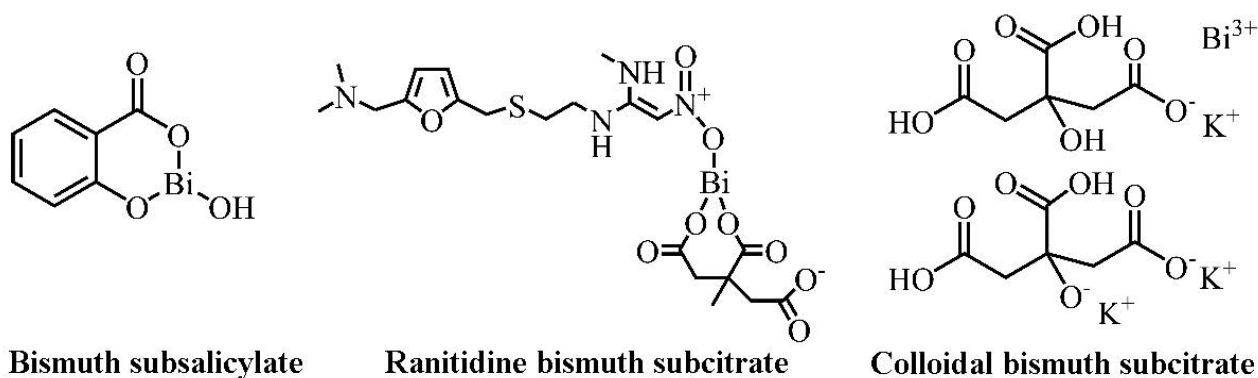


Fig. 7. Bismuth-based drug structures.

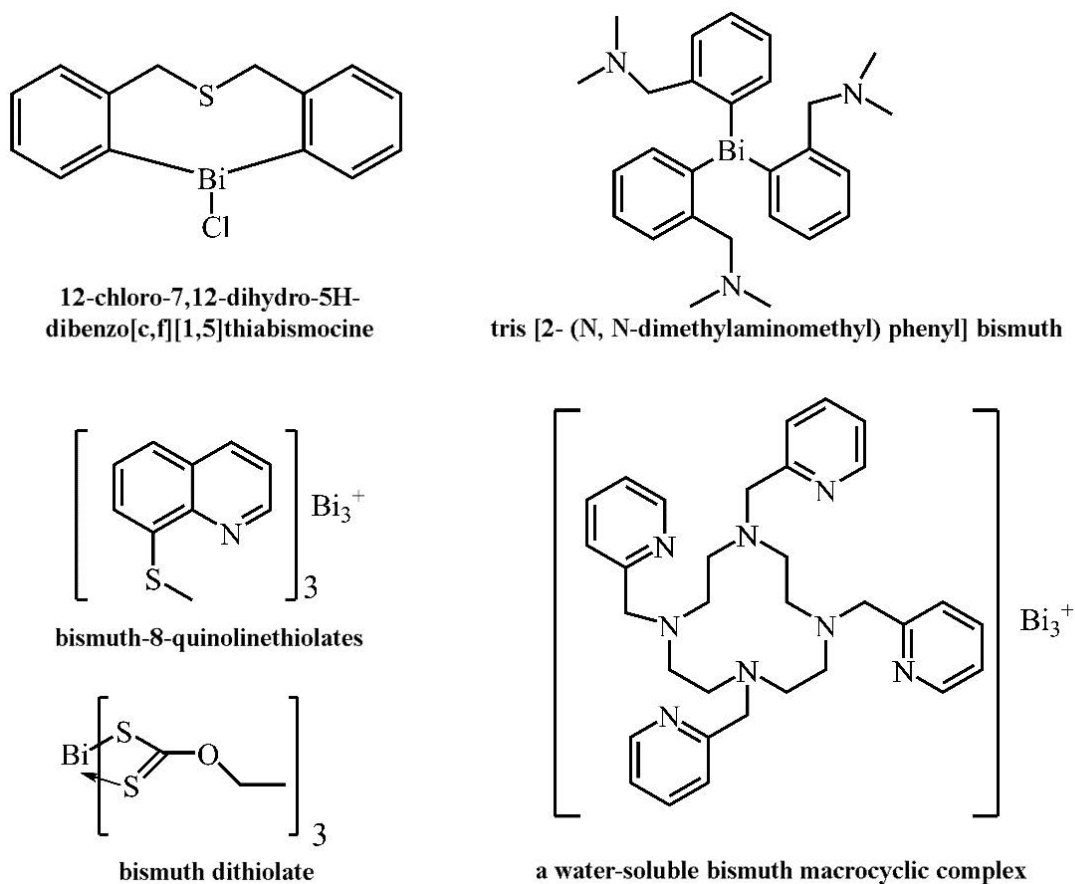
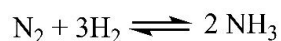
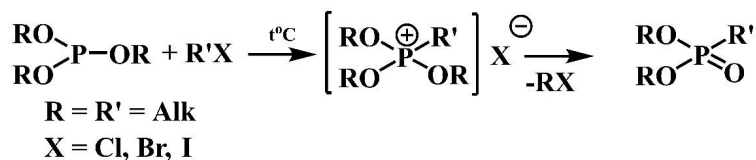


Fig. 8. Structures of bismuth-based antitumor drugs.

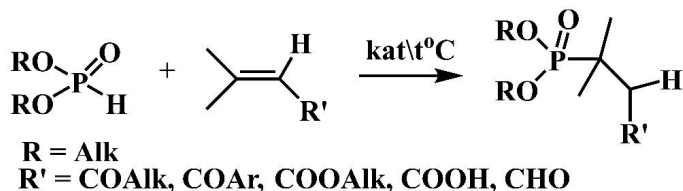
Scheme 1



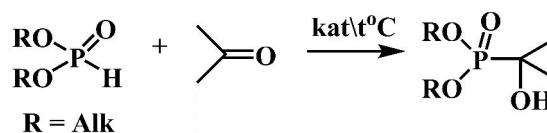
Scheme 2



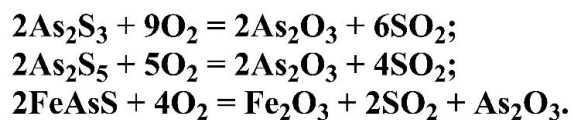
Scheme 3



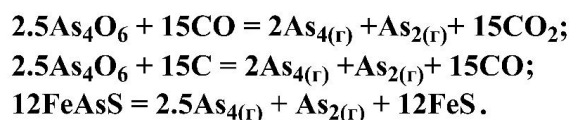
Scheme 4



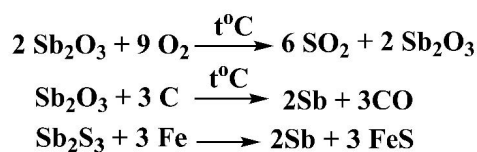
Scheme 5



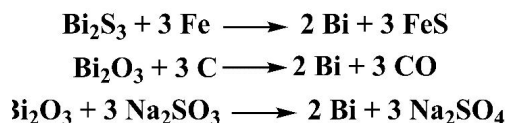
Scheme 6



## Scheme 7



## Scheme 8



## References

1. **D.I. Mendeleev**  
*JRChS*, 1869, **1**, 60 (in Russian).
2. **A. Lavoisier, L.B. Guyton-Morveau, C.-L. Berthollet, A.-F. Fourcroy, J.H. Hassenfratz, P.A. Adet**  
*Méthode de Nomenclature Chimique*, France, Paris, 1787, 314 pp.
3. **V.P. Semenov**  
*Ammonia Production [Proizvodstvo ammiaka]*, USSR, Moscow, Chemistry, 1985, 368 pp. (in Russian).
4. **H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit**  
*Amino Acids, Peptides and Proteins*, USA, New York, Wiley, 1977, 336 pp.
5. **R.F. Furchgott**  
*Angew. Chemie Int. Ed.*, 1999, **38**(13-14), 1870.  
DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<1870::AID-ANIE1870>3.0.CO;2-8
6. **L.J. Ignarro**  
*Angew. Chemie Int. Ed.*, 1999, **38**(13-14), 1882.  
DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<1882::AID-ANIE1882>3.0.CO;2-V.
7. **F. Murad**  
*Angew. Chemie Int. Ed.*, 1999, **38**(13-14), 1856.  
DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<1856::AID-ANIE1856>3.0.CO;2-D.
8. **A. Ihsan, X. Wang, H.-G. Tu, W. Zhang, M.-H. Dai, D.-P. Peng, Y.-L. Wang, L.-L. Huang, D.-M. Chen, S. Mannan, Y.-F. Tao, Z.-L. Liu, Z.-H. Yuan**  
*Food Chem. Toxicol.*, 2013, **51**, 330. DOI: 10.1016/j.fct.2012.10.003.
9. **S.B. Reddy, S.K. Williamson**  
*Expert Opin. Invest. Drugs.*, 2009, **18**(1), 77.  
DOI: 10.1517/13543780802567250.
10. **A.S. Margraf**  
*Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum, ex Scriptis Societati Regiae Scientiarum Exhibitis [Berlin Miscellany for the Increase of Knowledge, from the Published Writings of the Royal Society of Science]*, 1743, **7**, 324.
11. **D. Corbridge**  
*Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, NL, Amsterdam, Elsevier, 1980, 560 pp.
12. **A.E. Arbuzov**  
*J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1906, **38**, 687 (in Russian).
13. **A. Michaelis, R. Kaehne**  
*Chem. Ber.*, 1898, **31**, 1048. DOI: 10.1002/cber.189803101190.
14. **A.N. Pudovik**  
*Dokl. Akad. Nauk SSSR [Herald of AS of the USSR]*, 1952, **83**, 865 (in Russian).
15. **A.N. Pudovik**  
*Zh. Obshch. Khim. [Rus. J. Gen. Chem.]*, 1952, **22**(3), 473 (in Russian).
16. **A.N. Pudovik**  
*Uspekhi khimii [ Rus. Chem. Rev.]*, 1954, **22**(5), 547 (in Russian).
17. **V.S. Abramov**  
*Dokl. Akad. Nauk SSSR [Herald of AS of the USSR]*, 1950, **73**(4), 487 (in Russian).
18. **I.R. Reid**  
*Skeletal Radiol.*, 2011, **40**(9), 1191.  
DOI: 10.1007/s00256-011-1164-9.
19. **A. Lavoisier**  
*Traité Élémentaire de Chimie, présenté dans un ordre nouveau, et d'après des découvertes modernes*, France, Paris, 1789, 192 pp.
20. **N.I. Kopylov, Yu.D. Kaminsky**  
*Arsenic [Myshyak]*, Russia, Novosibirsk, Sib. Univ Publ., 2004, 367 pp. (in Russian).
21. **V.G. Rtskhiladze**  
*Arsenic [Myshyak]*, USSR, Moscow, Metallurgy Publ., 1969, 187 pp. (in Russian).
22. **N.Burford, Y.-Y. Carpenter, E. Conrad, C.D.L. Saunders**  
*Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Ed. H. Sun, Singapore, John Wiley & Sons Ltd, 2011, 383 pp.  
DOI: 10.1002/9780470975503.ch1.
23. **S.C. Grund, K. Hanusch, H.J. Breunig, H.U. Wolf**  
*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006, **4**, 11.  
DOI: 10.1002/14356007.a03\_055.pub2.
24. **T. Kerckring, V. Basile**  
*Triumph-Wagen Antimonii*, Germany, Leipzig, 1624, 350 pp.
25. **I. Silva-Jardim, O.H. Thiemann, F.F. Anibal**  
*J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, **25**(10), 1810.  
DOI: 10.5935/0103-5053.20140229.
26. **J.H. Pott**  
*Exercitationes Chymicae*, Germany, Berlin, 1738, 220 pp.
27. **D.M. Keogan, D.M. Griffith**  
*Molecules*, 2014, **19**(9), 15258.  
DOI: 10.3390/molecules190915258.
28. **J.A. Salvador, S.A. Figueiredo, R.M. Pinto, S.M. Silvestre**  
*Future Med. Chem.*, 2012, **4**(11), 1495. DOI: 10.4155/fmc.12.95.

## «Наноэлементы» в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Подгруппа меди\*

А.А. Семёнова, Н.А. Браже, Э.И. Никельшпарг, И.А. Веселова, Е.А. Гудилин

150-летний юбилей Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева заставляет переосмыслить выдающуюся роль этого фундаментального закона в отношении современных направлений химии, в том числе такой междисциплинарной и высокотехнологичной области, как нанохимия и наноматериалы. Анализ показывает, что основные, наиболее востребованные элементы относятся к первому, второму и частично к третьему периоду. При этом особую, практически важную роль играют благородные металлы вследствие четко выраженной специализации их использования в разработке и внедрении новых аналитических методик, в частности, спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Очевидна необходимость разработки и внедрения принципиально новых, уникальных подходов и средств анализа функционирующих в живых тканях структур, к которым, в частности, и относится метод ГКР, реализующий мультиплексный, неразрушающий пространственно- и времяразрешенный контроль хромопротеинов на уровне предельно низких концентраций в малых объемах проб биологических объектов (тканей, клеток, клеточных структур / органелл), и являющийся важным инновационным методом практической биомедицинской диагностики.

**Ключевые слова:** нанокompозиты, благородные металлы, наночастицы, наноструктуры, ГКР, медицинская диагностика, плазмоника.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №17-03-01067).

### Введение

Роль Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева (ПТЭ) в современной науке огромна и, фактически, она является фундаментальнонаучной основой для прогностических подходов в создании и моделировании структуры и свойств новых поколений конструкционных, функциональных и биоматериалов. В то же время, для перспективной области наноматериалов и нанотехнологий значение ПТЭ в определенном смысле изменяется в силу специфики физико-химических свойств указанного класса материалов и областей их возможного практического использования. Для анализа встречаемости (или распространенности) элементов ПТЭ в составе наноматериалов, а также для получения и исследования наноструктурированных систем можно ввести

технически «информационные нанокларки» (ИНК) элементов (рис. 1) с использованием платформы Web of Science (по аналогии с общеизвестными геохимическими кларковыми числами).

Как следует из рис. 1, всего лишь около 15 химических элементов наиболее востребованы нанотехнологически и, судя по всему, это стабильная, вполне сложившаяся ситуация. ИНК наиболее высоки у H, Li, C, O, Si, Ti, Fe (Co, Ni), Zn, Zr, Ag, Sn, Au, также стоит отметить выделяющиеся по значению ИНК Ln, W, Bi и U.



**СЕМЁНОВА**  
Анна Александровна  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



**БРАЖЕ**  
Надежда Александровна  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



**НИКЕЛЬШПАРГ**  
Звелина Ильинична  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



**ВЕСЕЛОВА**  
Ирина Анатольевна  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



**ГУДИЛИН**  
Евгений Алексеевич  
профессор,  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

На самом деле, представленные данные вполне закономерны и вызывают удивление лишь на первый взгляд. Следует отметить в этой связи, что наноматериалы как новый класс физико-химических, физических и биологических систем предназначены изначально для вполне определенных практических применений. Поэтому первым и важнейшим критерием востребованности элементов для нанотехнологий является именно потенциальное коммерческое внедрение наноматериалов определенного состава, который, в силу существования традиционных для материаловедения корреляций «состав – структура – свойства», и предопределяет область их практического использования. Вероятно, за одним существенным исключением: кислород воздуха как компонент-окислитель позволяет формировать устойчивые в условиях контакта с окружающей средой соединения, которые, в свою очередь, используются в составе многокомпонентных наноматериалов. Второй важнейший критерий – доступность и, желательна, малая токсичность элементов и их соединений, поэтому среди наиболее востребованных преобладают, в основном, «легкие» элементы 1–4 периодов и, за редким исключением, более тяжелые элементы 6, 10, 11 групп длиннопериодного варианта ПТЭ.

Так, водород, литий, углерод – это основные элементы для развития водородной и электрохимической энергетики, кремний – это и солнечная энергетика, и микроэлектроника, включая квантовые точки, «черный» кремний, пористый кремний и т. д. Титан и цинк формируют большое разнообразие оксидных наноструктур, которые являются широкозонными полупроводниками для солнечной энергетики, фотокатализа, сенсорики, в составе устройств отображения информации. Оксид и сульфид цинка формируют также различные варианты квантовых точек (наряду с более токсичными

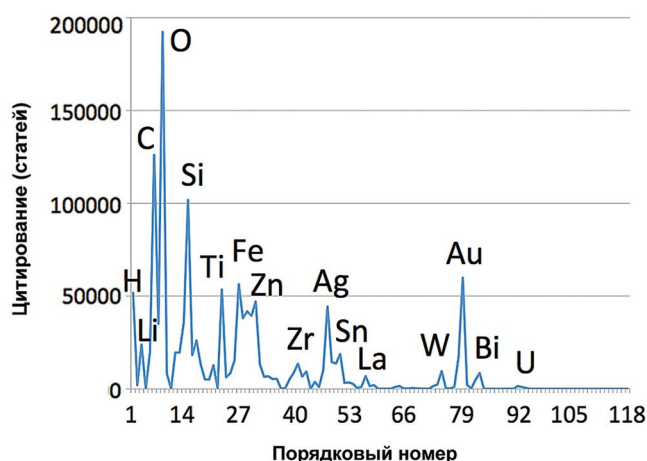


Рис. 1. «Информационные кларки» химических элементов в области наноматериалов и наноструктур (с учетом общего числа записей на платформе Web of Science; каждые 150 000 публикаций – это 0.1%).

квантовыми точками на основе кадмия, селена, теллура). Железо как яркий представитель переходных элементов формирует магнитные наносистемы, в частности, SPION (superparamagnetic iron oxide nanoparticles – суперпарамагнитные наночастицы оксида железа). Находящиеся в этой же области кобальт и никель – это элементы электрохимических систем для хранения и транспортировки энергии, магнитных материалов. Цирконий – типичный компонент для создания топливных элементов (в виде диоксида), олово – компонент прозрачных (полу)проводников для солнечных батарей и устройств отображения информации, а также используется в виде оксидных систем для сенсорных полупроводниковых устройств. Платина – яркий представитель широко востребованных каталитических систем, в том числе и для топливных элементов и сенсоров. Лантан и лантаниды достаточно широко применяются для создания люминесцентных материалов в составе биометок, а также устройств отображения информации. Вольфрам, собственно, как и молибден, широко используется в полифункциональных наноматериалах на основе слоистых дихалькогенидов (в основном дисульфидов). Наконец, самый тяжелый нерадиоактивный элемент – висмут – используется в составе «наноклеточных» (nanocell) термоэлектрических материалов и топологических изоляторов. Уран и актиниды – это элементы не только ядерной энергетики, но и интенсивно развивающейся радиомедицины.

Отдельным блоком среди востребованных нанотехнологических элементов находится золото и серебро, специфика которых заключается в том, что это малотоксичные инертные элементы, которые используются именно в виде наночастиц. Последнее является крайне важным, потому что позволяет создавать основные элементы бурно развивающей-

ся области плазмоники, в которой реализуются новые возможности – от создания оптоэлектронных устройств до высокочувствительного химического анализа [1–3]. Следует особо отметить, что создание новых химически и морфологически модифицированных наноконкомпозитов на основе благородных металлов (рис. 2) и методик их использования для мультиплексного, неразрушающего пространственно- и времязрешенного анализа для неразрушающего исследования живых клеток и клеточных структур является в настоящее время важным направлением научных изысканий [4–6]. Эти изыскания во многих зарубежных и российских научных группах направлены на достижение вполне прагматической цели – разработку новых принципов биомедицинской диагностики и эффективных подходов в персональной медицине [7–9].

Одним из уникальных семейств таких методов, которые естественным образом позволяют достигнуть, казалось бы, труднодостижимую цель “увидеть”, что происходит за клеточными мембранами, является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР или SERS, Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [1–3]. Этот метод сочетает в себе несколько факторов, которые делают его оптимальным для наблюдения за биохимическими и биологическими процессами [7–9].

Во-первых, этот оптический метод анализа позволяет снизить мощность потребляемого лазерно-

го излучения более чем на порядок величины, что позволяет сохранить в неизменном виде тот биологический объект, который подвергается изучению. При этом обычные мощности, которые используются в спектроскопии комбинационного рассеяния, могут в ряде случаев повреждать клетки, поскольку плотность энергии в лазерном пучке способна достигать сотен мощностей излучения Солнца на поверхности Земли.

Во-вторых, чувствительность ГКР позволяет получить спектральные характеристики от отдельных молекул, поскольку коэффициенты усиления колебательных спектров достигают миллионы и миллиарды раз в присутствии плазмонных наноструктур, которые составляют важнейшую материаловедческую часть спектроскопии ГКР. Металлические наноструктуры (серебро, золото) в силу своих физических особенностей “концентрируют” электромагнитное поле вблизи своей поверхности при воздействии лазерного излучения. Эта особенность означа-

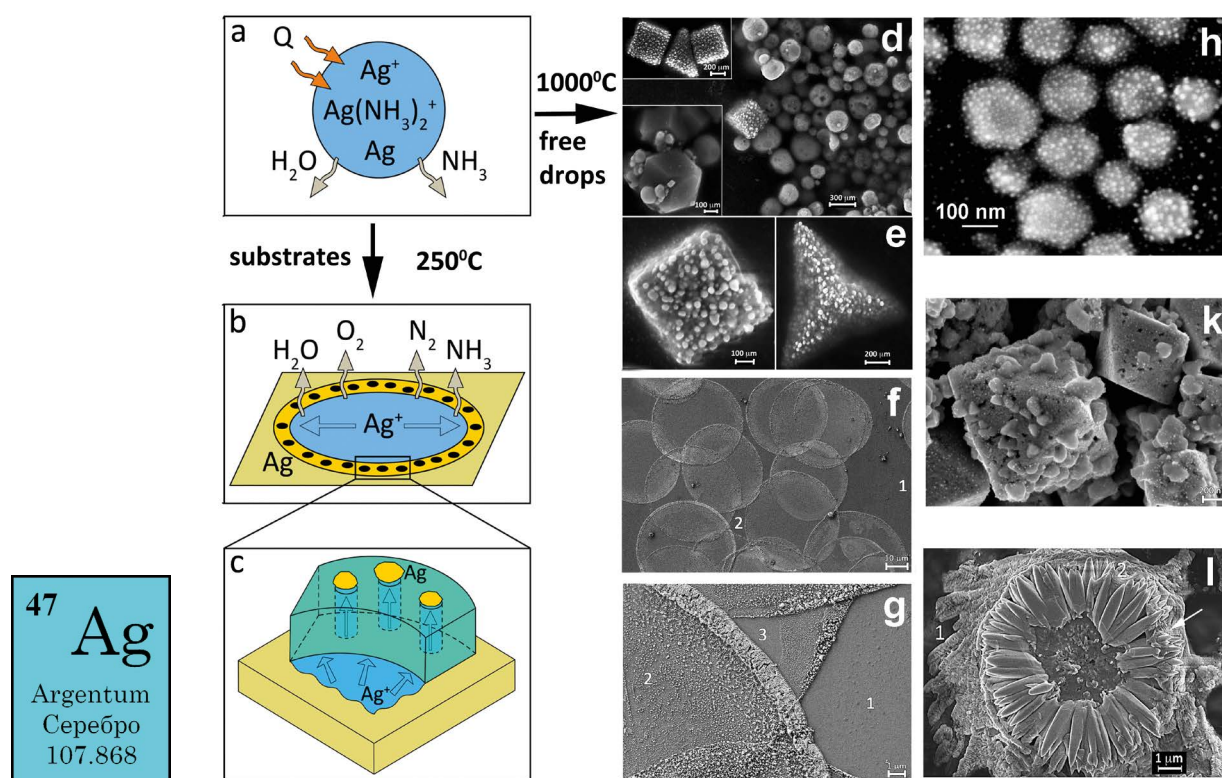


Рис. 2. Разнообразие морфологических форм наноструктурированных материалов на основе серебра, полученных методами «мягкой химии» (данные авторов).



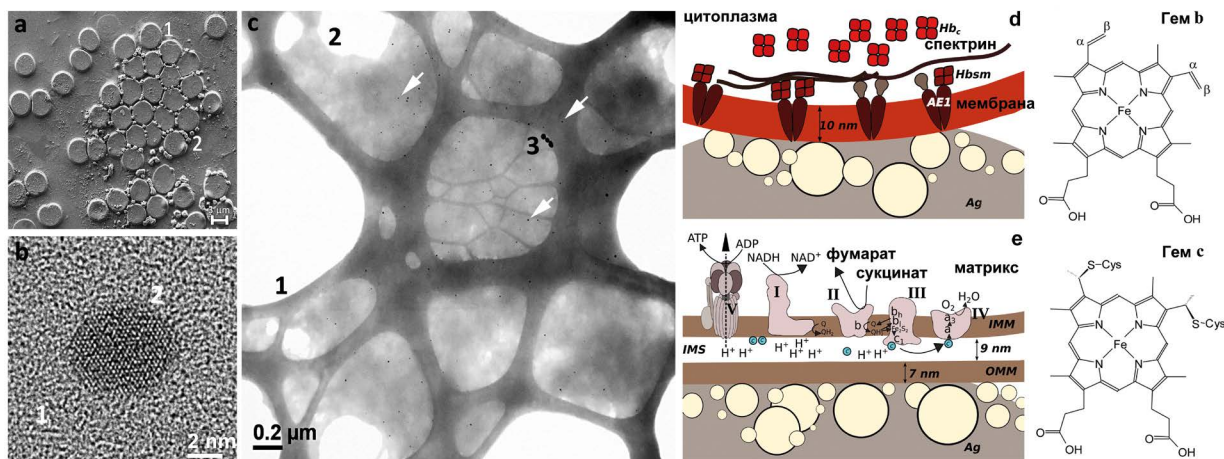


Рис. 3. Структурные формы (d) гемопорфириновых систем и общий вид взаимодействующих с интактными эритроцитами наночастицами серебра (a – c) (данные авторов).

ет, что ГКР может обнаружить аналиты в предельно низких концентрациях, то есть позволяет проводить мониторинг различных интермедиатов биохимических процессов, в том числе тех процессов, которые протекают в живых клетках, следы которых сложно детектировать другими методами.

В-третьих, при использовании ГКР речь идет не только об индикаторных системах, в ряде случаев возможна оценка численных значений концентраций молекул на уровне наномолярных концентраций, и главное, на выходе получают спектральные данные, позволяющие не только достоверно определить тип молекулы, в том числе по колебаниям в области «отпечатков пальцев» (fingerprints), но и получить информацию о ее конформации (структуре), которая может меняться закономерным образом в биологических процессах.

В-четвертых, для реализации метода ГКР не является обязательным наличие прямого физического контакта или абсорбции молекул на поверхности наноструктур. Существенное усиление спектральных характеристик происходит на расстояниях вплоть до 10–15 нм от поверхности наноструктуры. С учетом того, что это расстояние сопоставимо с толщинами мембран различных клеток и клеточных органелл у животных и человека, становится

возможной неинвазивная трансмембранная диагностика примембранных и мембраносвязанных биомолекул, которые практически невозможно исследовать “традиционными” спектро- и микроскопическими методами (рис. 3) [7–9].

Актуальность использования метода ГКР обусловлена современными требованиями по развитию новых методов медицинской экспресс-диагностики, оперирующими небольшими количествами биоматериала (вплоть до единичных клеток, органелл или биомолекул) и не требующими большой продолжительности или стоимости анализа, в том числе для скрининга населения и выявления различных социально значимых заболеваний или, с другой стороны, детального неразрушающего анализа биологических объектов в интересах персональной медицины. Следует отметить, что если в 2012 году можно было найти лишь единичные статьи, которые исследовали возможность применения ГКР-спектроскопии для живых клеток, то в 2015–2016 году таких статей появляется уже более 50 в год, и этот фронт исследований продолжает интенсивно развиваться.

Традиционная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) успешно используется для неинвазивного исследования биологических объектов и в последние годы приобретает популярность в качестве нового аналитического метода для экспресс-анализа. В настоящее время КР-спектроскопия успешно применяется для диагностики и оценки состояния раковых заболеваний, оценки вязкости мембран, оценки состояния бляшек, диагностики заболеваний нервной системы. В то же время метод гигантского комбинационного рассеяния имеет, как отмечалось выше, гораздо большие возможности для анализа физиологических жидкостей и фармакологических препаратов. В качестве основных объектов, которые рассматриваются в мировой практике для ГКР-анализа, фигурируют клет-

ки и клеточные фрагменты (эритроциты, бактерии, вирусы, стволовые клетки, клетки других тканей человека, в том числе раковые), взрывчатые вещества (тринитротолуол, гексаген, тринитроглицерин), отравляющие вещества и лекарственные препараты (6-меркаптопурин, метимазол), маркеры нефтепродуктов (полиароматические и гетероароматические углеводороды, фенолы, тиофены). Таким образом, осуществляемые во всем мире работы в области ГКР имеют сильную практическую направленность, что говорит о необходимости развития отечественных разработок в данной области и о высоком практическом потенциале подобных исследований.

Поверхностный плазмонный резонанс, вызывающий усиление сигнала КР, возникает только тогда, когда расстояние между наночастицей и исследуемой молекулой составляет менее 15–20 нм, что дает возможность говорить о пространственной локализации регистрируемого сигнала ГКР (рис. 3). В связи с этим дизайн наноструктур представляет особый интерес, поскольку ГКР потенциально может применяться в биологии и медицине для усиления интенсивности комбинационного рассеяния из-за увеличения рамановского сечения более чем в  $10^5$ – $10^6$  раз, что позволяет теоретически исследовать конформацию молекул при концентрации менее мМ и нМ.

В ходе проведенных нами исследований хромопротеинов (прежде всего распространенных гемопорфириновых систем) и их комплексов с субстратами (биологически активными соединениями, являющимися маркерами заболеваний, интактных клеток (эритроциты, макрофаги) и клеточных органелл (митохондрии и др.), находящихся в функциональном состоянии) были установлены новые важные закономерности и выявлены новые эффективные подходы по неинвазивному исследованию биологических систем [7–9].

При разработке методик анализа динамики целевых биохимических процессов с участием гемопро-теинов (эритроцитов, митохондрий и свободного гемопорфирина) были приняты во внимание ключевые особенности взаимодействий наночастиц, биологических объектов и среды, которая должна существовать для стабилизации клеток и клеточных структур в состоянии, максимально близком к нативному. В первую очередь во всех методиках установлено максимально допустимое время контакта наноструктурированных подложек с буферными растворами, содержащими хлориды. Оказалось, что 40–60 минут вполне достаточно для проведения полноценной серии измерений, после чего может произойти пассивация наноструктурированных подложек или частичная рекристаллизация их поверхности, однако в течение этого времени не

наблюдается сколь-либо существенного химического или биохимического взаимодействия биологических структур с накапливающимися в растворе ионами благородных металлов. В разработанных методиках также ограничивается мощность использования лазерного излучения для предотвращения фотоповреждений биологических объектов (1–10% от номинальной) и вводится необходимость измерения до 10 спектров как в одной точке (для оценки воспроизводимости измерений и возможного дрейфа интенсивностей), так и в 10–15 отличных точках на наноструктурированной поверхности (чтобы исключить влияние артефактов структурной неоднородности подложки). Предложенные параметры основаны на анализе экспериментального опыта и результатов до 3000 различных единичных измерений (успешных и не успешных), а также анализа результатов исследования процессов фотодеградации биологического материала с использованием возбуждающего излучения различных длин волн (514–532, 633, 785 нм) и мощности лазерного излучения (0.1–100%), а также оптических свойств наноструктурированных материалов и состояния их поверхности.

Для мониторинга эволюции и исследования динамики изменения концентраций метаболитов и интермедиатов в процессе биохимических реакций с участием (и внутри) живых клеток (эритроцитов) и клеточных органелл (митохондрий) использовали измерение временных последовательностей усиленных спектров целевых аналитов с интервалом в несколько секунд и удовлетворительным соотношением сигнал / шум с использованием наноматериалов («ГКР-кино»). Возможность подобного подхода возникла после разработки материалов, которые стабильно и воспроизводимо показывали существенное усиление спектров комбинационного рассеяния эритроцитов и митохон-

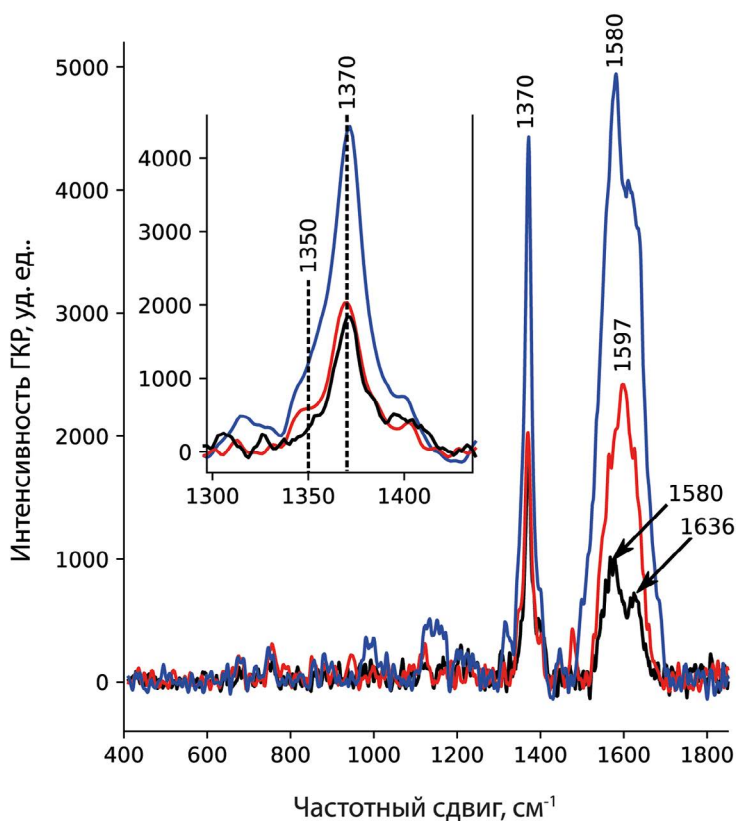
дрий, находившихся в контакте с наноструктурированными поверхностями с эффектом ГКР. Проведение экспериментов проводилось в плоскопараллельной конфигурации оптической схемы, в которой каплю буферного раствора, дополнительных реагентов и эритроцитов или митохондрий объемом около 100 мкл помещали между наноструктурированной ложкой, содержащей серебро, и тонким покровным стеклом. Использование подобной схемы позволяет провести достаточно легкую фокусировку рамановского микроскопа на клетках (эритроцитах) или на кольцевой структуре наноструктурированной подложки, что обеспечивает максимальный коэффициент усиления.

Реконструкция структурных механизмов превращений для биомолекул в низких концентрациях проводилась на важных объектах – эритроцитах и митохондриях. Анализ полученных зависимостей позволил построить реалистичные модели и выявить ключевые особенности изменения конформации гемосодержащих белков – гемоглобина и цитохрома С – при их функционировании на границе с мембранами. Серебряные наноструктурированные поверхности (НСП) позволяют получать спектры ГКР от различных биологических объектов в широком спектральном диапазоне при различном лазерном возбуждении с длинами волн 488, 514, 532 и 633 нм. Такая универсальность НСП объясняется их особым строением: наличием физически контактирующих частиц и иерархических структур размерами 5–100 нм, покрытых серебряными сферами диаметром 20–30 нм. Такая структура, с одной стороны, обеспечивает хорошую адгезию различных биообъектов, включая клетки, органоиды и биомолекулы. С другой стороны, разные по размерам элементы, образующие сложную морфологию НСП, обеспечивают широкий спектральный диапазон

плазмонного резонанса, позволяющий использовать различные лазеры и эффективно работать в низких и высокочастотных спектральных диапазонах [7–9].

Мы обнаружили [7–9], что при использовании лазерного возбуждения с длинами волн 488, 514 и 532 нм разбавленной суспензии митохондрий, помещенной на НСП, можно зарегистрировать интенсивные спектры ГКР, соответствующие спектру ГКР гема цитохрома С дыхательной (электронотранспортной, ЭТЦ) цепи митохондрий (рис. 4–6). В случае использования лазера с длиной волны 488 нм наиболее интенсивными пиками являются пики с положением максимумов на отметках  $1\,370$  и  $1\,580\text{ см}^{-1}$ ; первый из них соответствует симметричным колебаниям колец пирролов, второй – плоскостным колебаниям метиновых мостиков в окисленном цитохроме С. При этом лазерное возбуждение с длиной волны 488 нм приводит к появлению спектра ГКР с наиболее выраженным пиком с максимумом на отметке  $1\,370\text{ см}^{-1}$  в случае отсутствия субстратов ЭТЦ митохондрий, однако при внесении субстратов – малата, пирувата, сукцината – и аденозиндифосфата (АДФ), необходимого для синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) на АТФ-синтазе митохондрий, происходит существенное увеличение интенсивности пика с максимумом на отметке  $1580\text{ см}^{-1}$ , который по интенсивности становится больше пика на отметке  $1370\text{ см}^{-1}$ . Такие изменения спектра говорят об изменении конформации гема цитохрома С в работающей ЭТЦ митохондрий. В условиях, когда межмембранное пространство митохондрий уменьшено за счет набухания матрикса (рис. 4) при внесении субстратов ЭТЦ и инициации синтеза АТФ можно наблюдать появление низкоинтенсивного плеча на отметке  $1\,350\text{ см}^{-1}$ ; это связано с симметричными колебаниями пиррольных колец в восстановленном геме цитохрома С. Отметим однако, что в условиях отсутствия набухания матрикса пик восстановленного цитохрома С на отметке  $1\,350\text{ см}^{-1}$  отсутствует. Этот эффект мы связываем с тем, что восстановленный цитохром С, в отличие от окисленного цитохрома С, не совершает высокоамплитудную диффузию и не подходит близко к наружной митохондриальной мембране; поэтому расстояние от поверхности НСП до восстановленного цитохрома С больше, чем до окисленного цитохрома С, свободно диффундирующего в межмембранном пространстве и приближающегося к внутренней поверхности внешней митохондриальной мембраны.

При использовании лазерного возбуждения с длинами волн 514 и 532 нм спектры ГКР митохондрий также соответствуют спектрам ГКР гема окисленного цитохрома С (рис. 5). При этом струк-



**Рис. 4.** Спектры ГКР суспензии митохондрий, помещенной на СНСП, при лазерном возбуждении с длиной волны 488 нм. Черный спектр – в условиях отсутствия субстратов ЭТЦ, красный спектр – в условиях, приводящих к набуханию матрикса, уменьшению межмембранного пространства в митохондриях и при добавлении в суспензию малата, пирувата, сукцината и АДФ. Синий спектр – при добавлении в суспензию протонофора СССР (carbonyl cyanide *m*-chlorophenylhydrazone – карбонил-цианид-*m*-хлорофенил-гидразон), убирающего градиент протонов и приводящего к ускорению работы ЭТЦ.

тура спектров сходна для обеих длин волн зеленого лазерного возбуждения с тем отличием, что при использовании лазера с длиной волны 532 нм интенсивность спектра примерно в 5–10 раз выше, чем в случае лазера с длиной волны 514 нм, что связано с поглощением света цитохромом С в области 530–550 нм. При сравнении спектров, полученных при использовании лазеров с длинами волн 488, 514 и 532 нм, видно, что для зеленых лазеров область спектров 1 500–1 660  $\text{см}^{-1}$  имеет более выраженную детальную структуру, чем при лазерном возбуждении с длиной волны 488 нм. Эта область соответствует разным по типу симметрии плоскостным колебаниям метиновых мостиков и ее выраженность относительно пика с положением 1372  $\text{см}^{-1}$  (симметричные колебания пиррольных колец в геме) может отражать общую плоскостную подвижность гема. В этих случаях внесение субстратов, АДФ и протонофора СССР, приводящих к ускорению электронного транспорта в ЭТЦ, вызывает увеличение относительной интенсивности пика с максимумом на отметке 1640  $\text{см}^{-1}$ , что (как и в случае лазерного возбуждения с длиной волны

488 нм) свидетельствует об изменении конформации гема окисленного цитохрома. Отметим, что после внесения АДФ в спектре появляется характерный пик АДФ с положением 730  $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что используемые СНСП обеспечивают усиление сигнала КР и для относительно небольших молекул. Полученные нами СНСП с использованием лазерных возбуждений с длинами волн 488, 514 и 532 нм дают возможность исследовать конформационные изменения гема цитохрома С в функционирующих митохондриях, что является крайне важным для изучения способов регуляции активности ЭТЦ митохондрий и возникновения патологий митохондрий.

Использование лазера с длиной волны 633 нм при наличии в суспензии митохондрий пирувата, малата и сукцината не дает интенсивных спектров. Это связано с тем, что лазерное возбуждение с длиной волны 633 нм не дает значимого КР для гемов С-типа и используется обычно только для получения спектров резонансного КР только от концентрированных образцов с гемами А-типа.

В случае СНСП мы не можем зарегистрировать спектры ГКР от цитохромов А/А3 в ЭТЦ митохондрий, так как они находятся во внутренней митохондриальной мембране, что значительно превышает расстояние, на котором еще наблюдается эффект усиления КР. Тем не менее, внесение в суспензию митохондрий АДФ даже в низкой концентрации (10  $\mu\text{M}$ ) приводит к появлению высокоинтенсивных пиков с положением максимумов на отметках 730 и 1 320  $\text{см}^{-1}$ , а также к появлению менее интенсивных пиков с положениями 1 375 и 1 400  $\text{см}^{-1}$ , которые являются характерными пиками АДФ. Данный эффект – существенное усиление сигнала КР от АДФ (и, ожидаемо, от АТФ) на СНСП при лазерном возбуждении с длиной волны 633 нм – можно использовать в различных экспериментах по мониторингу вы-

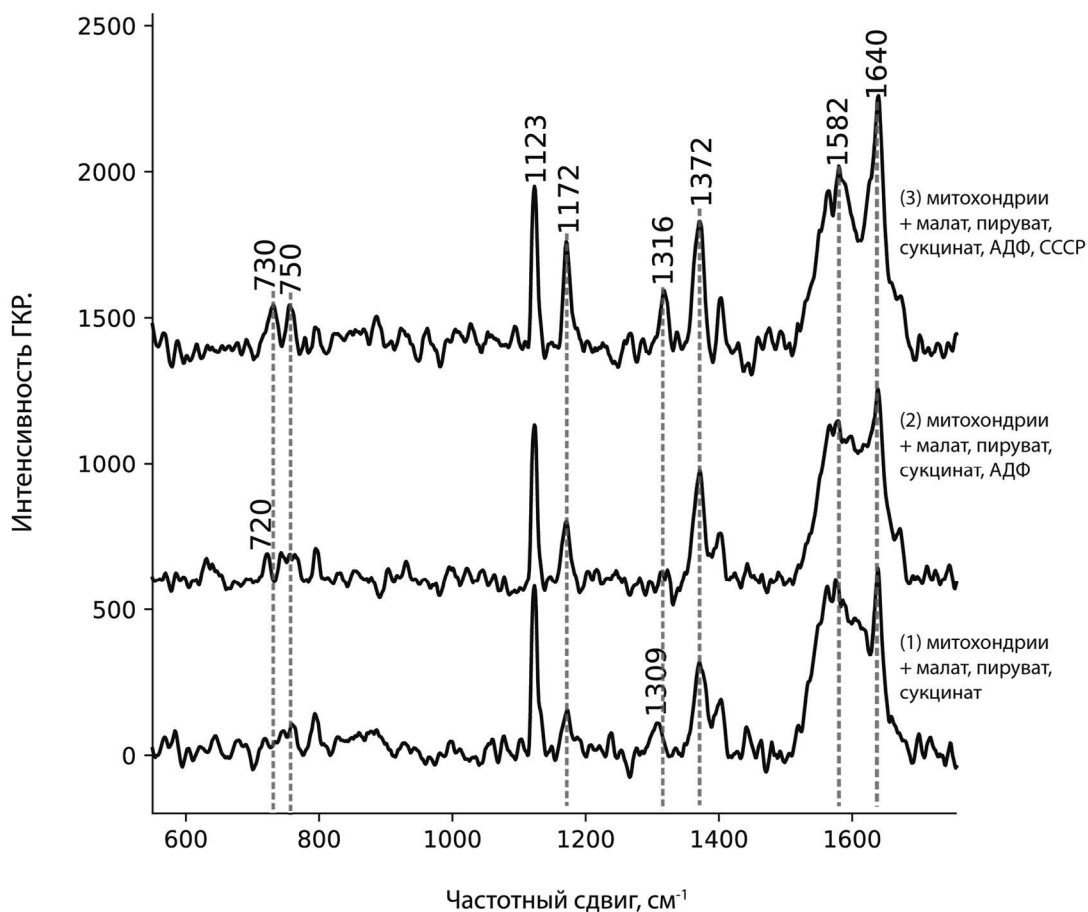


Рис. 5. Спектры ГКР суспензии митохондрий, помещенной на СНСП, при лазерном возбуждении с длиной волны 514 нм. Спектры (1) соответствует спектрам ГКР гема цитохрома С митохондрий при последовательном внесении: малата, пирувата, сукцината (1), АДФ (2) и СССР (3). Все пики, кроме пика с положением 730 см<sup>-1</sup>, соответствуют колебаниям гема окисленного цитохрома С.

деления АДФ из митохондрий при инициации апоптоза, а также из клеток разных типов при экстраклеточной АДФ-сигнализации, когда концентрация АДФ повышается только локально у поверхности мембраны и в связи с этим не может быть детектирована при помощи хемилюминисцентных методов, требующих более высоких концентраций АДФ.

Мы также показали, что с использованием лазерного возбуждения с длиной волны 633 нм можно зарегистрировать спектр ГКР митохондрий в высокочастотной области спектра (рис. 3): 2 800–3 000 см<sup>-1</sup>. Спектр представляет собой три близко расположенных пика с положением максимумов на отметках 2 873, 2 930 и 2 967 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют колебаниям связей С—Н и С—СН<sub>3</sub> в белках и липидах внешней митохондриальной мембраны. Таким образом, данную длину волны



Рис. 6. ГКР-спектр суспензии митохондрий, помещенной на СНСП, при лазерном возбуждении с длиной волны 633 нм. Спектр соответствует колебаниям связей С—Н и С—СН<sub>3</sub> в липидах и белках внешней митохондриальной мембраны митохондрий.

возбуждения и СНСП можно использовать для контроля состояния плазматической мембраны клеток или мембран изолированных органоидов.

### Выводы

Таким образом, благородные металлы и наноструктуры на их основе играют в настоящее время важную роль в развитии инновационных методов



partially to the 3<sup>rd</sup> periods, wherein a special practically important role is played by the noble metals because of their clear «specialization» in the development and implementation of new analytical techniques, in particular, the surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). There is an obvious need to develop and introduce fundamentally new, unique approaches and tools for the analysis of functioning living tissue structures. And SERS is precisely such a method, which implements multiplex, noninvasive spatially- and time-resolved control of chromoproteins at the extremely low concentrations in small volumes of samples of biological objects (tissues, cells, cell structures / organelles), and is an important innovative method of practical biomedical diagnostics.

**Keywords:** nanocomposites, noble metals, nanoparticles, nanostructures, SERS, biomedical diagnostics, plasmonics.

\* The work was financially supported by RFBR (project 17-03-01067).

**Images & Tables**

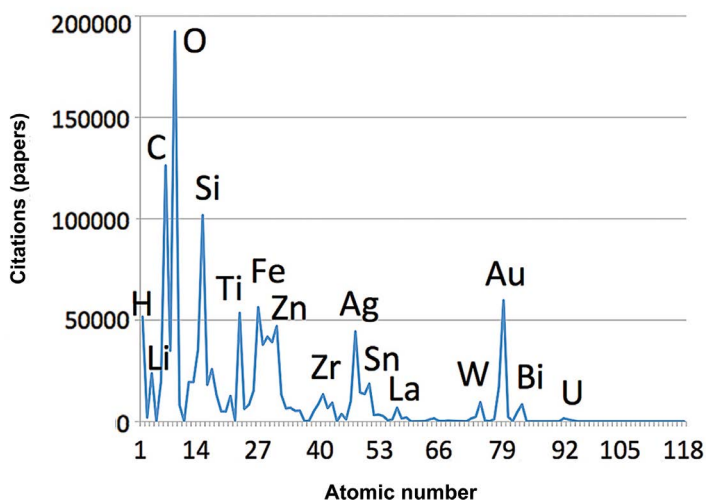


Fig. 1. “Informational nanoclarks” of chemical elements (according to the Web of Science records; 150 000 publications are 0.1% (authors’ data)).

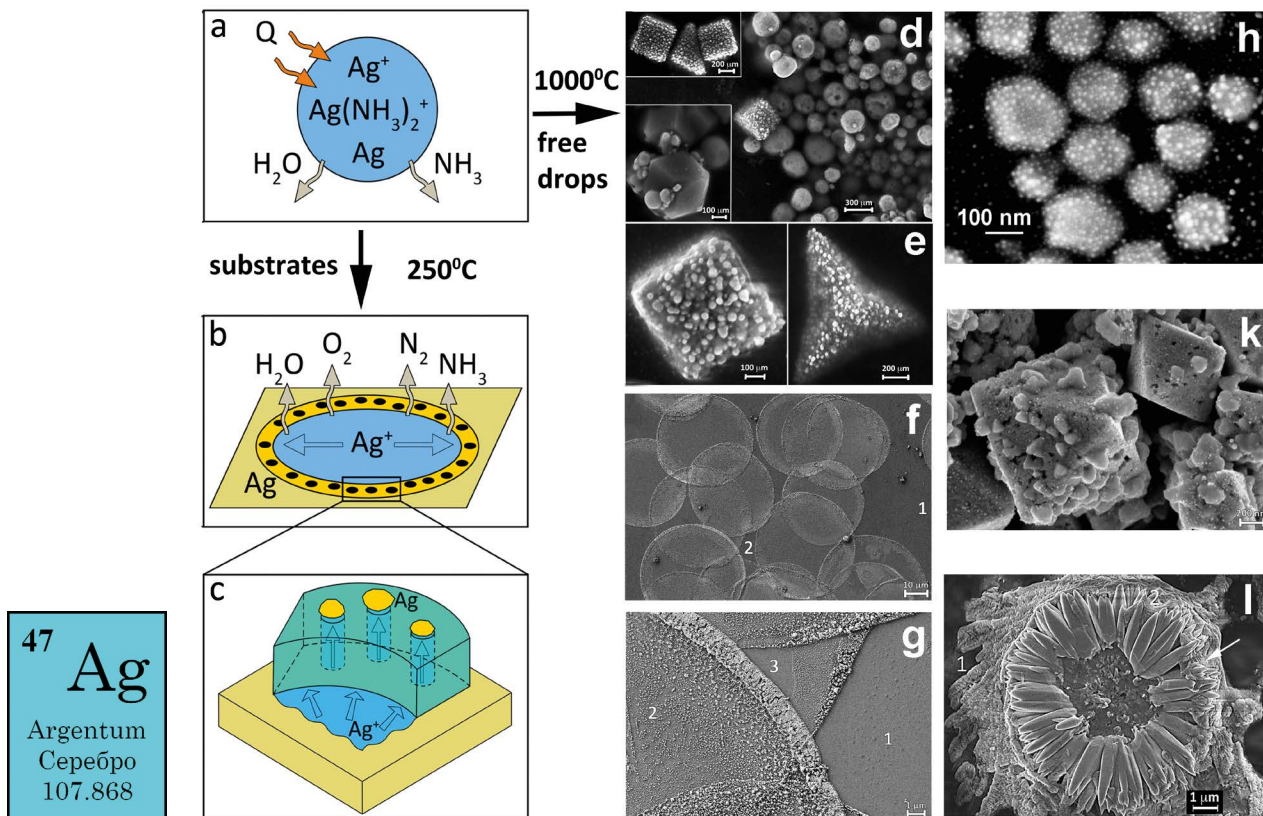


Fig. 2. Variety of morphological forms of silver-based nanostructured materials prepared with soft chemistry approaches (authors’ data).

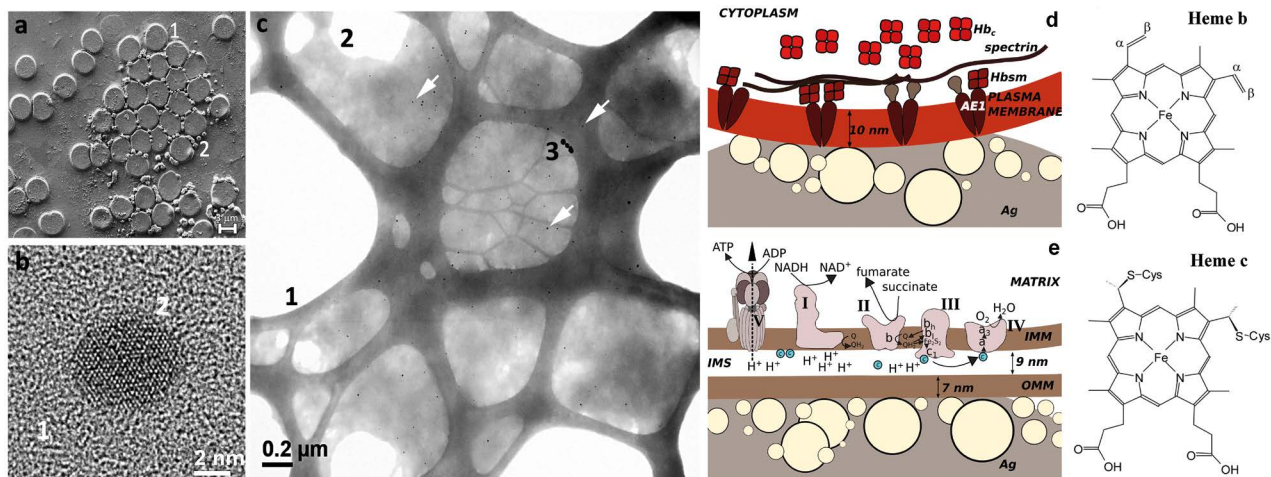


Fig. 3. Structural forms of heme systems (d) and a general view of silver nanoparticles in a contact with intact erythrocytes (a – c) (authors' data).

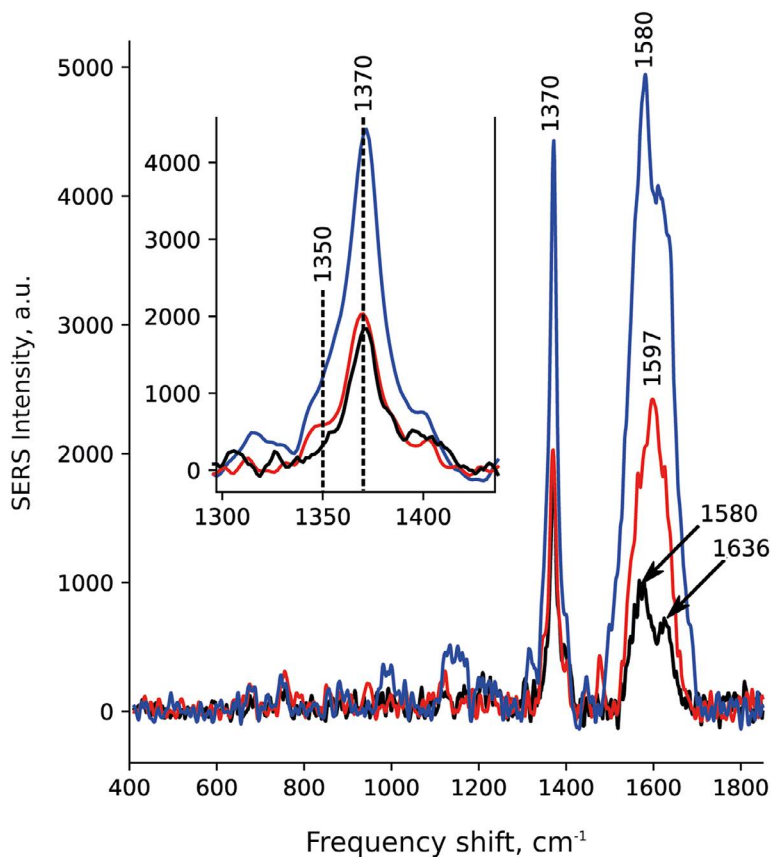


Fig. 4. SERS (surface-enhanced Raman spectra) of mitochondria suspension placed on silver nanostructured surface under laser excitation at 488 nm wavelength. Black spectrum – without substrates of respiratory chain (electron transport chain, ETC); red spectrum – under conditions of the increased matrix volume and the decrease in the intermembrane space and under application of malate, pyruvate, succinate and ADP; blue spectrum – under application of protonophore CCCP causing the dissipation of the  $H^+$ -gradient and increasing the ETC activity (authors' data).



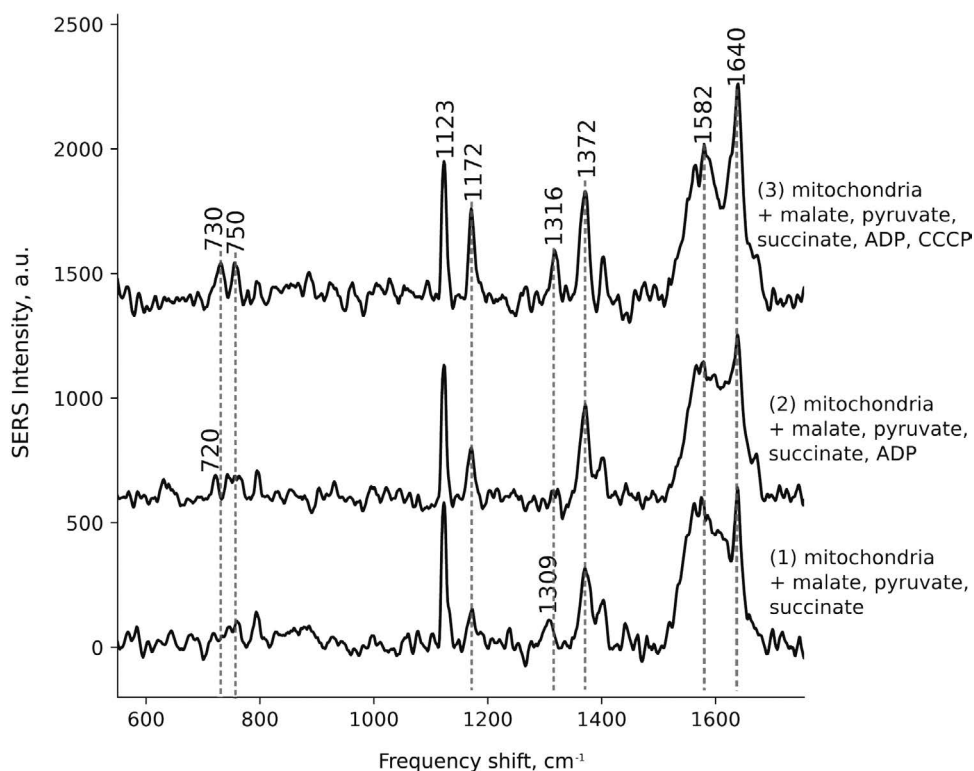


Fig.5. SERS spectra of mitochondria suspension placed on silver nanostructured surface under laser excitation at 514 nm wavelength. SERS spectra correspond to the subsequent insertions of: malate, pyruvate and succinate (1); ADP (2); CCCP (3). All peaks (besides the peak at 730 cm<sup>-1</sup>) correspond to vibration of heme bonds in oxidized cytochrome C (authors' data).

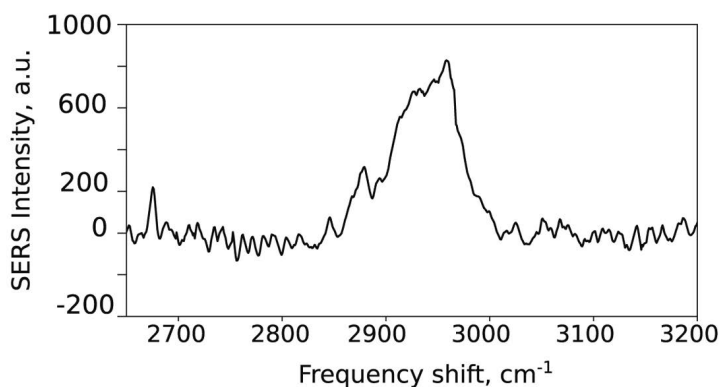


Fig. 6. SERS spectrum of mitochondria suspension placed on silver nanostructured surface under laser excitation at 633 nm wavelength. Spectrum corresponds to vibrations of C—H and C—CH<sub>3</sub> bonds in lipids and proteins of the outer mitochondrial membrane (authors' data).

## References

1. A. Guerrero-Martínez, S. Barbosa, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán  
*Current opinion in colloid & Interface Science*, 2011, **16**(2), 118.  
DOI: 10.1016/j.cocis.2010.12.007.
2. L. Polavarapu, J. Perez-Juste, Q. Xu, L.M. Liz-Marzán  
*J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(36), 7460. DOI: 10.1039/C4TC01142B.
3. R.A. Alvarez-Puebla, L.M. Liz-Marzán  
*Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**(8), 1011. DOI: 10.1039/C002437F
4. G.J. Puppels, F.F.M. de Mul, C. Otto, J. Greve, M. Robert-Nicoud, D.J. Arndt-Jovin, T.M. Jovin  
*Nature*, 1990, **347**, 301. DOI: 10.1038/347301a0.
5. B.R. Wood, P. Caspers, G.J. Puppels, S. Pandiancherri, D. McNaughton  
*Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **387**(5), 1691.  
DOI: 10.1007/s00216-006-0881-8.
6. A. Marz, B. Monch, P. Rosch, M. Kiehntopf, T. Henkel, J. Popp  
*Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **400**(9), 2755.  
DOI: 10.1007/s00216-011-4811-z.
7. A.S. Sarycheva, N.A. Brazhe, A.A. Baizhumanov, E.I. Nikelshparg, A.A. Semenova, A.V. Garshev, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, G.V. Maksimov, O.V. Sosnovtseva, E.A. Goodilin  
*J. Mater. Chem. B*, 2016, **3**(4), 539. DOI: 10.1039/C5TB01886B.
8. N.A. Brazhe, A.B. Evlyukhin, E.A. Goodilin, A.A. Semenova, S.M. Novikov, S.I. Bozhevolyi, B.N. Chichkov, A.S. Sarycheva, A.A. Baizhumanov, E.I. Nikelshparg, L.I. Deev, E.G. Maksimov, G.V. Maksimov, O.V. Sosnovtseva  
*Sci. Rep.*, 2015, **5**, 13793. DOI: 10.1038/srep13793.
9. A.A. Semenova, E.A. Goodilin, N.A. Brazhe, V.K. Ivanov, A.E. Baranchikov, V.A. Lebedev, A.E. Goldt, O.V. Sosnovtseva, S.V. Savilov, A.V. Egorov, A.R. Brazhe, E.Y. Parshina, O.G. Luneva, G.V. Maksimov, Yu.D. Tretyakov  
*J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(47), 24530. DOI: 10.1039/C2JM34686A.

## Комплексы редко- и щелочноземельных элементов в катализе межмолекулярного гидрофосфинирования кратных связей C—C\*

И.В. Лапшин, А. А. Кисель, А.А. Трифонов

Согласно решению ООН, 2019 год объявлен Международным годом Периодической таблицы химических элементов. В последние несколько десятилетий большой интерес привлекают соединения редкоземельных элементов, открытых во времена создания Периодической системы. Данный обзор посвящен достижениям в области межмолекулярного гидрофосфинирования алкенов и алкинов, катализируемого комплексами редко- и щелочноземельных металлов. Каталитическое гидрофосфинирование (присоединение связи P—H по кратным связям C—C) является эффективным атом-экономным методом получения фосфорорганических соединений, находящих широкое применение в промышленном синтезе, фармацевтике, агрохимии и других областях. Большие величины ионных радиусов лантаноидов и щелочноземельных металлов в сочетании с высокой Льюисовской кислотностью обеспечивают их соединениям ярко выраженную склонность к комплексообразованию и, соответственно, высокие значения координационных чисел. Высокая реакционная способность связей M—E (E = C, H, N), легкость протекания реакций метатезиса  $\sigma$ -связи, а также реакций внедрения по связи Ln—P кратных связей C—C определяет перспективность этих соединений в катализе гидрофосфинирования алкенов и алкинов. Поэтому комплексы малотоксичных и распространенных в природе лантаноидов и щелочноземельных элементов могут быть более дешевой и эффективной альтернативой соединениям поздних *d*-переходных элементов в катализе реакций образования связи C—P.

**Ключевые слова:** фосфин, фосфорорганические соединения, лантаноиды, кальций, гомогенный катализ, гидрофосфинирование.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-43-520036).

Металлоорганические соединения лантаноидов обладают необычайно богатой химией, что делает их многообещающими объектами для исследований в области катализа. Несмотря на некоторое отставание в развитии металлоорганической химии лантаноидов по сравнению с *d*-переходными металлами, за последние два десятилетия органолантаноиды стремительно и триумфально вторглись в область гомогенного катализа, что привело к более глубокому пониманию механизма превращений ненасыщенных субстратов, промотируемых этими соединениями, и их отличия от механизмов каталитических

реакций *d*-переходных металлов. Благодаря высокой электрофильности, кинетической лабильности Ln-центров и высокой реакционной способности связи Ln—E (E = C, H, N), комплексы лантаноидов легко подвергаются внедрению кратных связей углерод-углерод [1, 2], а также метатезису  $\sigma$ -связей [3, 4]. Этот комплекс свойств определяет высокий потенциал комплексов лантаноидов в различных каталитических

**ЛАПШИН**

**Иван Вадимович**  
Институт  
металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН

**КИСЕЛЬ**

**Александр Андреевич**  
Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Институт металлоорганической  
химии им. Г. А. Разуваева РАН

**ТРИФОНОВ**

**Александр Анатольевич**  
профессор,  
директор Института элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Институт металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН

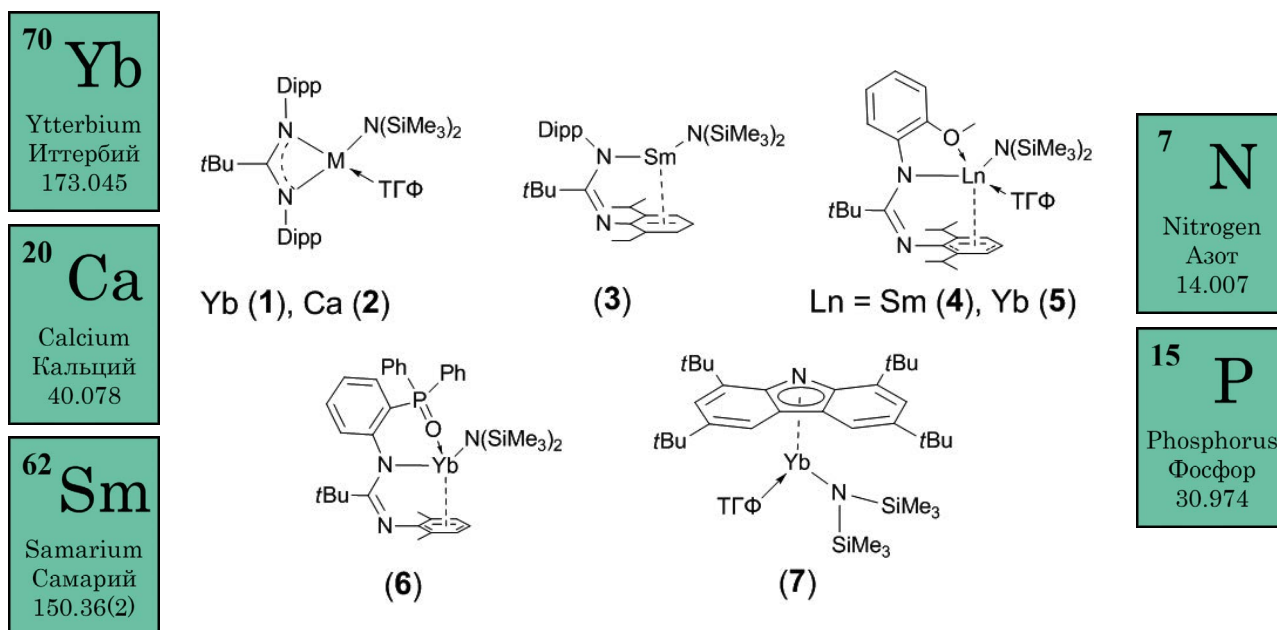


Рис. 1. Амидные комплексы 1–7.

реакциях ненасыщенных субстратов, таких как гидрирование [5, 6], полимеризация [7, 8], гидросилилирование [9], гидроборирование [10, 11], гидроалкоксилирование и гидротиирование [12]. Кроме того, важными достоинствами лантаноидов являются их нетоксичность, относительная распространенность в природе и коммерческая доступность. Близость химических свойств лантаноидов при существенном изменении величин ионных радиусов в их ряду ( $\text{La}^{3+} - 1.160 \text{ \AA}$ ,  $\text{Lu}^{3+} - 0.977 \text{ \AA}$ ) [13] дает уникальную возможность оптимизации реакционной способности металлокомплекса как посредством рационального дизайна координационной сферы иона металла, так и путем подбора радиуса центрального атома в соответствии со спецификой катализируемой реакции.

Синтез фосфорсодержащих органических соединений, которые широко используются в самых разных сферах человеческой деятельности, может быть перспективной областью каталитического использования комплексов лантаноидов. Каталитическое гидрофосфинирование [14] является реакцией присоединения связи P—H по кратным связям C—C, и предлагает эффек-

тивный и элегантный синтетический подход к получению фосфинов. Действительно, эта реакция является атом-экономным, природосберегающим синтетическим методом, позволяющим осуществлять контроль регио-, хемо- и стереоселективности в условиях катализа [15, 16]. К настоящему времени значительный прогресс был достигнут в разработке эффективных и селективных катализаторов внутримолекулярного гидрофосфинирования [17, 18], в то время как развитие межмолекулярной версии этой реакции остается нерешенной проблемой.

Серия гетеролептических амидных комплексов Ln(II) (Ln = Sm, Yb) и Ca (рис. 1, 1–7) [19, 20] была использована в катализе реакции гидрофосфинирования стирола дифенилфосфином. Все соединения показали себя эффективными и региоселективными катализаторами этого превращения, обеспечивающими образование исключительно продукта присоединения против правила Марковникова.

Комплексы 2–4, 6 показали наибольшую активность и позволили достичь количественных конверсий за 2 ч при 60°C. Активность всей серии комплексов значительно превышает активность симметричного бис-амидного комплекса  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}(\text{TGF})_2$ , подчеркивая тем самым важность вспомогательного лиганда в дизайне каталитического центра и повышении каталитической активности. Комплекс 7 позволяет достигать 92% конверсии за 4 ч при 60°C даже при загрузке катализатора 1% мольн. Стоит отметить, что комплекс кальция 2 показывает лучшую каталитическую активность, в сравнении с изоструктурным Yb аналогом 1: 100% против 58% за 2 ч. Амидный комплекс самария 3, содержащий тот же амидатный лиганд, но не имеющий координа-

Схема 1

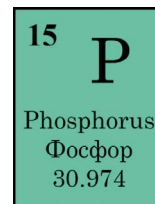
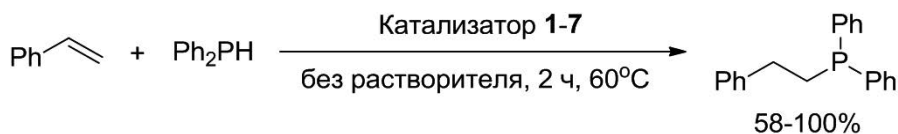


Схема 2



рованной молекулы ТГФ, также более активен, чем комплекс иттербия **1**. В паре изоструктурных комплексов **4** и **5** соединение самария значительно более эффективно в гидрофосфинировании стирола дифенилфосфином в сравнении с иттербиевым аналогом **5** (100% против 26%). В серии комплексов иттербия **1**, **5**, **6** тридентатный амидинатный лиганд, содержащий дополнительную донорную группу  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  обеспечивает наибольшую каталитическую активность (58, 26 и 100% соответственно) [20]. На *схеме 1* показано гидрофосфинирование стирола с  $\text{Ph}_2\text{PH}$ .

Подробные кинетические исследования реакции гидрофосфинирования стирола дифенилфосфином в присутствии комплекса **7** указывают на нулевой порядок реакции по фосфину, первый порядок по стиrolу, а порядок по катализатору составляет 0.5 [19]. Комплексы **1-7** были использованы в качестве прекатализаторов межмолекулярного гидрофосфинирования стирола первичным фосфином  $\text{PhPH}_2$ . Каталитические тесты проводились либо без растворителя ( $[\text{стирол}]:[\text{PhPH}_2] = 1:1$ ), либо в растворе  $\text{C}_6\text{D}_6$  при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии 2 мольных процентов прекатализатора (*схема 2*). Комплексы **1-7** катализируют присоединение  $\text{PhPH}_2$  к стиrolу [20].

Несмотря на большой объем дифенилфосфина по сравнению с фенилфосфином, реакция присоединения первого к стиrolу проходит намного быстрее. Все катализаторы оказались хемоселективными,

способствуя образованию продукта однократного присоединения – вторичного фосфина  $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)\text{PhPH}$  с селективностью выше 95%. Более того, все катализаторы позволяют проводить реакцию гидрофосфинирования региоселективно с образованием исключительно продукта присоединения против правила Марковникова (2,1-присоединение). На каталитическую активность комплексов влияют как природа центрального атома металла, так и природа вспомогательного лиганда. В серии комплексов, содержащих один тот же амидинатный лиганд, каталитическая активность уменьшается в порядке  $2 \geq 3 > 1$ . TOF находятся в диапазоне  $\approx 0.3\text{--}0.7 \text{ ч}^{-1}$ . Однако использование тридентатного амидинатного лиганда позволяет значительно увеличить каталитическую активность: для комплекса **4** TOF составляет  $8.3 \text{ ч}^{-1}$ .

Было исследовано влияние электронных свойств стирольных субстратов на скорость реакции [20]. Серия каталитических тестов реакций

Схема 3

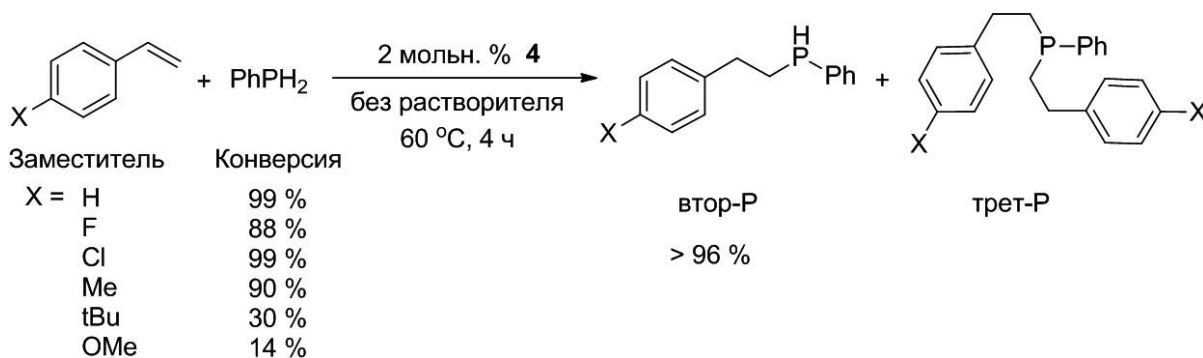
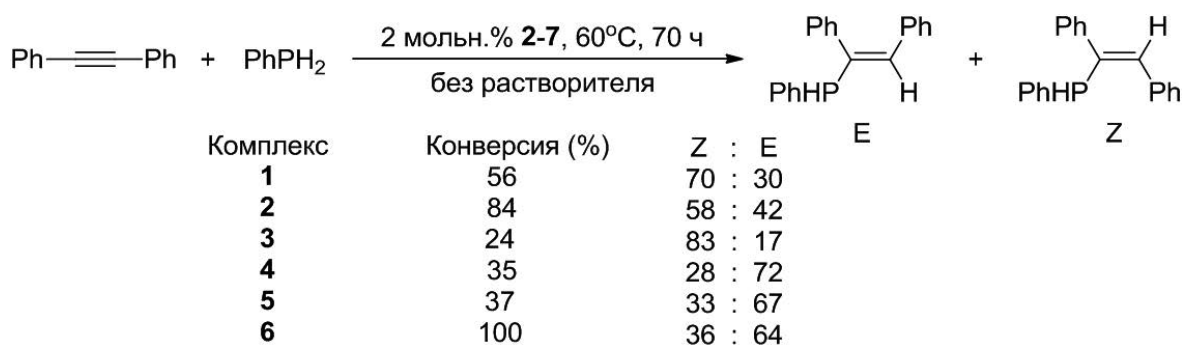


Схема 4



гидрофосфинирования стиролов, имеющих различные заместители в пара-положении ароматического кольца, фенилфосфином, катализируемых комплексом **4**, показала, что электрон-акцепторные заместители (Cl, F) не оказывают влияния на скорость реакции, в то время как электрон-донорные заместители (Me, *t*Bu, MeO) заметно ее снижают (схема 3). Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными наблюдениями групп Hill [21] и Carpentier [22, 23], которые предполагают стабилизацию частичного отрицательного заряда бензильного атома углерода в поляризованном четырехцентровом цикле, образующегося на лимитирующей скорости стадии процесса – метатезиса  $\sigma$ -связи за счет электрон-акцепторных пара-заместителей. В то же время электрон-донорные пара-заместители фенильного кольца стирольного субстрата дестабилизируют переходное состояние.

Комплексы **1-6** позволяют осуществлять присоединение  $\text{PhPH}_2$  к интернальной  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи толана (схема 4). Высокие (84%) количественные конверсии субстратов были достигнуты при использовании комплексов **2** и **6**. Неожиданно в серии комплексов **1-3**, имеющих один и тот же амидинатный лиганд, комплекс самария, несмотря на самый большой ионный радиус, показал наименьшую активность (24% против 56% для **1**). Использование соединений **1-6** в катализе гидрофосфинирования толана приводит к образованию смеси *E*- и *Z*-изоме-

ров. Наивысшая селективность образования *E*-изомера наблюдается для комплекса **3** (*E*:*Z* = 83:17).

В 2016 г. были опубликованы статьи [24, 25] о синтезе амидных комплексов Yb(II) и Sm(II), содержащих аминоэфир-фенолятные лиганды  $\{\text{LO}^{\text{NO}_2}\}\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**8**),  $\{\text{LO}^{\text{NO}_2}\}\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**9**),  $\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**10**),  $\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**11**), а также двух амидных и двух алкильных производных кальция и стронция  $\{\text{LO}^{\text{NO}_2}\}\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**12**),  $\{\text{LO}^{\text{NO}_2}\}\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**13**),  $\{\text{LO}^{\text{NO}_2}\}\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (ТГФ) (**14**),  $\{\text{LO}^{\text{NO}_2}\}\text{Sr}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**15**) (рис. 2). Каталитические тесты комплексов **8-15** в реакции гидрофосфинирования стирола фенилфосфином ( $[\text{стирол}]_0/[\text{PhPH}_2]_0/[\text{прекатализатор}]_0 = 50:50:1$ ) проводились в  $\text{C}_6\text{D}_6$  при температуре 25–60°C. Эти комплексы показали себя высокоактивными прекатализаторами межмолекулярного гидрофосфинирования стирольных производных фенилфосфином, способными достичь значений TON до 2 150, а TOF до 30 ч<sup>-1</sup>, и обладающими хемоселективностью в диапазоне 95–99% (схема 5). Реакции полностью регио- (против правила Марковникова) и хемоселективны, приводят к образованию вторичного фосфина с селективностью > 95%. Каталитическая активность комплексов Yb(II), и особенно  $\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**10**), содержащего фенолятный лиганд с объемным краун-эфирным заместителем, заметно превышает активности кальциевых аналогов. Комплексы **10** (Yb) и **11** (Sm), содержащие лиганд с наибольшей дентатностью ( $\{\text{LO}^{\text{NO}_4}\}$ ), оказались наиболее активными катализаторами. Следует отметить, что для комплексов иттербия активность возрастает с дентатностью лиганда. Алкильные и амидные комплексы кальция **13** и **14** проявляют близкую активность, что указывает на отсутствие сильного эффекта уходящей группы.

Комплекс **10** позволяет осуществлять превращение 2 500 эквивалентов каждого из субстратов, обеспечивая достижение 86% конверсии (TON = 2 150; TOF = 30 ч<sup>-1</sup>) за 72 ч. В случае проведения реакции гидрофосфинирования при молярном соотношении

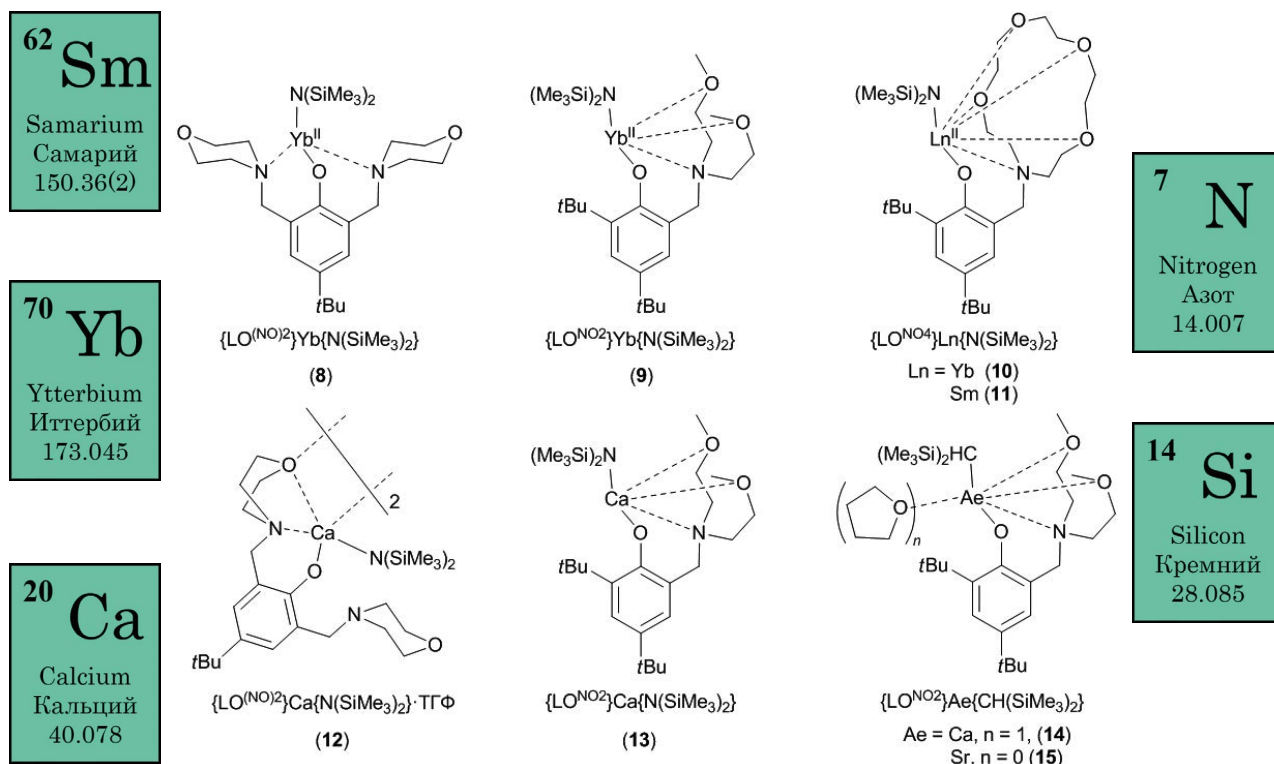


Рис. 2. Фенолятные комплексы 8–15.

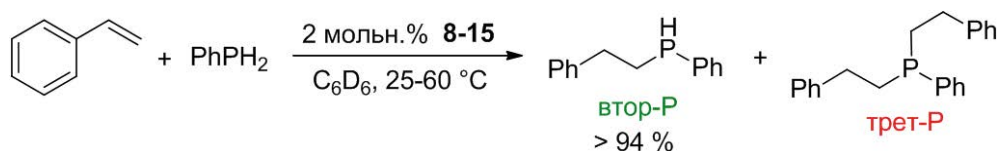
[стирол]<sub>0</sub>/[PhPH<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 2:1, происходило селективное образование третичного фосфина с количественной конверсией.

Комплекс **10** был использован для одnoreакторного двухстадийного синтеза несимметричных третичных фосфинов, имеющих три разных заместителя у атома фосфора (схема б). На первой стадии гидрофосфинирование эквивалентных количеств стирола и фенилфосфина приводит к образованию вторичного фосфина, а затем в реакционную смесь добавлялся второй эквивалент стирольного производного. Была проведена серия таких экспериментов, в которых использовались стиролы с различными заместителями в пара-положении (X = Cl, F, *t*Bu, OMe) стирольного субстрата. Для обычного стирола (X = H), а также для 4-Cl и 4-F замещенных производных вторая стадия процесса проходит количественно за 3 часа с образованием несимметричного третичного фосфина. Для 4-*t*Bu замещенного стирола реакция идет медленнее, достигая 56% за 20 часов, в то время как для стирола с очень электрон-донорным заместителем 4-OMe она не идет вообще. Таким образом, скорость реакции чувствительна к

электронным эффектам стирольных субстратов и увеличивается в ряду OMe < *t*Bu < H, F, Cl.

Для реакции гидрофосфинирования 4-*t*Bu-стирола и PhPH<sub>2</sub>, катализируемой комплексом **10**, было установлено уравнение скорости реакции:  $v = k [4-tBu-стирол] \cdot [10]$ . Кинетические исследования также показали, что скорость реакции увеличивается при введении электрон-акцепторных заместителей в пара-положение стирольного субстрата. Установлено, что лимитирующей стадией каталитической реакции гидрофосфинирования является внедрение алкена по связи Yb–P. Активационные параметры реакции  $\Delta H^\ddagger = 7.2$  ккал·моль<sup>-1</sup> и  $\Delta S^\ddagger = -46.4$  кал·моль<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> были определены по методу Айринга и соответствуют значению  $\Delta G^\ddagger = 21.0$  ккал·моль<sup>-1</sup> при 25°C. Эти величины указывают на то, что реакция контролируется

Схема 5

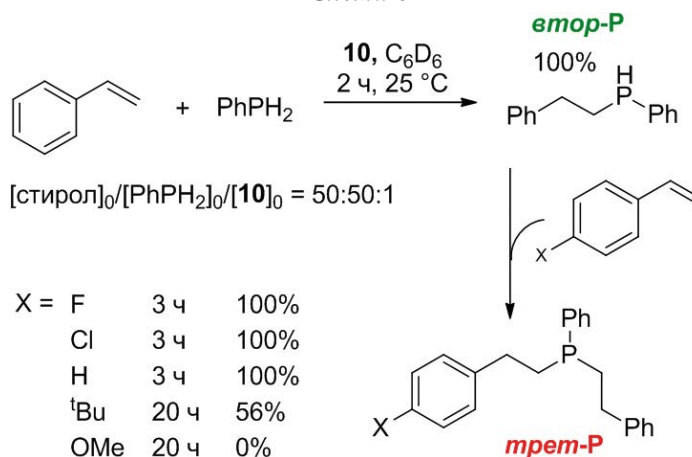


высоким энтропийным барьером и имеет ассоциативный механизм, протекающий в высоко упорядоченном переходном состоянии. Кинетические исследования реакции между двумя эквивалентами 4-*t*Bu-стирола и PhPH<sub>2</sub>, катализируемой комплексом **10** и приводящей к образованию вторичного и третичного фосфинов (моно- и ди-гидрофосфинирование), показали, что образование вторичного фосфина полностью хемоспецифично, и только когда весь PhPH<sub>2</sub> прореагировал, начинается алкилирование второй Р-Н связи и образование третичного фосфина. Обнаружено, что хотя скорости реакции первичного и вторичного фосфинов с 4-*t*Bu-стиролом очень близки, метатезис σ-связи реакционного интермедиата с вторичным фосфином заметно медленнее, чем с первичным.

В 2015 г. [26] был опубликован первый пример межмолекулярного гидрофосфинирования алкенов, катализируемого трехвалентными алкильными и гидридными комплексами иттрия (рис. 3).

Было обнаружено, что нейтральный и ионный алкильные комплексы [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Me)=C(Me)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>-2,6] Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(ТГФ)<sub>2</sub> (**16**), {[2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Me)=C(Me)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>-2,6] Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sup>-</sup> {Li(ТГФ)<sub>4</sub>}<sup>+</sup> (**17**), гидридный комплекс {[2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Me)=C(Me)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>-2,6] Y(ТГФ)(μ-H)}<sub>2</sub> (μ-ТГФ) (**18**), координированные дианионным ендиамидным лиган-

Схема 6



дом [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Me)C(=CH<sub>2</sub>)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>-2,6]<sub>2</sub> (схемы 7–8), а также родственный бис-алкильный комплекс иттрия [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC(Me)C(=CH<sub>2</sub>)NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>*i*Pr<sub>2</sub>-2,6] Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ТГФ) (**19**) [26] являются эффективными прекатализаторами гидрофосфинирования стирола и 4-винилпиридина фенил- и дифенилфосфинами, позволяющими достигать количественной конверсии субстратов за 72 часа с исключительным образованием продуктов присоединения против правила Марковникова (схема 9).

Важно отметить, что комплекс **17** способен катализировать присоединение Ph<sub>2</sub>PH по связи С=С даже исключительно инертного 1-нонена с конверсией 17%. До этого единственным примером каталитического гидрофосфинирования алифатических 1-алкенов был металлоциклический алкильный комплекс циркония, опубликованный группой Waterman [27].

Во всех каталитических тестах с PhPH<sub>2</sub> комплексы **16–19** демонстрируют превосходную хемоселективность: при соотношении субстратов 1:1 было обнаружено образование продукта присоединения только одной Р–Н связи. Реакции взаимодействия PhPH<sub>2</sub> с двумя эквивалентами стирола в присутствии комплексов **16–19** приводят к получению ис-

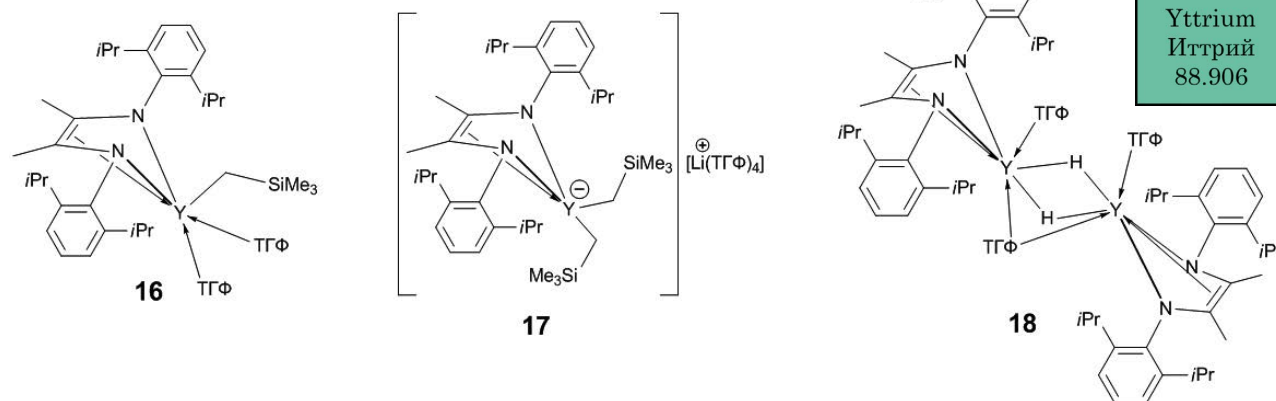


Рис. 3. Алкильные (**16–17**) и гидридный (**19**) комплексы иттрия.

**39** Y  
Yttrium  
Иттрий  
88.906

Схема 7

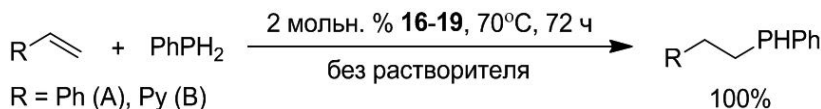


Схема 8

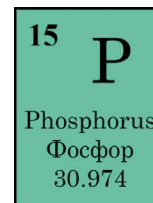
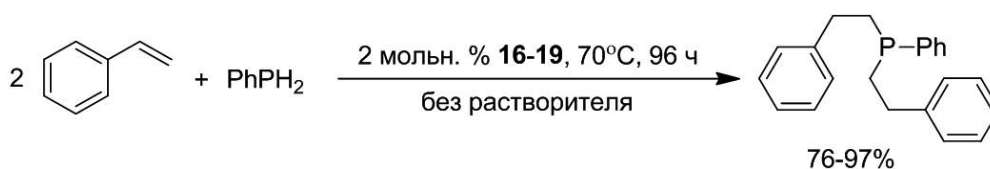
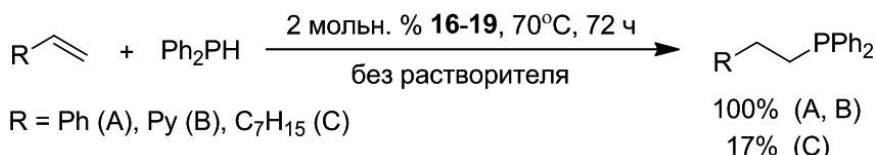


Схема 9



ключительно третичного фосфина PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> с выходами 76–97%. Комплексы **16–19** катализируют последовательное алкилирование фенилфосфина стиролом. Они дают возможность осуществления однократного присоединения P—H связи к стиролу с получением вторичного фосфина PhPH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph), в то время как добавление второго эквивалента стирола приводит к образованию третичного фосфина PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> (схема 9).

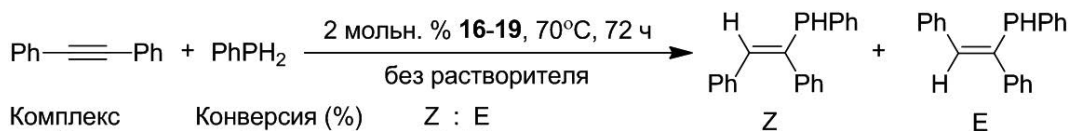
Комплексы **16–19** позволяют осуществлять присоединение фенилфосфина к интернальным тройным связям толана. Дифенилфосфин оказался менее реакционноспособен в гидрофосфинировании толана, количественная конверсия была достигнута

только для комплекса **17**, при этом преимущественно происходит образование Z-изомера (схема 10).

В 2018 г. было опубликовано подробное исследование каталитической активности в реакциях гидрофосфинирования ряда гетеролептических амидных комплексов Yb(II) и Ca, координированных амидин-амидопиридинатными лигандами L1-4 (рис. 4) [28].

Комплексы **20, 21, 22, 23, 24** были исследованы в качестве прекатализаторов реакций межмолекулярного

Схема 10

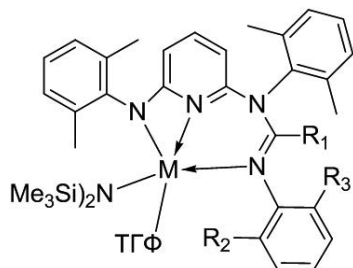
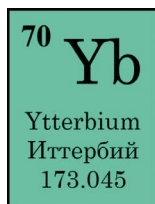


Комплекс	Конверсия (%)	Z : E
<b>16</b>	100	45 : 55
<b>17</b>	100	42 : 58
<b>18</b>	100	44 : 56
<b>19</b>	50	40 : 60



Комплекс	Конверсия (%)	Z : E
<b>16</b>	10	100 : 0
<b>17</b>	100	97 : 3
<b>18</b>	21	92 : 8
<b>19</b>	50	68 : 32





- 20**, Yb, L1 ( $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2, R_3 = i\text{Pr}$ )  
**21**, Ca, L1 ( $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2, R_3 = i\text{Pr}$ )  
**22**, Ca, L2 ( $R_1 = \text{CF}_3$ ,  $R_2 = \text{OMe}$ ,  $R_3 = \text{H}$ )  
**23**, Ca, L3 ( $R_1 = \text{CF}_3$ ,  $R_2 = \text{F}$ ,  $R_3 = \text{H}$ )  
**24**, Ca, L4 ( $R_1 = \text{CF}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{H}$ )

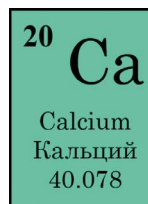


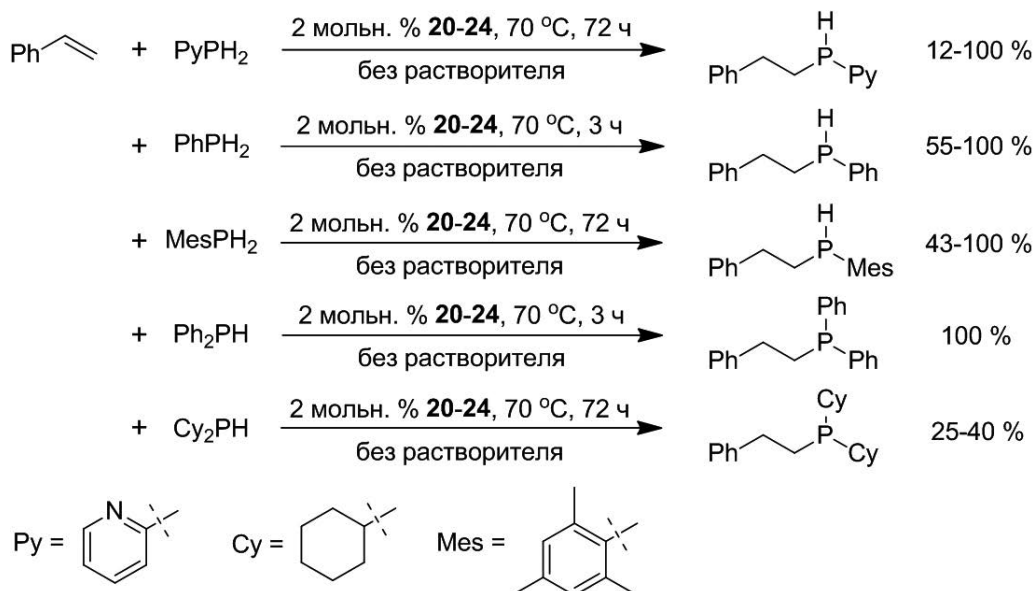
Рис. 4. Амидные комплексы 20–24.

гидрофосфинирования стирола различными фосфинами. Результаты каталитических тестов позволяют оценить влияние природы фосфинов различного строения на скорость и селективность реакции гидрофосфинирования стирола (схема 11).

Комплексы **20–24** продемонстрировали высокую каталитическую активность и региоселективность в гидрофосфинировании стирола с  $\text{PhPH}_2$  и  $\text{Ph}_2\text{PH}$ . В случае использования  $\text{PhPH}_2$  присоединение к стирилу, катализируемое **20**, **21** и **22**, является хемоселективным и приводит к образованию вторичного фосфина  $\text{Ph}(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)\text{PH}$ , в то время как при использовании **23** и **24** в качестве прекатализаторов образуются смеси вторичных и третичных фосфинов. Также комплексы **20–24** позволяют проводить гидрофосфинирование стирола мезитил- и 2-пиридилфосфином. Удивительно, что несмотря на сходные ионные радиу-

сы каталитических центров, реакция  $2\text{-C}_5\text{NH}_4\text{PH}_2$  со стирилом, катализируемая **20**, протекает нерегиоселективно, в то время как все комплексы кальция (**21–24**) обеспечивают региоселективное присоединение фосфина против правила Марковникова. Изоструктурные комплексы **20** и **21**, содержащие каталитические центры с одинаковыми ионными радиусами, проявляли различную каталитическую активность: комплекс иттербия (**20**) оказался более активным катализатором межмолекулярного гидрофосфинирования стирола  $\text{C}_2\text{PH}$ ,  $2\text{-C}_5\text{NH}_4\text{PH}_2$  и  $\text{PhPH}_2$ , но менее активным при использовании более стерически нагруженного  $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PH}_2$ . Также в данной работе была проведена серия каталитических тестов по гидрофосфинированию серии различных алкенов фенил- и дифенилфосфином. Примечательным результатом является способность комплексов **20–24** катализировать присоединение фенилфосфина к *1,1*-дизамещенной связи  $\text{C}=\text{C}$   $\alpha$ -метилстирола и 2,3-бутадиена с количественными конверсиями. Катализируемое комплексами кальция (**21–24**) гидрофосфинирование инертного *1*-нонена с дифенилфосфином с достижением 40% конверсии является наиболее впечатляющим результатом.

Схема 11



Недавно был опубликован первый пример межмолекулярного гидрофосфинирования стирола, 2-винилпиридина и фенилацетилена с использованием  $\text{RN}_3$  в качестве фосфинового субстрата [29]. В качестве прекатализаторов была использована серия бис-амидных комплексов Ca (25–26), Yb(II) (27–28), Sm(II) (29–30), содержащих координированные нейтральные карбеновые лиганды, полученные путем замещения молекул ТГФ в бис-амидах соответствующих металлов на NHC-лиганды (рис. 5).

Реакции присоединения стирола к  $\text{RN}_3$ , катализируемые комплексами 25–30, протекают в мягких условиях с количественными выходами и позволяют получать первичные, вторичные и третичные фосфины с высокой хемоселективностью. Авторами был проведен кинетический мониторинг реакции алкилирования  $\text{RN}_3$  стиролом в присутствии амидных комплексов кальция, иттербия (II) и самария (II). Реакция, как и в ранее описанном примере последовательного гидрофосфинирования [25], имеет нулевой порядок по фосфину и первый порядок по алкену, при этом вторая стадия реакции начинается только после полного израсходования исходного фосфина. Было сделано предположение, что исключительно высокая хемоселективность данного процесса достигается не только за счет различия констант скоростей первой, второй и третьей стадии, но и за счет конкурирующих реакций метатезиса  $\sigma$ -связей интермедиатов, имеющих место при наличии в растворе нескольких фосфиновых субстратов. Присоединение фенилацетилена к  $\text{RN}_3$ , катализируемое 25–30, независимо от исходного соотношения субстратов, приводит к исключительному образованию *трис*(*Z*-стирил)фосфина. Также было показано, что алкилирование  $\text{RN}_3$  2-винилпиридином, катализируемое комплексами 25–30, представляет собой удобный способ синтеза *трис*(2-пиридилэтил)фосфина, являющегося тетрадентатным лигандом. Было продемонстрировано принципиальное влияние координированного основания Льюиса, содержащегося в прекатализаторе на каталитическую активность комплекса при гидрофосфинировании.

## Заключение

В последнее десятилетие мы стали свидетелями впечатляющего прогресса в области каталитической гидрофункционализации алкенов, что в свою очередь отражает новую глобальную тенденцию развития гомогенного катализа, заключающуюся в замене соединений дорогих и токсичных поздних переходных металлов комплексами более дешевых, экологически безвредных, широко распространенных в земной коре редко- и щелочноземельных элементов. Появляющиеся сообщения о каталитической активности комплексов редко- и щелочноземельных металлов в реакциях ненасыщенных субстратов привели к расширению представлений о их возможностях, а также к пониманию механизма активации олефинов комплексами данных металлов, принципиально отличающегося от активации соединениями *d*-переходных металлов. Редкоземельные элементы оказались одними из наиболее перспективных кандидатов на реализацию данной задачи, поскольку они позволяют проводить различные реакции гидрофункционализации в мягких условиях. Таким образом, гидрофосфинирование стирольных субстратов и алкинов, в том числе 1,1-дизамещенных алкенов с терминальными и интернальными кратными связями C=C, с первичными и вторичными арилфосфинами больше не является проблемой, так как данная реакция может быть легко проведена в мягких условиях с высокими выходами продуктов и исключительной регио- и хемоселектив-

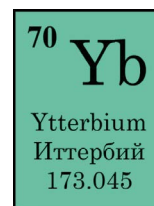
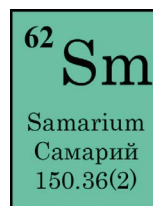
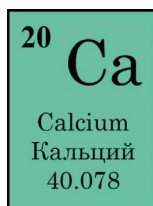
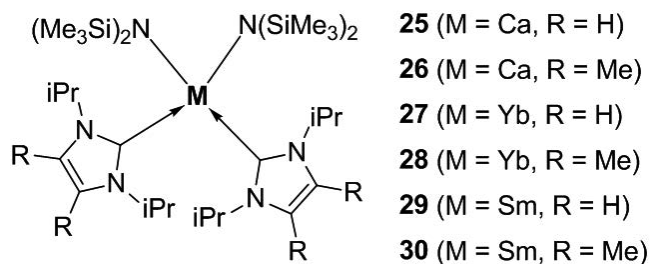


Рис. 5. Амидные комплексы 25–30.

ностью. Каскадное алкилирование первичных фосфинов различными стиrolами заслуживает особого внимания как удобный и эффективный метод синтеза несимметричных третичных фосфинов с тремя различными заместителями на атоме фосфора. Принято считать, что размер иона каталитического центра оказывает влияние на каталитическую активность; тем не менее, как можно видеть из сравнения изоструктурных пар Yb(II) / Ca(II) и Yb(II) / Sm(II), эта взаимосвязь не тривиальна. Несомненно, что электронные и окислительно-восстановительные свойства (в случае комплексов Ln(II)) ионов металлов играют важную роль, однако валентные состояния иона металла не являются решающим фактором, определяющим каталитическую активность. Необходимо отметить значение вспомогательного лиганда, поскольку, как показывает сравнительное изучение амидных комплексов Yb(II), координированных различными лигандными системами, характер связи металл-лиганд, дентантность и основность лиганда оказывают ключевое влияние на каталитическую активность комплексов.

Несмотря на достигнутый прогресс, в области каталитического гидрофосфинирования алкенов до сих пор остается ряд нерешенных вопросов. Прежде всего, остро стоит проблема вовлечения неактивированных алкенов в реакции гидрофосфинирования. Применение высоко реакционноспособных алкильных и гидридных комплексов лантаноидов открывает возможность достигнуть выполнения столь трудной задачи. Как было отмечено ранее, органические производные лантаноидов могут обеспечить уникальную региоселективность с образованием единственного продукта присоединения против правила Марковникова, а разработка каталитических систем, позволяющих с тем же успехом получать продукты марковниковского присоединения по кратным связям C—C, является серьезной задачей. Границы возможностей межмолекулярного гидрофосфинирования должны быть расширены за счет использования новых субстратов, таких как ди- и тризамещенные алкены, алифатические и стерически загруженные фосфины. Гидрофосфинирование функционализированных субстратов требует повышения толерантности катализаторов по отношению к функциональным группам субстратов, и это, в свою очередь, является одной из сложнейших проблем, которые предстоит решить. К тому же физиологическая активность фосфорсодержащих органических соединений и их широкое применение в качестве лигандов в области асимметрического катализа неизбежно диктует необходимость разработки энантиоселективного межмолекулярного гидрофосфинирования алкенов.

## Литература

1. A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda *Organometallics*, 2001, **20**(23), 4869. DOI: 10.1021/om010518r.
2. A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda *Dalton T.*, 2004, No. 15, 2245. DOI: 10.1039/B406071G.
3. T. J. Mueller, J. W. Ziller, W. J. Evans *Dalton T.*, 2010, No. 39, 6767. DOI: 10.1039/C002654A.
4. N.S. Radu, T.D. Tilley *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**(21), 5863. DOI: 10.1021/ja00126a031.
5. V.P. Conticello, L. Brard, M.A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C. L. Stern, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(7), 2761. DOI: 10.1021/ja00033a085.
6. W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**(5), 1401. DOI: 10.1021/ja00343a071.
7. Y. Nakayama, H. Yasuda *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**(24), 4489. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.05.056.
8. M. Nishiura, Z. Hou *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 257. DOI: 10.1038/nchem.595.
9. G.A. Molander, J.A.C. Romero *Chem. Rev.*, 2002, **102**(6), 2161. DOI: 10.1021/cr010291%2B.
10. E.A. Bijpost, R. Duchateau, J.H. Teuben *J. Mol. Cat. A-Chem.*, 1995, **95**(2), 121. DOI: 10.1016/1381-1169(94)00013-1.
11. K. N. Harrison, T. J. Marks *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(23), 9220. DOI: 10.1021/ja00049a083.
12. C.J. Weiss, T.J. Marks *Dalton T.*, 2010, No. 39, 6576. DOI: 10.1039/C003089A.
13. R. Shannon *Acta Crystallogr. A*, 1976, **A32**, 751. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
14. V.P. Ananikov, I.P. Beletskaya *Top. Organomet. Chem.*, 2013, **43**, 1. DOI: 10.1007/3418\_2012\_54.
15. C. Munro-Leighton, S. A. Delp, E. D. Blue, T. B. Gunnoe *Organometallics*, 2007, **26**(6), 1483. DOI: 10.1021/om061133h.
16. L. Routaboul, F. Toulgoat, J. Gatignol, J.-F. Lohier, B. Norah, O. Delacroix, C. Alayrac, M. Taillefer, A.-C. Gaumont *Chem.-Eur. J.*, 2013, **19**(27), 8760. DOI: 10.1002/chem.201301417.
17. V.P. Ananikov, J.V. Ivanova, L.L. Khemchyan, I.P. Beletskaya *Eur. J. Organ. Chem.*, 2012, No. 20, 3830. DOI: 10.1002/ejoc.201200342.
18. C.A. Bange, R. Waterman *Chem.-Eur. J.*, 2016, **22**(36), 12598. DOI: 10.1002/chem.201602749.
19. I.V. Basalov, S.C. Roşca, D.M. Lyubov, A.N. Selikhov, G.K. Fukin, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, A.A. Trifonov *Inorg. Chem.*, 2014, **53**(3), 1654. DOI: 10.1021/ic4027859.
20. I.V. Basalov, O.S. Yurova, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, A.A. Trifonov *Inorg. Chem.*, 2016, **55**(3), 1236. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02450.
21. C. Brinkmann, A.G.M. Barrett, M.S. Hill, P.A. Procopiou *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(4), 2193. DOI: 10.1021/ja209135t.
22. B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2012, **51**(20), 4943. DOI: 10.1002/anie.201200364.

23. B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin  
*Chem.-Eur. J.*, 2013, 19(40), 13445. DOI: 10.1002/chem.201301464.
24. I.V. Basalov, V. Dorcet, G.K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A.A. Trifonov  
*Chem.-Eur. J.*, 2015, 21(16), 6033. DOI: 10.1002/chem.201500380.
25. I.V. Basalov, B. Liu, T. Roisnel, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A.A. Trifonov  
*Organometallics*, 2016, 35(19), 3261. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00252.
26. A.A. Kissel, T.V. Mahrova, D.M. Lyubov, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, A.A. Trifonov, I. Del Rosal, L. Maron  
*Dalton T.*, 2015, No. 44, 12137. DOI: 10.1039/C5DT00129C.
27. M.B. Ghebreab, C.A. Bange, R. Waterman  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(26), 9240. DOI: 10.1021/ja503036z.
28. I.V. Lapshin, O.S. Yurova, I.V. Basalov, V.Y. Rad'kov, E.I. Musina, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, A.A. Karasik, A.A. Trifonov  
*Inorg. Chem.*, 2018, 57(5), 2942. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00088.
29. I.V. Lapshin, I.V. Basalov, K.A. Lyssenko, A.V. Cherkasov, A.A. Trifonov  
*Chem.-Eur. J.*, 2019, 25(2), 459. DOI: 10.1002/chem.201804549.

English

## Complexes of Rare- and Alkaline-Earth Elements in Catalytic Intermolecular Hydrophosphination of Multiple C—C Bonds\*

Ivan V. Lapshin

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, RAS  
49, Tropinina Str., Nizhny Novgorod, GSP-445, 603950,  
Russia  
student.unn@gmail.com

Alexander A. Kissel

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,  
RAS  
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, RAS  
28, Vavilov Str., Moscow, GSP-1, 119991, Russia  
okishvegan@yandex.ru

Alexander A. Trifonov

Professor,  
Director of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,  
RAS  
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, RAS  
28, Vavilov Str., Moscow, GSP-1, 119991, Russia  
trif@iomc.ras.ru

### Abstract

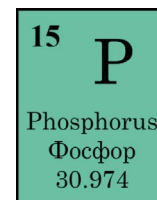
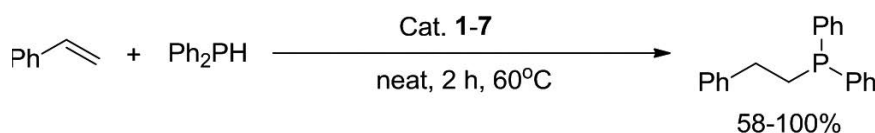
In accordance with United Nations General Assembly resolution, the year 2019 was proclaimed the International Year of the Periodic Table of Chemical Elements. Rare-earth elements were discovered during the time of the Periodic System development. In the past few decades, their compounds have attracted great interest due to their unique reactivity. This review covers recent achievements in the field of intermolecular hydrophosphination of alkenes, dienes and alkynes, which is catalyzed by rare earth and alkaline-earth metal complexes. Catalytic hydrophosphination reaction is the addition of an P—H bond to C—C multiple bonds, and offers an efficient and elegant synthetic approach to production of the organophosphorus compounds widely used in industrial synthesis, pharmaceuticals, agrochemistry, and other areas. The high values of the ionic radii of rare earth and alkaline-earth metals in combination with the Lewis acidity provide their compounds with a pronounced tendency to complex formation and, accordingly, high coordination numbers. Due to high reactivity of M—E (E = C, H, N, P) bonds, ease of Ln—P  $\sigma$ -bond metathesis and multiple C—C bond insertions, these compounds offer new prospects for the catalysis of the alkenes and alkynes hydrophosphination. Therefore, complexes of non-toxic and relatively abundant in nature rare earth and alkaline earth metals can be a cheaper and more effective alternative to compounds of late transition metals in the catalysis of the C—P bond formation.

**Keywords:** phosphine, organophosphorus compounds, lanthanides, calcium, homogeneous catalysis, hydrophosphination.

\* The work was financially supported by RFBR (project 18-43-520036).

### Images & Tables

Scheme 1



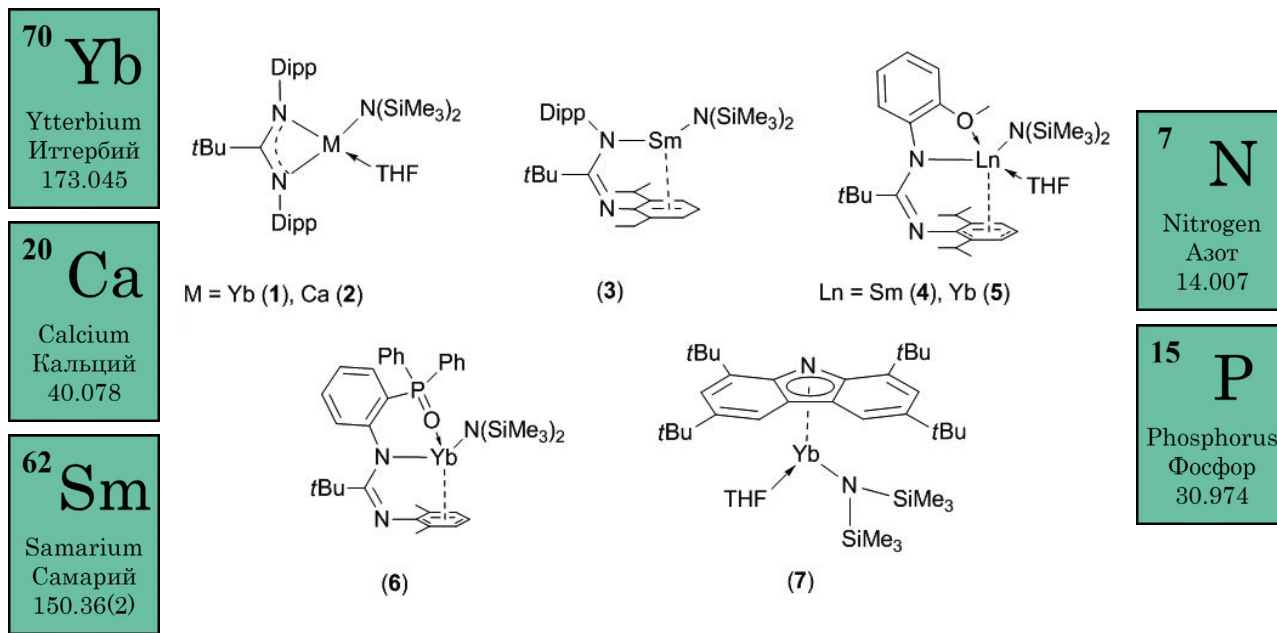
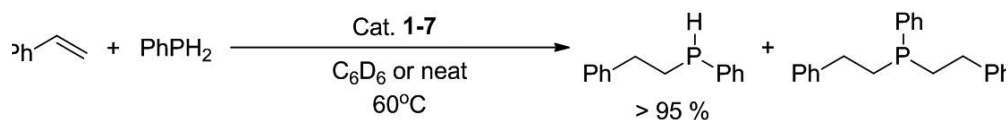
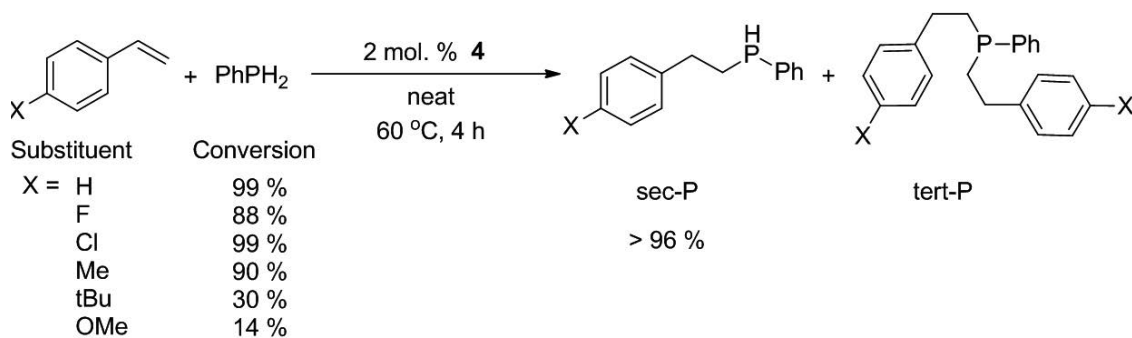


Fig. 1. Amido complexes 1–7.

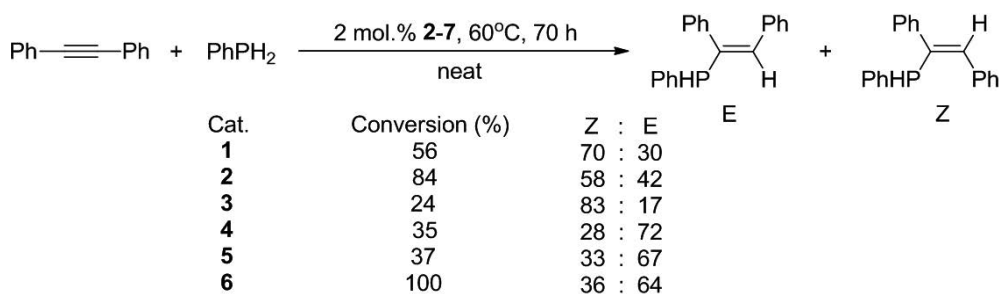
**Scheme 2**



**Scheme 3**



**Scheme 4**



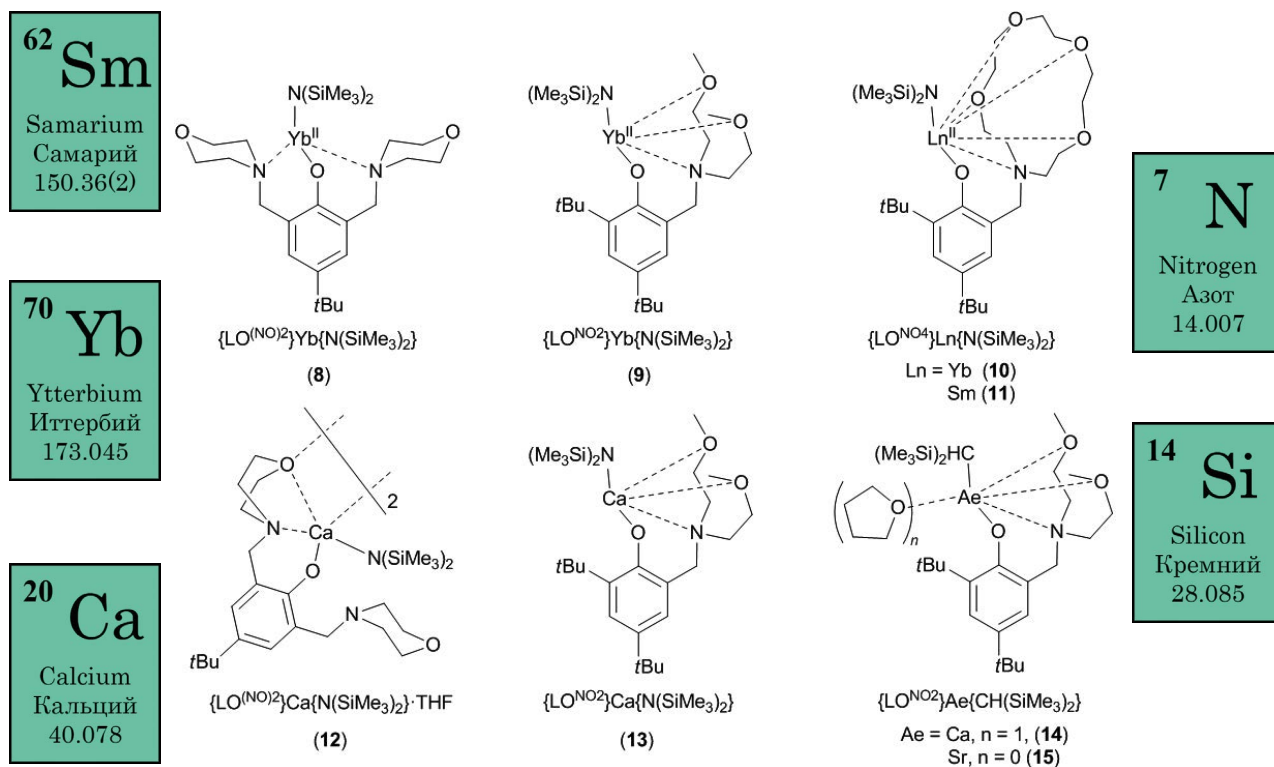


Fig. 2. Amido-phenolate complexes 8–15.

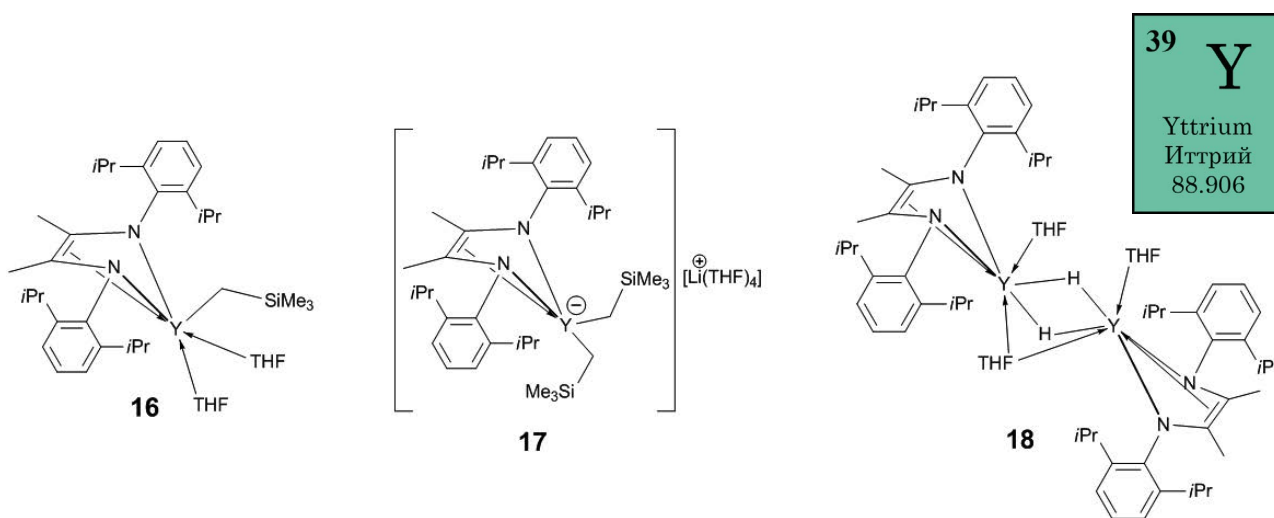


Fig. 3. Alkyl (16–17) and hydride (19) yttrium complexes.

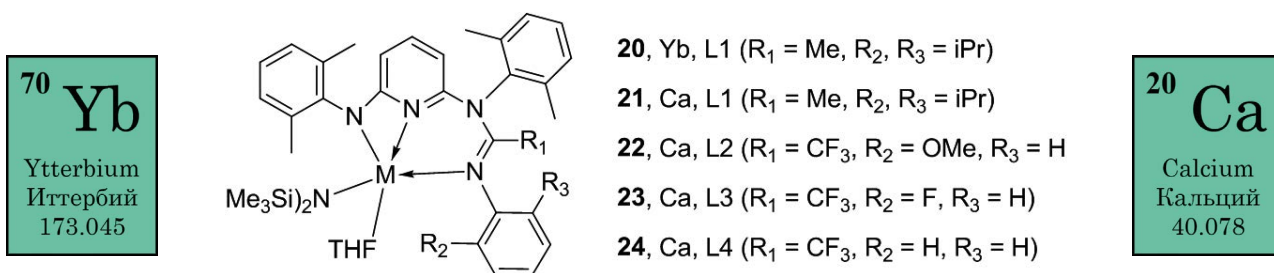
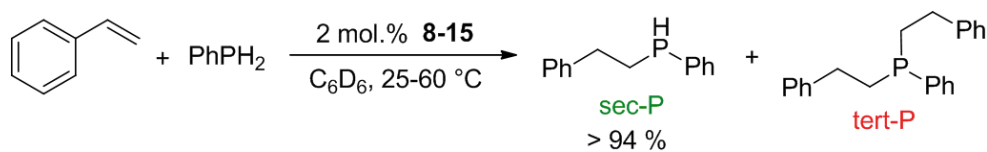
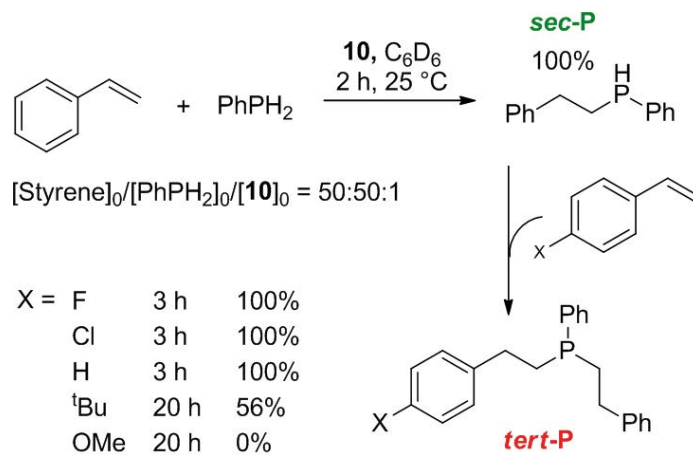


Fig. 4. Amido complexes 20–24.

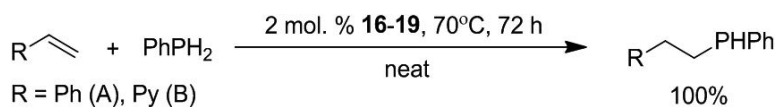
Scheme 5



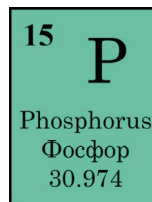
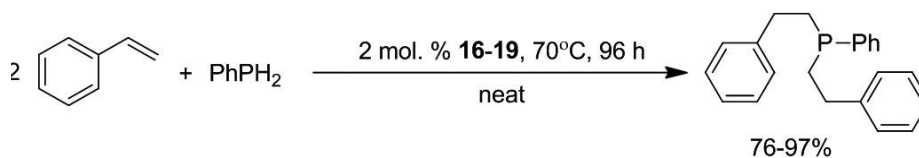
Scheme 6



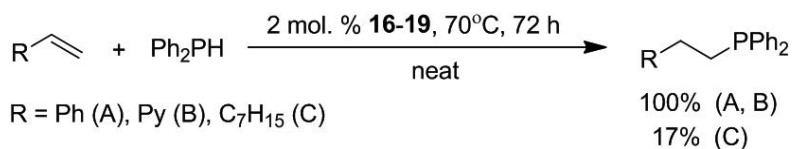
Scheme 7



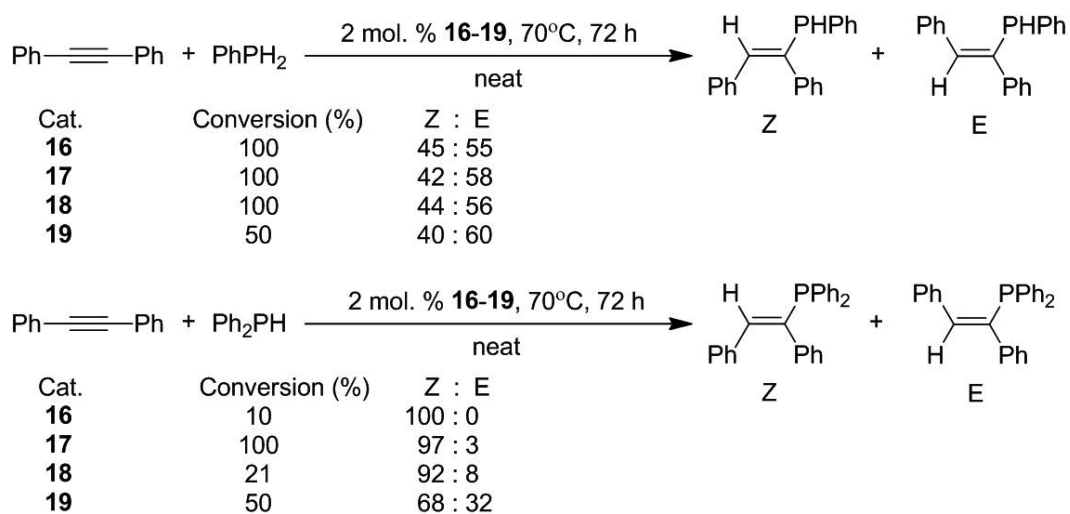
Scheme 8



Scheme 9



Scheme 10



Scheme 11

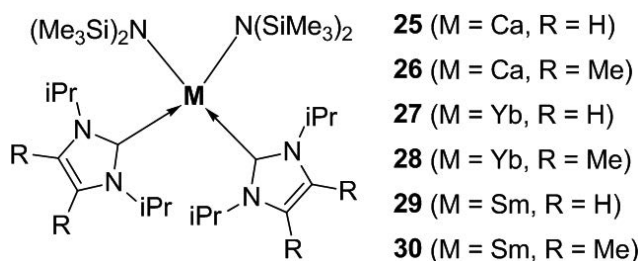
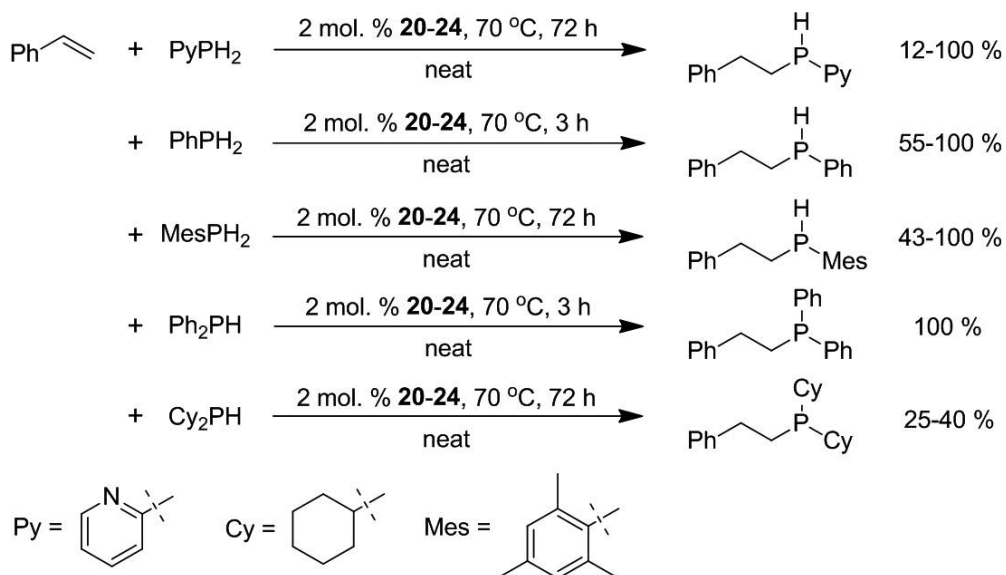


Fig. 5. Amido complexes 25–30.

<b>20</b> <b>Ca</b> Calcium Кальций 40.078	<b>62</b> <b>Sm</b> Samarium Самарий 150.36(2)	<b>70</b> <b>Yb</b> Ytterbium Иттербий 173.045
--	--	--

## References

1. A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda *Organometallics*, 2001, **20**(23), 4869. DOI: 10.1021/om010518r.
2. A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda *Dalton T.*, 2004, No. 15, 2245. DOI: 10.1039/B406071G.
3. T. J. Mueller, J. W. Ziller, W. J. Evans *Dalton T.*, 2010, No. 39, 6767. DOI: 10.1039/C002654A.
4. N.S. Radu, T.D. Tilley *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**(21), 5863. DOI: 10.1021/ja00126a031.
5. V.P. Conticello, L. Brard, M.A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C. L. Stern, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(7), 2761. DOI: 10.1021/ja00033a085.
6. W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**(5), 1401. DOI: 10.1021/ja00343a071.
7. Y. Nakayama, H. Yasuda *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**(24), 4489. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.05.056.



8. **M. Nishiura, Z. Hou**  
*Nat. Chem.*, 2010, **2**, 257. DOI: 10.1038/nchem.595.
9. **G.A. Molander, J.A.C. Romero**  
*Chem. Rev.*, 2002, **102**(6), 2161. DOI: 10.1021/cr010291%2B.
10. **E.A. Bijpost, R. Duchateau, J.H. Teuben**  
*J. Mol. Cat. A-Chem.*, 1995, **95**(2), 121.  
DOI: 10.1016/1381-1169(94)00013-1.
11. **K. N. Harrison, T. J. Marks**  
*J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(23), 9220. DOI: 10.1021/ja00049a083.
12. **C.J. Weiss, T.J. Marks**  
*Dalton T.*, 2010, No. 39, 6576. DOI: 10.1039/C003089A.
13. **R. Shannon**  
*Acta Crystallogr. A*, 1976, **A32**, 751.  
DOI: 10.1107/S0567739476001551.
14. **V.P. Ananikov, I.P. Beletskaya**  
*Top. Organomet. Chem.*, 2013, **43**, 1. DOI: 10.1007/3418\_2012\_54.
15. **C. Munro-Leighton, S. A. Delp, E. D. Blue, T. B. Gunnoe**  
*Organometallics*, 2007, **26**(6), 1483. DOI: 10.1021/om061133h.
16. **L. Routaboul, F. Toulgoat, J. Gatignol, J.-F. Lohier, B. Norah, O. Delacroix, C. Alayrac, M. Taillefer, A.-C. Gaumont**  
*Chem.-Eur. J.*, 2013, **19**(27), 8760. DOI: 10.1002/chem.201301417.
17. **V.P. Ananikov, J.V. Ivanova, L.L. Khemchyan, I.P. Beletskaya**  
*Eur. J. Organ. Chem.*, 2012, No. 20, 3830.  
DOI: 10.1002/ejoc.201200342.
18. **C.A. Bange, R. Waterman**  
*Chem.-Eur. J.*, 2016, **22**(36), 12598. DOI: 10.1002/chem.201602749.
19. **I.V. Basalov, S.C. Roşca, D.M. Lyubov, A.N. Selikhov, G.K. Fukin, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, A.A. Trifonov**  
*Inorg. Chem.*, 2014, **53**(3), 1654. DOI: 10.1021/ic4027859.
20. **I.V. Basalov, O.S. Yurova, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, A.A. Trifonov**  
*Inorg. Chem.*, 2016, **55**(3), 1236.  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02450.
21. **C. Brinkmann, A.G.M. Barrett, M.S. Hill, P.A. Procopiou**  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(4), 2193. DOI: 10.1021/ja209135t.
22. **B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin**  
*Angew. Chem. Int. Edit.*, 2012, **51**(20), 4943.  
DOI: 10.1002/anie.201200364.
23. **B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin**  
*Chem.-Eur. J.*, 2013, **19**(40), 13445. DOI: 10.1002/chem.201301464.
24. **I.V. Basalov, V. Dorcet, G.K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A.A. Trifonov**  
*Chem.-Eur. J.*, 2015, **21**(16), 6033. DOI: 10.1002/chem.201500380.
25. **I.V. Basalov, B. Liu, T. Roisnel, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A.A. Trifonov**  
*Organometallics*, 2016, **35**(19), 3261.  
DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00252.
26. **A.A. Kissel, T.V. Mahrova, D.M. Lyubov, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, A.A. Trifonov, I. Del Rosal, L. Maron**  
*Dalton T.*, 2015, No. 44, 12137. DOI: 10.1039/C5DT00129C.
27. **M.B. Ghebreab, C.A. Bange, R. Waterman**  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(26), 9240. DOI: 10.1021/ja503036z.
28. **I.V. Lapshin, O.S. Yurova, I.V. Basalov, V.Y. Rad'kov, E.I. Musina, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, A.A. Karasik, A.A. Trifonov**  
*Inorg. Chem.*, 2018, **57**(5), 2942.  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00088.
29. **I.V. Lapshin, I.V. Basalov, K.A. Lyssenko, A.V. Cherkasov, A.A. Trifonov**  
*Chem.-Eur. J.*, 2019, **25**(2), 459. DOI: 10.1002/chem.201804549.

# Закономерности свойств металл-органических каркасов: Периодическая система Д.И. Менделеева в действии\*

Л.М. Кустов, А.И. Куделин, В.И. Исаева

Настоящий мини-обзор дает анализ структуры металл-органических каркасов с позиций Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева. В настоящее время синтезировано 69 666 соединений таких координационных полимеров, которые содержат 78 элементов Периодической таблицы и структура которых установлена.

**Ключевые слова:** Периодический закон элементов Д.И. Менделеева, металл-органические каркасы, координационные полимеры, структура.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№18-29-19126 и 19-03-00930).

## Введение

Металл-органические каркасные структуры (metal-organic frameworks, MOFs), которые представляют лишь часть огромного многообразия координационных полимеров, буквально «ворвались» в современную химию. Ведь еще 20 лет назад не существовало такого термина и этого теперь весьма обширного класса, если не сказать «царства», как в биологии, соединений. Это периодические решетки, построенные из неорганических единиц (как правило, ионы металлов) и органических линкеров, соединяющих неорганические структурные единицы [1]. По сути, MOF представляет собой органический цеолит (рис. 1).

Напомним, что цеолиты были открыты в XVIII веке, первые синтетические цеолиты появились в 1950–1960-х годах, и до сих пор их число не превышает 250 (*Database of Zeolite Structures*, [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php)), при том что на практике используется не более 10 структур. Первая работа по MOF была опубликована в 1989 году, а термин MOF был предложен Омаром Ягхи (O. Yaghi) в 1995 году [1].

Начиная с 2000–2002 года публикации по этим материалам растут как лавина, и сейчас их уже насчитывается около 70 000, хотя возможное число комбинаций неорганических единиц и органических линкеров может быть оценено как  $10^{20}$ , то есть ограничено только человеческим воображением. Это просто целая вселенная, которая растет и расширяется.

Отметим, что металл-органические каркасы могут быть одномерными, двумерными и трехмерными (пористыми), причем их удельная поверхность (условная) может достигать 5 000–10 000 м<sup>2</sup>/г, а объем пор – 2–3 см<sup>3</sup>/г, это на порядок больше, чем соответствующие величины для цеолитов (500–600 м<sup>2</sup>/г, 0.3–0.4 см<sup>3</sup>/г). Столь же безграничны и области их применения. Помимо уже хорошо изученных (катализ, адсорбенты, сенсоры, мембраны) исследуются и совершенно нетрадиционные области (нелинейная оптика, хранение запахов, средства доставки лекарств и пр.), которые, впрочем, практически сразу становятся традиционными для этих материалов [1].

## Периодичность свойств металл-органических каркасных структур

В результате вариативности состава и методологии синтеза MOF стало возможным синтезировать самые разнообразные структуры, и в настоящее время известны каркасы, содержащие 78 элементов из Периодической таблицы Д.И. Менде-



**КУСТОВ**  
Леонид Модестович  
профессор,  
Институт  
органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН



**КУДЕЛИН**  
Антон Игоревич  
Московский  
государственный  
университет  
им. М.В. Ломоносова



**ИСАЕВА**  
Вера Ильинична  
Институт  
органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																												
1 H																	2 He																												
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																												
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																												
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																												
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og																												
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td> </tr> </table>																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																

Рис. 1. Элементы Периодической таблицы Д.И. Менделеева, с которыми синтезированы металл-органические каркасы (помечены красным цветом).

лева. Эти элементы помечены красным цветом на рисунке 1, на котором изображена Периодическая таблица элементов, входящих в состав MOF. Известна и широко используется база структур MOF (*Computation-Ready, Experimental Metal-Organic Frameworks Database, CoRE-MOF*, <https://gregchung.github.io/CoRE-MOFs>) [2, 3]. Отметим, что наибольшее число структур – более 90% всех описанных материалов – получено с такими элементами как Al, Cr, Eu и другие редкоземельные элементы, Fe, Mg, Ti, Zn, Zr.

Хотя до сих пор не проведено систематического анализа всего многообразия структур MOF, при сравнении групп материалов с одинаковой структурой, но с разными ионами металлов в их составе можно отметить отдельные примеры как периодичности изменения структурных параметров, так и влияния так называемого лантаноидного и актиноидного сжатия на структурные характеристики представителей MOF в полном соответствии с Периодическим законом Д.И. Менделеева и положением элементов в Периоди-

ческой таблице элементов. Так, имидазоляты кадмия и ртути топологии *dia-c* [4], полученные из водных растворов ацетатов металлов, имидазола и аммиака, образуют кристаллы, имеющие элементарную ячейку группы *Pbca*, причем ее объем падает от кадмия к ртути, что можно объяснить лантаноидным сжатием.

Элементарные ячейки имидазолятов железа и марганца топологии *tog* [5], синтезированных из ферроцена или дикарбонилциклопентадиенила железа в случае железа, а также из декакарбонила димарганца в случае марганца, соответственно, имеют симметрию *P2<sub>1</sub>/c*, и их объем уменьшается от марганца к железу, как и атомные радиусы этих элементов.

Можно сравнить структуры каркаса типа *MIL-100*, содержащие разные элементы – скандий [6], ванадий [7] и марганец [8]. Для этой кубической структуры *MIL-100* (Fd-3m) можно показать зависимость размера ячейки от атомного радиуса. Ячейка *MIL-100*(Sc) имеет длину ребра 75.436 Å, *MIL-100*(V) – 73.0286 Å, *MIL-100*(Mn) – 73.2990 Å, в то время как ковалентные радиусы атомов варьируются следующим образом: 1.44, 1.25 и 1.39 Å для скандия, ванадия и марганца, соответственно. Удельные площади поверхности этих материалов подчиняются той же тенденции: наибольшую удельную поверхность имеет *MIL-100*(V) – 2 320 м<sup>2</sup>/г, далее следует *MIL-100*(Mn) – 1 610 м<sup>2</sup>/г, а наименьшая величина наблюдается для *MIL-100*(Sc) – варьируется от 1 000

до 1 400 м<sup>2</sup>/г. Это можно объяснить различной льюисовской кислотностью центров.

2,6-Нафталиндикарбоксилаты циркония и гафния, описанные в работе [9], синтезируют ультразвуковым способом, используя диметилформамид (ДМФА) в качестве растворителя смеси тетрахлорида металла, 2,6-нафталиндикарбоновой и уксусной кислот. Полученные структуры имеют кубическую гранцентрированную ячейку (*Fm-3m*), причем параметр ячейки для обеих структур имеет одну и ту же величину, что можно объяснить лантаноидным сжатием оболочек гафния. Удельная площадь поверхности закономерно уменьшается от циркониевого MOF (1 399 м<sup>2</sup>/г) к гафниевому (1 097 м<sup>2</sup>/г) вследствие уменьшения льюисовской кислотности металлических центров.

Имеются также интересные данные для одной из наиболее хорошо изученных структур – *UiO-66*, которая содержала титан [10] (теоретическая работа), цирконий [11] и гафний [12]. На примере подобных терефталатных структур, образованных элементами IVB группы, можно продемонстрировать лантаноидное сжатие оболочек: если параметр кубической решетки *F-43m* для теоретически описанного *UiO-66 (Ti)* составляет 20.30 Å, то для *UiO-66 (Zr)* и *UiO-66 (Hf)* он имеет одинаковое значение 20.70 Å. Объемный модуль упругости и минимальный модуль сдвига для этих трех веществ имеют близкие значения, но тем не менее можно проследить закономерность: первый уменьшается с увеличением порядкового номера, а второй – растет. Этот феномен объясняется анизотропией механических свойств кубического кристалла и небольшим отличием в конфигурации металлических центров этих веществ. Удельная площадь поверхности падает с увеличением порядкового номера элемента, образующего MOF.

1,3,5-Бензолтрикарбоксилаты (BTC) двухвалентных металлов с кубической структурой, включая производные хрома [13], молибдена [14], железа [15] и рутения [16] изоструктурны подробно изученному каркасу *NKUST-1 (MOF-199)* и имеют пространственную группу *Fm-3m*. Изменения параметров решетки демонстрируют периодическую зависимость, а также сходство *d*-элементов: ребро куба элементарной ячейки для *Cr-BTC* составляет 26.714 Å, для *Fe-BTC* – 26.633 Å, для *Mo-BTC* – 27.179 Å, а для *Ru-BTC* – 26.634 Å. Таким образом, внутри группы при заполнении *d*-уровня и роста заряда ядра ячейка сжимается так же, как и при переходе к другому периоду, причем этот рост совсем небольшой, что показывает сходство элементов.

В случае каркаса *CPO-27* с ростом порядкового номера от марганца к кобальту и никелю [17] и да-

лее к железу [18] и меди [19] уменьшается объем элементарной ячейки вследствие уменьшения кристаллографического радиуса иона вместе с увеличением заряда ядра. Согласно правилу Ирвинга – Вильямса стабильность при замене координационной воды другими лигандами, в том числе газами, например водородом, увеличивается в том же ряду, что приводит к росту экспериментальных начальных изостерических энергий адсорбции. Удельная площадь поверхности, однако, снижается от марганца к меди.

Сравнение структурных параметров для серии каркасов *MIL-96*, содержащих элементы одной группы – алюминий [20], галлий [21] и индий [22], синтезированных из нитратов алюминия, галлия, индия и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты сольвотермальным способом, также дает картину, полностью согласующуюся с законом периодического изменения свойств. Полученные кристаллы имели гексагональную сингонию и пространственную группу *P6\_3/mmc*, при этом объем элементарной ячейки увеличивается с увеличением атомной массы (номера) образующего каркас металла, равно как и размер кристаллитов. Термический распад структур происходит в интервале от 300 до 580°C.

Аналогичные изменения наблюдаются и для другой структуры – *MIL-68* – с теми же элементами: алюминий, галлий и индий [23]. Координационные полимеры были приготовлены сольвотермальным методом, используя соли соответствующих металлов, терефталевую кислоту и ДМФА в качестве растворителя. Получены игольчатые кристаллиты длиной около 1.25 мкм для *MIL-68 (Al)*, 2–5 мкм для *MIL-68 (Ga)* и 20–200 мкм для *MIL-68 (In)* орторомбической сингонии и пространственной группы *Smct*. Объем элементарной ячейки увеличивается с ростом порядкового номера образующего MOF металла. Термостабильность структур

приблизительно одинакова. Однако удельная площадь поверхности с атомным номером не коррелирует: 1 051 м<sup>2</sup>/г для *MIL-68 (Al)*, 1 117 м<sup>2</sup>/г для *MIL-68 (Ga)* и 746 м<sup>2</sup>/г для *MIL-68 (In)*.

Еще один пример зависимости структурных параметров решетки и других свойств металл-органических каркасов для ряда катионов IIIа группы получен для производных каркаса типа *MIL-122*. Гидротермальным способом из нитратов соответствующих металлов получены изоструктурные 1,4,5,8-нафталинтетракарбоксилаты алюминия, галлия и индия типа *MIL-122* моноклинной симметрии, пространственная группа *P2<sub>1</sub>/c* [24]. Структура представляет собой бесконечные цепи октаэдрически координированных катионов, соединенных через тетракарбоксилатные лиганды. Объемы элементарных ячеек растут с увеличением атомного номера. При этом с увеличением атомного номера уменьшается размер кристаллитов: 2 000–4 000 нм для *MIL-122(Al)*, 500–1 000 нм для *MIL-122(Ga)* и 100–200 нм для *MIL-122(In)*. Эти структуры похожи на ранее синтезированные орторомбические *MIL-122(Mn)* и *MIL-122(Zn)*, но мостиковая молекула H<sub>2</sub>O заменена на  $\mu_2$ -гидроксогруппу. В то же время термостабильность каркаса от порядкового номера атома металла не зависит: наибольшая термостабильность наблюдается для *MIL-122(Ga)*, наименьшая – для *MIL-122(In)*.

Для серии металл-органических каркасов со щелочными металлами *CD-MOF*, содержащих калий, рубидий и цезий [25], полученных из растворов, содержащих ионы щелочных металлов, а также гамма-циклодекстрин, в виде высокопористых кристаллов кубической морфологии и пространственной группы *I432*, длина связи металла с кислородом увеличивается с ростом атомной массы (порядкового номера элемента), хотя объем элементарной ячейки практически не изменяется. Ку-

бический цезий-содержащий *CD-MOF-3* неустойчив к процессу активации, а *CD-MOF-1*, содержащий калий, имеет удельную площадь поверхности по БЭТ 1 220 м<sup>2</sup>/г, что несколько больше, чем для *CD-MOF-2* с рубидием (1 030 м<sup>2</sup>/г). В этом можно увидеть проявление периодических свойств элементов: энергия адсорбции для *CD-MOF-1* выше, так как электронные оболочки калия менее диффузны.

1,3,5-Бензолтрикарбоксилаты калия и рубидия получены в работе [26] сольвотермальным способом из нитратов металлов и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты в среде ДМФА с добавкой фторида аммония. Эти каркасы кристаллизуются в моноклинной решетке с пространственной группой *P2<sub>1</sub>/c*, причем объем элементарной ячейки увеличивается от калия (955.6 Å<sup>3</sup>) к рубидию (1 007.8 Å<sup>3</sup>). ИК-спектры и термостабильность этих материалов идентичны.

Работ по металл-органическим каркасам радиоактивных элементов очень немного, однако и в описанных структурах можно надежно определить тенденции изменения структурных параметров и других свойств каркаса с положением элемента (металла) в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Так, дифосфонаты тория и урана [27] были синтезированы гидротермальным способом из тетранитрата тория или гексагидрата нитрата уранила и 1,4-бензол-бис-фосфониевой кислоты с добавкой HF. Полученные изотипические структуры *Thbbp-2* и *U4bbp* имеют триклинную симметрию и кристаллизуются в пространственной группе *P-1*, однако торий имеет ограниченное восьмигранное окружение из семи атомов кислорода, а уран – ограниченное тригонально-призматическое. Ячейка *U4bbp* меньше, чем *Thbbp-2*, что можно объяснить меньшим кристаллическим радиусом атома урана (актиноидное сжатие). В то же время ИК-спектры этих веществ аналогичны.

Огромное число структур MOF синтезировано с использованием лантаноидов. Так, представительная серия лантанид-содержащих MOF семейства *UCY* [28] синтезирована из 5-(4-карбоксібенилиденамино)-изофталевой кислоты и нитратов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, получены моноклинные структуры с пространственной симметрией *C2/c*, металлические центры представлены двухъядерными металлсодержащими структурами. Объем элементарной ячейки уменьшается с первым заполнением *f*-уровня, затем, от европия к гольмию, растет. Магнитная восприимчивость увеличивается от гадолинийсодержащего *UCY* к гольмийсодержащему, достигая величины 24.09 см<sup>3</sup>/(моль·К), что связано с уменьшением плотностей состояний в магнитно-изолированной двухъядерной структуре с ростом

атомного номера. Отметим, что термостабильность всех полученных MOF одинакова.

В статье [29] рассматривается тенденция к уменьшению объема тригональной элементарной ячейки структуры *MIL-103* (симметрия *R32*), образованной лантанидами с лантана по гольмий и 1,3,5-бензол-трис-бензойной кислотой (НЗВТВ), с ростом атомного номера, при этом получается прямолинейная зависимость объема ячейки от атомного номера с коэффициентом корреляции  $R = 0.991$ . Термостабильность этих MOF практически не изменяется при замене иона лантаноида в ячейке за исключением *MIL-103(Ce)*, разложение которого начинается уже при 320°C (около 400°C для остальных каркасов). Измерения адсорбции дейтерированного ацетонитрила на *MIL-103(La)*, *MIL-103(Eu)* и *MIL-103(Dy)* методом ИК-спектроскопии в области колебания связи Ln—N полученных систем показали, что льюисовская кислотность металлических центров увеличивается с уменьшением ионного радиуса, как и предсказывает теория. Удельные площади поверхности всех исследованных MOF составляли примерно одинаковую величину – около 700 м<sup>2</sup>/г.

Бис-фенилдикарбоксилаты тербия, гольмия и эрбия [30] синтезированы из трехзарядных ионов тербия, гольмия и эрбия с 4,4'-бифенилдикарбоновой кислотой сольвотермальным способом. Они кристаллизуются в моноклинной ячейке симметрии *C2/c*, содержащей металл-кислородные строительные блоки пропеллерной (*paddle-wheel*) формы и ромбические каналы. Лантаноидное сжатие приводит к уменьшению объема ячейки *Ho2bpdс3* по сравнению с *Tb2bpdс3*, однако ячейка *Er2bpdс3* чуть больше, чем ячейка *Ho2bpdс3*. Люминесцентные свойства для всех трех MOF практически идентичны: полосы переходов отличаются только интенсивностью.

Изоморфные карбоксифосфонаты лантанидов Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, а также Y были синтезированы гидротермальным способом из (4-карбоксипиперидил)-*N*-метилфосфониевой кислоты и хлорида соответствующего металла с добавлением NaOH для создания необходимого значения pH [31]. Материалы кристаллизуются в моноклинной ячейке пространственной группы *P2\_1/c*, причем в ряду Pr–Nd–Sm–Eu, по мере заполнения *f*-оболочки, происходит уменьшение объема ячейки. При переходе от Eu к Gd ячейка увеличивается, что можно объяснить появлением *d*-электрона. ИК-спектры веществ схожи, так же как и термическая устойчивость.

Рассмотренные примеры периодичности свойств и зависимости параметров структуры металл-орга-

нического каркаса от размера иона металла и его положения в Периодической таблице Д.И. Менделеева, безусловно, не дают полной картины, и полный анализ данных потребует гораздо больших усилий и объема изложения. В то же время, несмотря на изобилие полученных структур (69 666 структур, включенных в базу CoRE-MOF), адекватный анализ затрудняется по меньшей мере тремя обстоятельствами:

1. Однотипные структуры (изо-структурные металл-органические каркасы), содержащие металлы одного периода или одной группы, чаще всего получены разными исследователями и разными методами, иногда с использованием разных растворителей, молекулы которых остаются в порах каркаса, и структурные параметры не всегда можно сравнить.

2. Известно такое свойство металл-органических каркасов, как «дыхание» (“breathing”), выражающееся в изменении параметров решетки, объема и диаметра пор и даже иногда пространственной группы при заполнении или удалении гостевых молекул, в качестве которых выступают молекулы растворителя или адсорбированных газов. Степень удаления этих гостевых молекул может отличаться от образца к образцу.

3. Наконец, не всегда возможно по разным причинам синтезировать изо-структурные металл-органические каркасы, содержащие разные металлы даже одного периода или одной группы, не говоря о металлах с принципиально разными свойствами. В таком случае просто недостаточно данных для анализа и адекватного сравнения, поскольку ряды получаются неполными.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследований.

## Литература

1. J. R. Long, O. M. Yaghi  
*Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1213. DOI: 10.1039/b903811f.
2. P.Z. Moghadam, A. Li, S.B. Wiggin, A. Tao, A.G.P. Maloney, P.A. Wood, S.C. Ward, D. Fairen-Jimenez  
*Chem. Mater.*, 2017, **29**, 2618. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00441.
3. Y.G. Chung, J. Camp, M. Haranczyk, B.J. Sikora, W. Bury, V. Krungleviciute, T. Yildirim, O.K. Farha, D.S. Sholl, R.Q. Snurr  
*Chem. Mater.*, 2014, **26**, 6185. DOI: 10.1021/cm502594j.
4. N. Masciocchi, G. Attilio Ardizzoia, S. Brenna, F. Castelli, S. Galli, A. Maspéro, A. Sironi  
*Chem. Commun.*, 2003, No. 16, 2018. DOI: 10.1039/b302840b.
5. R. Lehnert, F. Seel  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1980, **464**, 187. DOI: 10.1002/zaac.19804640117.
6. J.P.S. Mowat, S.R. Miller, A.M.Z. Slawin, V.R. Seymour, S.E. Ashbrook, P.A. Wright  
*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **142**, 322. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.12.016.
7. A. Lieb, H. Leclerc, T. Devic, C. Serre, I. Margiolaki, F. Mahjoubi, J.S. Lee, A. Vimont, M. Daturi, J.-S. Chang  
*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, **157**, 18. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.12.001.
8. H. Reinsch, N. Stock  
*CrystEngComm*, 2013, **15**, 544. DOI: 10.1039/C2CE26436F.
9. V. Bon, I. Senkovska, M. S. Weiss, S. Kaskel  
*CrystEngComm*, 2013, **15**, 9572. DOI: 10.1039/c3ce41121d.
10. H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou  
*J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 925. DOI: 10.1021/jz4002345.
10. J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850. DOI: 10.1021/ja8057953.
12. S. Jakobsen, D. Gianolio, D.S. Wragg, M.H. Nilsen, H. Emerich, S. Bordiga, C. Lamberti, U. Olsbye, M. Tilset, K.P. Lillerud  
*Phys. Rev. B*, 2012, **86**(12), 125429. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.125429.
13. M.K. Leszczyński, A. Kornowicz, D. Prochowicz, I. Justyniak, K. Noworyta, J. Lewiński  
*Inorg. Chem.*, 2018, **57**(9), 4803. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00395.
14. M. Kramer, U. Schwarz, S. Kaskel  
*J. Mater. Chem.*, 2006, **16**(23), 2245. DOI: 10.1039/b601811d.
15. L. Xie, S. Liu, C. Gao, R. Cao, J. Cao, C. Sun, Z. Su  
*Inorg. Chem.*, 2007, **46**(19), 7782. DOI: 10.1021/ic062273m.
16. O. Kozachuk, K. Yusenko, H. Noei, Y. Wang, S. Walleck, T. Glaser, R.A. Fischer  
*Chem. Commun.*, 2011, **47**(30), 8509. DOI: 10.1039/c1cc11107h.
17. W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15268. DOI: 10.1021/ja807023q.
18. E.D. Bloch, L.J. Murray, W.L. Queen, S. Chavan, S.N. Maximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V.K. Peterson, F. Grandjean, G.J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C.M. Brown, J.R. Long  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14814. DOI: 10.1021/ja205976v.
19. R. Sanz, F. Martínez, G. Orcajo, L. Wojtas, D. Briones  
*Dalton T.*, 2013, **42**(7), 2392. DOI: 10.1039/C2DT32138F.
20. T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volklinger, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10223. DOI: 10.1021/ja0621086.
21. C. Volklinger, T. Loiseau, G. Férey, C.M. Morais, F. Taulelle, V. Montouillout, D. Massiot  
*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, **105**, 111. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.05.018.
22. C. Volklinger, T. Loiseau  
*Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**, 948. DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.01.022.
23. C. Volklinger, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche  
*Inorg. Chem.*, 2008, **47**(24), 11892. DOI: 10.1021/ic801624v.
24. C. Volklinger, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaim  
*Solid State Sci.*, 2009, **11**, 1507. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.05.017.
25. R.S. Forgan, R.A. Smaldone, J.J. Gassensmith, H. Furukawa, D.B. Cordes, Q. Li, C.E. Wilmer, Y.Y. Botros, R.Q. Snurr, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 406. DOI: 10.1021/ja208224f.
26. M. K. Kim, V. Jo, D. W. Lee, I.-W. Shim, K. M. Ok  
*CrystEngComm*, 2010, **12**, 1481. DOI: 10.1039/b924218j.
27. P.O. Adelani, T.E. Albrecht-Schmitt  
*J. Solid State Chem.*, 2012, **192**, 377. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.04.017.
28. C.G. Efthymiou, E.J. Kyprianidou, C.J. Milios, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos  
*J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(16), 5061. DOI: 10.1039/c3ta00115f.
29. M.-S. Chen, M. Chen, T. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama  
*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **139**, 25. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.011.
30. X. Guo, G. Zhu, Q. Fang, M. Xue, G. Tian, J. Sun, X. Li, S. Qiu  
*Inorg. Chem.*, 2005, **44**(11), 3850. DOI: 10.1021/ic0500457.
31. N. Zhang, Z. Sun, Y. Zhu, J. Zhang, L. Liu, C. Huang, X. Lu, W. Wang, F. Tong  
*New J. Chem.*, 2010, **34**, 2429. DOI: 10.1039/b9nj00456d.

English

## Variability and Periodicity of Properties of Metal-Organic Frameworks: D.I. Mendeleev's Periodic System in Action\*

Leonid M. Kustov

Professor,

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS  
47, Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russia

lmk@ioc.ac.ru

Anton I. Kudelin

Lomonosov Moscow State University  
1/3, Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia  
a.kudelin@general.chem.msu.ru

Vera I. Isaeva

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS  
47, Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russia  
sharf@ioc.ac.ru

## Abstract

This mini-review presents the analysis of the structure of metal-organic frameworks in terms of the D.I. Mendeleev's Periodic Law. Up to date, 69,666 compounds of these coordination polymers, containing 78 elements of the Periodic Table, have been synthesized, and their structure has been established.

**Keywords:** D.I. Mendeleev's Periodical Law, metal-organic frameworks, coordination polymers, structure.

\* The work was financially supported by RFBR (projects 18-29-19126 и 19-03-00930).

## Images & Tables

Fig. 1. The elements of Mendeleev's Periodic Table, which are incorporated in the synthesized metal-organic frameworks (marked in red).

## References

1. J. R. Long, O. M. Yaghi  
*Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1213. DOI: 10.1039/b903811f.
2. P.Z. Moghadam, A. Li, S.B. Wiggin, A. Tao, A.G.P. Maloney, P.A. Wood, S.C. Ward, D. Fairen-Jimenez  
*Chem. Mater.*, 2017, **29**, 2618. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00441.
3. Y.G. Chung, J. Camp, M. Haranczyk, B.J. Sikora, W. Bury, V. Krungleviciute, T. Yildirim, O.K. Farha, D.S. Sholl, R.Q. Snurr  
*Chem. Mater.*, 2014, **26**, 6185. DOI: 10.1021/cm502594j.
4. N. Masciocchi, G. Attilio Ardizzoia, S. Brenna, F. Castelli, S. Galli, A. Maspero, A. Sironi  
*Chem. Commun.*, 2003, No. 16, 2018. DOI: 10.1039/b302840b.
5. R. Lehnert, F. Seel  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1980, **464**, 187. DOI: 10.1002/zaac.19804640117.
6. J.P.S. Mowat, S.R. Miller, A.M.Z. Slawin, V.R. Seymour, S.E. Ashbrook, P.A. Wright  
*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **142**, 322. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.12.016.
7. A. Lieb, H. Leclerc, T. Devic, C. Serre, I. Margiolaki, F. Mahjoubi, J.S. Lee, A. Vimont, M. Daturi, J.-S. Chang  
*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, **157**, 18. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.12.001.
8. H. Reinsch, N. Stock  
*CrystEngComm*, 2013, **15**, 544. DOI: 10.1039/C2CE26436F.
9. V. Bon, I. Senkovska, M. S. Weiss, S. Kaskel  
*CrystEngComm*, 2013, **15**, 9572. DOI: 10.1039/c3ce41121d.
10. H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou  
*J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 925. DOI: 10.1021/jz4002345.
11. J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850. DOI: 10.1021/ja8057953.
12. S. Jakobsen, D. Gianolio, D.S. Wragg, M.H. Nilsen, H. Emerich, S. Bordiga, C. Lamberti, U. Olsbye, M. Tilset, K.P. Lillerud  
*Phys. Rev. B*, 2012, **86**(12), 125429. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.125429.
13. M.K. Leszczyński, A. Kornowicz, D. Prochowicz, I. Justyniak, K. Noworyta, J. Lewiński  
*Inorg. Chem.*, 2018, **57**(9), 4803. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00395.
14. M. Kramer, U. Schwarz, S. Kaskel  
*J. Mater. Chem.*, 2006, **16**(23), 2245. DOI: 10.1039/b601811d.
15. L. Xie, S. Liu, C. Gao, R. Cao, J. Cao, C. Sun, Z. Su  
*Inorg. Chem.*, 2007, **46**(19), 7782. DOI: 10.1021/ic062273m.
16. O. Kozachuk, K. Yussenko, H. Noei, Y. Wang, S. Walleck, T. Glaser, R.A. Fischer  
*Chem. Commun.*, 2011, **47**(30), 8509. DOI: 10.1039/c1cc11107h.
17. W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15268. DOI: 10.1021/ja807023q.
18. E.D. Bloch, L.J. Murray, W.L. Queen, S. Chavan, S.N. Maximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V.K. Peterson, F. Grandjean, G.J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C.M. Brown, J.R. Long  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14814. DOI: 10.1021/ja205976v.
19. R. Sanz, F. Martínez, G. Orcajo, L. Wojtas, D. Briones  
*Dalton T.*, 2013, **42**(7), 2392. DOI: 10.1039/C2DT32138F.
20. T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10223. DOI: 10.1021/ja0621086.
21. C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, C.M. Morais, F. Taulelle, V. Montouillout, D. Massiot  
*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, **105**, 111. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.05.018.



22. **C. Volkringer, T. Loiseau**  
*Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**, 948.  
DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.01.022.
23. **C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche**  
*Inorg. Chem.*, 2008, **47**(24), 11892. DOI: 10.1021/ic801624v.
24. **C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaim**  
*Solid State Sci.*, 2009, **11**, 1507.  
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.05.017.
25. **R.S. Forgan, R.A. Smaldone, J.J. Gassensmith, H. Furukawa, D.B. Cordes, Q. Li, C.E. Wilmer, Y.Y. Botros, R.Q. Snurr, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart**  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 406. DOI: 10.1021/ja208224f.
26. **M. K. Kim, V. Jo, D. W. Lee, I.-W. Shim, K. M. Ok**  
*CrystEngComm*, 2010, **12**, 1481. DOI: 10.1039/b924218j.
27. **P.O. Adelani, T.E. Albrecht-Schmitt**  
*J. Solid State Chem.*, 2012, **192**, 377. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.04.017.
28. **C.G. Efhymiou, E.J. Kyprianidou, C.J. Milios, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos**  
*J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(16), 5061. DOI: 10.1039/c3ta00115f.
29. **M.-S. Chen, M. Chen, T. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama**  
*Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **139**, 25.  
DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.011.
30. **X. Guo, G. Zhu, Q. Fang, M. Xue, G. Tian, J. Sun, X. Li, S. Qiu**  
*Inorg. Chem.*, 2005, **44**(11), 3850. DOI: 10.1021/ic0500457.
31. **N. Zhang, Z. Sun, Y. Zhu, J. Zhang, L. Liu, C. Huang, X. Lu, W. Wang, F. Tong**  
*New J. Chem.*, 2010, **34**, 2429. DOI: 10.1039/b9nj00456d.

## Некоторые методы создания молекулярных материалов с уникальными физическими свойствами\*

А.А. Сидоров, М.А. Кискин, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, И.Л. Ерёмченко

Нами открыты и исследованы новые типы устойчивых гетерометаллических карбоксилатных комплексов, в которых сочетаются атомы двухвалентных переходных металлов четвертого периода Периодической таблицы химических элементов (V, Co, Ni, Cu, Zn) с атомами лития, магния, кальция или редкоземельных элементов. Эти полиядерные гетерометаллические соединения сохраняют свое строение в условиях, при которых гомометаллические соединения указанных переходных металлов распадаются до моноядерных комплексов. Сочетание металлов разной природы в составе одной молекулы позволяет использовать гетерометаллические соединения для получения дисперсных и пленочных оксидных материалов и биметаллических оксидных катализаторов. Устойчивость комплексов позволяет осуществлять их иммобилизацию в различных матрицах и собирать полимерные 3D-структуры на их основе. Благодаря тому, что V, Co, Ni, Cu, Zn способны образовывать изоструктурные гетерометаллические соединения, появляется возможность в рамках одного структурного типа получать соединения с заданным сочетанием физическими свойств, которые определяются во многом природой металлов, входящих в состав соединения.

**Ключевые слова:** гетерометаллические карбоксилатные комплексы, переходные металлы, литий, магний, редкоземельные элементы.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№07-03-00707, 07-03-12131, 08-03-00091, 11-03-00735, 17-03-00743 и 18-29-04043).

### Введение

В последние годы всё большее внимание ученых-химиков привлекает тематика, связанная с химическим конструированием новейших кристаллических веществ, которые состоят из молекул, проявляющих уникальные физические или физико-химические характеристики, например магнитные свойства (так называемые Single Molecular Magnets, SMM), фотоактивность или каталитическую активность. Высокая заинтересованность исследователей связана, с одной стороны, с достаточно известными методологиями сборки таких молекул, а с другой, с возможностью управлять конструированием достаточно сложных молекулярных архитектур и, соответственно, их свойствами, путем сочетания подчас совершенно неожиданных

молекулярных фрагментов в одной структуре.

При этом речь идет о молекулярных технологиях, которые развиваются сейчас в мировой науке очень быстро и широко. В значительной степени это относится к координационным соединениям и, как результат к кристаллам, которые их содержат, причем в большинстве своем в таких молекулах носителями свойств оказываются ионы металлов или металлофрагменты, состоящие из таких ионов, связанных с лигандами, которые являются заряженными или нейтральными органическими



#### СИДОРОВ

**Алексей Анатольевич**  
профессор,  
Институт общей и  
неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН



#### КИСКИН

**Михаил Александрович**  
профессор РАН,  
Институт общей и  
неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН



#### БАРАНЧИКОВ

**Александр Евгеньевич**  
Институт общей и  
неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН



#### ИВАНОВ

**Владимир Константинович**  
член-корреспондент РАН,  
профессор,  
директор Института общей  
и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН



#### ЕРЁМЕНКО

**Игорь Леонидович**  
академик, профессор,  
Институт общей и  
неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН

молекулами. В итоге в этой области исследований предпочтительными оказываются координационные, металл-органические или полимерные соединения, проявляющие определенные свойства.

При таком подходе становится понятным, почему наиболее интересными и перспективными с позиции создания молекулярных архитектур с уникальными характеристиками могут быть соединения, содержащие разные ионы металлов в одной молекуле или, что еще более важно, разные ионы металлов и необычные органические компоненты. Это позволяет, например, рассчитывать на одновременное проявление как необычных магнитных свойств, так и фотоактивности. Подобный подход также применим и к направленному конструированию гетероядерных архитектур для создания новых катализаторов, в которых разные металлоцентры молекул будут отвечать за различные стадии каталитических реакций. В итоге перспектива развития этой области химии в нашей стране весьма очевидна и, как уже отмечалось, вполне востребована, что подтверждается поддержкой подобных работ Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ).

Касаясь исследований, проводимых учеными в области координационной и физической химии, можно заметить, что в современной мировой химической литературе появляется заметное количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию свойств полиядерных гетерометаллических карбоксилатов содержащих одновременно ионы  $3d$ -элементов и другие металлоцентры – например, атомы щелочных, щелочноземельных металлов, постпереходных элементов или лантаноидов [1–4]. Интерес к таким молекулярным системам не удивителен, ведь в подобных молекулах сочетаются ионы металлов с различными электронными и пространственными характеристиками, что зачастую

приводит к созданию уникальных молекулярных объектов, проявляющих неожиданные физические и химические свойства. В стремлении к развитию химии подобных веществ просматривается тенденция не только к созданию унифицированного метода управления свойствами молекул путем сочетания разных ионов металлов в одной структуре и, таким образом, направленному варьированию свойств конечной молекулярной конструкции. Это позволит управлять также свойствами объемного молекулярного материала – кристаллами, пленками, покрытиями и т. д., что фактически означает переход от «материаловедческой» нанохимии к молекулярной, когда свойство вещества закладывается на молекулярном уровне.

### Молекулярные гетерометаллические карбоксилаты с ионами магния и переходных металлов ( $M = Co, Ni$ )

В ходе работ по созданию такого рода молекулярных материалов в ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, МТЦ СО РАН, ИНХ СО РАН, ИМХ РАН, МГУ (химический и физический факультеты), а также в ряде других институтов РАН были проведены исследования по созданию новых методологий синтеза и детальному изучению физических и химических свойств новейших представителей полиядерных архитектур, содержащих различные ионы  $d$ -,  $s$ - и  $f$ -элементов. Так, было обнаружено, что реакции карбоксилатов ряда двухвалентных  $3d$ -металлов с карбоксилатами лития, магния, кальция или лантанидов в присутствии  $O$ - или, гораздо чаще,  $N$ -донорных лигандов приводят к стабилизации цепочечных (линейных, зигзагообразных или угловых) гетерометаллических фрагментов. Общие черты и различия между гомометаллическими соединениями и их структурными гетерометаллическими аналогами удобнее всего проиллюстрировать на примере соединений, в которых атомы магния или кальция сочетаются с атомами  $3d$ -металлов. В этих случаях гомометаллические и гетерометаллические комплексы имеют одинаковую структуру, что можно проиллюстрировать на примере 2-нафтоатных комплексов  $[Co_3(2,3-Lut)_2(O_2CR)_6]$  (1) и  $[Co_2Mg(2,4-Lut)_2(O_2CR)_6]$  (2) (рис. 1) [5].

Строение гомометаллического  $[Co_3(2,3-Lut)_2(O_2CR)_6]$  (1) и гетерометаллического  $[Co_2Mg(2,4-Lut)_2(O_2CR)_6]$  (2) комплексов практически одинаковое. Соединения, подобные (2), могут быть получены с широким кругом производных пиридина и анионов карбоновых кислот. В обеих молекулах можно выделить абсолютно одинаковые периферийные фрагменты  $\{Co(O_2CR)_3(L')\}$  ( $L'$  – монодентатный нейтральный лиганд), в которых с двухзарядным ионом

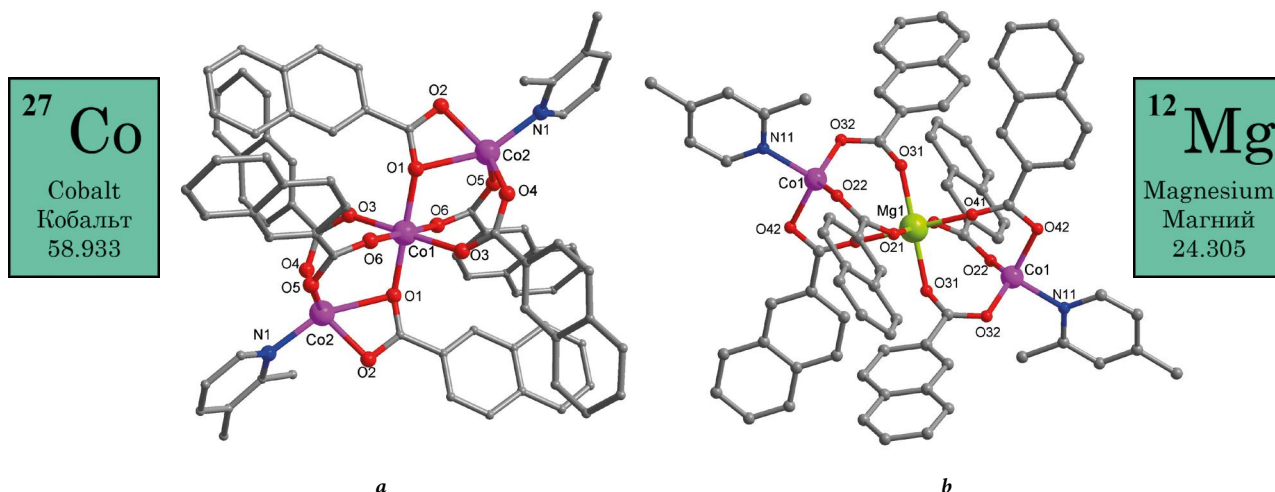


Рис. 1. Одинаковое строение гомометаллического комплекса (1), а, и гетерометаллического (2), b.

кобальта связаны три аниона карбоновой кислоты  $\text{RCO}_2^-$ , в итоге такой фрагмент формально обладает зарядом  $-1$ . Карбоксилатные анионы  $\text{RCO}_2^-$  являются мостиковыми, каждый из них одновременно связан с периферийным и центральным атомом. Два фрагмента  $\{\text{Co}(\text{RCO}_2)_3(\text{Lut})\}^{1-}$  связаны с двухзарядным центральным атомом, обеспечивая электронейтральность молекулы (рис. 2).

Единственное отличие заключается в том, что в гетерометаллическом соединении (2) центральную позицию занимает атом магния, а в гомометаллическом соединении (1) – атом кобальта.

Мы не случайно рассмотрели в качестве первого примера два соединения, которые содержат в своем составе нейтральные монодентатные *N*-донорные лиганды только с одним донорным атомом азота. Такие лиганды менее «агрессивны» по отношению к полиядерным соединениям и часто используются для стабилизации молекул, в состав которых входит несколько атомов металла. Хелатирующие лиганды типа 2,2'-бипиридина (bpy), присоединяясь к атому металла, образуют прочный пятичленный цикл. Обычно (но не всегда) действие хелатирующих лигандов на полиядерные комплексы металлов приводит к их деградации до моноядерных соединений.

Во всяком случае, для карбоксилатов таких двухвалентных металлов, как кобальт, никель, медь и цинк реакции с избытком хелатирующего лиганда

приводят к образованию комплексов  $[\text{ML}_2(\text{O}_2\text{CR})_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\text{L} =$  хелатирующий лиганд, например, вышеупомянутый 2,2'-бипиридин). Именно так ведет себя при реакции с избытком 2,2'-бипиридина гомометаллический комплекс (1) с атомами кобальта. То есть при действии на него 2,2'-бипиридином происходит деградация трехъядерного металлоостова с образованием в итоге моноядерного соединения  $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{O}_2\text{CR})_2]$  (3).

Совершенно иначе ведет себя гетерометаллическое соединение (2) с атомами кобальта и магния. Здесь нейтральный монодентатный лиганд 2,4-лутидин, как и в случае гомометаллического соединения (1), легко замещается на 2,2'-бипиридин, однако трехъядерный гетерометаллический фрагмент  $\{\text{Co}_2\text{Mg}(\text{O}_2\text{CR})_6\}$  сохраняется и образуется новый гетерометаллический комплекс  $[\text{Co}_2\text{Mg}(\text{bpy})_2(\text{O}_2\text{CR})_6]$  (4), в котором с атомом магния тоже связаны два фрагмента  $\{\text{Co}(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{L}'')\}^{1-}$  ( $\text{L}''$  – хелатирующий нейтральный лиганд). Несмо-

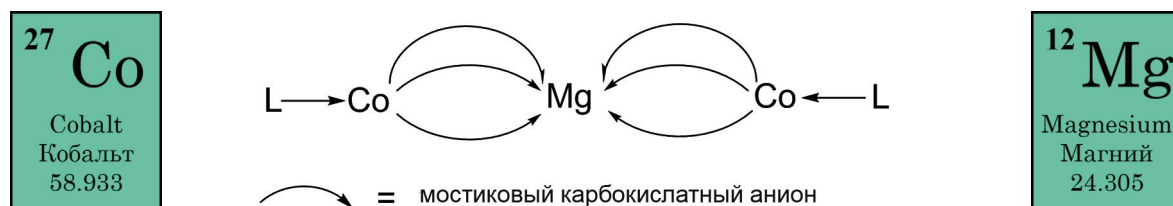


Рис. 2. Схематичное изображение гетерометаллического комплекса (2).

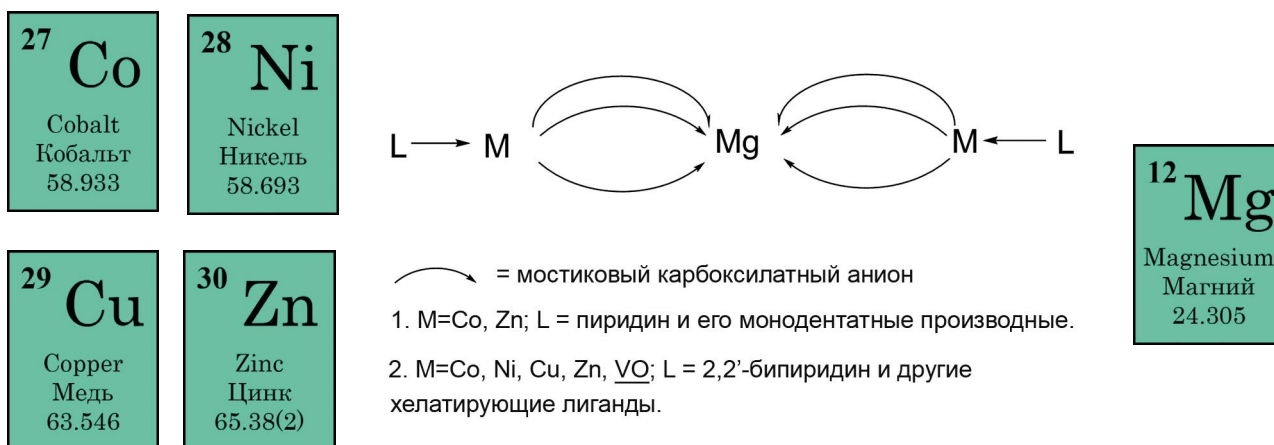


Рис. 3. Схематическое изображение строения гетерометаллических 3d-Mg-карбоксилатных комплексов.

трия на то, что при этом происходит изменение координационной сферы концевых ионов  $Co(II)$ , и как результат искажение всего металлоостова, формальный состав  $Co:L$  остается равным 1:1, поэтому для комплекса  $Co_2Mg(bpy)_2(O_2CR)_6$  (4) для простоты изложения мы пренебрежем деталями строения и будем считать и для него справедливым такое же схематическое изображение, как и для  $Co_2Mg(Lut)_2(O_2CR)_6$  (2). Удивительно, но комплекс  $Co_2Mg(bpy)_2(OOCR)_6$  (4) сохраняет свое строение даже при действии на него десятикратным избытком 2,2'-бипиридина, демонстрируя высокую стабильность трехъядерного гетерометаллического остова  $\{Co_2Mg(O_2CR)_6\}$ .

В настоящее время получено и структурно охарактеризовано очень большое количество гомометаллических полиядерных комплексов. Многие из них показывают интересные свойства, которые могли бы быть полезны при решении различных практических задач. К сожалению, высокая лабильность этих соединений приводит к тому, что их структура очень часто во многом определяется растворителем, из которого их выделяют. Говорить о каком-то направленном синтезе в такой ситуации сложно, поэтому получение гетерометаллических комплексов, которые имеют одинаковое строение для широкого круга переходных металлов и проявляют устойчивость даже к действию хелатирующих лигандов, открывает реальные перспективы направленного синтеза новых соединений с использованием устойчивых гетерометаллических структурных блоков.

Гетерометаллические комплексы, имеющие строение, аналогичное комплексу (2), могут быть получены с широким кругом монодентатных  $N$ -донорных лигандов и анионов монокарбоновых кислот. Причем с монодентатными лигандами (преимущественно производными пиридина) могут быть получены комплексы кобальта и цинка, а с хелатирующими – кобальта, никеля, меди и цинка (рис. 3) [5].

Кроме устойчивости гетерометаллических комплексов к действию 2,2'-бипиридина и других хелатирующих лигандов нами был обнаружен еще ряд ценных свойств этих соединений. Как мы уже отмечали, природа карбоксилатного аниона и хелатирующих  $N$ -донорных лигандов, а также в значительной степени тип растворителя, в котором осуществляется синтез, слабо влияют на строение образующихся гетерометаллических комплексов.

Гомометаллические комплексы двухвалентных 3d-металлов с монодентатными, а особенно хелатирующими производными пиридина достаточно разнообразны по строению, которое определяется природой металлоцентра, геометрическими характеристиками  $N$ -донорного лиганда, природой карбоксилатного аниона. Структуры же гетерометаллических комплексов представлены только металлофрагментом  $\{M_2Mg(O_2CR)_6\}$ , который, как правило, стабилизирован двумя монодентатными или двумя хелатирующими нейтральными лигандами. То есть в случае образования молекул с остовом  $M-Mg-M$  или  $M-Ca-M$  ( $M = Co, Ni, Cu, Zn$ ) наблюдается резкое стирание различий в химическом поведении 3d-металлов, что является стимулом для значительного расширения такой серии архитектур, позволяя направленно менять физические характеристики новых соединений.

Вторым необычным и полезным свойством таких гетерометаллических молекулярных систем является возможность полной замены кислотных (в данном случае карбоксилатных) мостиков на другие карбоксилатные анионы при сохранении всего ансамбля атомов металлов, что также приводит к изменению физических характеристик [5]. При этом сами такие молекулы могут быть хорошими прекурсорами для создания новых каталитических систем. Так, например, гетерометаллические кобальт-магниевые комплексы могут служить молекулярными предшественниками при термическом формировании *in situ* эффективной каталитической оксидной системы с атомами переходных металлов и магния, пригодной в качестве катализатора для процессов получения углеродных нанотрубок [6].

Можно предположить, что заметное изменение свойств (в первую очередь возрастание устойчивости) упомянутых гетерометаллических соединений может быть связано с внедрением в металлоостов гетероатома другой природы. Чем же отличается с «химической» точки зрения атом магния от атомов рассмотренных нами переходных металлов? По классификации Пирсона атомы двухвалентных 3d-металлов относятся к промежуточным кислотам Льюиса, а ионы  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  – к наиболее жестким кислотам Льюиса [7–8]. Одновременное присутствие в растворе карбоксилатов этих металлов позволяет получить гетерометаллические соединения, обладающие заметно большей устойчивостью по сравнению с исходными гомометаллическими аналогами и вообще гомометаллическими карбоксилатными комплексами.

Возникает вопрос: насколько допустимо варьирование природы гетерометалла? Можно ли получить аналогичные гетерометаллические молекулярные соединения, в которых атомы 3d-металлов сочетаются с жесткими кислотами Пирсона из других групп Периодической таблицы?

Оказалось, что подобный моноанионный фрагмент  $\{M(O_2CR)_3(L)\}^{1-}$  может быть связан не только с ионами магния или кальция, но и с ионами лития или лантанидов, так же с образованием устойчивых гетерометаллических соединений [9]. Однако поскольку заряды этих ионов другие, то состав их для обеспечения электронейтральности молекул комплексов должен быть несколько иным.

### Молекулярные комплексы и координационные полимеры с ионами лития и переходных металлов

Гетерометаллические комплексы, в которых с атомами переходных металлов сочетаются ионы лития, также содержат два эквивалентных моноанионных фрагмента  $\{M(O_2CR)_3(L)\}^{1-}$ , но вместо одного атома магния или кальция центральные позиции занимают два иона лития (рис. 4).

Строение 3d-Li-карбоксилатных комплексов проиллюстрируем на примере соединения  $[Co_2Li_2(Piv)_6(2,4-Lut)_2]$  (5), Piv – анион триметилуксусной / пивалиновой кислоты, (рис. 5). Молекула (5) является центросимметричной, как и рассмотренные выше гетерометаллические комплексы (2) – (4) с атомом магния. Заряд двух моноанионных фрагментов  $\{Co(Piv)_3(2,4-Lut)\}^{1-}$  компенсируют два однозарядных иона лития. Центр симметрии молекулы  $[Li_2Co_2(Piv)_6(2,4-Lut)_2]$  (5) находится

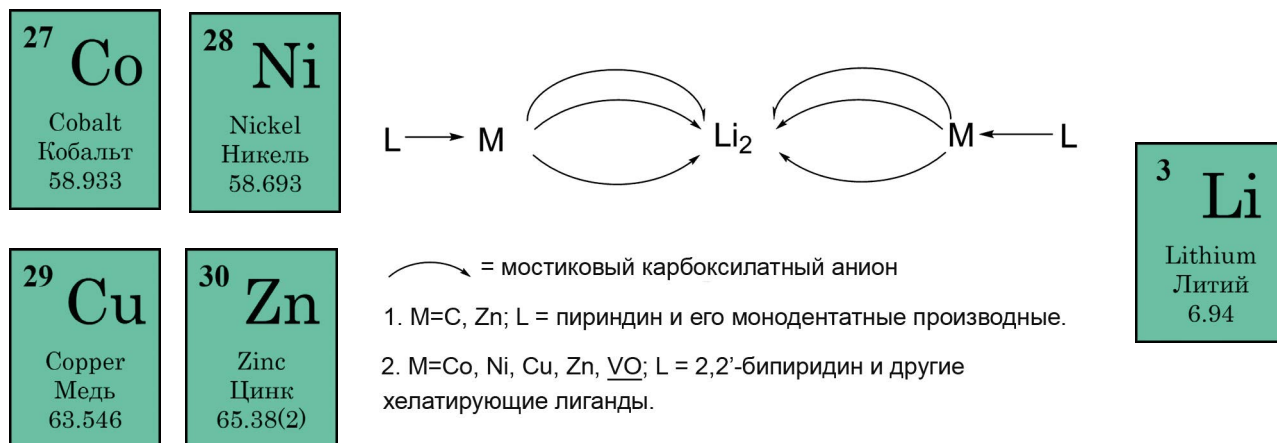


Рис. 4. Схематическое изображение строения гетерометаллических 3d-Li-карбоксилатных комплексов.

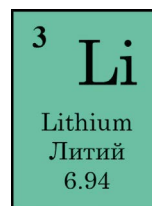
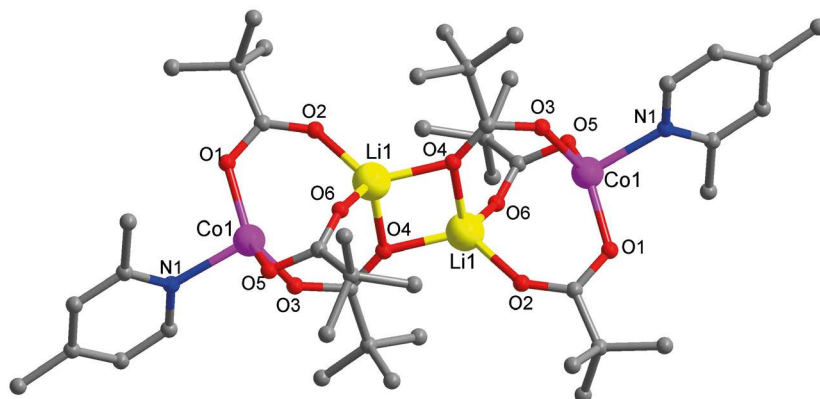
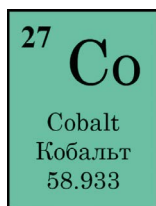


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса (5) (атомы водорода не показаны).

на пересечении диагоналей почти квадратного фрагмента  $O_2Li_2$ . Металлоостовом является зигзагообразная цепочка  $Co-Li-Li-Co$ , все атомы которой лежат в одной плоскости. Три карбоксилатных мостиковых аниона связывают атомы кобальта и лития.

На рисунке 6 показано строение двух пивалатных (триметилацетатных) литий-никелевых комплексов с 2,2'-бипиридином  $[Li_2Ni_2(Piv)_6$

$(2,2'-bpy)_2]$  (6) и диметоксиэтаном  $[(DME) Li_2Ni_2(Piv)_6(DME)_2]$  (7) [5].

Соединения (5) – (7) имеют близкое строение. При этом соединение  $[Li_2Ni_2(Piv)_6(DME)_2]$  (7) содержит хелатно связанные молекулы  $O$ -донорного нейтрального лиганда, что позволяет при отщеплении DME использовать уже готовый гетерометаллический фрагмент  $\{Li_2Ni_2(Piv)_6\}$  для синтеза новых соединений с таким же металлоостовом. Заметим, что в таком процессе генерации готового гетероядерного металлосодержащего блока в реакциях вполне пригодны молекулы, содержащие не только

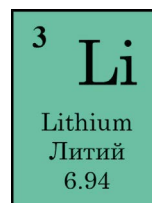
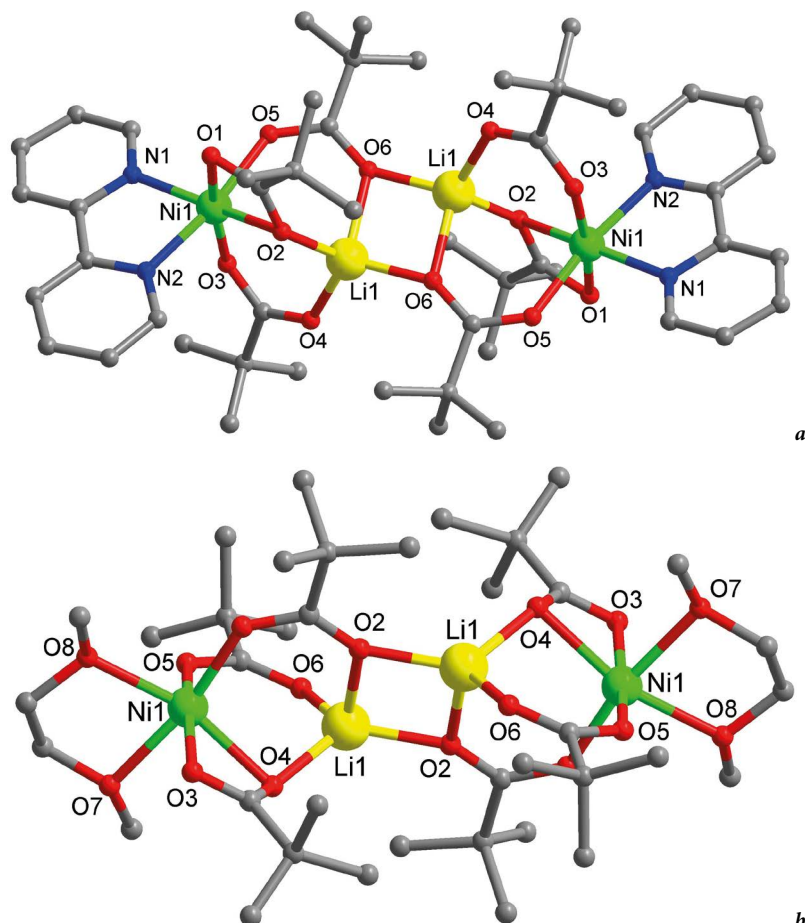
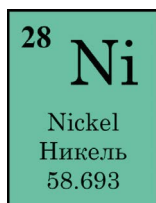


Рис. 6. Молекулярное строение комплексов (6) (a) и (7) (b).

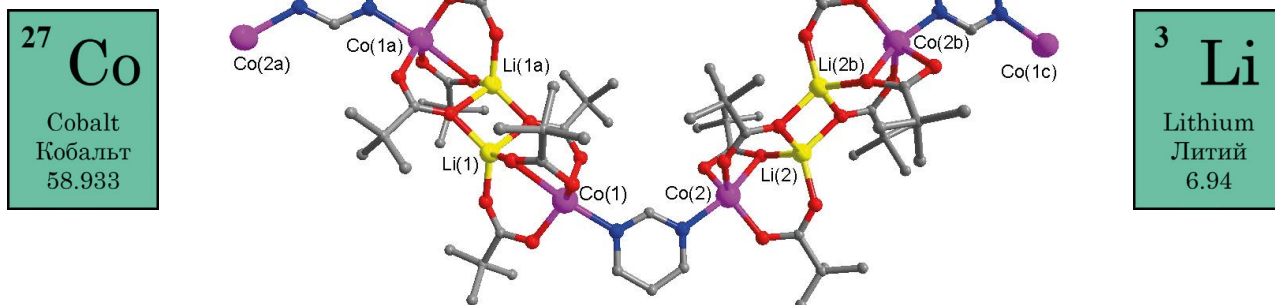


Рис. 7. Фрагмент полимерной цепочки соединения (8) (сольватные молекулы и атомы водорода не показаны).

О-хелатирующие лиганды, но и некоторые моноденатные производные пиридина.

При использовании в качестве нейтрального лиганда пиридина мы смогли получить 1D-координационный полимер  $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_6(\text{pym})]_n$  (8) (pym – пиридин, рис. 7) [10], в котором полимерная структура сформирована из гетерометаллических фрагментов  $\{\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_6\}$ , связанных мостиковыми молекулами пиридина.

Оказалось, что в данном случае можно за счет увеличения количества мостиковых молекул пиридина перейти к полимерной структуре более высокой размерности и получить построенный на основе всё тех же гетерометаллических фрагментов  $\{\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_6\}$  2D-координационный полимер  $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_6(\text{pym})_4]_n$  (9) (рис. 8).

Было найдено, что соединения типа  $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{L})_2]$  могут быть получены не только для молекул с  $\{\text{M}(3d)\}^{+2}$ , но и устойчивых металлофрагментов, таких как оксованадий  $\{\text{VO}\}^{+2}$ , содержащий атом ванадия (IV). Этот фрагмент достаточно часто образует соединения, имеющие строение, близкое к подобным комплексам с ионами 3d-металлов. Так, достаточно стабильными оказались молекулярные Li–V(IV) комплексы, состава  $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{L})_2]$ : пивалат-

ный ( $\text{M} = \{\text{VO}\}^{2+}$ ,  $\text{L} = 2,2'$ -бипиридин): пивалатный  $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Piv})_6(\text{bpy})_2]$  (10) (рис. 9a), и трифторацетатный  $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-tfa})_6(\text{bpy})_2]$  (11) (рис. 9b). Хотя они имеют практически одинаковое строение, природа мостиковых карбоксилатных лигандов, вероятно, существенно влияет на магнитные свойства молекул (10) и (11). В итоге, комплекс (10), содержащий мостиковые пивалатные анионы, проявляет внутримолекулярные антиферромагнитные обменные взаимодействия (в спектре ЭПР наблюдается запрещенный переход в «половинном» поле), тогда как комплекс (11) с трифторацетатными мостиками демонстрирует наличие межмолекулярных антиферромагнитных обменных взаимодействий (запрещенный переход в спектре ЭПР не наблюдается) [11].

Заметим, что полученные соединения  $\{\text{Li}-\text{M}\}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) (как молекулярные комплексы, так

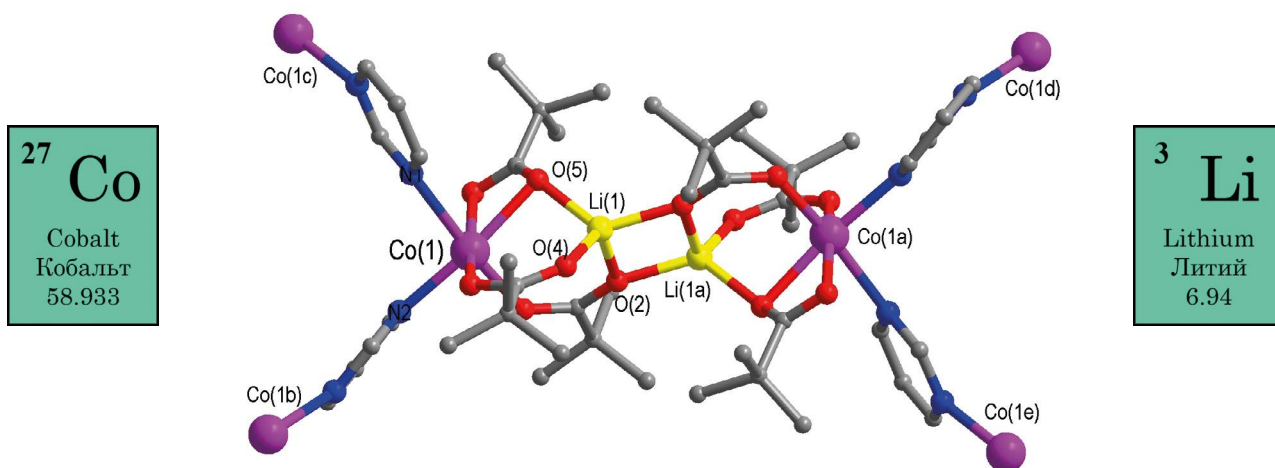


Рис. 8. Фрагмент слоя соединения (9) (атомы водорода не показаны).



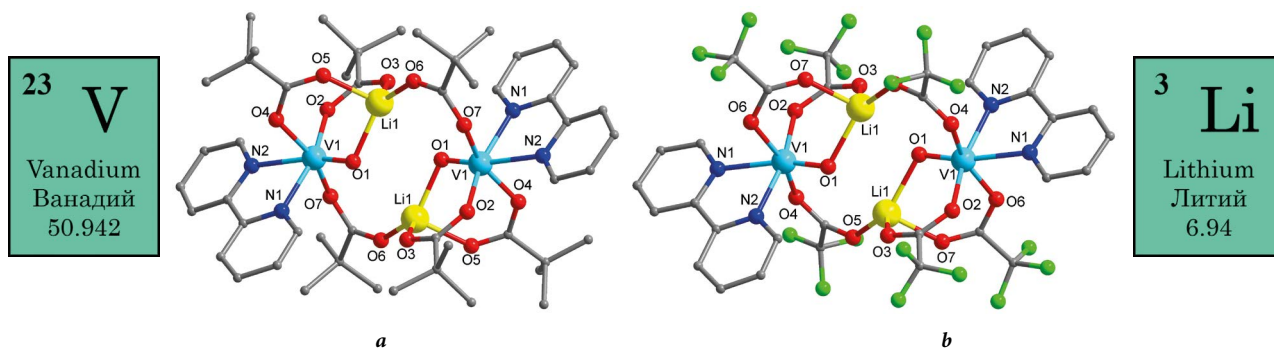


Рис. 9. Молекулярное строение комплексов: а – (10) и б – (11).

и координационные полимеры) оказались удобными молекулярными прекурсорами для направленного получения сложных оксидов, включая тонкие пленки  $\text{LiCoO}_2$ , получение которых было проведено профессором Ж.В. Доброхотовой в ИОНХ РАН и ее коллегами в МГУ [12].

### Формирование полиядерных карбоксилатов с атомами 3d-элементов (Co(II), Ni(II), Cu(II)) и лантанидов (III)

Возможность получения гетерометаллических комплексов с ионами 3d-металлов и лантанидов (Ln) открывает новые перспективы для появления новых уникальных физических свойств за счет появления новых физических свойств, характерных для ионов Ln(III). Так, ионы этих элементов проявляют уникальные оптические свойства, к которым относится люминесценция, обусловленная  $f-f$  переходами. В спектрах люминесценции комплексов лантаноидов, в отличие от люминесценции органических соединений и полупроводниковых материалов, наблюдаются узкие по-

лосы люминесценции, что обеспечивает высокую чистоту излучаемого света. Кроме того, длина волны света существенно зависит от иона лантаноида и практически не зависит от его координационного окружения.

Области применения излучающих комплексов лантаноидов зависят от длины волны эмиссии света. Комплексы лантаноидов, у которых есть переходы в видимом участке спектра, находят применение при разработке композиций для дисплеев и светоизлучающих диодов, в то время как соединения с эмиссией в ближнем ИК-диапазоне применяются в лазерах. Комплексы лантаноидов также проявляют необычные магнитные свойства благодаря большой анизотропии магнитных моментов за счет значительного спин-орбитального взаимодействия.

Ионы лантанидов Ln(III), как ионы лития (I) и магния (II), относятся к жестким кислотам Льюиса по классификации Пирсона [7–8]. Поскольку ионы редкоземельного элемента имеют заряд +3, то в состав гетероядерных молекул с ионами двухвалентных 3d-металлов, построенных с использованием моноанионного фрагмента  $\{\text{M}(3d)(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{L})\}^{1-}$ , они могут входить с каким-то дополнительным своим анионом для обеспечения электронейтральности молекул (рис. 10).

Примером 3d-лантанидного комплекса типа  $[\{\text{M}(\text{OOCR})_3(\text{L})\}_2\text{Ln}(\text{X})]$  или если  $\text{X} = (\text{O}_2\text{CR})^- - [\text{M}_2\text{Ln}(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{L})_2]$ , является соединение  $[(2,4\text{-Lut})_2\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7]$  (12) (рис. 11).

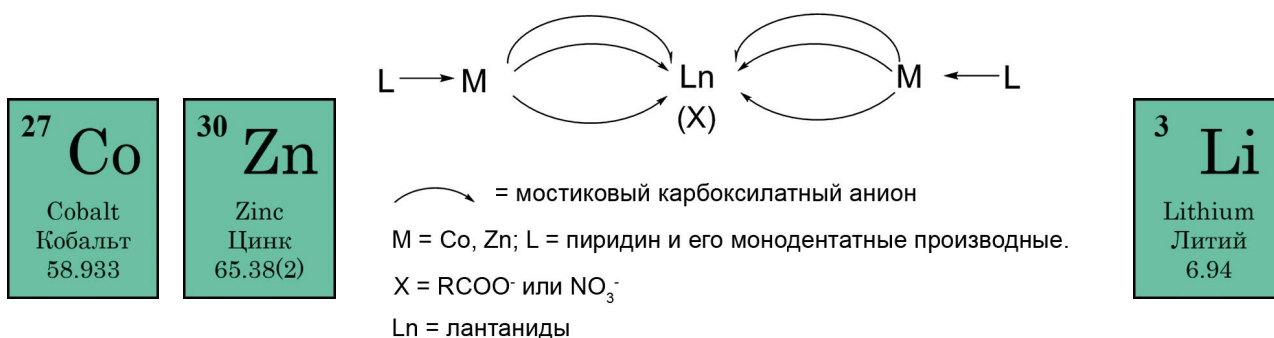


Рис. 10. Схематическое изображение строения гетерометаллических 3d-лантанидных карбоксилатных комплексов.

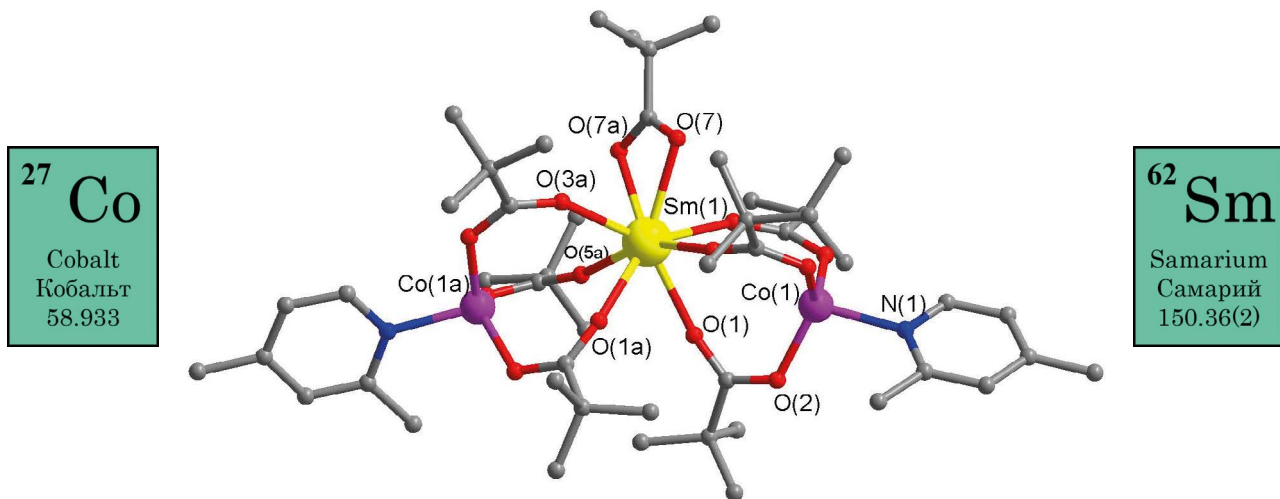


Рис. 11. Молекулярное строение комплекса (12).

Однако разнообразие 3d-лантанидных комплексов на основе моноанионного фрагмента  $\{M(O_2CR)_3(L)\}^{1-}$  не сводится только к типу  $\{[M(O_2CR)_3(L)]_2Ln(X)\}$ , и на рис. 12 схематично показаны известные типы 3d-лантанидных комплексов. Состав и строение этих соединений зависят от природы нейтральных лигандов и карбоксилатных анионов и, в меньшей степени, от ионного радиуса лантанида.

При замещении монодентатных нейтральных лигандов на хелатирующие или при замещении одних карбоксилатных анионов на другие может происходить переход одного типа 3d-лантанидного комплекса в другой.

Особенности строения координационного полиэдра 3d-металла тоже могут быть причиной образо-

вания гетерометаллических соединений нового типа. Так, например, способность атома Cu(II) формировать в некоторых карбоксилатных комплексах плоско-квадратное координационное окружение позволила получить единственный пока пример анионных карбоксилатных гетерометаллических комплексов  $(NBu_4)[Cu_2Ln(Piv)_8]$  ( $Ln = Eu$  (13),  $Gd$  (14), рис. 13) [13].

В этом комплексе центральный атом редкоземельного элемента, имеющий заряд +3, захвачен не двумя моноанионными фрагментами  $\{M(O_2CR)_3(L)\}^{1-}$  ( $M = Cu$ ), а двумя ди-

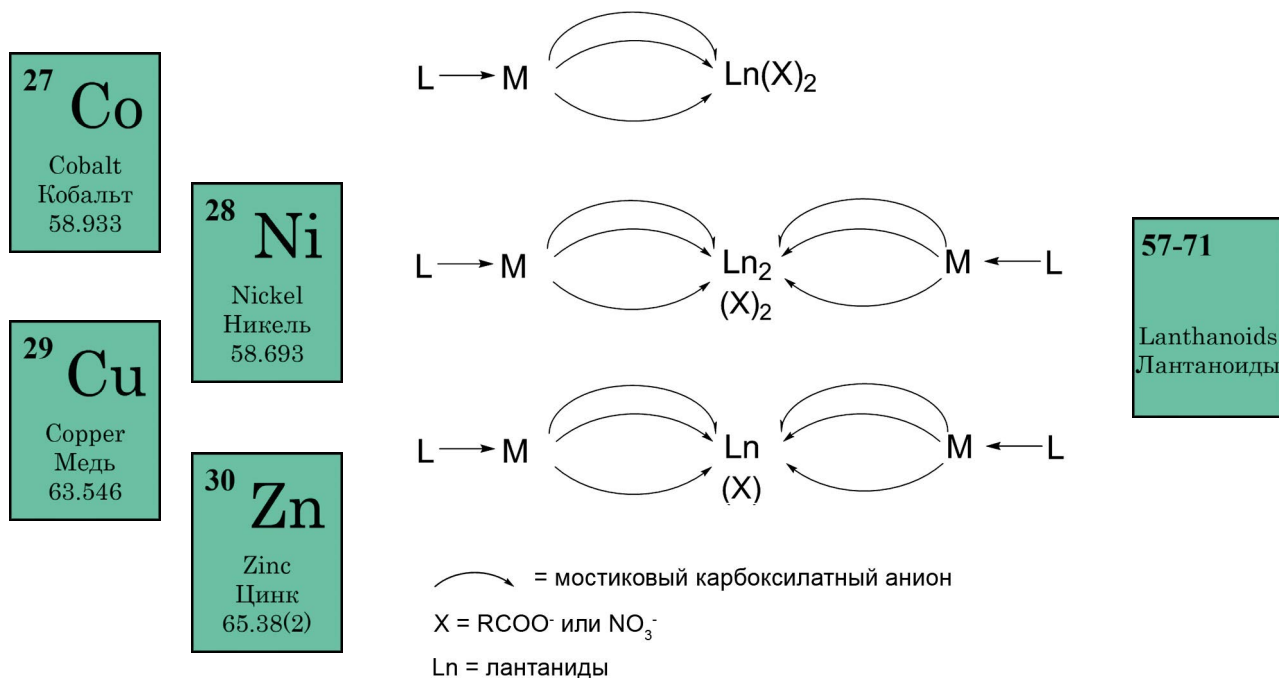


Рис. 12. Схематическое изображение строения известных типов гетерометаллических 3d-лантанидных карбоксилатных комплексов.

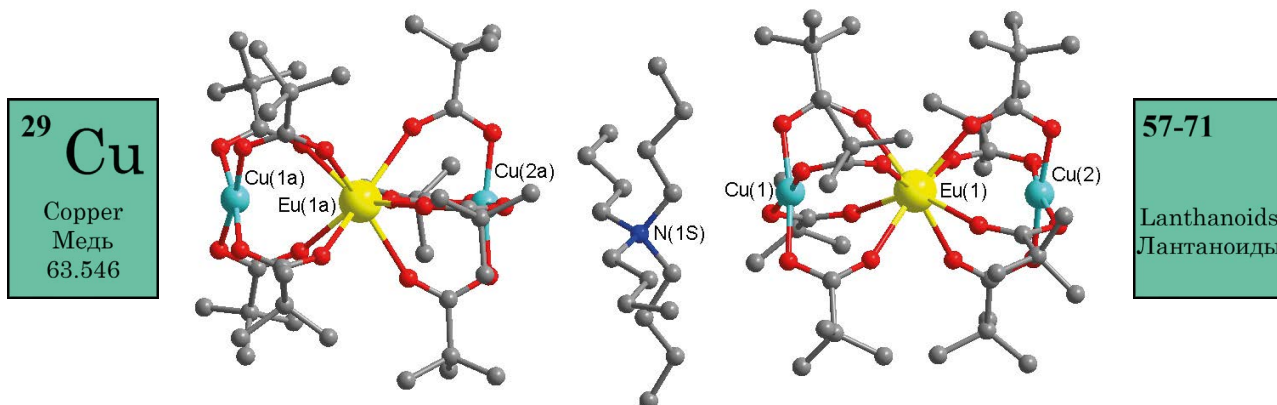


Рис. 13. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса (13).

анионными –  $\{Cu(O_2CR)_4(L)\}^{2-}$ . В кристаллической упаковке можно выделить цепочки, в которых чередуются органический катион и гетерометаллический анионный комплекс нового типа. Получить другие анионные комплексы близкого строения пока не удалось.

Обратим внимание, что для решения рассмотренных выше задач синтеза многостенных углеродных нанотрубок, получения катодных материалов и оксидных пленок требуется разрушение самого комплекса, «уничтожение его природы». Кроме этого, рассмотренные задачи решаются и с использованием различных альтернативных подходов, то есть «незаменимость» и уникальность гетерометаллических комплексов при решении этих задач совсем не очевидны. Более интересно было бы найти проблемы, в которых требуется сохранение гетерометаллического ансамбля атомов металлов или какая-либо трансформация его строения, но с сохранением гетерометаллического состава и природы координационного окружения металлоцентров.

#### Кремнийоксидные аэрогели, модифицированные гетерометаллическими молекулами

Одним из путей получения новых гибридных материалов является возможность иммобилизации координационных соединений с заданным набором свойств в различные матрицы. Решение этой задачи обеспечит

получение неорганических материалов, сочетающих функциональные характеристики матрицы (оптические и механические свойства, текстурные характеристики и т. п.) и иммобилизуемого комплекса (например, люминесцентные свойства).

Наиболее интересной является задача ковалентного связывания координационных соединений и высокопористых материалов на основе оксидных аэрогелей (например, аэрогелей на основе  $SiO_2$ ). Метод пропитки геля раствором комплексного соединения не может обеспечить его прочного связывания с матрицей. Один из наиболее перспективных подходов к получению гибридных материалов, содержащих иммобилизованные координационные соединения, связан с использованием бифункциональных лигандов, в структуре которых присутствуют как донорные группы, координирующие атом металла, так и группы, обеспечивающие химическое связывание комплекса с оксидной матрицей. В качестве подобных лигандов можно использовать производные тетраалкоксисиланов, в которых одна из алкоксигрупп замещена на функционализированный углеводородный фрагмент, содержащий амино- и / или алкоксидную группу, например, аминопропилтриэтоксисилан (APTES). Такой подход был успешно использован при получении кремнийоксидных аэрогелей, модифицированных гетерометаллическим 2-фуранкарбоксилатным комплексом европия и цинка, проявляющим фотолюминесцентные свойства, обусловленные металлцентрированной люминесценцией лантанидов. В качестве дополнительного бифункционального лиганда в таком комплексе использовали *N*-[(3-триметоксисиллил)пропил]этилендиамин (EDTMS) [14]. Сгелирование такого комплекса с алкоксидом кремния и последующая сверхкритическая сушка полученных лиогелей в диоксиде углерода позволила получить аэрогели, характеризующиеся высокой удельной поверхностью и пористостью, а также интенсивной люминесценцией.

На основании полученных данных о составе аэрогелей и информации о строении известных молекулярных Zn—Ln комплексов было показано, что металлсодержащий фрагмент в матрице аэрогелей имеет трехъядерное строение  $\{Zn_2Eu\}$ , в котором атом европия (III) находится в окружении анионов 2-фуранкарбоновой кислоты, которые связывают ионы металлов. Ковалентное связывание  $\{Zn_2Eu\}$  с матрицей аэрогеля реализуется за счет координации аминогрупп EDTMS атомами цинка (II). Такой подход к синтезу модифицированного аэрогеля позволяет изолировать люминесцентный центр от групп, способствующих тушению люминесценции (ОН, NH и др.), и наблюдать металлцентрированную люминесценцию европия (III), обусловленную переносом энергии от анионов 2-фуранкарбоновой кислоты.

Разработанный подход позволяет синтезировать аэрогели с другими ионами лантанидов, а также конструировать молекулярные системы, на основе которых могут быть получены аэрогели с более высокими значениями квантового выхода и времен жизни, в совокупности с высокой пористостью, селективностью к определенным субстратам и др.

#### **Гетерометаллические молекулы как блоки для синтеза металл-органических каркасных полимеров**

Другая задача, в которой требуется сохранение структуры исходного молекулярного комплекса, связана с получением каркасных металл-органических координационных полимеров. Факт сохранения гетерометаллического состава, с сохранением или трансформацией ансамбля атомов металлов исходного молекулярного комплекса при полном замещении карбоксилатных анионов и нейтральных лигандов, позволил нам предложить использовать эти соединения в качестве прекурсоров металл-органических каркасных координационных полимеров.

Достаточно полное представление о синтезе и постсинтетической модификации дают обзоры научного коллектива сотрудников ИНХ СО РАН, являющегося одним из наиболее успешных в данной области [15].

Несмотря на непредсказуемость деталей кристаллического строения конкретного каркасного координационного полимера, следует обратить внимание на то, что достаточно хорошо уже развиты подходы, которые с высокой вероятностью обеспечивают получение нужных характеристик металл-органических координационных полимеров (МОКП, MOF). Так, для максимальной пористости используются протяженные конформационно жесткие лиганды [16–18], это, как правило, анионы ароматических ди-

карбоновых кислот и нейтральные мостиковые лиганды с пиридиновыми фрагментами [19]. Для получения гомохиральных координационных полимеров используются доступные энантиомеры оптически активных природных кислот (аспарагиновой, яблочной, камфорной и др.) [20–22].

Пористые 3D-координационные полимеры могут использоваться в качестве материалов, способных аккумулировать водород, метан и другие газы [23–29], что может быть использовано и для решения задач экологии. Следует подчеркнуть, что получение нового металл-органического каркасного координационного полимера и методики синтеза, надежно позволяющего получать его в достаточных количествах, является хорошей предпосылкой его коммерциализации в случае обнаружения свойств, позволяющих решать какие-то научные или практические задачи.

Устойчивость рассмотренных нами гетерометаллических металлоостовов молекулярных комплексов к разрушению при одновременной легкости замещения лигандов обеспечивает получение большого количества новых гетерометаллических соединений. Эти результаты позволили предложить использовать молекулярные гетерометаллические комплексы в качестве прекурсоров для химического конструирования МОКП за счет замещения анионов монокарбоновой кислоты и монодентатных нейтральных лигандов [30–31]. Замещением пивалатных анионов на терефталатные из молекулярного комплекса  $[Li_2Zn_2(Piv)_6(py)_2]$  (15), *рис. 14a* был получен каркасный координационный полимер, в котором сохранилось строение исходных фрагментов  $\{Li_2Zn_2(O_2C-)(N)_2\}$ , при этом произошло замещение всех лигандов исходного соединения. То есть от исходного молекулярного гетерометаллического комплекса сохранился только ансамбль атомов металлов. Таким образом, соединение  $[Li_2Zn_2(Piv)_6(py)_2]$  (6) может быть

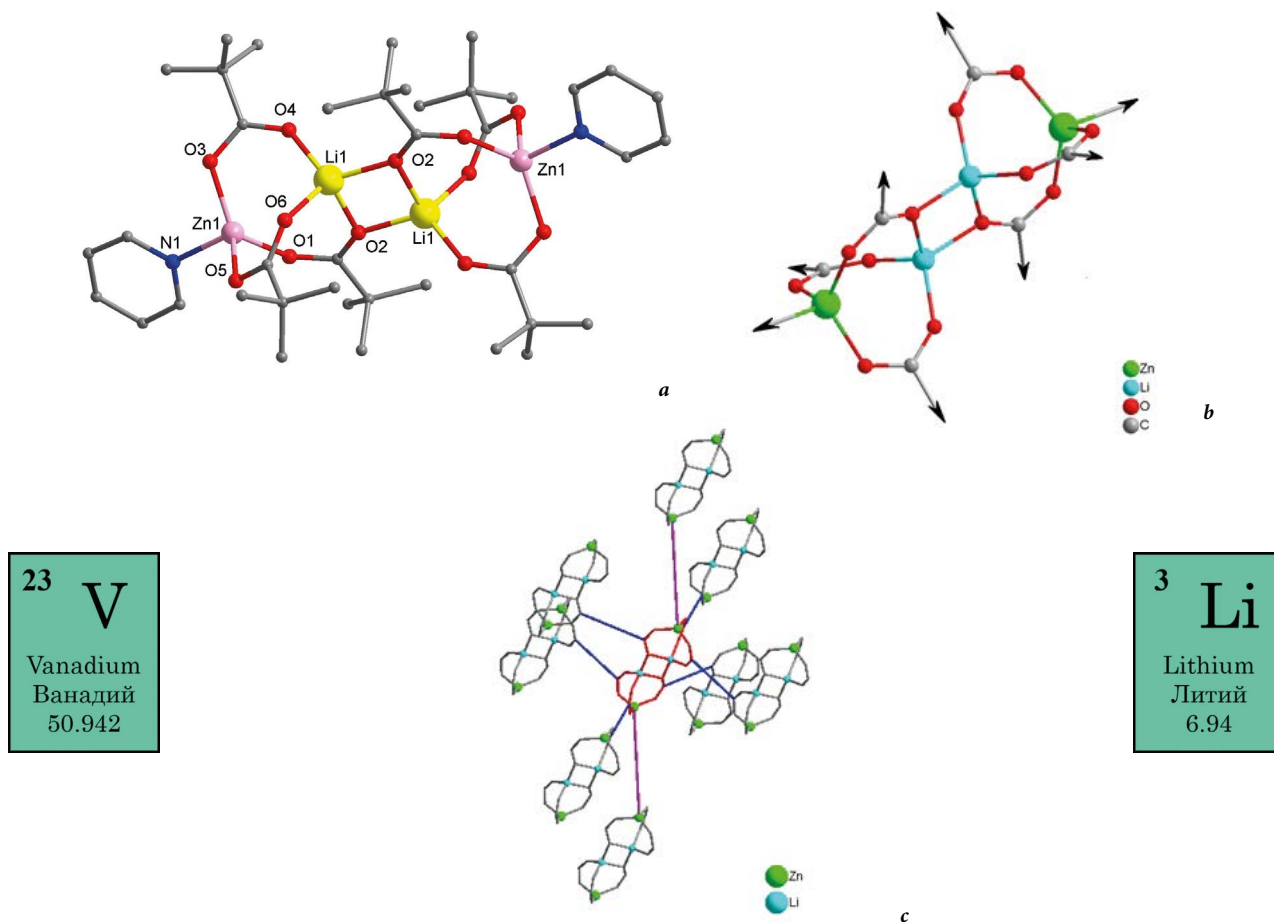


Рис. 14. Структура комплекса (15) (a), направления роста координационного полимера на основе фрагмента  $\{Li_2Zn_2(O_2C)_6\}$  (b) и пример связывания фрагментов дианионами терефталевой кислоты и 4,4'-bpy (c).

использовано в качестве прекурсора для синтеза новых типов металл-органических каркасных полимеров. Этот результат продемонстрировал новые возможности получения МОКП за счет использования устойчивых полиядерных гетерометаллических прекурсоров, которые могут быть использованы для генерации нового типа вторичного строительного блока типа  $\{Li_2Zn_2L_2(O_2C)_6\}$  (рис. 14b), способного связываться мостиковыми лигандами по восьми точкам роста – шесть карбоксилатных остатков и два нейтральных мостиковых лиганда (рис. 14c).

На примере рассмотренных комплексов можно сказать, что в общем случае их образование более выгодно из-за высокой устойчивости таких систем. В то же время трансформирование гетерометаллических молекулярных архитектур вполне возможно путем простых обменных реакций, результат которых зависит от приро-

ды карбоксилатных анионов и координационных и «валентных» возможностей ионов металлов входящих в состав исходных молекул. Те же принципы работают в отношении процессов химической сборки карбоксилатных координационных полимеров различной размерности. Однако в этом случае следует учитывать «донорные возможности» мостиковых органических лигандов и их способность вступать в реакции замещения с координированными лигандами в составе исходной молекулы-прекурсора. Несмотря на то, что эти принципы довольно просты и вполне известны, важность их использования, кроме всего прочего, определяется последовательностью их применения в зависимости от поставленной цели.

Приведенные в статье результаты получены в рамках выполнения продолжающихся в настоящее время проектов РФФИ: 17-03-00743 «Синтез анионных гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов»; 18-29-04043 «Новые строительные блоки и мостиковые поликарбоновые кислоты для пористых координационных полимеров».

При написании статьи были использованы и материалы завершенных к настоящему времени проектов РФФИ: 07-03-00707 «Структурно-химическая модификация ионами щелочных и / или щелочно-



**Alexander E. Baranchikov**  
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry  
31, Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russia  
a.baranchikov@yandex.ru

**Vladimir K. Ivanov**  
RAS Corresponding Member, Professor,  
Director of Kurnakov Institute of General and Inorganic  
Chemistry  
31, Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russia  
van@igic.ras.ru

**Igor L. Eremenko**  
Academician, Professor,  
Kurnakov Institute of General and Inorganic  
Chemistry  
31, Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russia  
ilerem@igic.ras.ru

## Abstract

The authors discovered and investigated new types of stable heterometallic carboxylate complexes in which divalent transition metal atoms of the 4th period of the Periodic Table of Chemical Elements (V, Co, Ni, Cu, Zn) combine with atoms of lithium, magnesium, calcium or rare earth elements. These polynuclear heterometallic compounds retain their structure under conditions when the homometallic compounds of these transition metals decompose to mononuclear complexes. The different metals combination in one molecule allows us to use the obtained heterometallic compounds for producing disperse and film oxide materials, and bimetallic oxide catalysts. The stability of the complexes allows to immobilize them in various matrices and to assemble 3D polymer structures on their base. Since the metal ions under consideration (V, Co, Ni, Cu, Zn) are capable to form isostructural heterometallic compounds, it becomes possible to obtain compounds within a single structural type with a given combination of physical properties, determined by the nature of the metal ions.

**Keywords:** heterometallic carboxylate complexes, transition metals, lithium, magnesium, rare earth elements.

\* The work was financially supported by RFBR (projects 07-03-00707, 07-03-12131, 08-03-00091, 11-03-00735, 17-03-00743 and 18-29-04043).

## Images & Tables

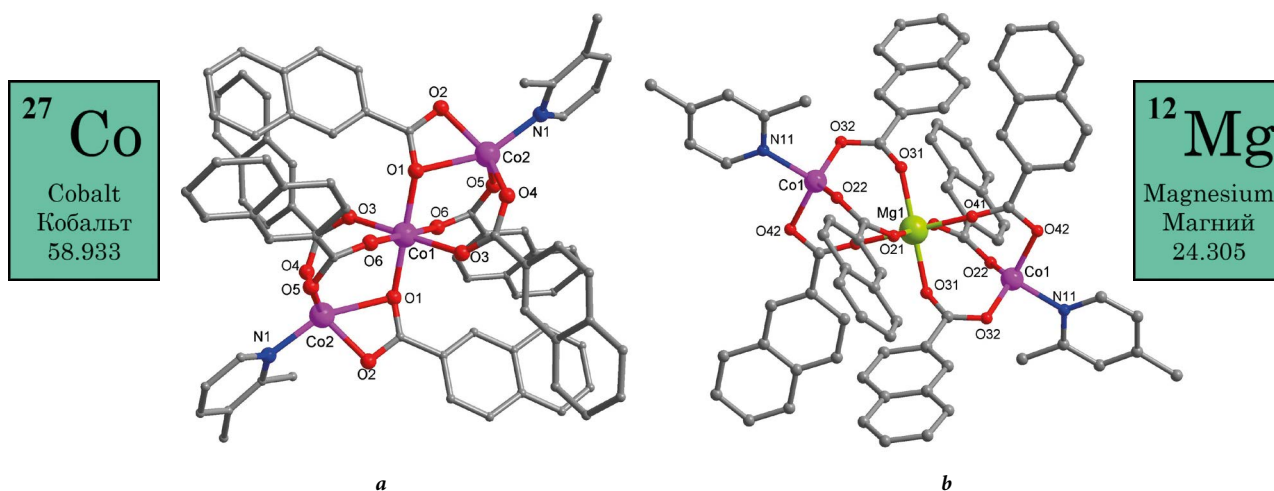


Fig. 1. The identical structure of a – homo- (1) and b – heterometallic (2) complexes.

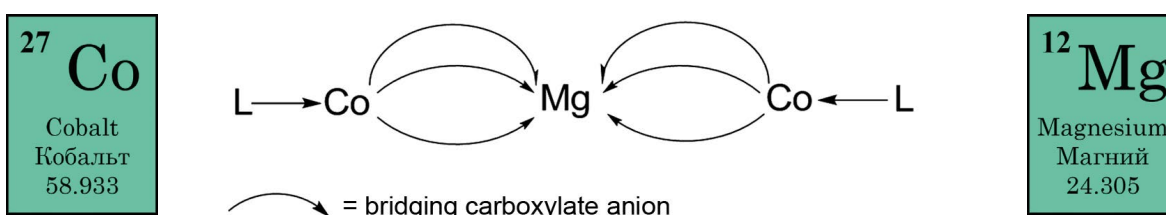


Fig. 2. Schematic structure of heterometallic complex (2).

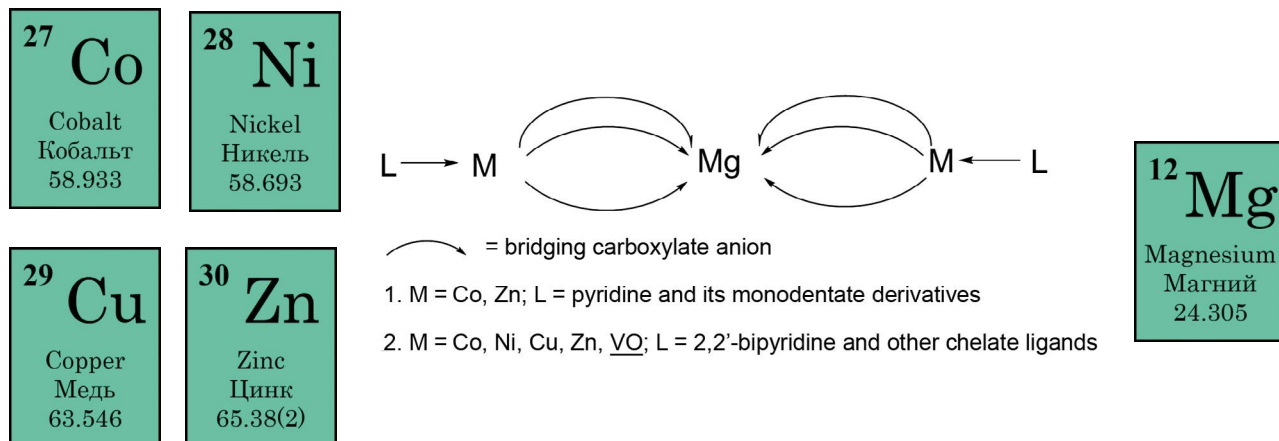


Fig. 3. Schematic structure of 3d-Mg-carboxylate complexes.

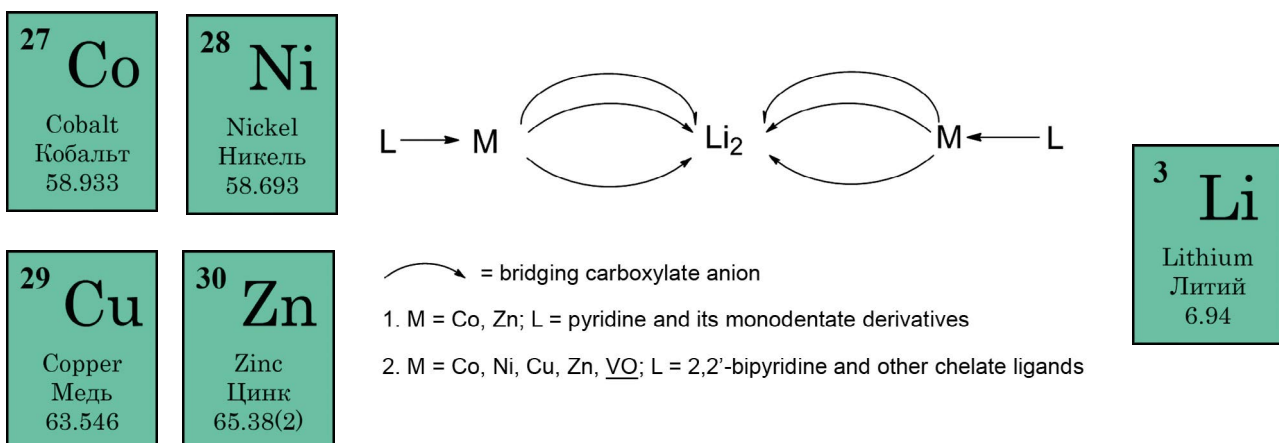


Fig. 4. Schematic structure of 3d-Li-carboxylate complexes.

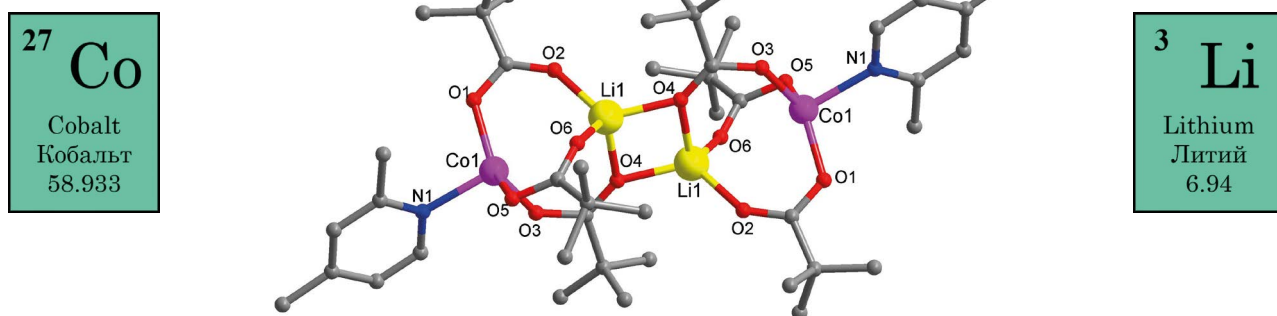


Fig. 5. Molecular structure of complex (5) (hydrogen atoms are omitted).



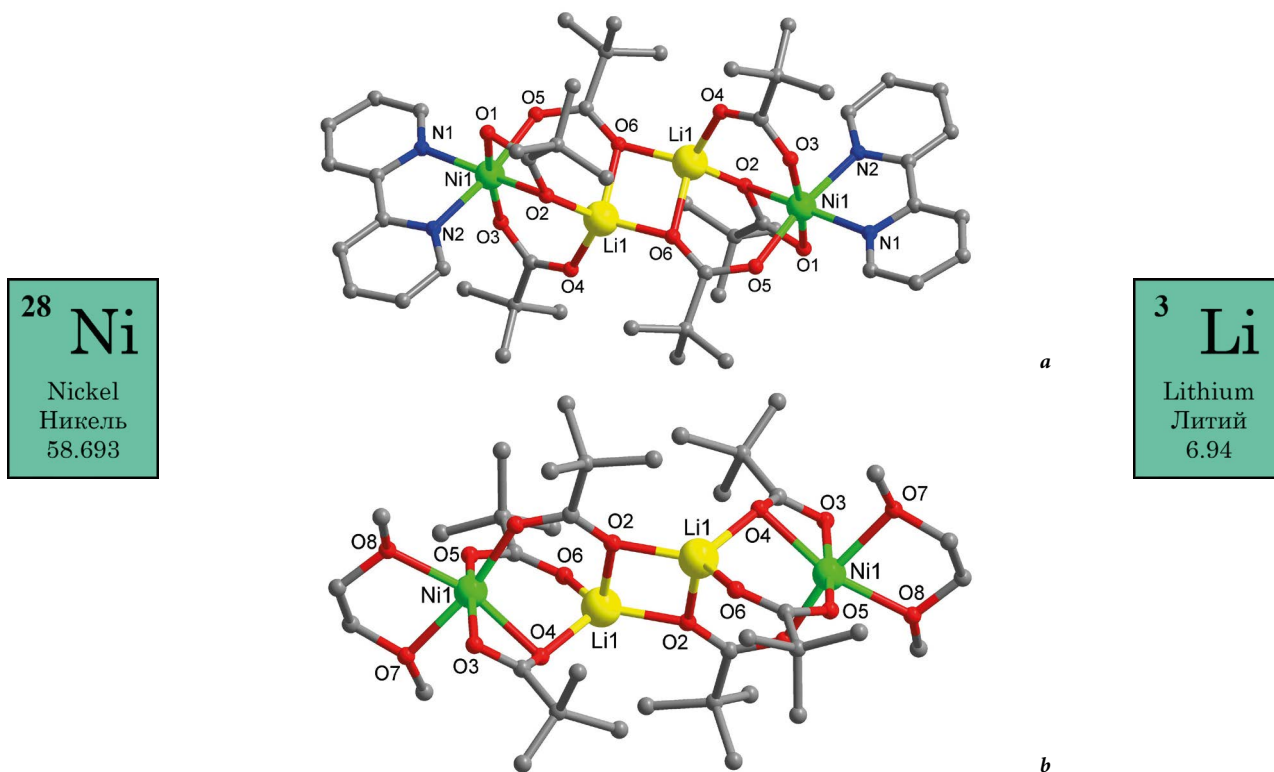


Fig. 6. Molecular structure of complexes (6) (a) and (7) (b).

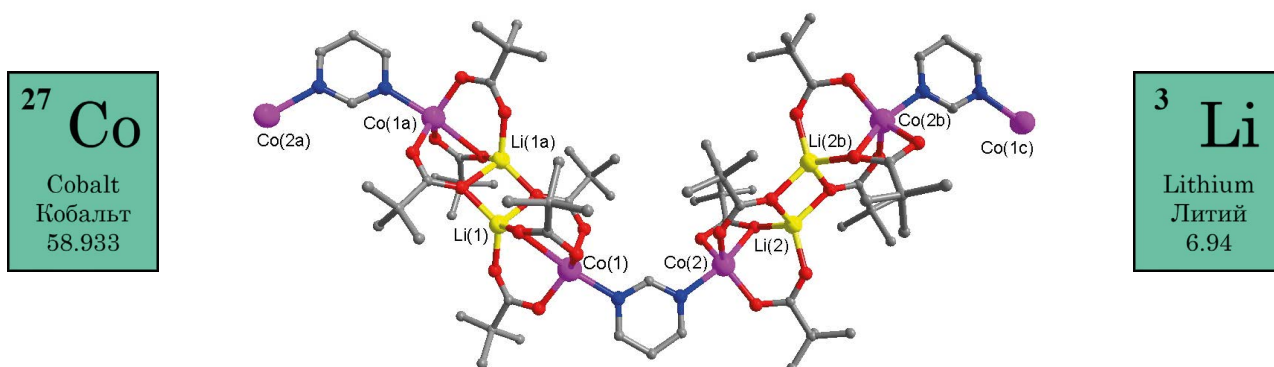


Fig. 7. Polymeric chain fragment of complex (8) (solvate molecules and hydrogen atoms are omitted).

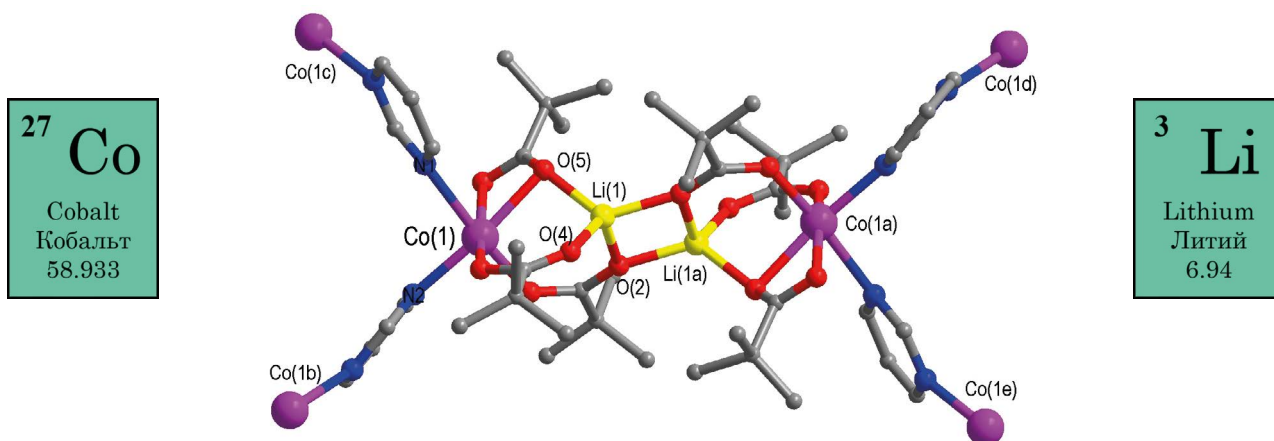
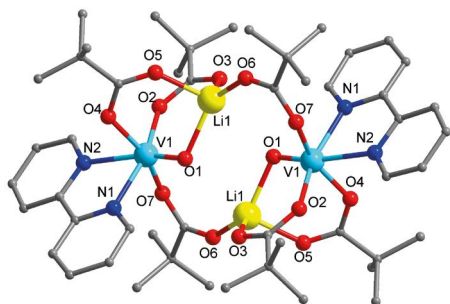
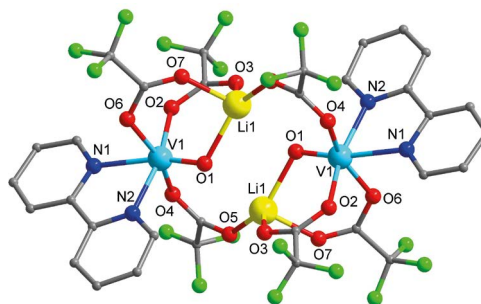


Fig. 8. Polymeric layer fragment of complex (9) (hydrogen atoms are omitted).

**23**  
**V**  
Vanadium  
Ванадий  
50.942



a



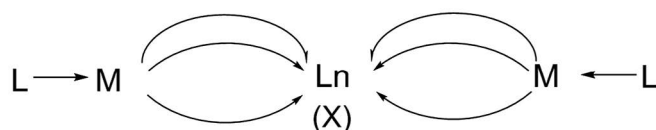
b

**3**  
**Li**  
Lithium  
Литий  
6.94

Fig. 9. Molecular structure of complexes: a – (10) and b – (11).

**27**  
**Co**  
Cobalt  
Кобальт  
58.933

**30**  
**Zn**  
Zinc  
Цинк  
65.38(2)



↔ = bridging carboxylate anion

M = Co, Zn; L = pyridine and its monodentate derivatives

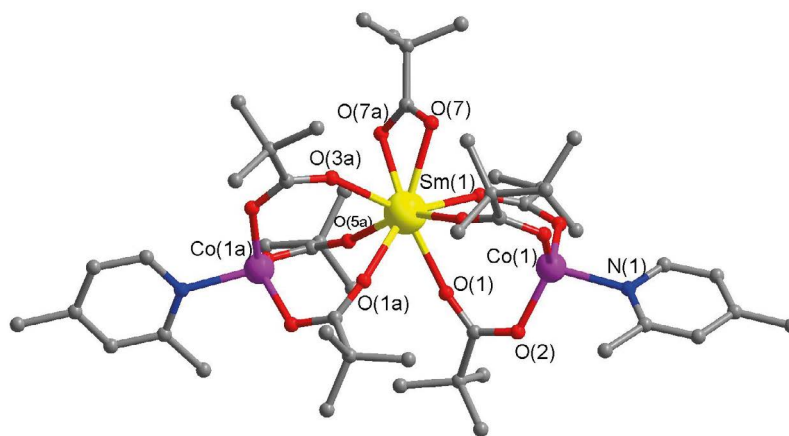
X = RCOO<sup>-</sup> or NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Ln = lanthanides

**3**  
**Li**  
Lithium  
Литий  
6.94

Fig. 10. Schematic structure of 3d-Ln carboxylate complexes.

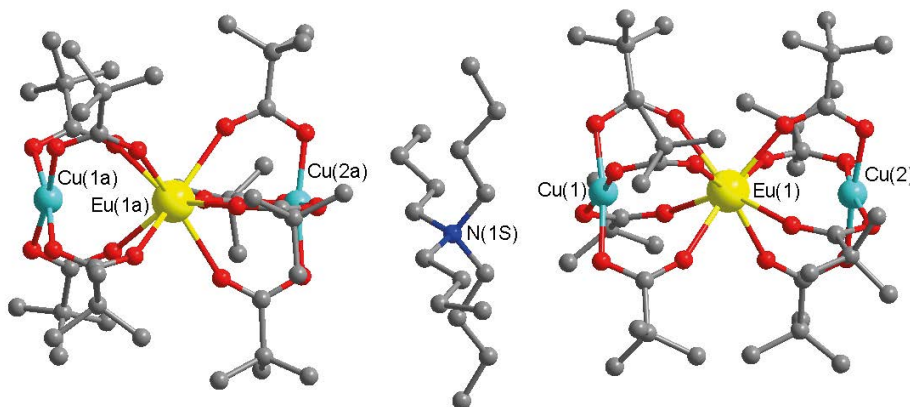
**27**  
**Co**  
Cobalt  
Кобальт  
58.933



**62**  
**Sm**  
Samarium  
Самарий  
150.36(2)

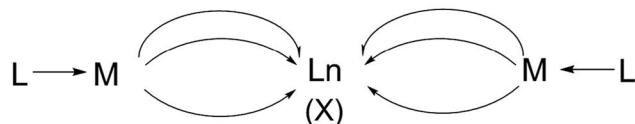
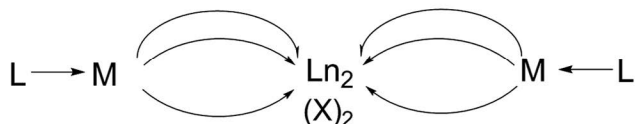
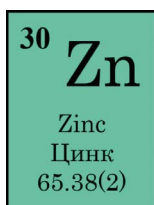
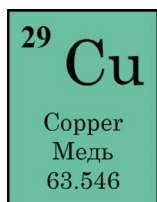
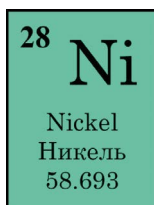
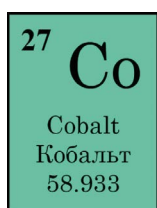
Fig. 11. Molecular structure of complex (12).

**29**  
**Cu**  
Copper  
Медь  
63.546



**57-71**  
**Lanthanoids**  
Лантаноиды

Fig. 13. Crystal structure fragment of complex (13).



$\curvearrowright$  = bridging carboxylate anion

X = RCOO<sup>-</sup> or NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Ln = lanthanides

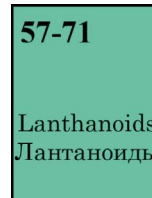


Fig. 12. Schematic structure of known types of 3d-Ln-carboxylate complexes.

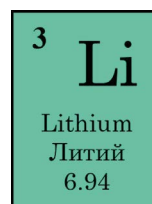
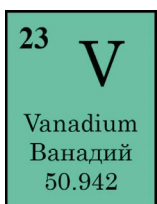
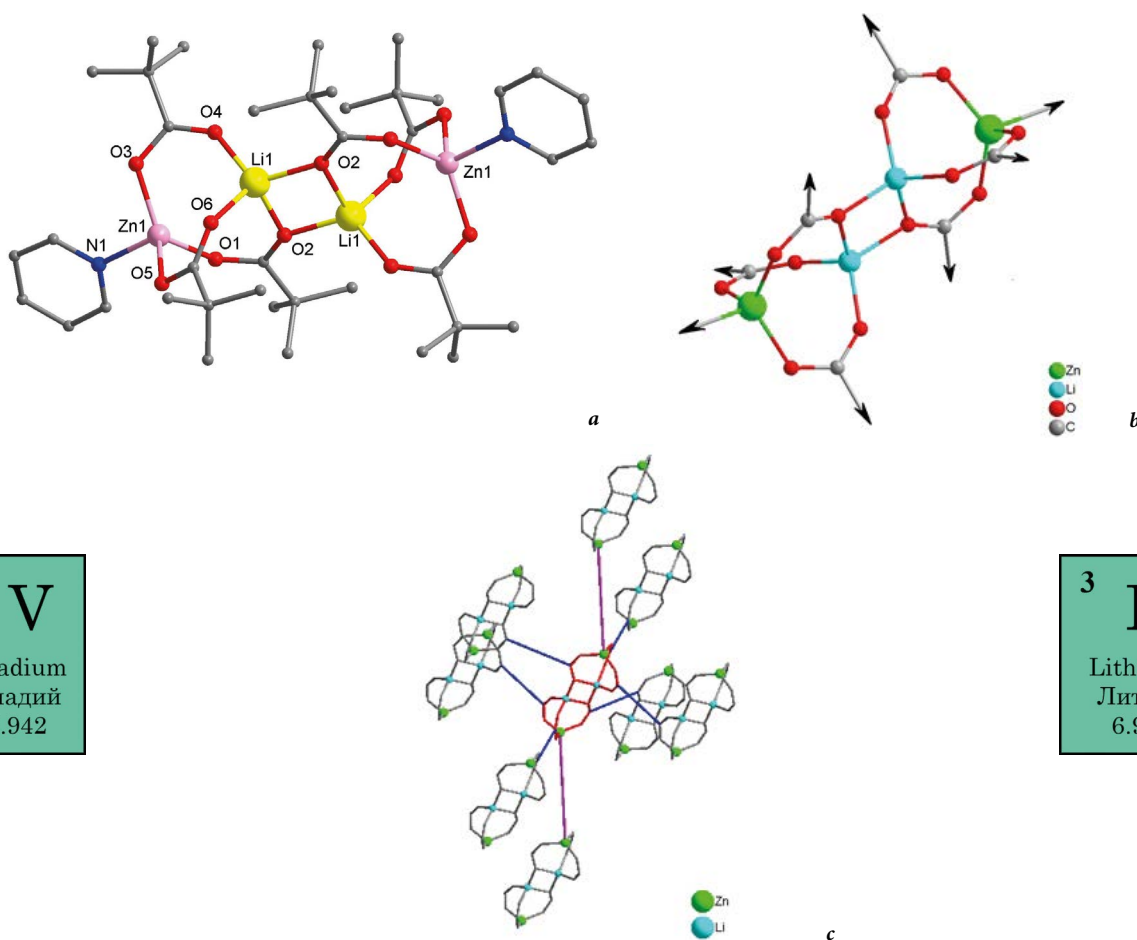


Fig. 14. Structure of complex (15) (a), the growth direction of the coordination polymer based on the fragment {LiZn<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C)<sub>6</sub>} (b), and an example of the binding of the fragments by terephthalic acid dianions and 4,4'-bpy (c).

## References

1. S.L. Tey, M.V. Reddy, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari, J. Yi, J. Ding, J.J. Vittal  
*Chem. Mater.*, 2006, **18**(6), 1587. DOI: 10.1021/cm0523891.
2. A. Navulla, L. Huynh, Z. Wei, A.S. Filatov, E.V. Dikarev  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 5762. DOI: 10.1021/ja301112q.
3. H.L.C. Feltham, S. Brooker  
*Coord. Chem. Rev.*, 2014, 276, 1. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.05.011.
4. K. Liu, W. Shi, P. Cheng  
*Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 74. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.004.
5. A.E. Goldberg, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko  
*Russ. J. Coord. Chem.*, 2015, **41**, 777. DOI: 10.1134/S1070328415120015.
6. E.F. Zharikova, V.V. Zyuzin, V.V. Shishagin, E.N. Zorin, M.E. Nikiforova, A.A. Sidorov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko  
*Pat. RF*, 2431600, 2010 (in Russian).
7. R.G. Pearson  
*J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533. DOI: 10.1021/ja00905a001.
8. A.D. Garnovsky, A.P. Sadimenko, O.A. Osipov, G.V. Tsintsadze  
*Hard-Soft Interactions in Coordination Chemistry [Zhestko-mnyagkie vzaimodeystviya v koordinatsionnoy khimii]*, USSR, Rostov on Don, 1986;
9. A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, G.G. Aleksandrov, N.V. Gogleva, S.A. Nikolaevskii, I.L. Eremenko,  
*Russ. J. Coord. Chem.*, 2016, **42**, 621. DOI: 10.1134/S1070328416100031.
10. M.A. Kiskin, G.G. Aleksandrov, A.S. Bogomyakov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko  
*Inorg. Chem. Comm.*, 2008, **11**, 1015. DOI: 10.1016/j.inoche.2008.05.018.
11. E.S. Bazhina, G.G. Aleksandrov, M.A. Kiskin, N.N. Efimov, E.A. Ugolkova, A.A. Korlyukov, O.M. Nikitin, T.V. Magdesieva, V.V. Minin, A.A. Sidorov, J.S. Miller, I.L. Eremenko  
*Polyhedron*, 2017, **137**, 246. DOI: 10.1016/j.poly.2017.08.005.
12. Zn.V. Dobrohotova, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, K.S. Gavrichev, A.V. Turin, A.L. Emelina, M.A. Bykov, A.S. Bogomyakov, I.P. Markelova, A.S. Alihanian, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko  
*J. Solid State Chem.*, 2010, **183**, 2475. DOI: 10.1016/j.jssc.2010.08.007.
13. N.P. Burkovskaya, E.V. Orlova, E.V. Orlova, N.N. Efimov, A.S. Bogomyakov, M.V. Fedin, S.V. Kolotilov, V.V. Minin, G.G. Aleksandrov, A.A. Sidorov, V.I. Ovcharenko, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko  
*Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2011, **60**, 2490. DOI: 10.1007/s11172-011-0384-4.
14. Kh.E. Yorov, S.Yu. Kottsov, A.E. Baranchikov, O.V. Boytsova, M.A. Kiskin, E.A. Varaksina, G.P. Kopitsa, S.A. Lermontov, A.A. Sidorov, V. Pipich, A. Len, V.K. Ivanov  
*J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2019. DOI: 10.1007/s10971-019-04958-9.
15. D.N. Dybtsev, A.A. Sapiyanik, V.P. Fedin  
*Mendeleev Commun.*, 2017, **27**, 321. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.07.001.
16. T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa  
*Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 6655. DOI: 10.1039/C3CS60028A.
17. S. Sakaida, K. Otsubo, O. Sakata, C. Song, A. Fujiwara, M. Takata, H. Kitagawa  
*Nature Chem.*, 2016, **8**, 377. DOI: 10.1038/nchem.2469.
18. S. Roy, A. Chakraborty, T.K. Maji  
*Coord. Chem. Rev.*, 2014, **273–274**, 139. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.03.035.
19. S.V. Kolotilov, V.V. Pavlischuk  
*Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**(2), 75. DOI: 10.1007/s11237-009-9068-7.
20. J.P. Barrio, J.-N. Rebilly, B. Carter, D. Bradshaw, J. Bacsá, A.Y. Ganin, H. Park, A. Trewin, R. Vaidhyanathan, A.I. Cooper, J.E. Warren, M.J. Rosseinsky  
*Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 4521. DOI: 10.1002/chem.200701556.
21. R. Carballo, B. Covelo, N. Fernandez-Hermida, A.B. Lago, E.M. Vázquez-López  
*Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 629. DOI: 10.1021/cg0505923.
22. D.N. Dybtsev, M.P. Yutkin, V.P. Fedin  
*Russ. Chem. Bull.*, 2009, **58**, 2246. DOI: 10.1007/s11172-009-0313-y.
23. L.J. Murray, M. Dinc, J.R. Long  
*Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1294. DOI: 10.1039/B802256A.
24. M. Dinc, A. Dailly, Y. Liu, C.M. Brown, D.A. Neumann, J.R. Long  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16876. DOI: 10.1021/ja0656853.
25. J.Y. Lee, J. Li, J. Jagiello  
*J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 2527. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.07.002.
26. A.Y. Tsivadze, A.A. Fomkin, I.E. Men'shchikov, A.A. Pribylov, A.V. Shkolin, E.M. Strizhenov, O.E. Aksyutin, A.G. Ishkov, V.I. Isaeva, L.M. Kustov  
*Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2016, **52**(1), 24. DOI: 10.1134/S2070205116010263.
27. V.I. Isaeva, L.M. Kustov  
*Russ. Chem. J.*, 2006, **50**(6), 56 (in Russian).
28. V.I. Isaeva, L.M. Kustov, I.P. Beletskaya  
*Russ. J. Organic Chem.*, 2014, **50**, 1551. DOI: 10.1134/S10704280140110013.
29. L.M. Kustov, G.I. Kapustin, V.I. Isaeva, V.I. Bogdan  
*Pat. RF*, 2406558, 2010.
30. A.A. Sapiyanik, E.N. Zorina-Tikhonova, M.A. Kiskin, D.G. Samsonenko, K.A. Kovalenko, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, D.N. Dybtsev, A.J. Blake, S.P. Argent, M. Schroder, V.P. Fedin  
*Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 1599. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02713.
31. A.A. Sapiyanik, M.A. Kiskin, D.G. Samsonenko, A.A. Ryadun, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin  
*Polyhedron*, 2018, **145**, 147. DOI: 10.1016/j.poly.2018.02.007.

## Восстановительный подход к синтезу молекулярных полипниктидных комплексов лантаноидов\*

С.Н. Конченко

Несмотря на интенсивное развитие в последние десятилетия, координационная химия лантаноидов (Ln) до сих пор на 95% остается химией комплексов с кислород- и азот-донорными лигандами. Соединения, в которых присутствуют связи Ln—E, где E – тяжелый элемент 15-й или 16-й группы Периодической системы, рассматриваются как «нетрадиционные» и «экзотические». Для синтеза таких соединений нами последовательно реализован «восстановительный подход», ключевым моментом которого является использование лантаноидов в низких степенях окисления в качестве сильных восстановителей по отношению к различным неорганическим и металлоорганическим соединениям тяжелых элементов главных подгрупп. В этой статье представлено обобщение результатов, полученных в процессе изучения нового класса координационных соединений лантаноидов – полипниктидных гомо- и гетерометаллических комплексов.

**Ключевые слова:** синтез, лантаноиды, координационные соединения, переходные металлы, элементы главных подгрупп, пниктогены.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№10-03-00385, 13-03-01088, 15-33-50093 и 19-03-00568).

Отмечая юбилей открытия Периодического закона Д.И. Менделеевым, нельзя не вспомнить об уникальном семействе так называемых «редких земель», объединивших по признаку подобия их химии триаду *d*-элементов (скандий, иттрий, лантан) и лантаноиды – 14 *f*-элементов (от церия до лютеция). Именно эти элементы стали, пожалуй, главной проблемой на пути признания великого открытия нашего великого соотечественника. Многие современники Д.И. Менделеева полагали, что Периодическая таблица составлена ошибочно, так как в ней «нет места» редкоземельным элементам (РЗЭ). Практически до середины XX века продолжались споры о правильности размещения РЗЭ в Периодической таблице [1]. Более того, в XXI веке они возобновились на «новом витке спирали» [2].

Несмотря на споры и дебаты вокруг них, несмотря на «редкость» и рассеянность в природе, РЗЭ, в осо-

бенности, *f*-элементы – лантаноиды (Ln), уникальное семейство элементов, – проникли во все сферы человеческой деятельности. Последовательное заполнение *f*-орбиталей при движении по ряду Ce – Lu обеспечивает этим элементам уникальные электронные, фотофизические и магнитные свойства, оказавшиеся востребованными во множестве устройств и процессов превращения одного типа энергии в другой. В настоящее время мы, можно сказать, живем в мире лантаноидов, которые находятся вокруг нас абсолютно во всём: компьютеры, сотовые телефоны, телевидение, лазеры, светодиоды и даже краски для денег, и т. п.

Широкое распространение основанных на лантаноидах материалов отражает огромные достижения химии твердых Ln-содержащих фаз. Однако в противовес этому химия молекулярных комплексов лантаноидов существенно отстает от химии координационных соединений *d*-металлов. Большие координационные числа ионов Ln<sup>n+</sup>, потрясающая оксофильность, высокая ионность связей с другими элементами и, как следствие, высокая лабильность координационной сферы Ln<sup>n+</sup> делают молекулярные комплексы лантаноидов воистину наитруднейшими объектами в плане направленного синтеза. Определенные проблемы возникают также при установле-



**КОНЧЕНКО**  
Сергей Николаевич  
Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева СО РАН

нии строения и характеристики комплексов Ln. Это связано с их парамагнетизмом и, в значительном числе случаев, с неустойчивостью на воздухе.

Вместе с тем, координационные соединения лантаноидов привлекают пристальное внимание как молекулярные магнетики, люминесцентные, термоэлектрические материалы и / или их предшественники, а также как уникальные реагенты, позволяющие осуществлять и / или катализировать тонкий органический и неорганический синтез. Наиболее интересны в этом плане гетерометаллические соединения лантаноидов и соединения с новыми типами лигандов, имеющими донорные атомы тяжелых элементов главных подгрупп [3–8]. Именно такие «нетрадиционные» объекты максимально сложны с точки зрения синтеза, поскольку в процессе накладываются настолько существенные ограничения на выбор растворителей, процедуры выделения продуктов и т. д., что многие традиционные для *d*-металлов подходы и методы синтеза становятся неэффективными или невозможными. «Нетрадиционные» соединения лантаноидов требуют специальных эффективных подходов и методов.

Данная работа посвящена разработке синтетических подходов к молекулярным полипниктидным комплексам лантаноидов. Соединения такого типа являются молекулярными аналогами твердых фаз сложного состава на основе пниктидов (фосфидов, арсенидов, антимонидов) Ln, которые хорошо известны и демонстрируют рекордные показатели, например, как материалы для термоэлектрических устройств. В отличие от них, молекулярные полипниктиды лантаноидов не были известны до начала 90-х годов XX века, когда были описаны два экзотических соединения, содержащих фрагменты  $\{Bi_2^{2-}\}$  и  $\{Sb_3^{3-}\}$ , связанные с ионом  $Sm^{3+}$ :  $[(Cr^*_2Sm)(\mu-Bi_2)]$  (1) и  $[(Cr^*_2Sm)_3(\mu_3-Sb_3)(THF)]$  (2) ( $Cr^* = \eta^5-C_5(CH_3)_5$ ) [9, 10]. Эти соединения были получены однотипно – взаимодействием  $BiPh_3$  или, соответственно,  $Sb^{H-}Bu_3$  с декаметилсамароценом  $[Cr^*_2Sm]$ . В результате реакций происходит восстановление  $Bi^{3+}$  или  $Sb^{3+}$  до  $Bi_2^{2-}$  или  $Sb_3^{3-}$ , а самароцен  $[Cr^*_2Sm]$  окисляется до катиона самароцения  $[Cr^*_2Sm]^+$ . Катионные и анионные частицы собираются в нейтральные молекулярные фрагменты за счет образования хотя и слабых, но дающих выигрыш в энергии связей  $Sm-E$  ( $E = Bi, Sb$ ). Таким образом, был впервые предложен «восста-

новительный подход», который далее был последовательно применен нами для синтеза ряда новых «нетрадиционных» комплексов лантаноидов.

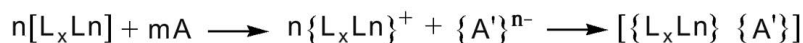
В общем случае, «восстановительный подход» заключается в окислительно-восстановительном взаимодействии между восстановителем – соединением лантаноида и окислителем – неорганическим, органическим или металлоорганическим акцептором электрона (A) (схема 1). В результате переноса электрона (электронов) с комплекса лантаноида  $[L_xLn]$  на акцептор A, который может остаться неизменным по составу или превратиться в другую восстановленную форму  $\{A\}^{n-}$ , образуются катионные и анионные формы, «собирающиеся» в нейтральные молекулы, даже если образующиеся связи  $Ln-E$  являются слабыми.

Используя «восстановительный подход» в серии работ, мы реализовали синтезы таких «нетрадиционных» соединений лантаноидов, как Ln-галлиевые кластеры, комплексы с новыми редокс-активными лигандами, полипниктидные (P, As, Sb) гомо- и гетерометаллические комплексы, новые примеры молекулярных гомо- и гетерометаллических халькогенидов.

Как ни странно, дивисмутидный комплекс (1) и триантимонидный комплекс (2) оставались долгое время единственными примерами полипниктидных молекулярных комплексов лантаноидов. Только почти 20 лет спустя нами был описан первый полифосфидный молекулярный комплекс лантаноида –  $[(Cr^*_2Sm)_4P_8]$  (3), который был получен восстановлением белого фосфора  $P_4$  декаметилсамароценом в толуоле (рис. 1) [11].

Молекула комплекса (3) состоит из центрального аниона  $P_8^{4-}$  и окру-

### Схема 1



57-71

Lanthanoids  
Лантаноиды

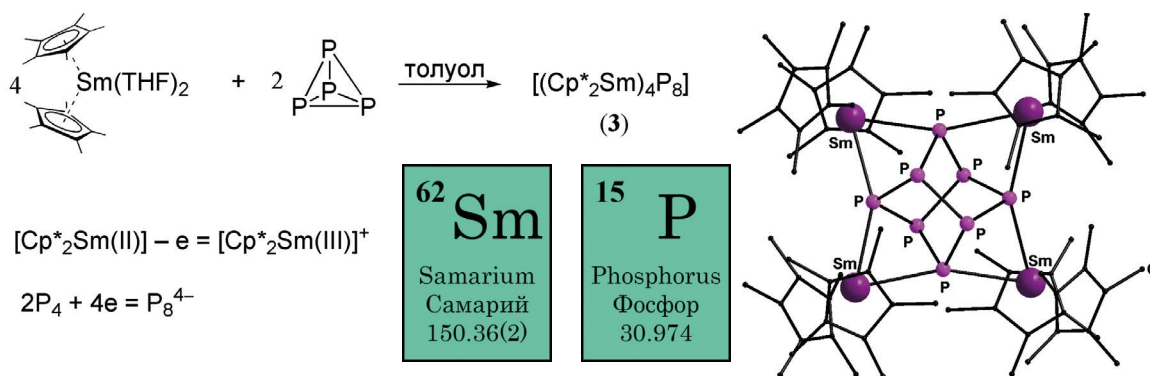


Рис. 1. Синтез и строение первого полифосфидного молекулярного комплекса лантаноида –  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{P}_8]$  (3). Атомы водорода не показаны.

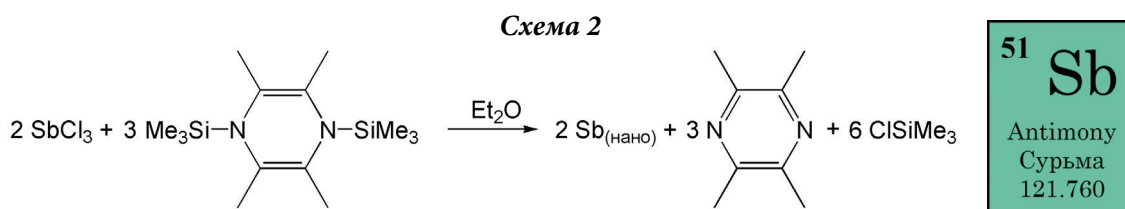
жающих его четырех катионных фрагментов  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]^+$ . Анион  $\text{P}_8^{4-}$  изоэлектронен молекуле известного минерала реальгара и имеет аналогичную структуру. Образование именно такого аниона в результате восстановления белого фосфора самароцеином предсказать было трудно, но воспроизводимость синтеза и высокий выход продукта свидетельствует о его термодинамической стабильности в данной системе, что было подтверждено квантовохимическими расчетами, выполненными А.С. Низовцевым [12]. Более того, эти расчеты показали, что аналогичные реальгарные структуры отвечают минимуму энергии также для более тяжелых анионов –  $\text{As}_8^{4-}$  и  $\text{Sb}_8^{4-}$ , но не для  $\text{Bi}_8^{4-}$ , для которого предпочтительной является норборнадиеновое строение [12].

Экспериментальная проверка таких результатов расчетов показала нам столько же трудной, сколько и интересной задачей, поэтому мы охотно взяли за ее решение. Основная проблема синтеза соединений As и Sb в низких степенях окисления состоит в подборе подходящего реакционноспособного прекурсора – источника этих пниктогенов. В случае фосфора всё очевидно: белый фосфор состоит из молекул

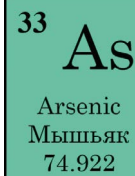
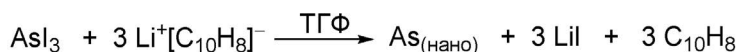
$\text{P}_4$ , он хорошо растворим в органических растворителях, в отсутствие кислорода устойчив и лишь слегка светочувствителен. Его аналог желтый мышьяк  $\text{As}_4$  метастабилен, его можно генерировать в газовой фазе нагреванием серого мышьяка при температурах 600–700°C. Пропуская полученный таким образом газ через толуол, можно получить раствор  $\text{As}_4$ , однако светочувствительность и быстрое превращение его в серый мышьяк позволяет получать лишь быстро портящиеся растворы неопределенной концентрации. Это делает  $\text{As}_4$  очень неудобным реагентом для реализации «восстановительного подхода». Что же касается сурьмы, то  $\text{Sb}_4$  не существует.

В своих основных аллотропных модификациях серый мышьяк и металлическая сурьма мало реакционноспособны даже в виде очень мелких порошков, полученных различными видами механического измельчения. Размер частиц, образующихся при механическом измельчении, не опускается ниже нескольких микрон, а этого недостаточно для принципиального изменения химических свойств. Принципиально более реакционной формой твердой фазы являются порошки с размером частиц в несколько нанометров. В принципе, такие порошки мышьяка и сурьмы могут быть получены химическим восстановлением из галогенидов в среде инертного апротонного растворителя. Такова была дебютная идея, положенная в основу разработанных нами оригинальных методик синтеза наноразмерных порошков «нано-Sb» и «нано-As».

Несмотря на кажущуюся простоту идеи, оказалось, что из множества восстановителей, способных восстановить Sb(III) до Sb(0) далеко не все позволяют получить именно наноразмерный по-



## Схема 3



рошок достаточной чистоты. После перебора достаточно большого списка подходящих восстановителей наилучший результат был достигнут при использовании «реагента Машимы» – 2,3,5,6-тетраметил-1,4-бис(триметилсилил)-1,4-диаза-2,5-цикло-гексадиена [13] (схема 2).

Восстановленная сурьма осаждается из эфирного раствора в виде порошка с размером частиц в несколько нанометров. Оба сопутствующих продукта – тетраметилпирозин и триметилхлорсилан – являются хорошо растворимыми в эфире летучими соединениями, от которых легко избавиться промывкой «нано-Sb» эфиром и высушиванием в высоком вакууме [14]. Полученная по этой методике «нано-Sb» представляет собой порошок, который по данным электронной микроскопии имеет средний размер частиц  $6.6 \pm 0.8$  нм [14].

В отличие от сурьмы, восстановление хлорида мышьяка реагентом Машимы не является эффективной методикой синтеза «нано-As». Обработка раствора  $\text{AsCl}_3$  в эфире, ТГФ или толуоле реагентом Машимы приводит к осаждению порошка As, но этот порошок содержит некоторое количество хлора, который не удаляется из образца ни промывкой растворителями, ни нагреванием в высоком вакууме при  $100^\circ\text{C}$ . Мы предполагаем, что в этом случае наряду с мелкодисперсным мышьяком осадок содержит субвалентные галогениды мышьяка, избавиться от которых невозможно, а для реакции с  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$  наличие таких галогенсодержащих форм критично, так как их взаимодействие с  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$  протекает предпочтительнее и приводит к  $[\text{Cp}^*_2\text{SmCl}]_3$ . As-содержащие комплексы самария в этом случае не образуются. Поэтому для получения «нано-As» был использован другой вариант: в качестве восстановителя был применен нафталид лития, а вместо хлорида был взят иодид мышьяка –  $\text{AsI}_3$  (схема 3) [15].

В таком варианте восстановление происходит полно, до  $\text{As}(0)$ , а нафталин и иодид лития удаляются многократной промывкой тетрагидрофураном (ТГФ). Средний размер частиц в порошке, полученном по этой методике равен  $7.2 \pm 1.8$  нм [15].

Образцы «нано-Sb» и «нано-As» действительно оказались высоко реакционноспособными. И тот, и другой реагируют с декаметилсамароценом при температуре около  $60^\circ\text{C}$ , приводя к смеси продуктов, из которой удается выделить комплексы  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-As}_2)]$  (4) и  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-Sb}_2)]$  (5) (рис. 2).

Их строение полностью аналогично соединению  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-Bi}_2)]$  (1) – с одной стороны, и диазотным комплексам  $[(\text{Cp}^*_2\text{Ln})_2(\mu\text{-N}_2)]$  [32] – с другой. Таким образом, соединения (4) и (5) заполняют пробел между висмутом и азотом, демонстрируя общность свойств элементов 15-й группы; правда, фосфорный аналог в этом ряду пока отсутствует.

Нагревание реакционной смеси «нано-Sb» или «нано-As» с  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$  при температуре  $120^\circ\text{C}$  приводит к дальнейшему укрупнению полипниктидного аниона до  $\text{Sb}_8^{4-}$  и  $\text{As}_8^{4-}$ , соответственно, и образованию комплексов  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{Sb}_8]$  (6) и  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{As}_8]$  (7) [14, 15] (рис. 2). Центральные фрагменты  $\text{Sb}_8^{4-}$  и  $\text{As}_8^{4-}$  молекул этих соединений, действительно, имеют строение реальгара, как и в случае  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{P}_8]$  (3), что подтверждает результаты теоретических расчетов.

О стабильности реальгарной структуры аниона  $\text{Sb}_8^{4-}$  свидетельствует также тот факт, что соединение (6) было получено при использовании другого источника Sb – амальгамы сурьмы Sb / Hg, полученной восстановлением  $\text{SbCl}_3$  амальгамированным оловом в среде ТГФ. Взаимодействие амальгамы Sb / Hg с  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$  при комнатной температуре приводит к смеси продуктов, среди которых преобладающим является комплекс  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{Sb}_2\text{Hg}]$  (8) [14]. Его удалось выделить и охарактеризовать с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллического образца (РСА) (рис. 3). Молекула комплекса состоит из двух фрагментов  $\{(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{Sb}\}$ , соединенных между собой через атом ртути, к которому координированы оба атома сурьмы. Формально, сурьма в этом соединении имеет степень окисления  $-3$ , а значит дальнейшее взаи-



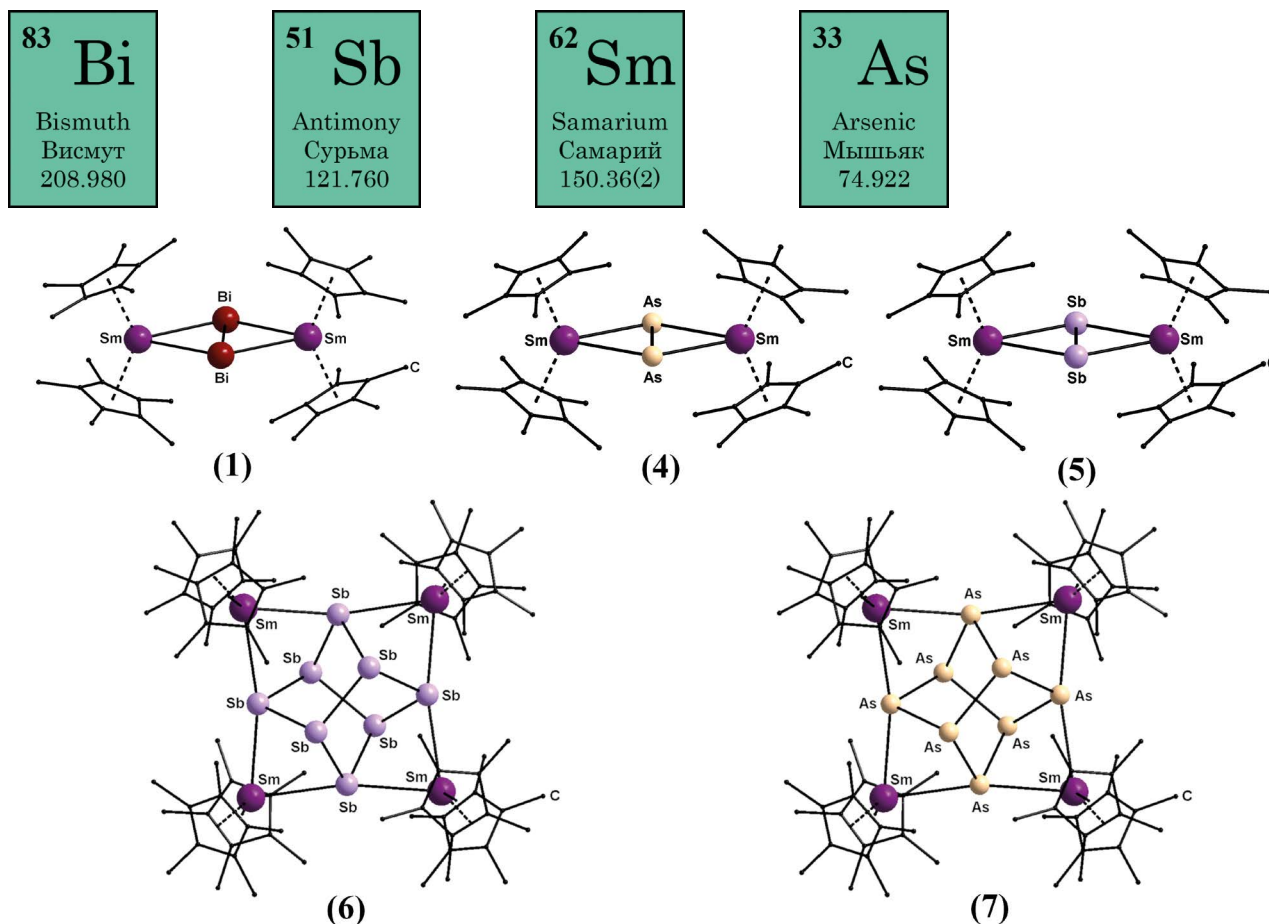


Рис. 2. Структура комплексов  $[(Cp^*_2Sm)_2(\mu-Bi_2)]$  (1),  $[(Cp^*_2Sm)_2(\mu-As_2)]$  (4),  $[(Cp^*_2Sm)_2(\mu-Sb_2)]$  (5),  $[(Cp^*_2Sm)_4Sb_8]$  (6) и  $[(Cp^*_2Sm)_4As_8]$  (7). Атомы водорода не показаны.

модействие с  $Sb(0)$  должно приводить к образованию полиядерных анионных фрагментов  $Sb_x^{n-}$ . Действительно, нагревание реакционной смеси  $Sb / Hg$  и  $[Cp^*_2Sm]$  в толуоле при  $60^\circ C$  приводит к укрупнению комплексов. В этом случае в качестве основного продукта было выделено соединение  $\{[(Cp^*_2Sm)_3Sb_4]_2Hg\}$  (9) (рис. 3). В этом соединении присутствуют два одинаковых фрагмента  $\{Sm_3Sb_4\}$ , связанные через атом ртути, что демонстрирует тенденцию к укрупнению полипниктидного аниона.

Наконец, проведение реакции  $Sb / Hg$  с  $[Cp^*_2Sm]$  при температуре  $120^\circ C$  приводит к завершению процесса укрупнения полиантимонидного аниона и образованию наиболее стабильной формы – реальгарного фрагмента  $Sb_8^{4-}$  в составе комплекса  $[(Cp^*_2Sm)_4Sb_8]$  (6) [14].

Таким образом, было установлено, что восстановление фосфора, мышьяка и сурьмы декаметилса-

мароцеиом приводит к однотипным комплексам  $[(Cp^*_2Sm)_4E_8]$  ( $E = P, As, Sb$ ), в которых фрагмент  $E_8^{4-}$  имеет строение реальгара. Это подтверждает выводы, сделанные на основании теоретических расчетов. Вопрос о том, какое строение будет иметь подобный комплекс с висмутом и как его получить, пока остается открытым.

Синтезировав гомометаллические комплексы самария (3) – (7), мы, по сути, сформировали основу нового класса соединений лантаноидов – молекулярных полипниктидных комплексов. В то же время обнаруженные примеры соединений, содержащих помимо пниктогенов и лантаноидов также ионы  $Hg^{2+}$ , демонстрируют возможность получения гетерометаллических полипниктидных соединений.

Множество таких гетерометаллических комплексов, содержащих  $Ln$  и  $d$ -металл, может быть также получено при использовании «восстановительного подхода». Так, было обнаружено, что взаимодействие комплексов  $Sm(II)$  с пентафосфаферроцеиом  $[Cp^*Fe(\eta^5-cyclo-P_5)]$  приводит к одно- или двухэлектронному восстановлению последнего. Одноэлектронное восстановление приводит к димеризации двух пентафосфидных фрагментов  $P_5^-$  в декафосфидный  $P_{10}^{4-}$  за счет образования новой

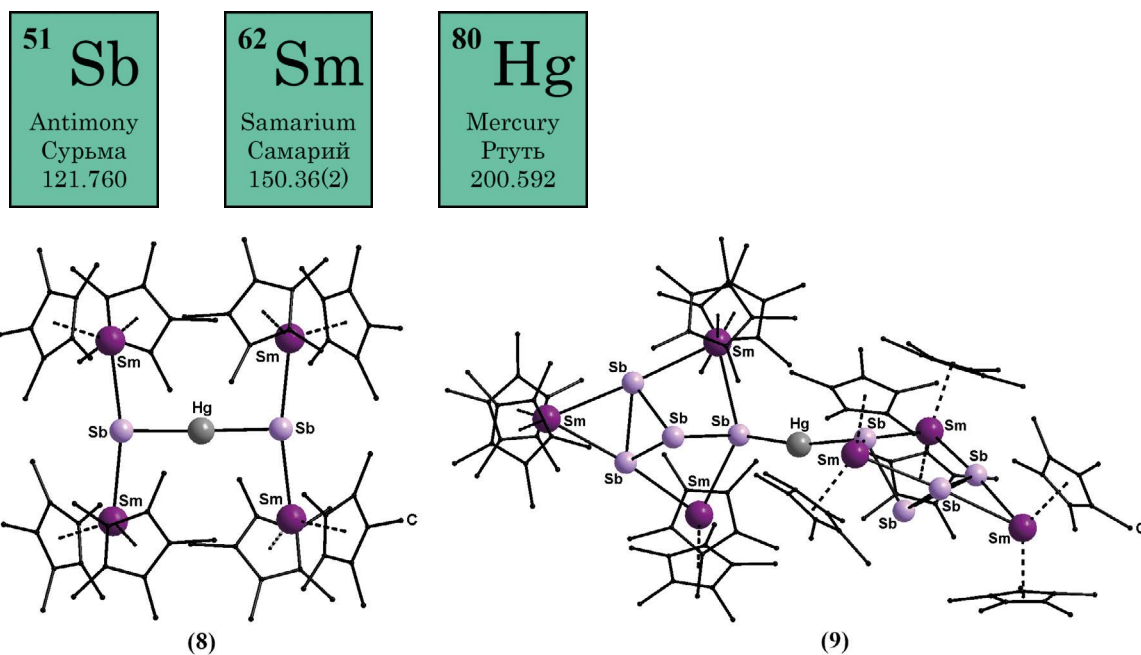


Рис. 3. Структура комплексов  $[(Cp^*Sm)_2Sb]_2Hg$  (8) и  $[(Cp^*Sm)_3Sb]_2Hg$  (9). Атомы водорода не показаны.

связи P—P в соединении  $[(Cp^*Fe)_2P_{10}(SmCp^*_2)_2]$  (10) (рис. 4) [16]. Результатом двухэлектронного восстановления пентафосаферроцена соединением  $[(dipp-pyr)SmI(THF)_3]$  (рис. 4, *dipp* = 2,6-диизопропилфенил) является комплекс  $[(Cp^*Fe)P_5\{Sm(dipp-pyr)\}(THF)_2]$  (11), имеющий строение «трехпалубного сэндвича» [17].

Образование новых связей E—E (E = P, As) происходит также при восстановлении трипниктид-

ных  $[Cp^*Mo(CO)_2(\eta^3-cyclo-E_3)]$  и дипниктидных  $[(Cp^*Co)_2(\mu, \eta^2-E_2)_2]$  ( $Cp^* = \eta^5-1,2,4$ -трис(*tert*-бутил)циклопентадиенид) комплексов. В первом случае формирование интермолекулярной связи E—E приводит к димеризации двух молекул исходного комплекса и присоединению фрагментов  $[Cp^*_2Sm]$  за счет

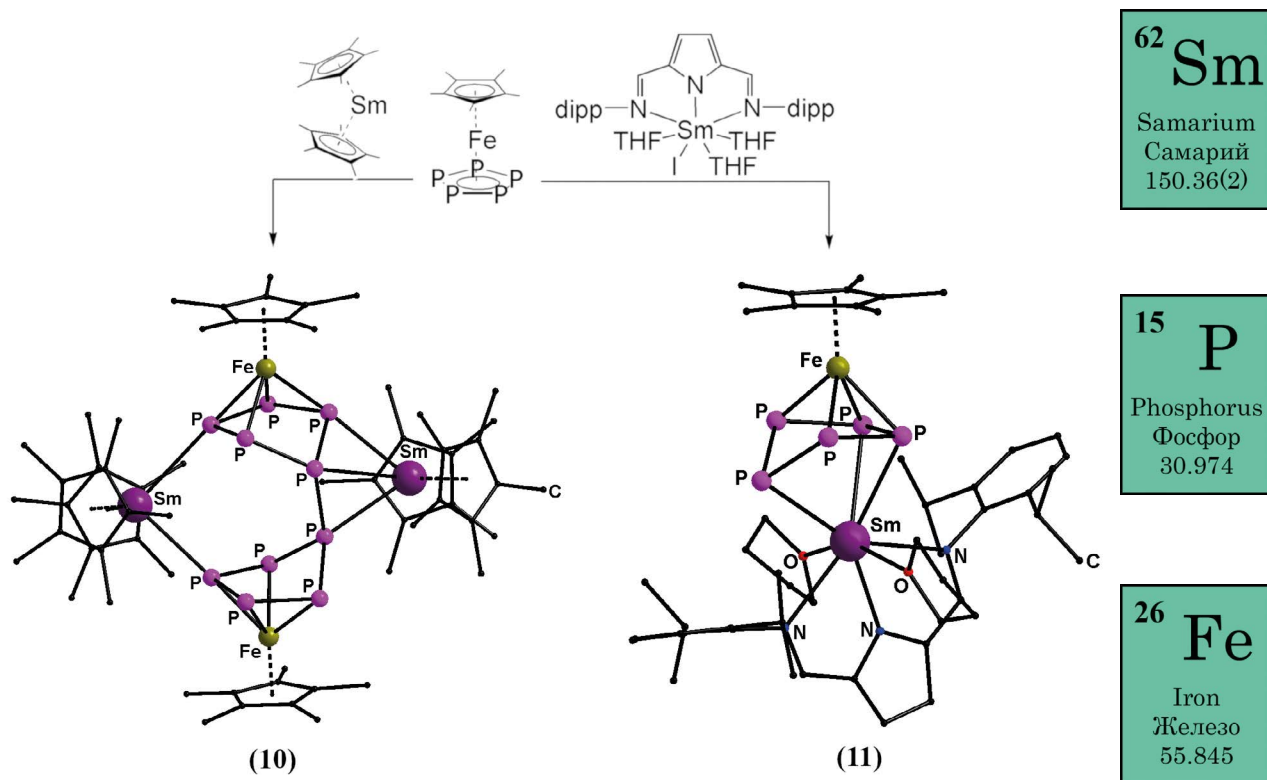


Рис. 4. Синтез и структура комплексов  $[(Cp^*Fe)_2P_{10}(SmCp^*_2)_2]$  (10) и  $[(Cp^*Fe)P_5\{Sm(dipp-pyr)\}(THF)_2]$  (11). Атомы водорода не показаны.

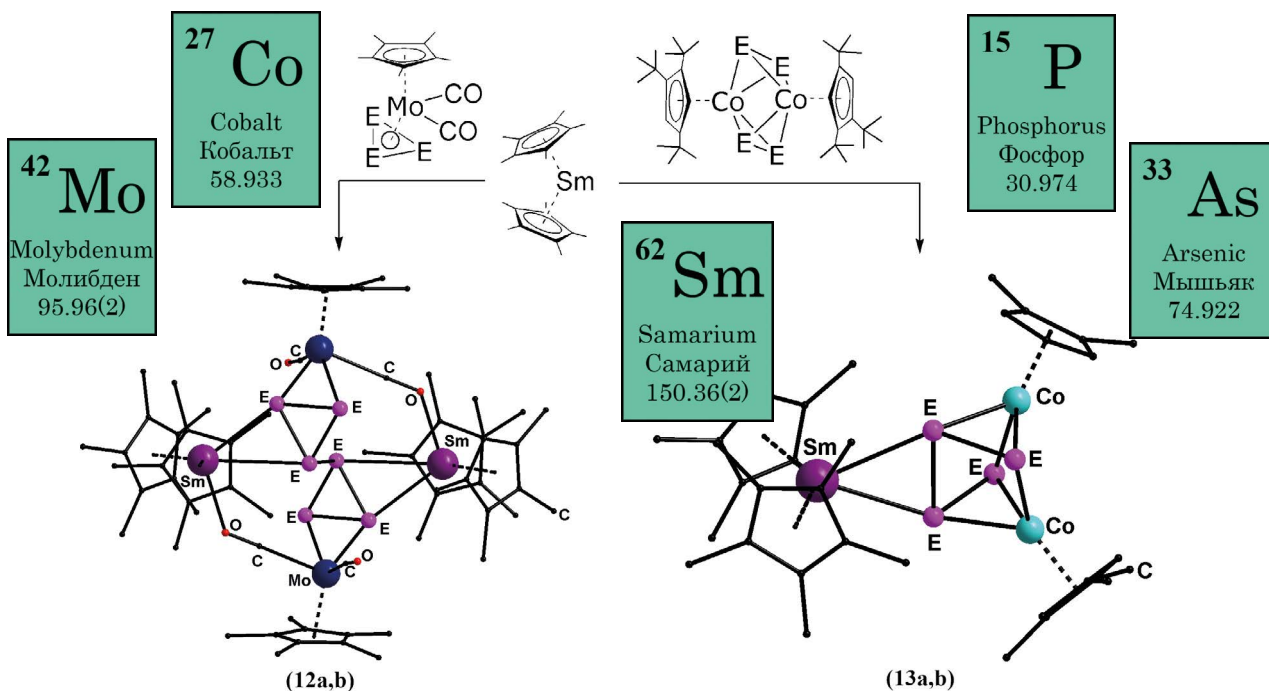


Рис. 5. Синтез и строение комплексов  $[(Cr^*Mo(CO)_2]_2E_6(SmCr^*_2)_2]$  (**12a** ( $E = P$ ), **12b** ( $E = As$ )) и  $[(Cr^*Co)_2E_4(SmCr^*_2)]$  (**13a** ( $E = P$ ), **13b** ( $E = As$ )). Атомы водорода не показаны, трет-бутильные заместители редуцированы, чтобы не загромождать рисунок.

прямого связывания Sm—E и дополнительной координации CO-групп по изокарбонильному типу. Продуктами реакций являются соединения  $[(Cr^*Mo(CO)_2]_2E_6(SmCr^*_2)_2]$  (**12a** ( $E = P$ ), **12b** ( $E = As$ )) (рис. 5) [18, 19].

В случае  $[(Cr^{III}Co)_2(\mu, \eta^2-E_2)_2]$  взаимодействие с  $[Cr^*Sm]$  приводит к формированию интрамолекулярной связи E—E и «димеризации» квазиацетиленовых лигандов  $E_2^{2-}$  в квазибутадиеновый фрагмент  $E_4^{4-}$ . В результате переноса электрона от самария происходит восстановление одного из атомов кобальта из  $Co^{3+}$  в  $Co^{2+}$ , что вызывает значительное укорочение расстояния Co—Co в комплексах  $[(Cr^{III}Co)_2E_4(SmCr^*_2)]$  (**13a** ( $E = P$ ), **13b** ( $E = As$ )) (рис. 5) [20, 21].

К сложной перестройке полипниктидных фрагментов приводит восстановление декаметилсамароценом димерного комплекса  $[Cr_2Mo_2(CO)_4(\mu, \eta^2-P_2)]$  [19]. Нагревание  $[Cr_2Mo_2(CO)_4(\mu, \eta^2-P_2)]$  с  $[Cr^*Sm]$  в толуоле приводит к смеси нескольких продуктов, основные из которых были выделены и структурно охарактеризованы:  $[(Cr_2Mo_2(CO)_4)_2(\mu_4, \eta^1: \eta^1-P_2)(SmCr^*_2)_2]$  (**14**),  $[(CrMo(CO)_2)_2(\mu_4-cyclo-P_4)(SmCr^*_2)_2]$  (**15**) и  $[(CrMo(CO)_2)_3(\mu_4-cyclo-P_5)(SmCr^*_2)_3]$  (**16**) (рис. 6).

Молекулы комплексов (**14**) – (**16**) содержат полифосфидные фрагменты  $P_2$ ,  $cyclo-P_4$  и  $cyclo-P_5$ . Очевидно, что в данном случае взаимодействие  $[Cr^*Sm]$  с  $[Cr_2Mo_2(CO)_4(\mu, \eta^2-P_2)]$  приводит к фрагментации остова последнего и сборки новых, наиболее термодинамически стабильных в данных условиях структур. Вероятно, таковыми и являются димер, квадрат и пятиугольник из атомов фосфора, что коррелирует с тенденциями, наблюдающимися в химии полипниктидов  $d$ -металлов.

Таким образом, нами установлено, что взаимодействие восстановителей – соединений Sm(II) – с полипниктидными комплексами  $d$ -металлов действительно приводит к полипниктидным гетерометаллическим соединениям, содержащим Ln,  $d$ -металл и полипниктидный  $E_x^{n-}$  ( $E = P, As$ ) фрагмент в одной молекуле. При этом обнаружены три варианта протекания реакций: 1) с образованием межмолекулярных связей E—E, что приводит к укрупнению остова исходного полипниктидного комплекса  $d$ -металла; 2) с образованием внутримолекулярных связей E—E, при котором нуклеарность остова исходного полипниктидного комплекса  $d$ -металла сохраняется; 3) сложная фрагментация и перестройка остова исходного полипниктидного комплекса  $d$ -металла.

### Заключение

Представленные в статье избранные результаты серии работ в области молекулярных полипниктидных комплексов лантаноидов убедительно свидетельствуют о возможности существования таких объектов и возможности их синтеза с помощью «восстанови-

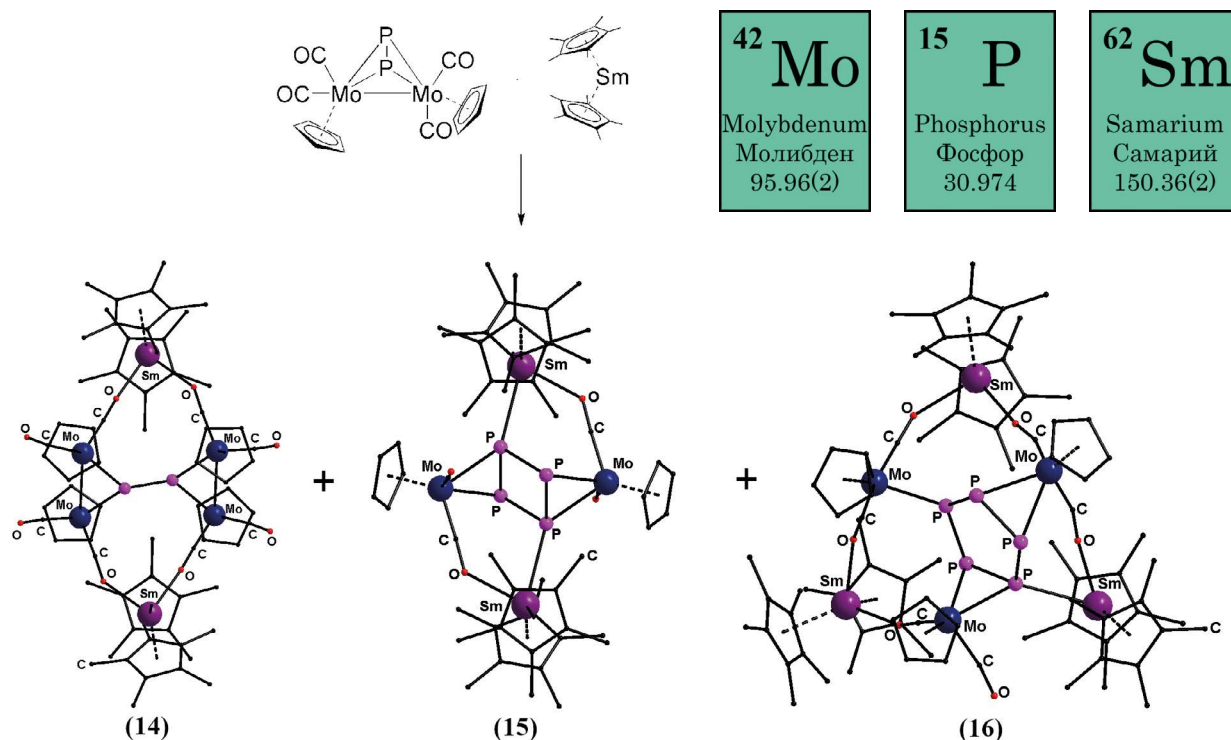


Рис. 6. Синтез и строение комплексов  $[(\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2)_2(\mu_4\eta^1\text{-P})(\text{SmCr}^*_2)]$  (14),  $[(\text{CrMo}(\text{CO})_2)_2(\mu_4\text{-cyclo-P})(\text{SmCr}^*_2)]$  (15) и  $[(\text{CrMo}(\text{CO})_2)_2(\mu_4\text{-cyclo-P}_3)(\text{SmCr}^*_2)]$  (16). Атомы водорода не показаны.

тельного» подхода. Нами, по сути, создана некоторая «библиотека» соединений, представляющих собой основу нового класса соединений лантаноидов – полипниктидных гомолантанидных и гетеро-Ln-d-металлических комплексов. На сегодняшний день эта «библиотека» представлена соединениями самария и, в небольшом числе случаев, иттербия – тех металлов, которые имеют характерную степень окисления +2 и являются сильными восстановителями в ней. Однако в последние годы химия координационных соединений лантаноидов в степени окисления +2, на-

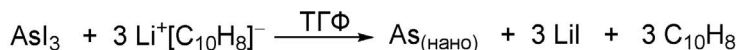
чало которой положил М.Н. Бочкарёв [22], достигла значительных успехов, позволяющих получать комплексы Ln(II) для всех лантаноидов [23]. Это вселяет уверенность, что восстановительный подход удастся распространить и на другие металлы, а нас впереди еще ожидает большое богатство структур и уникальных свойств молекулярных полипниктидных комплексов лантаноидов.

## Литература

1. Д.Н. Трифонов  
Редкоземельные элементы и их место в периодической системе, СССР Москва, Наука, 1966, 190 с.
2. И.Л. Федюшкин  
В Тез. докл. IV Всероссийской конференции «IV Российский день редких земель» (РФ, Москва, 15–16 февраля, 2018 г.), с. 1. (<https://ineos.ac.ru/conferences/conf-archive/1134-conf-rdrz>).
3. *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, Ed. D.A. Atwood, Wiley, 2012, 624 p.
4. R.A. Layfield  
*Organometallics*, 2014, 33, 1084. DOI: 10.1021/om401107f.
5. A. Kumar, R.E. Riman, J.G. Brennan  
*Coord. Chem. Rev.*, 2014, 273–274, 111. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.04.009.
6. T. Pugh, V. Vieru, L.F. Chibotaru, R.A. Layfield  
*Chem. Sci.*, 2016, 7, 2128. DOI: 10.1039/C5SC03755G.
7. A.J. Kenyon  
*Prog. Quantum Electron.*, 2002, 26, 225. DOI: 10.1016/S0079-6727(02)00014-9.
8. W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar  
*Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96, 045901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.045901.
9. W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller  
*J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 9880. DOI: 10.1021/ja00026a040.
10. W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller  
*Chem. Commun.*, 1992, 16, 1138. DOI: 10.1039/C39920001138.
11. S.N. Konchenko, N.A. Pushkarevsky, M.T. Gamer, R. Köppe, H. Schnockel, P.W. Roesky  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 5740. DOI: 10.1021/ja901045m.
12. A.S. Nizovtsev, A.S. Ivanov, A.I. Boldyrev, S.N. Konchenko  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 5801. DOI: 10.1002/ejic.201500931.
13. T. Saito, H. Nishiyama, H. Tanahashi, K. Kawakita, H. Tsurugi, K. Mashima  
*J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 5161. DOI: 10.1021/ja501313s.
14. C. Schoo, S. Bestgen, A. Egeberg, S. Klementyeva, C. Feldmann, S.N. Konchenko, P.W. Roesky  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 5912. DOI: 10.1002/anie.201802250.
15. C. Schoo, S. Bestgen, A. Egeberg, J. Seibert, S.N. Konchenko, C. Feldmann, P.W. Roesky  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 4386. DOI: 10.1002/anie.201813370.
16. T. Li, M.T. Gamer, M. Scheer, S.N. Konchenko, P.W. Roesky  
*Chem. Commun.*, 2013, 49, 2183. DOI: 10.1039/C3CC38841G.
17. T. Li, J. Wiecko, N.A. Pushkarevsky, M.T. Gamer, R. Köppe, S.N. Konchenko, M. Scheer, P.W. Roesky  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 9491. DOI: 10.1002/anie.201102748.
18. N. Arleth, M.T. Gamer, R. Köppe, S.N. Konchenko, M. Fleischmann, M. Scheer, P.W. Roesky



Схема 3



33 As  
Arsenic  
Мышьяк  
74.922

83 Bi  
Bismuth  
Висмут  
208.980

51 Sb  
Antimony  
Сурьма  
121.760

62 Sm  
Samarium  
Самарий  
150.36(2)

33 As  
Arsenic  
Мышьяк  
74.922

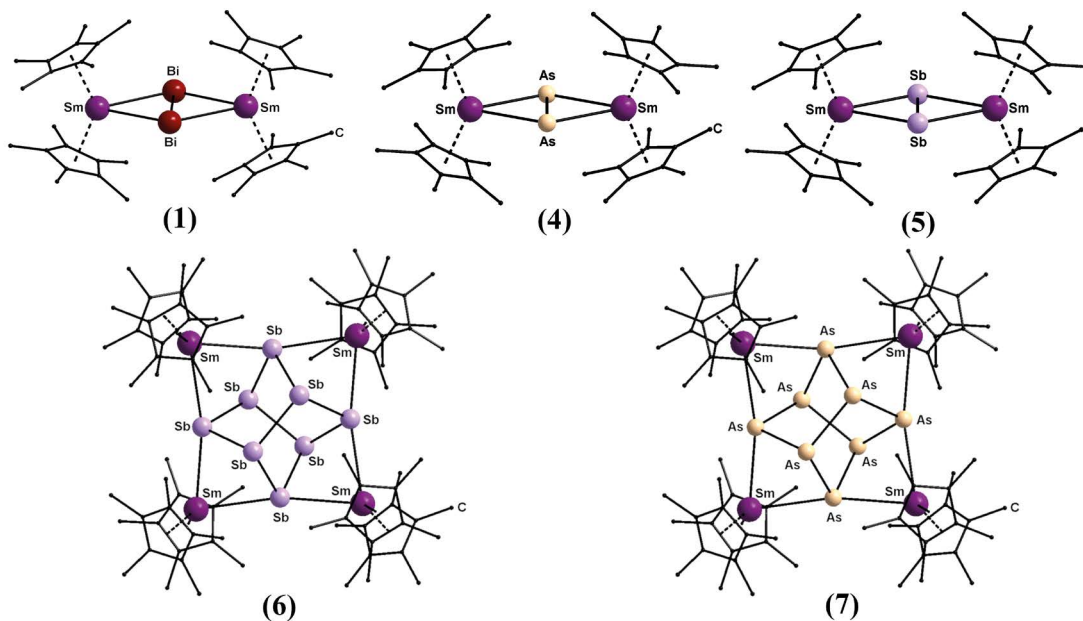


Fig. 2. Structure of the  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-Bi}_2)]$  (1),  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-As}_2)]$  (4),  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-Sb}_2)]$  (5),  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{Sb}_4]$  (6) and  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{As}_4]$  (7) complexes. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

51 Sb  
Antimony  
Сурьма  
121.760

62 Sm  
Samarium  
Самарий  
150.36(2)

80 Hg  
Mercury  
Ртуть  
200.592

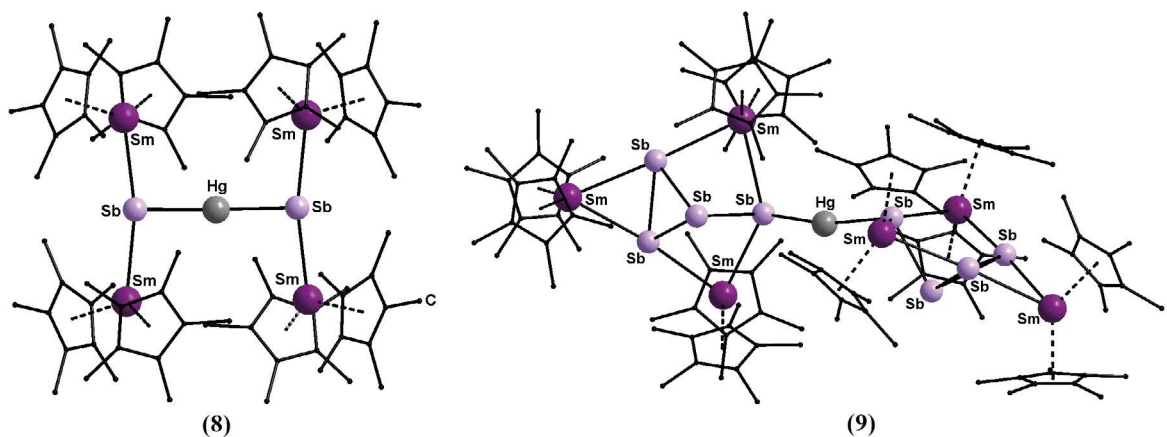


Fig. 3. Structure of the  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{Sb}_2\text{Hg}]$  (8) and  $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_3\text{Sb}_3\text{Hg}]$  (9) complexes. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

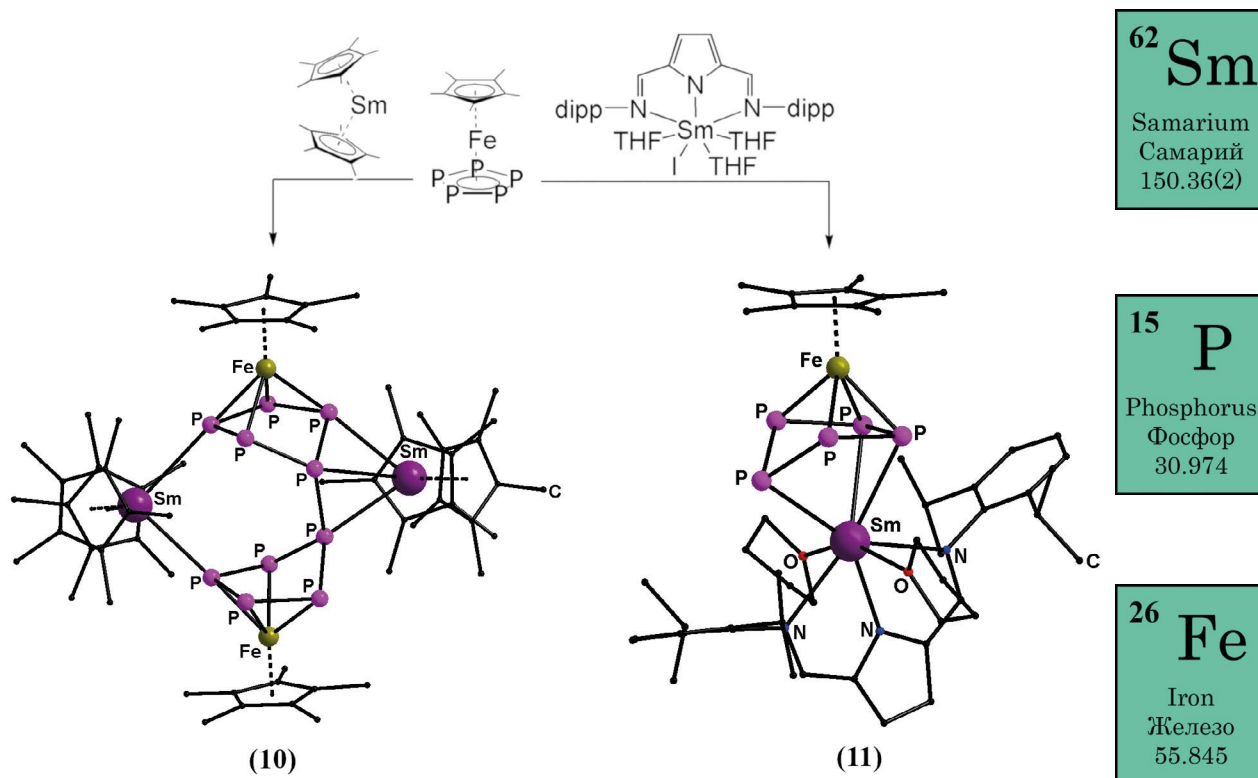


Fig. 4. Synthesis and structure of the  $[(Cp^*Fe)_2P_{10}(SmCp^*_2)]$  (10) and  $[(Cp^*Fe)P_3[Sm(dipp-pyr)](THF)_2]$  (11) complexes. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

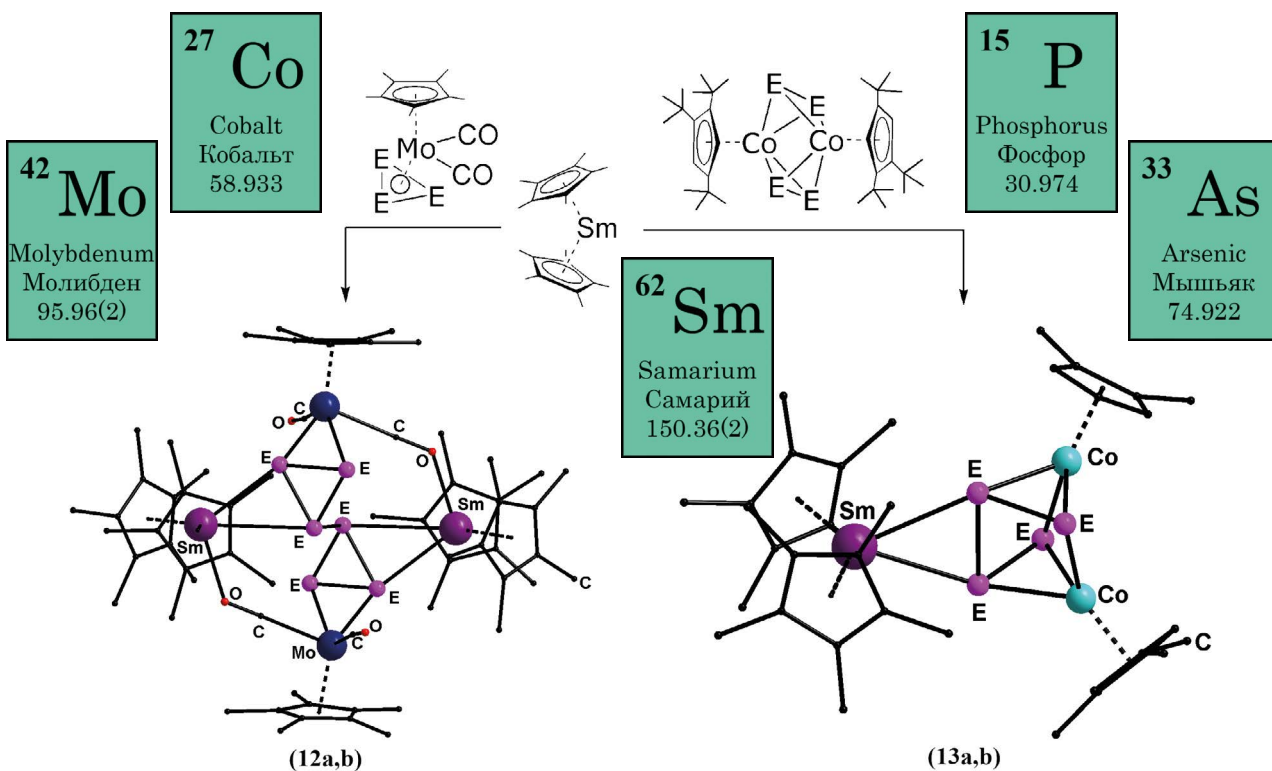


Fig. 5. Synthesis and structure of the  $[(Cp^*Mo(CO)_2E_2)(SmCp^*_2)]$  (12a (E = P), 12b (E = As)) and  $[(Cp^*Co)_2E_4(SmCp^*_2)]$  (13a (E = P), 13b (E = As)) complexes. Hydrogen atoms are omitted, and the tert-butyl moieties are reduced for clarity.

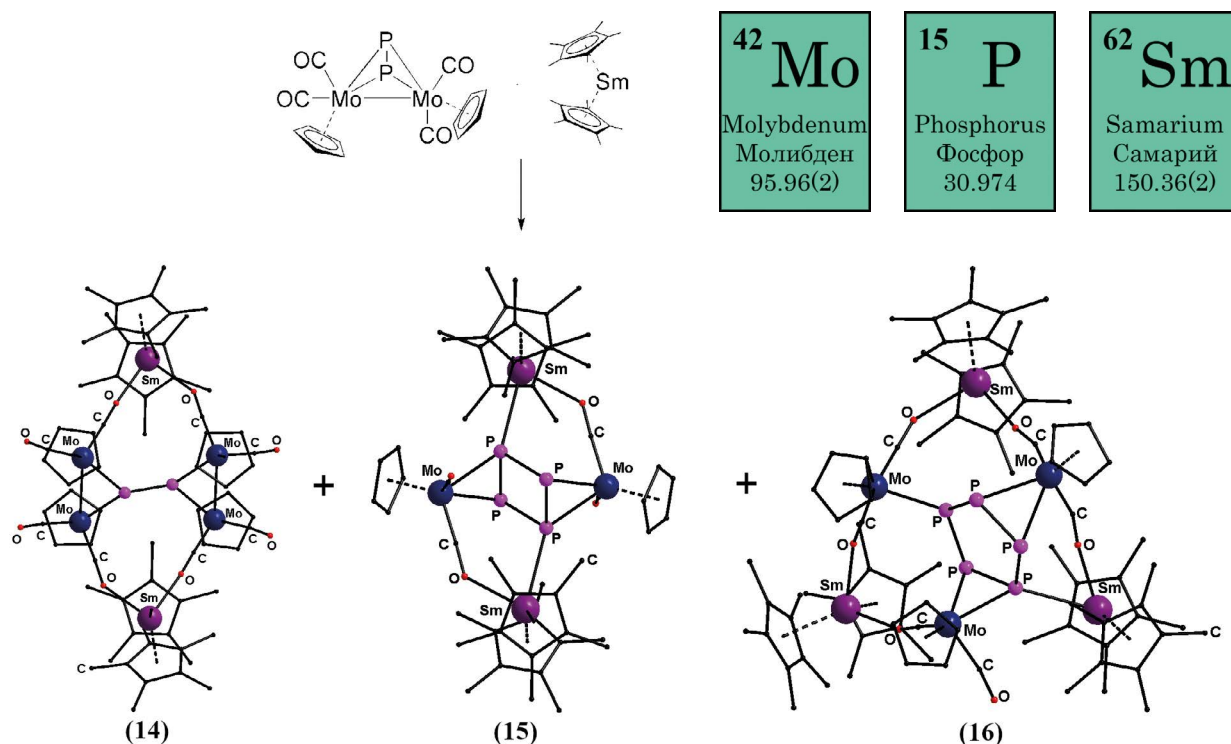


Fig. 6. Synthesis and structure of the  $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2(\mu_2\eta^1\text{-P}_2)(\text{SmCp}^*_2)_2]$  (14),  $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2(\mu_4\text{-cyclo-P})_2(\text{SmCp}^*_2)_2]$  (15) and  $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_3(\mu_4\text{-cyclo-P}_3)(\text{SmCp}^*_3)]$  (16) complexes. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

## References

- D.N. Trifonov**  
*Rare Earth Elements and Their Place in the Periodic System [Redkozemelnye elementy i ikh mesto v periodicheskoy sisteme]*, USSR, Moscow, Nauka Publ., 1966, 190 p. (in Russian).
- I.L. Fedushkin**  
In Proc. IV All-Russ. Conf. "IV Russian Day of Rare Earth Elements" [«IV Rossiyskiy den redkikh zemel»] (RU, Moscow, 15-16 February, 2018), p. 1. (<https://ineos.ac.ru/conferences/conf-archive/1134-conf-rdrz>) (in Russian).
- The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, Ed. D.A. Atwood, Wiley, 2012, 624 p.
- R.A. Layfield**  
*Organometallics*, 2014, **33**, 1084. DOI: 10.1021/om401107f.
- A. Kumar, R.E. Riman, J.G. Brennan**  
*Coord. Chem. Rev.*, 2014, **273-274**, 111. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.04.009.
- T. Pugh, V. Vieru, L.F. Chibotaru, R.A. Layfield**  
*Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2128. DOI: 10.1039/C5SC03755G.
- A.J. Kenyon**  
*Prog. Quantum Electron.*, 2002, **26**, 225. DOI: 10.1016/S0079-6727(02)00014-9.
- W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar**  
*Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 045901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.045901.
- W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller**  
*J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9880. DOI: 10.1021/ja00026a040.
- W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller**  
*Chem. Commun.*, 1992, **16**, 1138. DOI: 10.1039/C39920001138.
- S.N. Konchenko, N.A. Pushkarevsky, M.T. Gamer, R. Koppe, H. Schnockel, P.W. Roesky**  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5740. DOI: 10.1021/ja901045m.
- A.S. Nizovtsev, A.S. Ivanov, A.I. Boldyrev, S.N. Konchenko**  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 5801. DOI: 10.1002/ejic.201500931.
- T. Saito, H. Nishiyama, H. Tanahashi, K. Kawakita, H. Tsurugi, K. Mashima**  
*J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 5161. DOI: 10.1021/ja501313s.
- C. Schoo, S. Bestgen, A. Egeberg, S. Klementyeva, C. Feldmann, S.N. Konchenko, P.W. Roesky**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 5912. DOI: 10.1002/anie.201802250.
- C. Schoo, S. Bestgen, A. Egeberg, J. Seibert, S.N. Konchenko, C. Feldmann, P.W. Roesky**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 4386. DOI: 10.1002/anie.201813370.
- T. Li, M.T. Gamer, M. Scheer, S.N. Konchenko, P.W. Roesky**  
*Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2183. DOI: 10.1039/C3CC38841G.
- T. Li, J. Wiecko, N.A. Pushkarevsky, M.T. Gamer, R. Köppe, S.N. Konchenko, M. Scheer, P.W. Roesky**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 9491. DOI: 10.1002/anie.201102748.
- N. Arleth, M.T. Gamer, R. Köppe, S.N. Konchenko, M. Fleischmann, M. Scheer, P.W. Roesky**  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 1557. DOI: 10.1002/anie.201509749.
- N. Arleth, M.T. Gamer, R. Köppe, S.N. Konchenko, M. Fleischmann, M. Bodensteiner, M. Scheer, P.W. Roesky**  
*Chem. Sci.*, 2015, **6**, 7179. DOI: 10.1039/C5SC02252E.
- T. Li, N. Arleth, M.T. Gamer, R. Koeppel, T. Augenstein, F. Dielmann, M. Scheer, S.N. Konchenko, P.W. Roesky**  
*Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 14231. DOI: 10.1021/ic402159y.
- C. Schoo, R. Köppe, M. Piesch, M.T. Gamer, S.N. Konchenko, M. Scheer, P.W. Roesky**  
*Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 7890. DOI: 10.1002/chem.201800539.
- M.N. Bochkarev**  
*Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 835. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.04.004.
- W.J. Evans**  
*Organometallics*, 2016, **35**, 3088. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00466.



## Использование комплексов элементов 13-й группы в синтетической органической химии для активации карбонильных соединений\*

Р.А. Новиков, Ю.В. Томилов

Рассмотрены основные аспекты современной органической химии элементов 13-й группы – алюминия (Al), галлия (Ga), индия (In) и таллия (Tl). При этом основной акцент сделан на их использовании для активации различных карбонильных соединений в органическом синтезе и реакциях, характерных только для этих элементов. XXI век ознаменовал новую эпоху развития химии элементов 13-й группы, связанную с открытием удивительных и неожиданных реакций и новых соединений, прежде всего в органической и координационной химии, определяющих различные области их применения.

**Ключевые слова:** алюминий, галлий, индий, таллий, комплексы, органический синтез, карбонильные соединения, циклопропаны.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20180).

### Введение

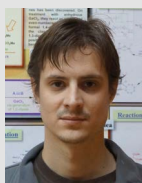
В Периодической системе Д.И. Менделеева важное место занимает 13-я группа химических элементов. В нее входят бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In) и таллий (Tl). Основные аспекты их химии известны очень давно, входят во все учебники по химии, и хорошо знакомы каждому школьнику и студенту. Так, в соединениях эти элементы обычно проявляют валентность 3 и дают трехзарядные катионы M(III), а также могут проявлять низковалентное состояние M(I), наиболее характерное для тяжелых представителей этой группы. На практике химия элементов 13-й группы оказывается намного многограннее и сильно отличается от описанной в учебниках. XXI век ознаменовал новую эпоху ее развития, включая открытие удивительных и неожиданных реакций, создание новых соединений и областей их применения.

Элементы 13-й группы имеют незаполненную электронную обо-

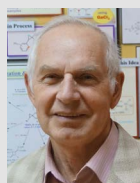
лочку, и многие их соединения являются сильными кислотами Льюиса, благодаря чему находят исключительно широкое применение в координационной и органической химии в качестве катализаторов и активаторов разнообразных химических процессов. Особенно широко в органической химии используются соединения бора и алюминия, которые уже давно стали классическими реагентами, как и сами процессы с их участием.

В этом отношении органическая химия галлия, индия и таллия изучена и распространена в значительно меньшей степени и является гораздо более экзотической даже в наше время. По сравнению с B и Al эти элементы имеют заполненные электронные *d*-оболочки и значительно большие радиусы катионов, что позволяет им проявлять более многогранные химические свойства. Это позволяет Ga, In и Tl проявлять уникальные свойства и реализовывать на их основе новые органические процессы, невозможные для всех других элементов Периодической системы. Кроме того, XXI век и принесенные им новейшие методы инструментального исследования в химии позволили намного глубже взглянуть на химию этих элементов и в значительной степени способствовать ее текущему развитию.

Одной из интересных областей органической химии, где удастся в полной мере использовать уни-



**НОВИКОВ**  
**Роман Александрович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН



**ТОМИЛОВ**  
**Юрий Васильевич**  
профессор,  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН

кальные свойства соединений 13-й группы, является химия 1,3-дикарбонильных соединений. Последние способны давать прочные хелатные комплексы с соединениями этих элементов, и за счет этого кардинально менять свою реакционную способность. Рассмотрим это подробнее на интересных недавних примерах с участием соединений Al, Ga, In и Tl.

### Алюминий

Органическая химия соединений алюминия является достаточно типичной и хорошо изученной, во многом она сводится к использованию их в качестве кислот Льюиса и частично дублируется соединениями элементов других групп. Производные алюминия отлично катализируют такие фундаментальные реакции, как реакция Дильса – Альдера, альдольное присоединение, реакция Михаэля, реакция Фриделя – Крафта и многие другие. Более новой областью применения соединений алюминия является активация различных донорно-акцепторных (Д-А) систем – в частности, Д-А-циклопропанов [1], Д-А-циклобутанов [2] и Д-А-алкенов [3], – а также карбонильных соединений в реакциях с разнообразными субстратами.

Так, галогениды алюминия и галогенсодержащие аланы дают прочные комплексы с 1,3-дикарбонильными соединениями и производными малонового эфира, используемыми в качестве бидентатных лигандов (схема 1). Известны комплексы различной структуры, в том числе и ионного типа. При этом наиболее типичные координационные числа для алюминия проявляются от четырех до шести. Известен большой класс ацетилацетонатных комплексов алюминия с соотношением металл / лиганд 1:3, в которых алюминий имеет типичное октаэдрическое окружение (схема 1) [4].

Прочная координация алюминия с двумя карбонильными группами открывает широкие возможности для использования их в органическом синтезе. Действительно, кислоты Льюиса на основе алюминия (III) отлично активируют различные классы соединений, содержащие сложноэфирные

и другие электроноакцепторные заместители. Одним из особых классов соединений, в химии которых катализ соединениями алюминия (наряду с некоторыми другими металлами) занимает одно из важнейших мест, являются Д-А-циклопропаны (схема 2) [1]. Помимо алюминия также широко используются некоторые простые соединения бора, олова, титана, магния, скандия и редкоземельных элементов. При координации кислоты Льюиса по акцепторным заместителям Д-А-циклопропанов происходит активация трехчленного цикла с его дальнейшим раскрытием и генерированием 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, которые далее легко вступают в различные реакции циклоприсоединения и аннелирования. В настоящее время Д-А-циклопропаны исключительно широко используются в современном органическом синтезе.

В качестве примеров можно привести реакции формального [3+2]-циклоприсоединения Д-А-циклопропанов с алкенами и ацетиленами с образованием пятичленных карбоциклов, которые протекают под действием  $\text{EtAlCl}_2$  и  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  (схема 3). Первые из подобных реакций были обнаружены еще в 1986 г. группой Снайдера (Snider) [5]. К настоящему времени эти превращения претерпели уже значительное развитие.

Так, более сложным примером являются  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ -промотируемые реакции формального [3+2]- и [3+3]-циклоприсоединения с алленовыми системами, содержащими сильнотонкие группы в молекуле (схема 4) [6].

Одним из недавних интересных примеров является использование  $\text{MADNTf}_2$  для катализа реакции формального [4+2]-циклоприсоединения альдегидов к Д-А-циклобутанам (схема 5) [7].

Недавно был разработан интересный процесс тандемного раскрытия двух и более циклопропановых колец в циклопропандикарбоксилатах и спиро[циклопропанпиразолинах],

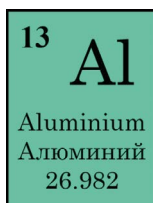


Схема 1

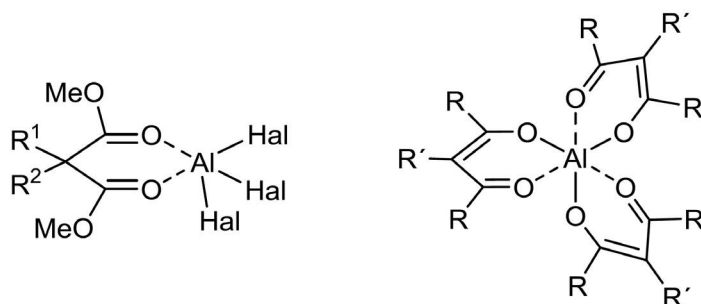


Схема 2

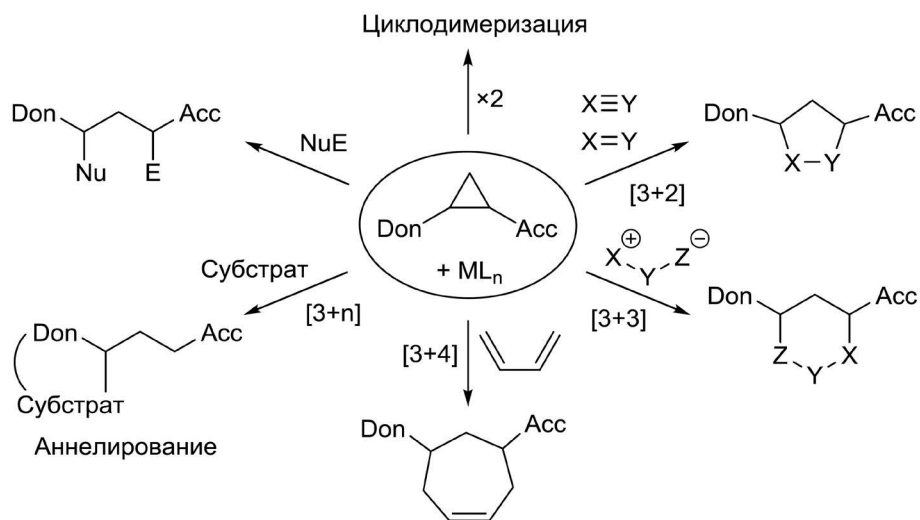
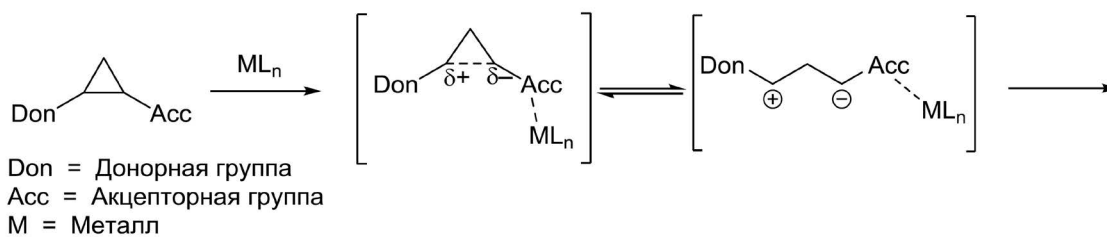


Схема 3

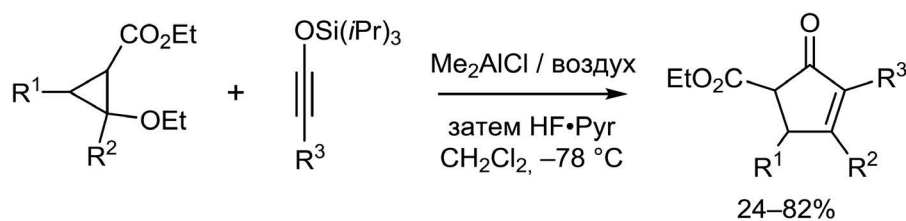


Схема 4

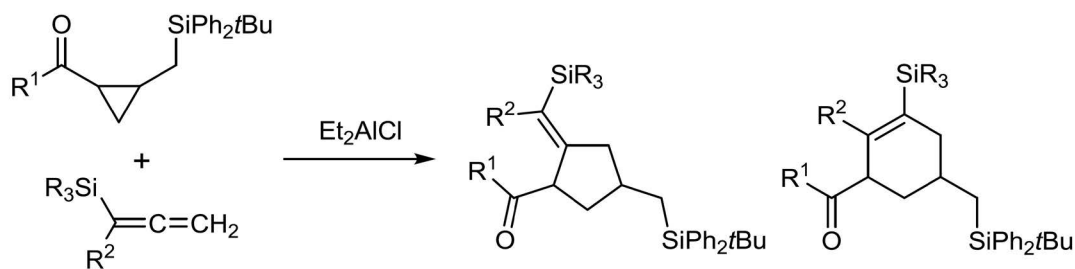


Схема 5

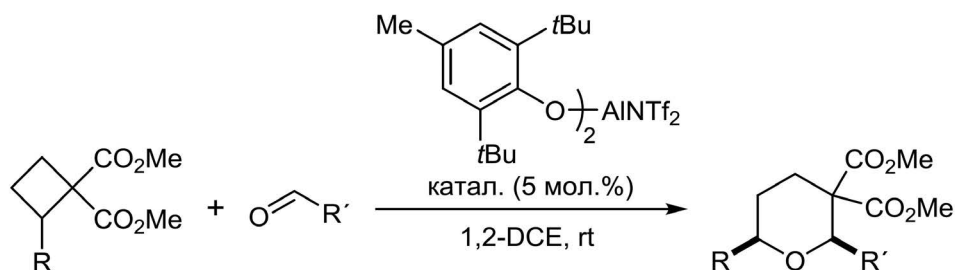
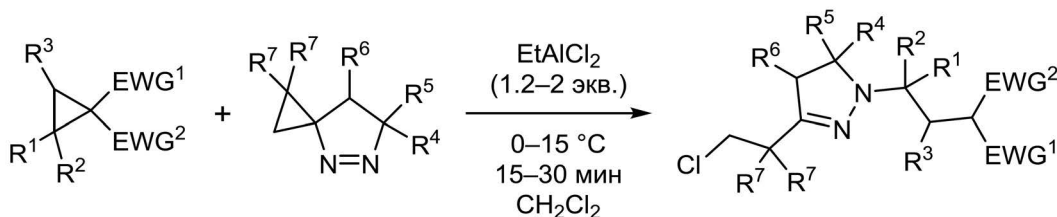


Схема 6

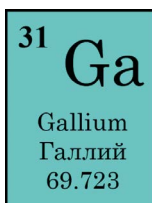


происходящий специфично под действием  $\text{EtAlCl}_2$  и с присоединением галогенид-аниона из хлоралана (схема 6) [8].

Несомненно, соединения алюминия исключительно широко распространены в современном органическом синтезе, даже в такой узкой области, как только что рассмотренная химия Д-А-циклопропанов. Однако подробно останавливаться на химии алюминия мы не будем (поскольку она является достаточно известной), сконцентрировавшись на более специфической и интересной химии более тяжелых представителей 13-й группы.

### Галлий

Из всей 13-й группы элементов органическая химия галлия является наиболее интересной и своеобразной, как в плане протекающих процессов, так и в плане уникальности самого галлия. Многие из реализуемых процессов протекают исключительно только в присутствии соединений галлия, и альтернативные методы при использовании других металлов зачастую на данный момент не известны. В этом смысле галлий является уникальным элементом в Таблице Менделеева. По сравнению с алюминием галлий имеет заполненные электронные  $d$ -оболочки и большой радиус, а также в соединениях обладает сильной Льюисовской кислотностью и  $\pi$ -кислотностью по отношению к кратным связям. Кроме того, галлий дополнительно имеет ряд отличительных особенностей как в неорганической, так и координационной химии, что в совокупности и позволяет с его помо-



щью проводить крайне специфические процессы в органическом синтезе.

По большей части органическая химия галлия в современном представлении является совсем молодой областью химии, многие основные специфические аспекты которой были обнаружены лишь в XXI веке. Всё это связано как со значительно меньшей доступностью и дороговизной соединений галлия (по сравнению с алюминием), так и со значительными сопутствующими трудностями в их исследовании.

Основным потребителем галлия является полупроводниковая промышленность, которая требует его высокой степени чистоты. И хотя соединения галлия стоят дешевле соединений металлов платиновой группы, исключительно широко применяемых в катализе, однако для использования соединений галлия в органическом синтезе критерий стоимости оказывается весьма критичным, тем более что в большинстве случаев протекающие процессы требуют использования этих соединений не в каталитических, а в эквимольных количествах. В связи с этим даже сейчас, несмотря на всю синтетическую привлекательность,

Схема 7

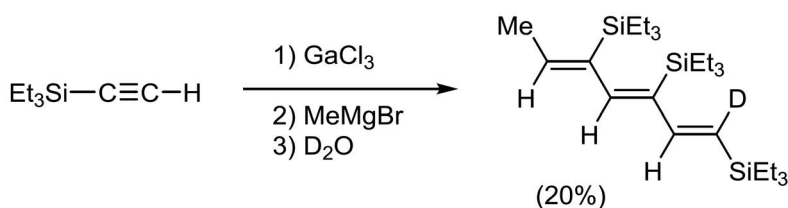
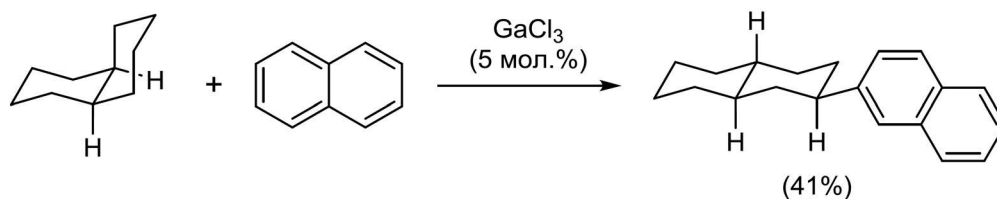


Схема 8



использование соединений галлия в синтезе очень сильно ограничено. Тем не менее, новые разрабатываемые процессы свидетельствуют о том, что химию галлия несомненно ждут большие перспективы, особенно, если для синтетических задач станут доступными соединения галлия на два порядка меньшей степени чистоты.

На протяжении долгого времени, вплоть до настоящей эпохи, фактически единственным используемым соединением галлия в органическом синтезе являлся  $\text{GaCl}_3$ , другие же соединения применялись очень редко. Трихлорид галлия представляет собой бесцветные легкоплавкие и летучие кристаллы, крайне чувствительные к влаге воздуха. В кристаллической фазе и в растворе  $\text{GaCl}_3$  существует в виде димера  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  с мостиковыми связями  $\text{Ga}-\text{Cl}-\text{Ga}$ ; при этом он хорошо растворим в любых (органических) растворителях. Он является сильной кислотой Льюиса и очень активен ко многим типам субстратов, и в связи с этими свойствами обычно и используется в синтезе как в качестве реагента, так и в каталитических вариантах [9].

Например,  $\text{GaCl}_3$  отлично активизирует кратные связи, поскольку является сильной  $\pi$ -кислотой, и широко используется для катализа различ-

ных реакций  $\text{C}-\text{C}$ -сочетания алкенов и ацетиленов (наряду с катионными соединениями золота и платины), зачастую проявляя специфическую реакционную способность. На схеме 7 представлен пример такой специфичной для  $\text{GaCl}_3$  реакции тримеризации силилацетилена [10].

Трихлорид галлия является настолько сильной кислотой Льюиса, что способен отрывать гидрид-ион даже от алканов (схема 8), приводя к образованию соответствующих карбокатионов и их дальнейшему участию в реакциях, например, в алкилировании по Фриделю – Крафтсу [11].

Более специфическое и богатое применение  $\text{GaCl}_3$  и другие галогениды нашли в последнее десятилетие в химии Д-А-циклопропанов и родственных субстратов, а также других 1,3-дикарбонильных соединений. В этой области галлий поистине проявляет все свои уникальные возможности и открывает доступ к огромному классу новых процессов, фактически невозможных без его участия. В развитие этой области один из основных вкладов внесла наша научная группа.

Наверное, одним из первых процессов с участием соединений  $\text{Ga(III)}$  для Д-А-циклопропанов является реакция формального [3+2]-циклоприсоединения к  $\text{N}=\text{N}$  двойной связи, осуществленная группой Армина де Майера (Armin de Meijer) (схема 9) [12].

Позднее наша научная группа значительно расширила использование  $\text{GaCl}_3$  в химии Д-А-циклопропанов и, прежде всего, в таких процессах, как изомеризация, димеризация различных типов, взаимодействие с 1- и 2-пиразолинами (схема 10) [13, 14].

Еще более значимой и общей областью применения галогенидов галлия в химии Д-А-циклопропанов является их использование для генерирования 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов (схема 11) с по-

Схема 9

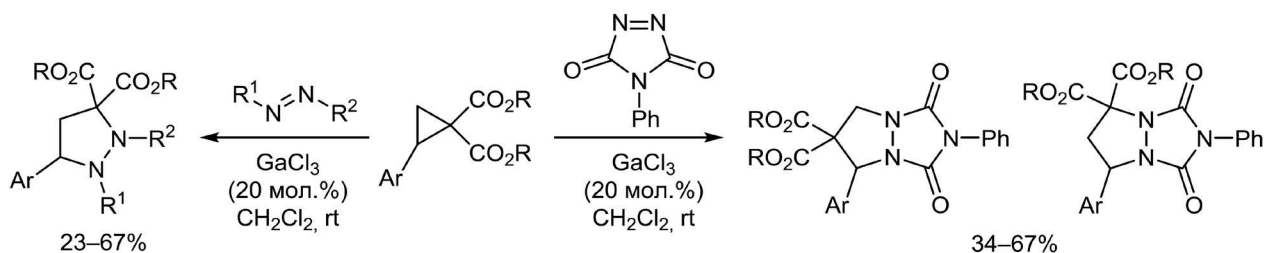


Схема 10

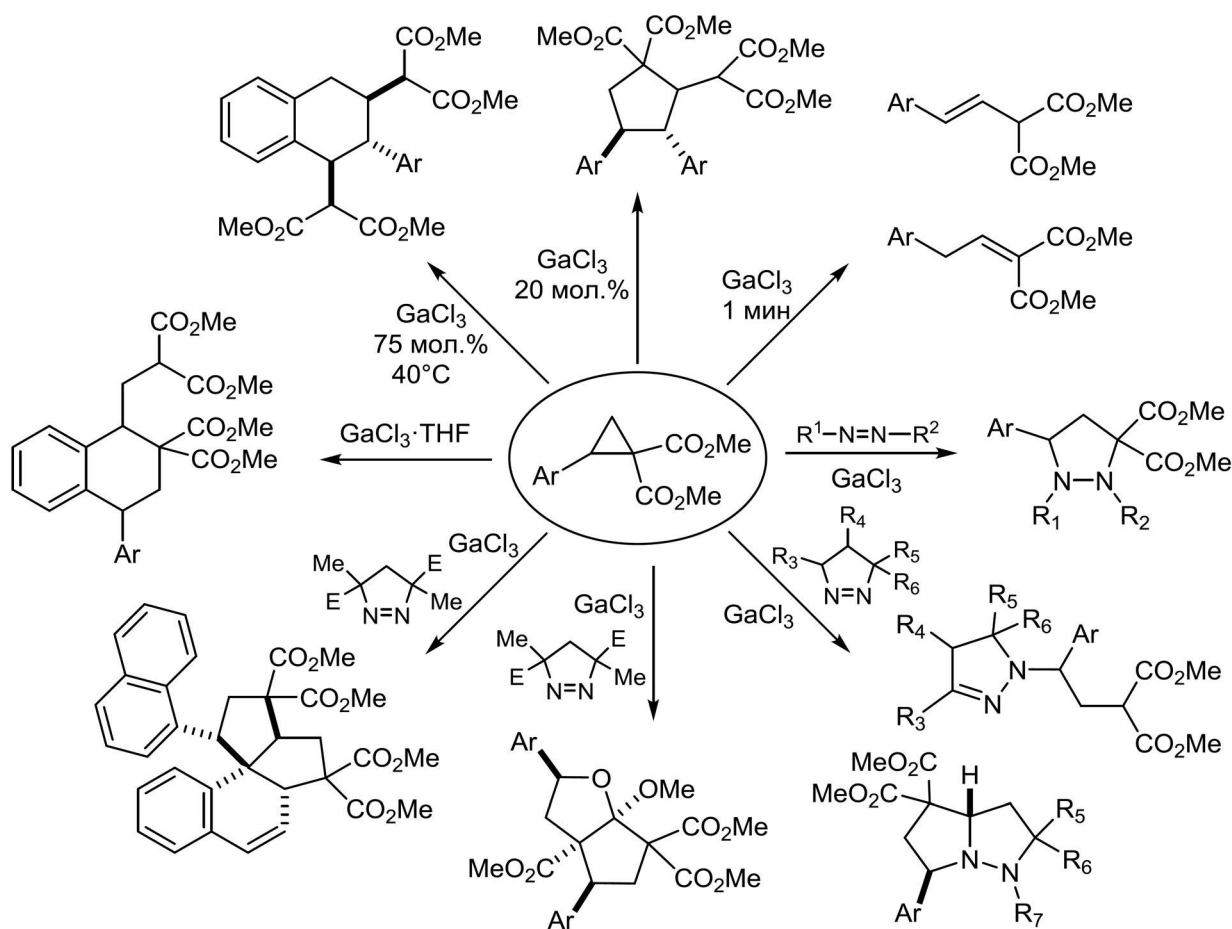
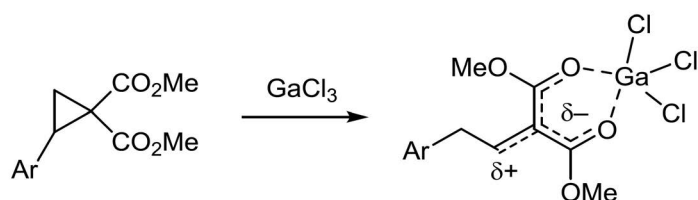
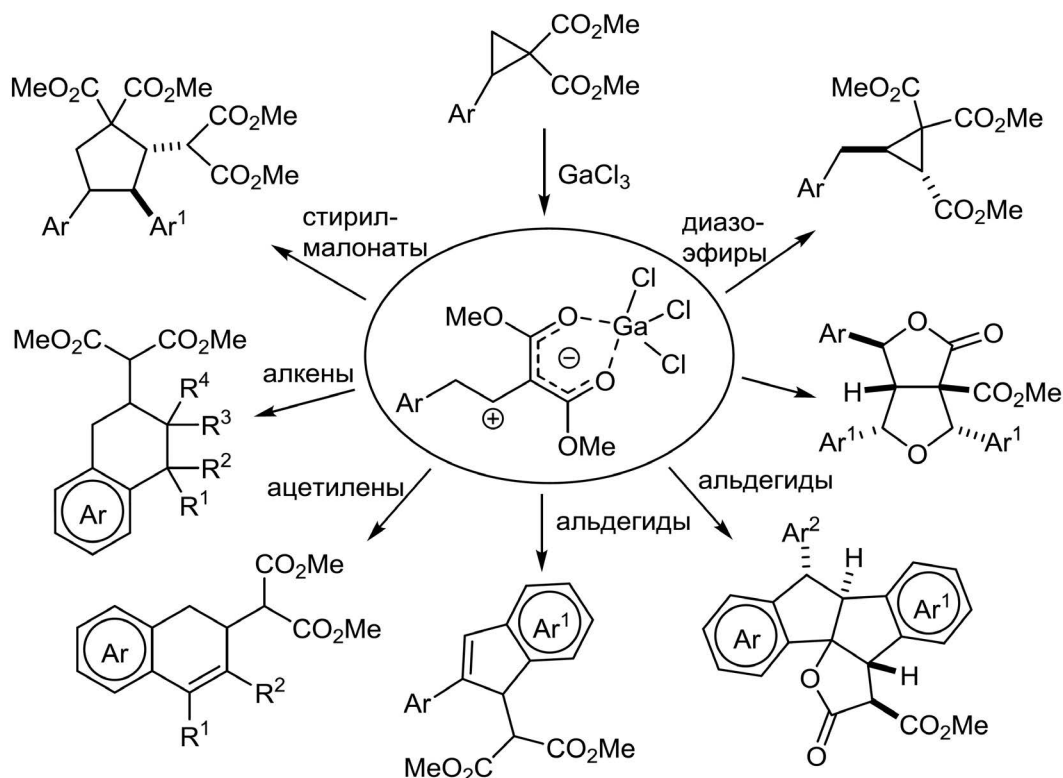


Схема 11



следующим введением последних в реакции с различными субстратами [15]. Наиболее интересной особенностью является то, что данный процесс реализуется исключительно под действием соединений галлия и поэтому наиболее ярко демонстрирует все его специфические особенности. На данный момент альтернативные подходы для ряда процессов не известны; в частности, аналогичные галогениды Al и In подобных результатов не дают.

Схема 12

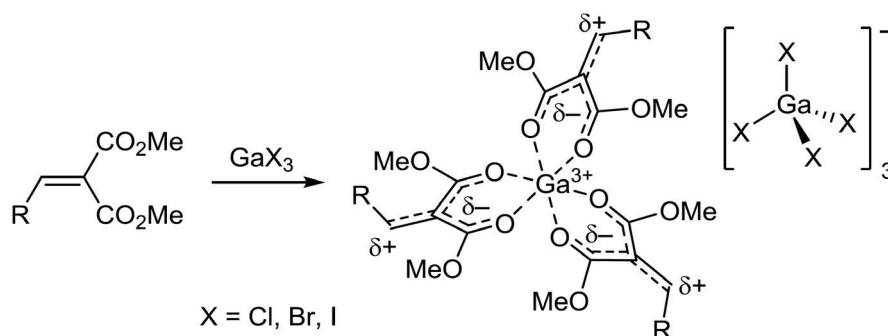


Подход, заключающийся в генерировании галлиевых 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов, значительно расширяет синтетическое применение Д-А-циклопропанов и в отличие от классической 1,3-цвиттер-ионной реакционной способности позволяет полностью менять направления их реакций с разнообразными субстратами. Так, был разработан широкий круг процессов с алкенами, ацетиленами, альдегидами, другими циклопропанами, ди-

азоэфирами и др., включающий на настоящий момент десятки нетипичных реакций (схема 12). Данное направление сейчас активно развивается и занимает очень значимые позиции в современной химии [16–18].

Оказалось, что подход по генерации 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов под действием галогенидов галлия не ограничивается использованием Д-А-циклопропанов в качестве источников этих интермедиатов. Важным продолжением обнаруженного подхода стало расширение используемых субстратов на Д-А-алкены, в частности замещенные метилиденмалонаты [3]. Недавно нашей группой

Схема 13



было показано, что взаимодействие последних с галогенидами галлия приводит к сложным ионным галлиевым комплексам состава лиганд / металл 3:4 (схема 13), которые являются синтетическими эквивалентами 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов и реагируют схожим образом. Следует отметить, что в присутствии соединений других металлов, как правило, получаются комплексы иного типа и, соответственно, имеют иную реакционную способность.

Координация катиона галлия с карбонилами сложноэфирных групп приводит к сильной поляризации и активации двойной C=C связи исходного метилиденмалоната, что обуславливает его дальнейшую специфическую реакционную способность. Химия метилиденмалонатов в присутствии галогенидов галлия значительно отличается от классической известной химии продуктов реакции Кнёвенагеля. Так, генерируемые ионные галлиевые комплексы отлично вступают в реакции с ненасыщенными субстратами, особенно с ацетиленами. В зависимости от условий можно реализовывать несколько типов процессов – трехкомпонентное ациклическое присоединение к тройной связи с участием галогенид-анионов, [3+2]-аннелирование, а также процессы, протекающие с лактонизацией по сложноэфирной группе (схема 14).

Особое внимание следует уделить значительной роли использования <sup>71</sup>Ga в ЯМР-спектроскопии для установления структур образующихся и реагирующих галлиевых комплексов (схема 15), а так-

же разработки новых процессов на их основе. Применение специально адаптированной для этих целей <sup>71</sup>Ga-ЯМР-спектроскопии (в комбинации с другими методами исследований) позволяет в мельчайших подробностях взглянуть внутрь происходящей галлиевой химии в новом свете [3].

При этом особое внимание уделяется детальному экспериментальному изучению механизмов происходящих превращений. В частности, были показаны ключевая роль тетрагаллат-анионов (GaHal<sub>4</sub><sup>-</sup>) в этих процессах и их очень большое влияние на процессы образования ионных пар. Полученные механистические данные имеют огромное фундаментальное значение для органической и координационной химии в целом. В качестве примера на схеме 15 приведены <sup>71</sup>Ga-ЯМР-спектры двух разных типов галлиевых комплексов, демонстрирующих фундаментальное различие в окружении атомов галлия. Маленькие и высокосимметричные GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-анионы дают в спектрах намного более узкий сигнал с харак-

Схема 14

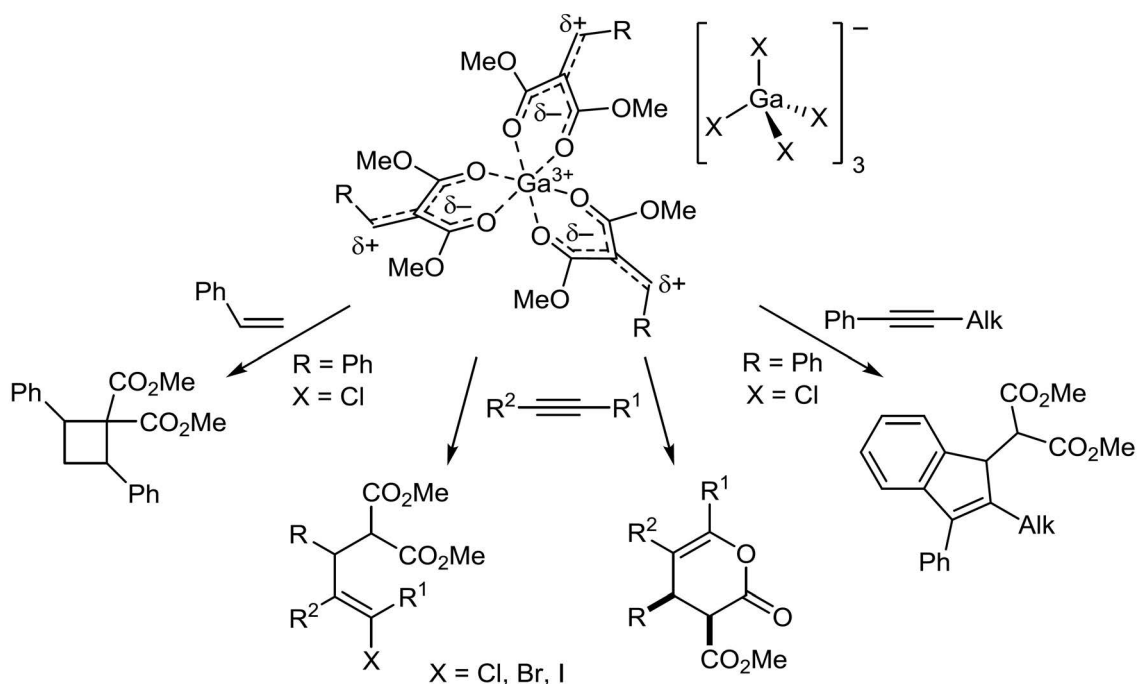
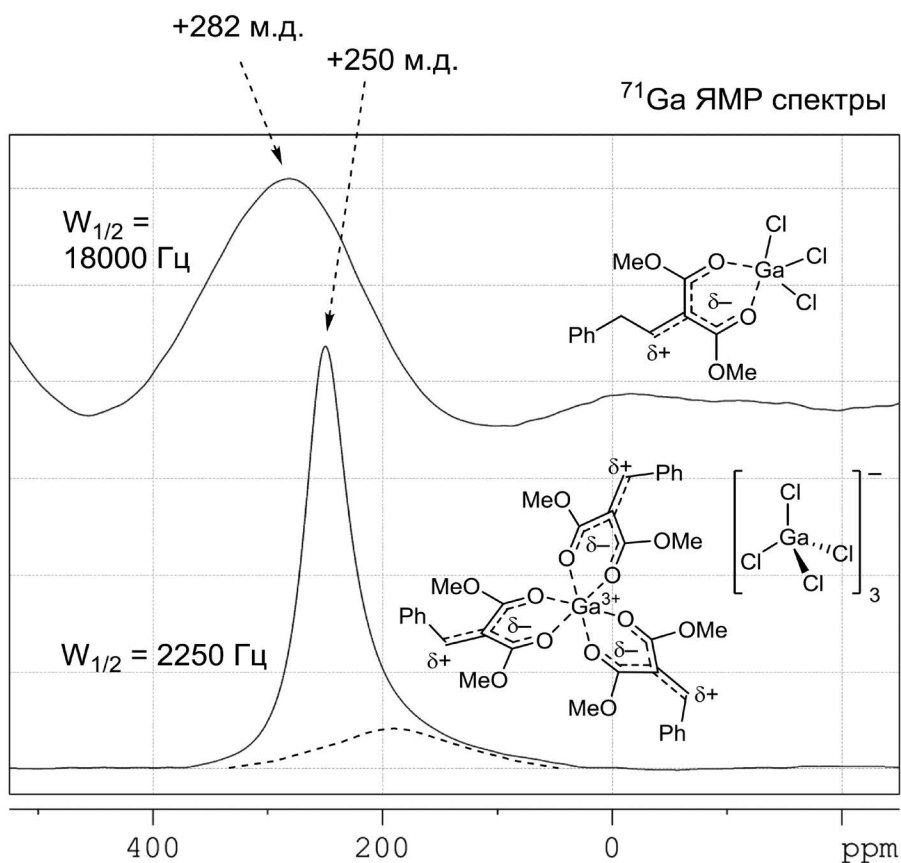




Схема 15



теристичным химическим сдвигом около +250 м. д.

В связи со значительными результатами, полученными при использовании галогенидов галлия в органическом синтезе, в последнее десятилетие разрабатывается следующее поколение активаторов на основе галогенидов галлия, чтобы сделать их более стабильными, менее чувствительными к окружающим условиям и, что существенно, более активными и селективными

в реакциях, предполагающих использование их в каталитическом варианте. Одним из основных и наиболее успешным классом катализаторов оказались NHC-карбеновые комплексы  $\text{GaCl}_3$ , разработанные группой Винсента Гандона (Vincent Gandon) [19].

В качестве NHC-карбенов обычно используются наиболее простые коммерчески доступные IPr, IMes, SIPr и SIMes. Они являются сильными донорами электронной пары и дают целевые комплексы уже просто при смешивании с  $\text{GaCl}_3$ . NHC-карбеновый лиганд сильно дезактивирует атом галлия, снижая его льюисовскую кислотность.

Схема 16

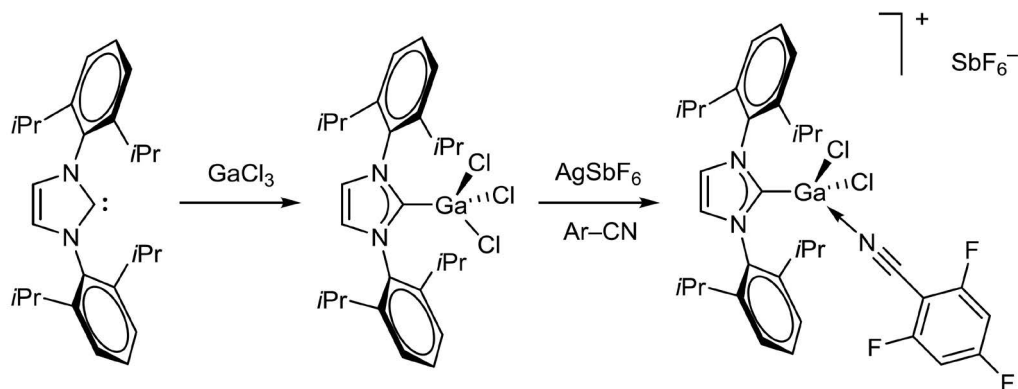


Схема 17

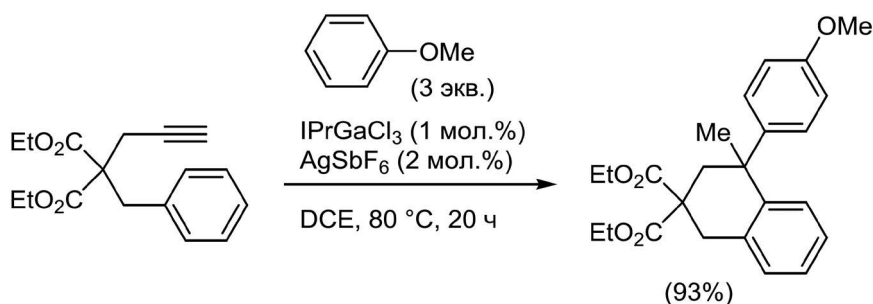


Схема 18

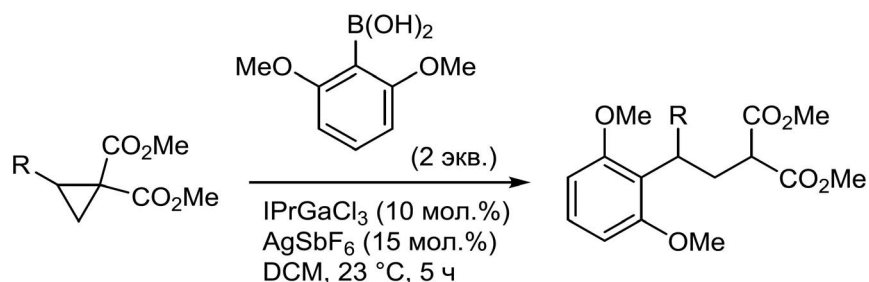


Схема 19

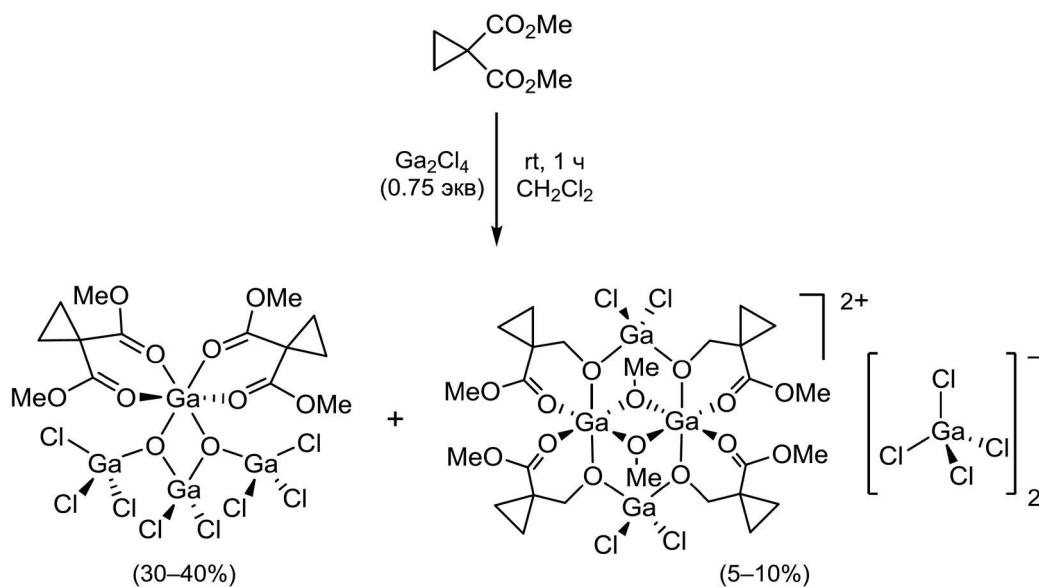


Схема 20

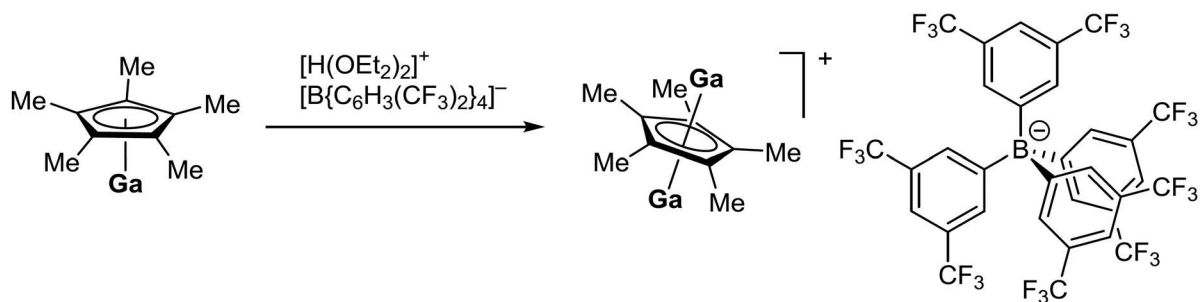
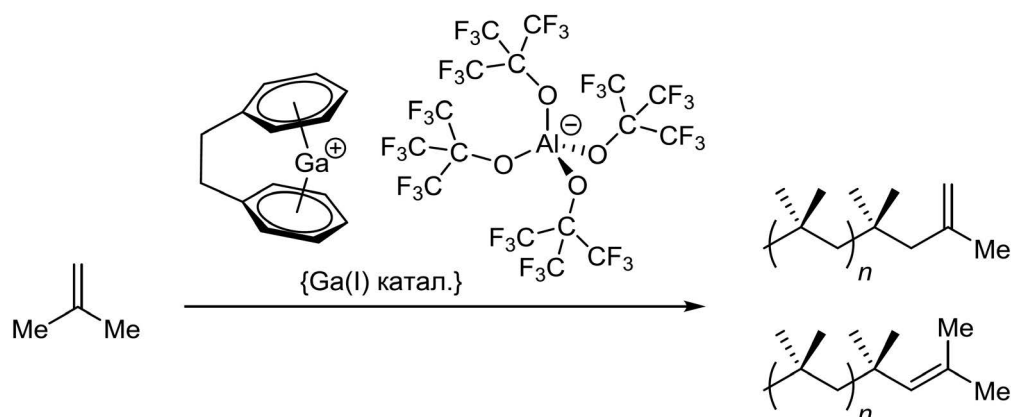


Схема 21



Поэтому в ряде случаев для дополнительной активации катализатора используют классический в металлокомплексном катализе прием – добавки  $\text{AgSbF}_6$  для обмена хлорид-аниона (схема 16) [20].

Комплексы  $\text{NHC-GaCl}_3$  являются весьма эффективными и мягкими катализаторами в целом ряде процессов. Одним из типичных является активация тройных углерод-углеродных связей, собранных вокруг фрагмента малонового эфира, в различных процессах присоединения, а также процессах, аналогичных реакции Фриделя – Крафта (схема 17) [21].

Совсем недавно  $\text{NHC-GaCl}_3$  начал использоваться и в химии Д-А-циклопропанов (схема 18) [22].

Интересно также сказать пару слов о химии низковалентного галлия, хотя соединения последнего практически не используются в органическом синтезе. Состояние  $\text{Ga(I)}$ , хоть и не является достаточно характерным для галлия, но по сравнению с алюминием намного более устойчиво, и комплексы  $\text{Ga(I)}$  намного более разнообразны. В основном, неплохо изучена химия металлоорганических соединений низковалентного галлия при формировании различных кластерных комплексов [23]. Встречается также несколько примеров соединений галлия с более привычными органическими веществами. Так, известен пример взаи-

модействия  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  (содержащего в структуре галлий в смешанном валентном состоянии  $\text{Ga(I)}$  и  $\text{Ga(III)}$ ) с циклопропандикарбоксилатом, приводящего к частичному восстановлению одной из сложноэфирных групп, диспропорционированию галлия и образованию смеси двух сложных кластерных координационных комплексов  $[\text{Ga}_4]$  и  $[\text{Ga}_6]$  (схема 19) [4].

Интересен пример диспропорционирования циклопентадиенида галлия ( $\text{CPD-Ga}$ ) под действием сильной протонной кислоты  $\text{HBARF}$  в эфире (схема 20). При этом образуется уникальный «двойной» катионный сэндвичевый комплекс  $[\text{Ga}_2\text{CPD}]^+$  [24].

В целом, катионные сэндвичевые комплексы  $\text{Ga}^+$  с циклопентадиенильной или бензольной системой являются сильными  $\pi$ -кислотами и очень интересны и перспективны в плане использования в органическом синтезе в первую очередь для активации кратных связей. Такие подходы сейчас разрабатываются. Одним из первых примеров является использование их в катализе стереоселективной полимеризации изобутилена (схема 21), разработанной Кроссингом (Krossing) в 2013 году [25].

## Индий

Соединения индия используют в органической химии еще реже, чем соединения галлия. Наибольшее распространение получили органиоиндиевые реагенты как более мягкие и специфические аналоги реактивов Гриньяра, а также некоторые восстановительные процессы с участием металлического индия. Распространено также использование простых неорганических солей индия. Так, трихлорид индия и особенно трифлат индия,  $\text{In}(\text{OTf})_3$ , уже давно зарекомендовали себя в качестве мягких и селективных кислот Льюиса, которые могут успешно работать даже в водных растворах. Применение этих соеди-

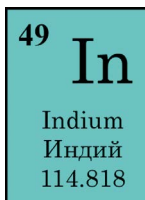
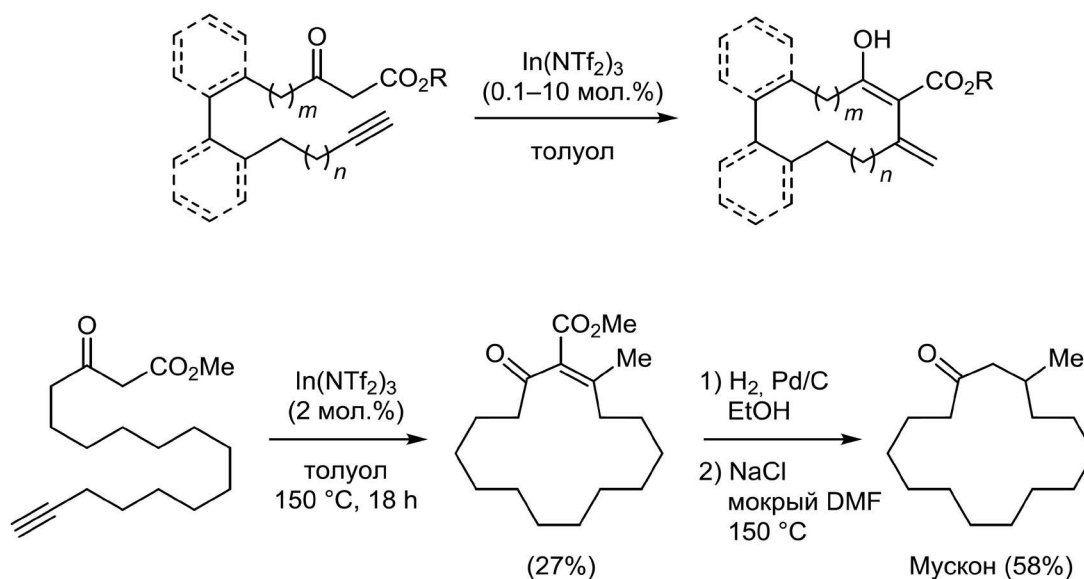


Схема 22



нений индия в органическом синтезе подробно рассмотрено в недавнем обзоре [26] и сейчас детализироваться не будет.

Представителем более нового поколения индиевых кислот Льюиса является трифлиמיד индия  $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$ , который был впервые получен и использован сравнительно недавно. Введение в структуру более акцепторных анионов  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  (по сравнению с  $\text{TfO}^-$ ) делает катион  $\text{In}^{3+}$  более активным, при этом сохраняющим селективность происходящих превращений. Трифлиמיד индия синтезируется через растворение  $\text{In}_2\text{O}_3$  в водной  $\text{HNtF}_2$  с последующим упариванием и сушкой в вакууме.  $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$  проявляет отличные каталитические свойства для актива-

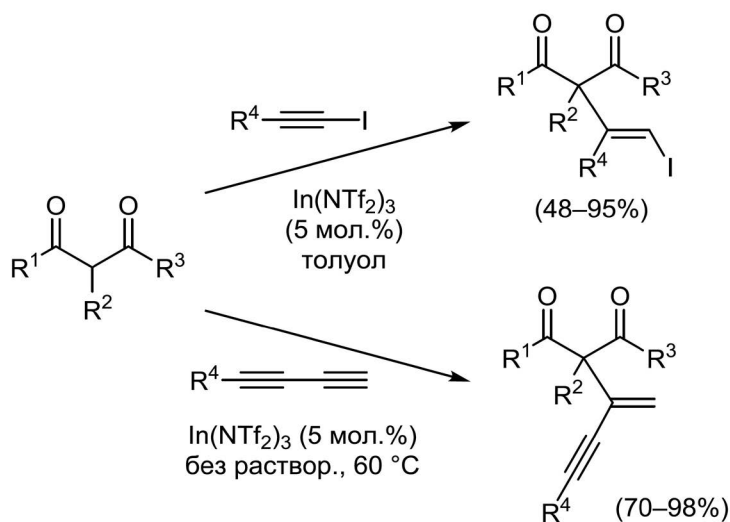
ции и проведения процессов 1,3-дикарбонильных соединений, а также тройных  $\text{C}=\text{C}$  связей, и работает даже в количествах менее 1 мол.%. Например,  $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$  использовался группой Накамура (Nakamura) для внутримолекулярной циклизации ацетоускусных эфиров по  $\text{C}=\text{C}$  связи (схема 22) и на основе этой реакции в высокоэффективном полном синтезе мускона [27].

Также  $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$  эффективно катализирует процессы межмолекулярного присоединения 1,3-дикарбонильных соединений к ацетиленам, толерантен к различным функциональным группам, и может быть использован для лабильных диацетиленов и иодацетиленов (схема 23) [28].

Другие соли индия также могут использоваться в специфических каскадных процессах, когда соединения других металлов работают не эффективно. Так, группа Э.Дж. Кори (E.J. Corey) использовала  $\text{InI}_3$  для каталитической каскадной циклизации ациклического триенина в сложные пента- и гексациклические аддукты, являющиеся аналогами стероидов и сапонинов (схема 24) [29].

Одной из отличительных особенностей индия по сравнению с более легкими соседями по 13-й группе Al

Схема 23



и Ga является значительно бо́льшая устойчивость и характерность низковалентного состояния, в частности In(I). Это открывает большие возможности по использованию низковалентных соединений индия в органическом синтезе. И хотя на данный момент такие процессы практически не изучены, несомненно, их ждет большое будущее, и они представляются крайне интересными. Сейчас в литературе описано несколько примеров подобных превращений. Например, иодид индия InI использовался для промотирования реакции присоединения SPh-анионов к акцепторам Михаэля (схема 25) [30].

Известен пример использования циклопентадиенида индия (CPD—In) для селективного введения фрагмента циклопентадиена в структуру органических молекул, например, по реакциям присоединения к Д-А-алкенам или к альдегидной группе (схема 26) [31].

Для индия характерна не только значительная стабильность низковалентных степеней окисления, но и самопроизвольное формирование низковалентных индиевых кластеров, которые могут играть ключевую роль при осуществлении органических процессов с участием

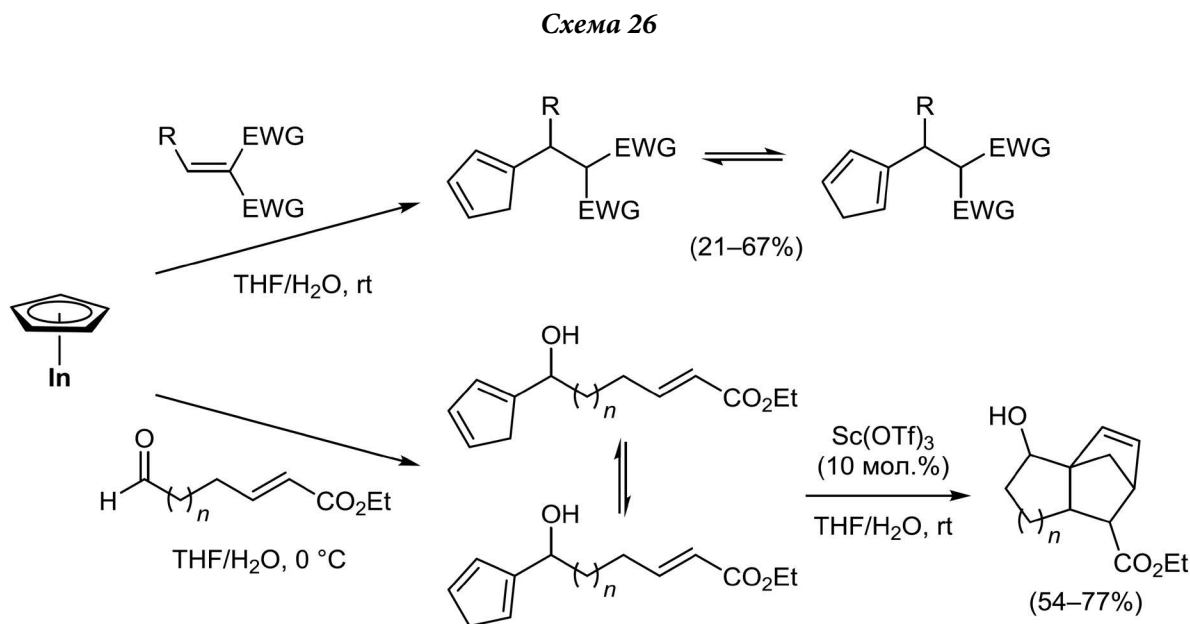
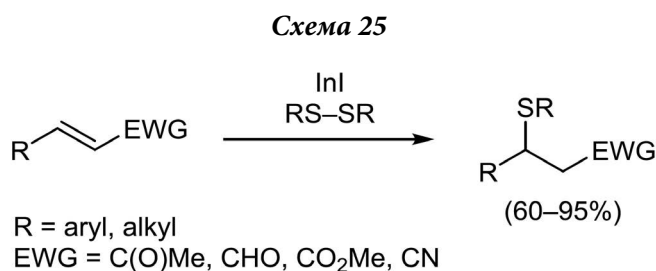
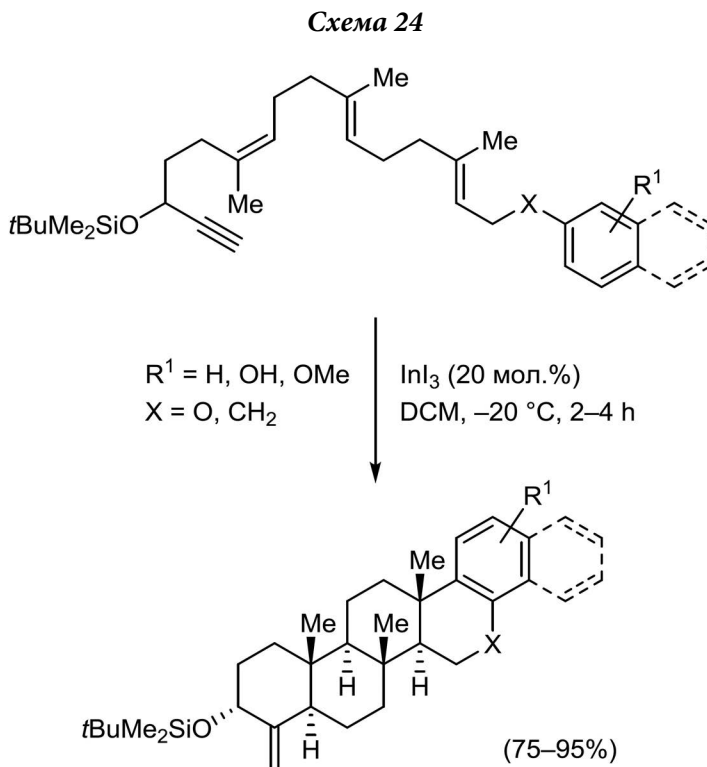
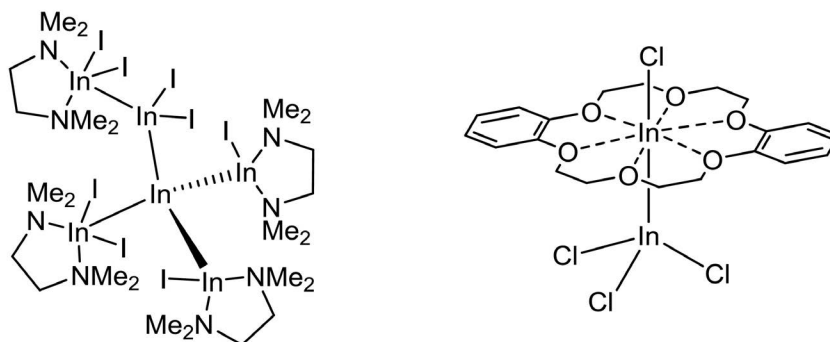


Схема 27

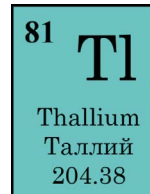


соединений низковалентного индия. Понимание их механизмов очень важно для будущего развития индийорганической химии и направленного создания новых органических процессов.

Например, применяемый в органическом синтезе иодид In(I) уже в присутствии различных лигандов самопроизвольно диспропорционирует на металлический индий и низковалентные индиевые кластеры. Так, в присутствии TMEDA в толуоле образуется сложный кластерный комплекс  $In_6I_3(tmeda)_4$  (схема 25) [32]. Другим примером может служить  $In_2Cl_4$ , который в присутствии краун-эфиров также диспропорционирует и дает координированный комплекс индия со смешанными валентными состояниями индия,  $ClIn(I)-In(III)Cl_3$  (схема 27). И это только несколько из многочисленных известных примеров.

### Таллий

Применение таллия в органическом синтезе сильно ограничено, во многом из-за высокой токсичности этого элемента. Обычно используются альтернативные методы синтеза, а сам таллий если применяется, то в основном для фундаментальных исследований. Использование таллия в синтезе было разработано еще группой МакКиллопа (McKillop) в 1970 году, но не получило заметного развития в дальнейшем [33].



Для химии таллия очень характерно образование низковалентных производных Tl(I), а также легкий переход между степенями окисления Tl(I) и Tl(III). При этом соединения Tl(III) являются достаточно сильными окислителями. Это свойство можно иногда использовать для селективного окисления некоторых органических соединений, например, для трансформации производных с трех- и четырехчленными циклами и кето-группами (схема 28). При этом используются  $TlCl_3$ ,  $Tl(ClO_4)_3$  и  $Tl(OTf)_3$  [34].

Соединения Tl(I) дают прочные комплексы с 1,3-дикетонами. Гидроксид таллия TlOH и этоксид таллия TlOEt являются сильными основаниями и легко депротонируют ацетилацетон с образованием ацетил-ацетоната таллия, который можно успешно алкилировать различными электрофилами (схема 29). Однако

Схема 28

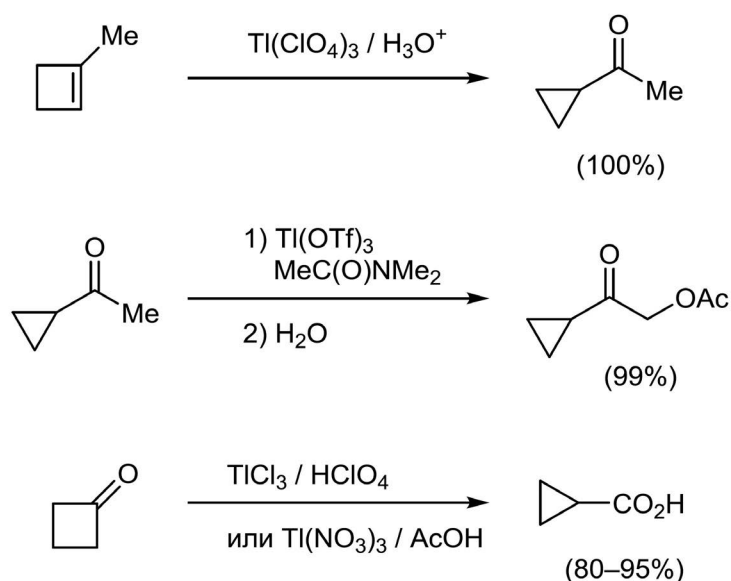


Схема 29

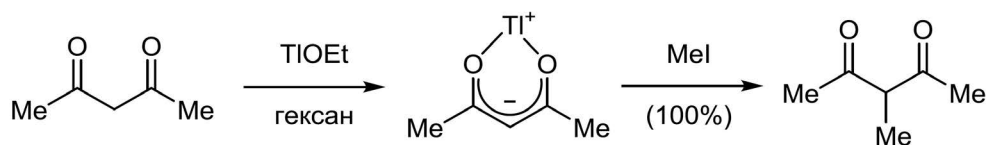
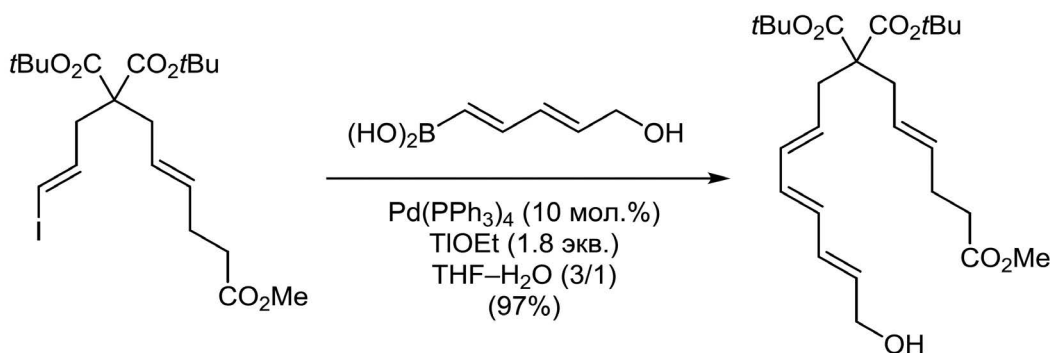


Схема 30



использование подобных методов в органическом синтезе является неоправданным в связи с существованием более простых альтернатив. Катион Tl<sup>+</sup> во многом является аналогом катионов щелочных металлов.

Наиболее важной областью применения таллия в современном органическом синтезе являются реакции C—C сочетания, к которым можно отнести получение несимметричных диариллов, мягкое йодирование ароматических соединений, а также дикетонов на основе хлорангидридов кислот. Также TlOH и TlOEt иногда используются в качестве добавок и оснований в классическом кросс-сочетании для значительного повышения эффективности протекания реакции и могут значительно увеличивать выходы продуктов и смягчать условия реакции, что особенно важно для чувствительных субстратов и в полном синтезе природных соединений. Пример подобного использования для получения полиенового производного на основе малонового эфира представлен на схеме 30 [35].

По сравнению с малоизученной органической составляющей химии таллия, химия его многообразных металлоорганических соединений изучена хорошо. Устойчивость низких степеней окисления и расположение таллия в нижней части Периодической системы элементов приводят к легкому формированию различных таллиевых кластеров с формированием связей Tl—Tl и Tl—M (M = другие металлы и неметаллы), многие из которых являются специфическими для таллия и могут быть потенциально применимы в будущем в органическом катализе.

Например, известен ряд полиарилталлиевых кластеров от Tl<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> до Tl<sub>4</sub>Ar<sub>4</sub> и более тяжелых, которые получают прямым переметаллированием из ариллития и хлорида таллия (I) (схема 31) [36]. Следует отметить, что подобные кластеры частично известны и для алюминия, галлия и индия, но они значительно менее устойчивы и сложнее получают.

Известно множество других кластерных комплексов, содержащих в структурах связи Tl—Tl и Tl—металл, в том числе Tl—Au, Tl—Zn, Tl—Bi, Tl—Pd и другие (схема 32). Многие из этих комплексов являются характерными только для таллия [37, 38].

Данный обзор подготовлен при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-20180.

Схема 31

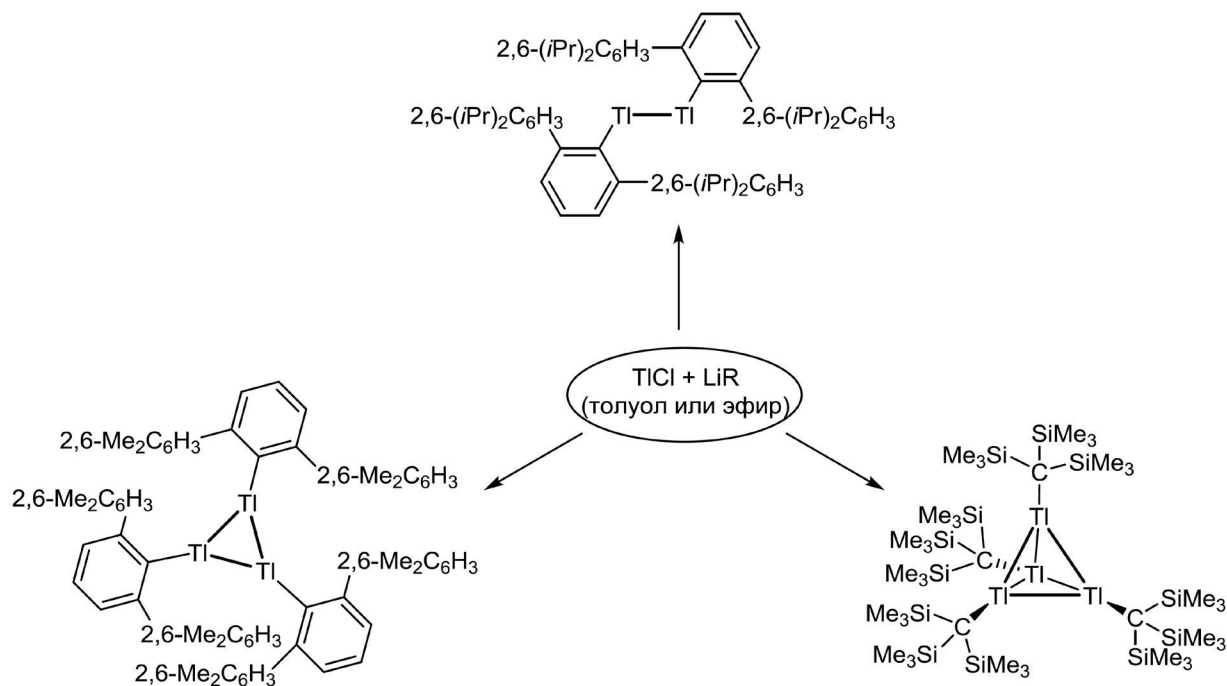
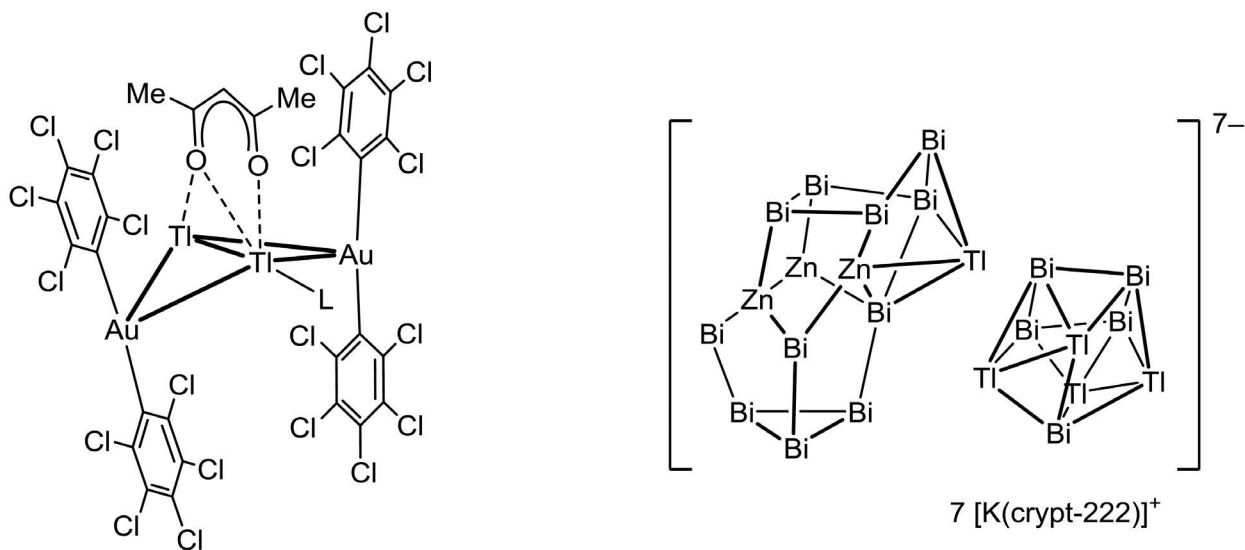


Схема 32



## Литература

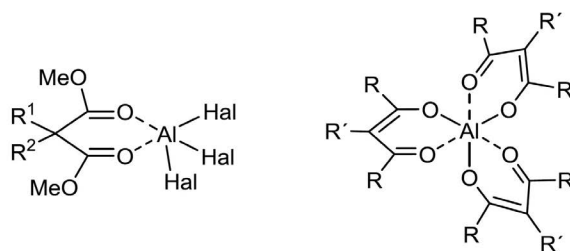
1. T.F. Schneider, J. Kaschel, D.B. Werz *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**(22), 5504. DOI: 10.1002/anie.201309886.
2. J.-I. Matsuo *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**(16), 2589. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.03.053.
3. R.A. Novikov, D.A. Denisov, K.V. Potapov, Y.V. Tkachev, E.V. Shulishov, Y.V. Tomilov *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(43), 14381. DOI: 10.1021/jacs.8b08913.
4. R.A. Novikov, K.V. Potapov, D.N. Chistikov, A.V. Tarasova, M.S. Grigoriev, V.P. Timofeev, Y.V. Tomilov *Organometallics*, 2015, **34**(17), 4238. DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00399.
5. R.B. Beal, M.A. Dombroski, B.B. Snider *J. Org. Chem.*, 1986, **51**(23), 4391. DOI: 10.1021/jo00373a010.
6. V.K. Yadan, V. Sriramurthy *Org. Lett.*, 2004, **6**(24), 4495. DOI: 10.1021/ol047991w.
7. A.T. Parsons, J.S. Johnson *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(40), 14202. DOI: 10.1021/ja906755e.
8. R.A. Novikov, D.D. Borisov, M.A. Zotova, D.A. Denisov, Y.V. Tkachev, V.A. Korolev, E.V. Shulishov, Y.V. Tomilov *J. Org. Chem.*, 2018, **83**(15), 7836. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00725.
9. R. Amemiya, M. Yamaguchi *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, **2005**(24), 5145. DOI: 10.1002/ejoc.200500512.
10. Y. Kido, M. Yamaguchi *J. Org. Chem.*, 1998, **63**(23), 8086. DOI: 10.1021/jo9813639.



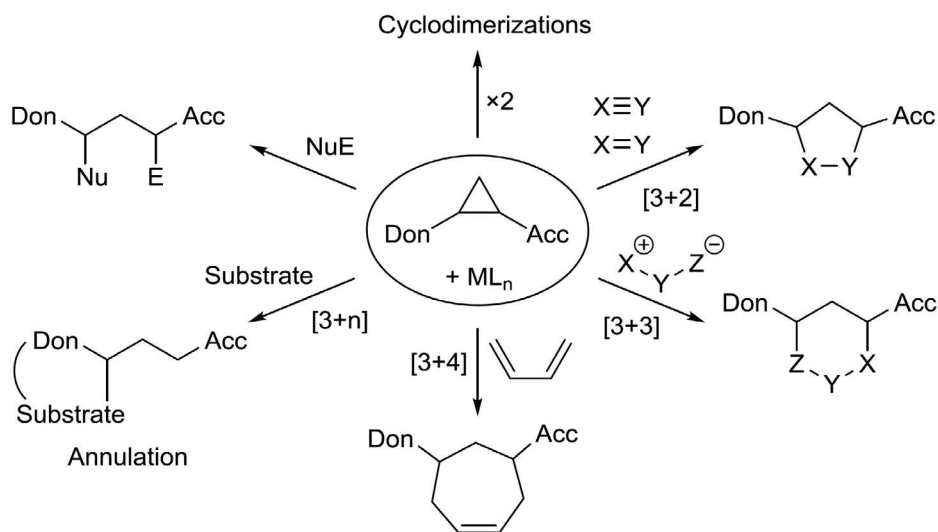
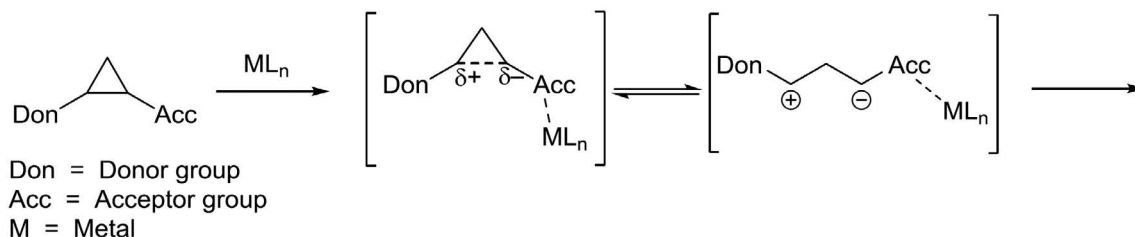


Images & Tables

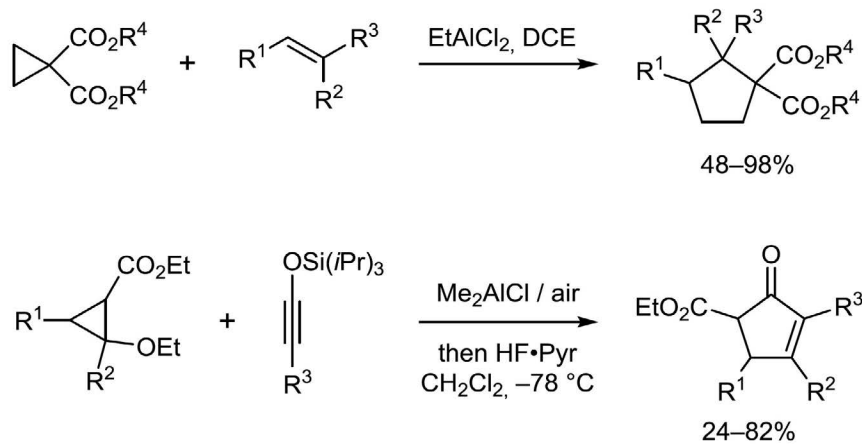
Scheme 1



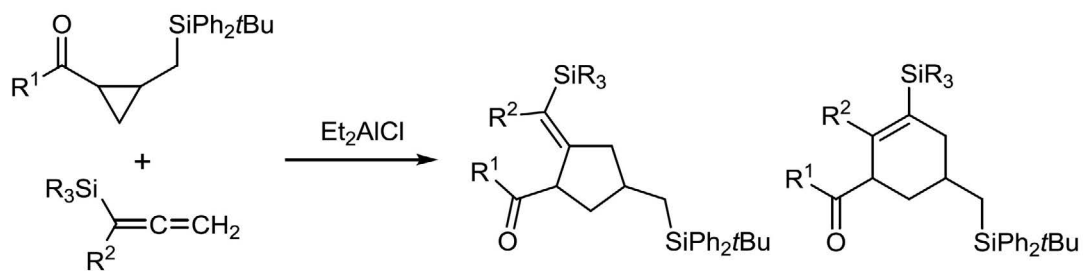
Scheme 2



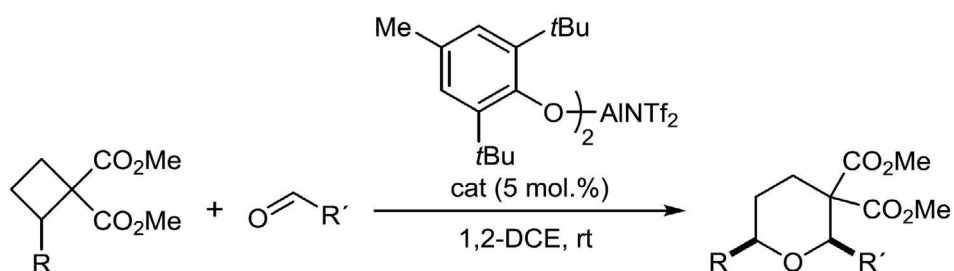
Scheme 3



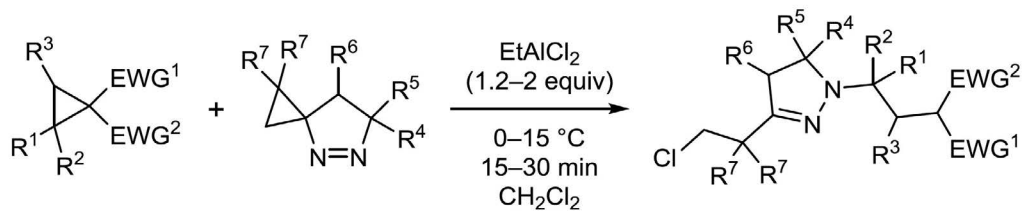
*Scheme 4*



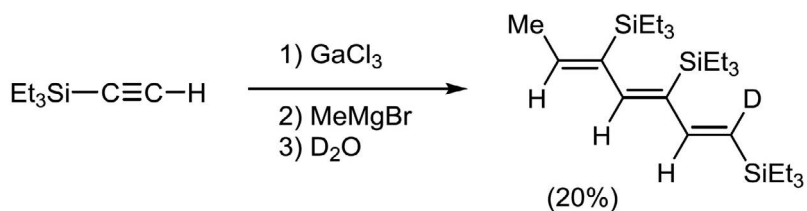
*Scheme 5*



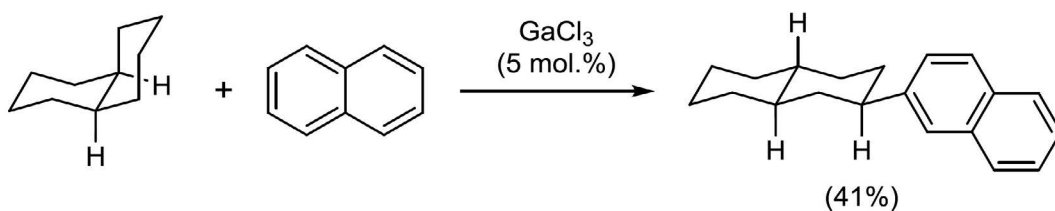
*Scheme 6*



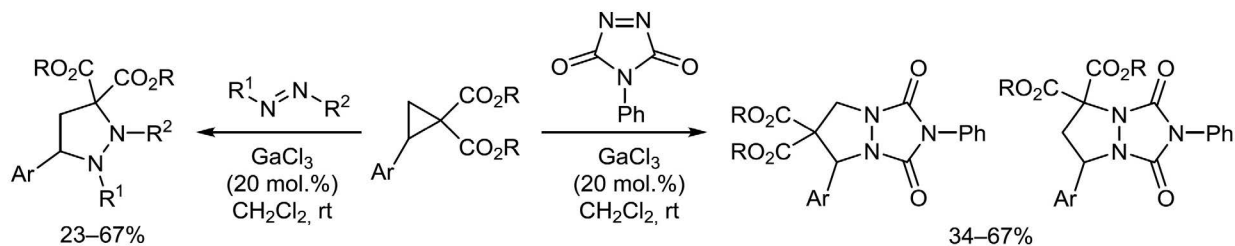
*Scheme 7*



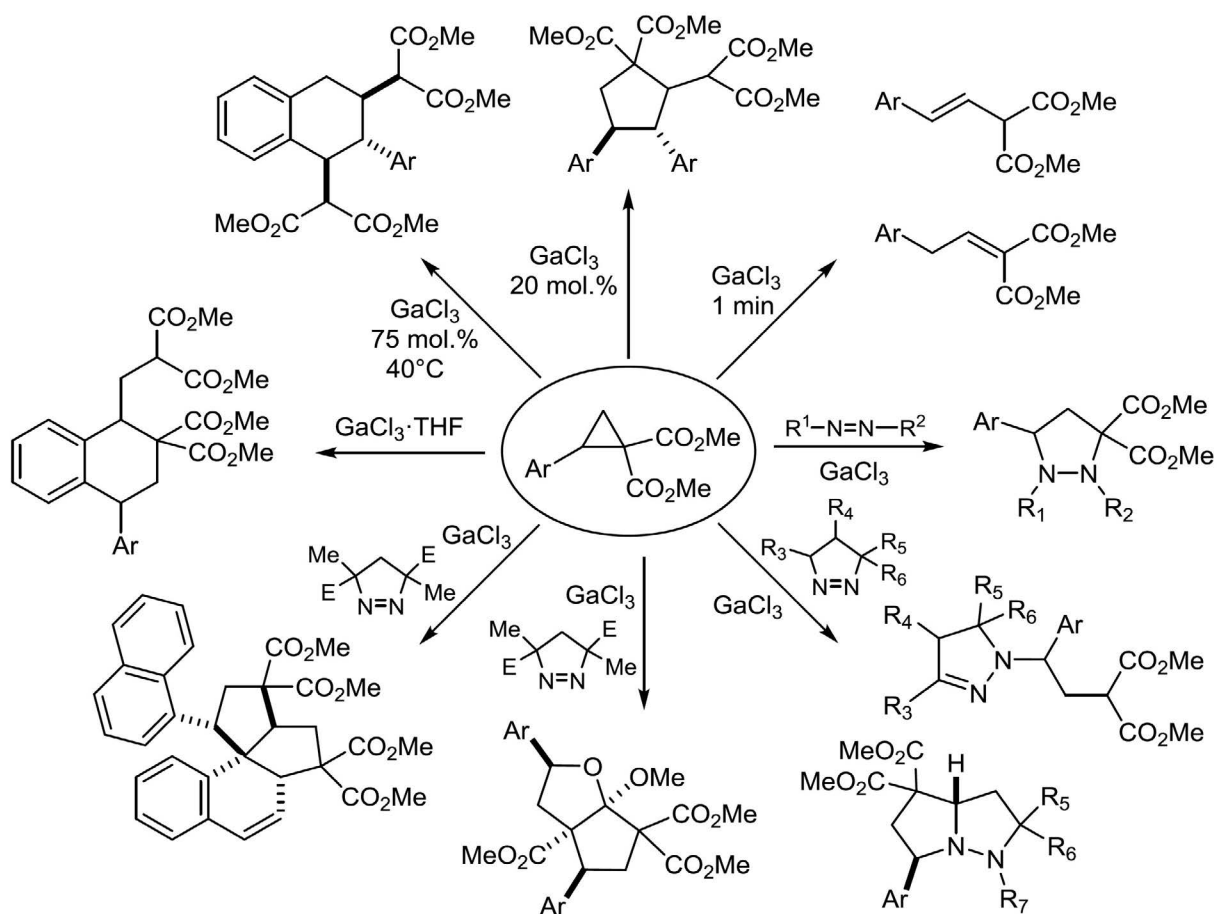
*Scheme 8*



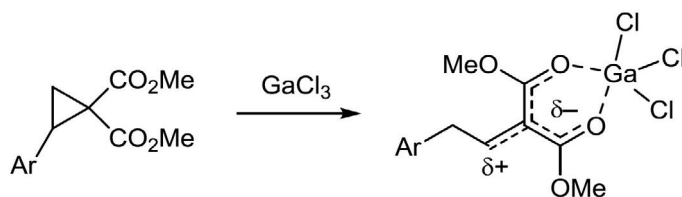
Scheme 9



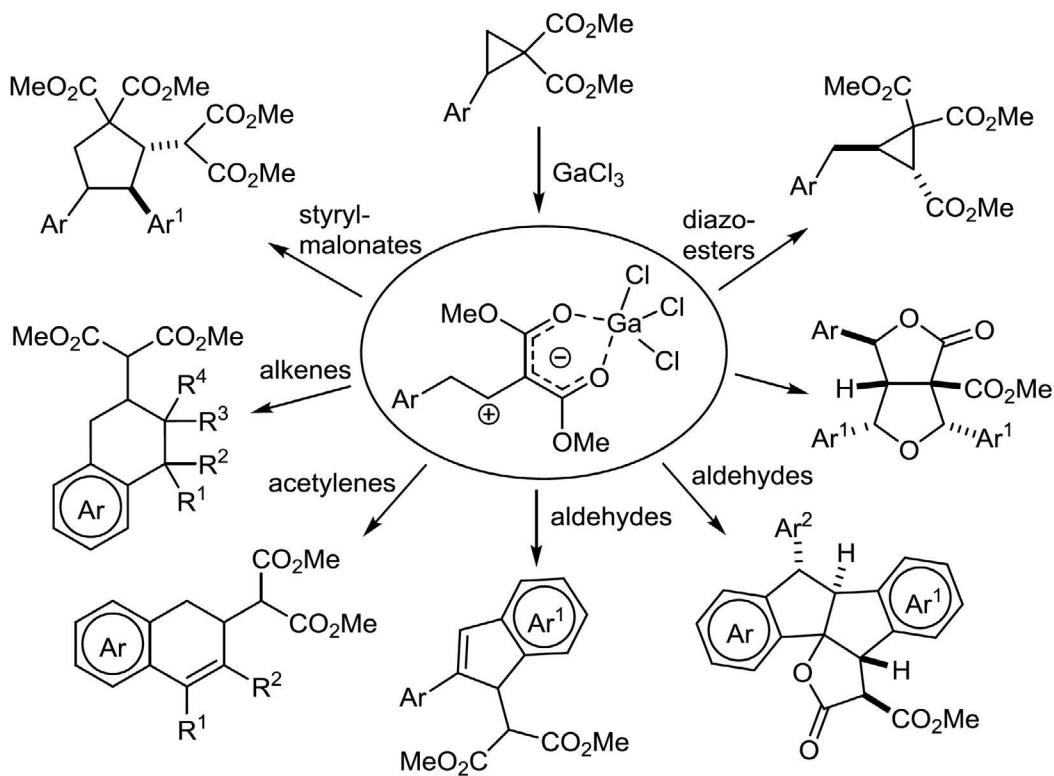
Scheme 10



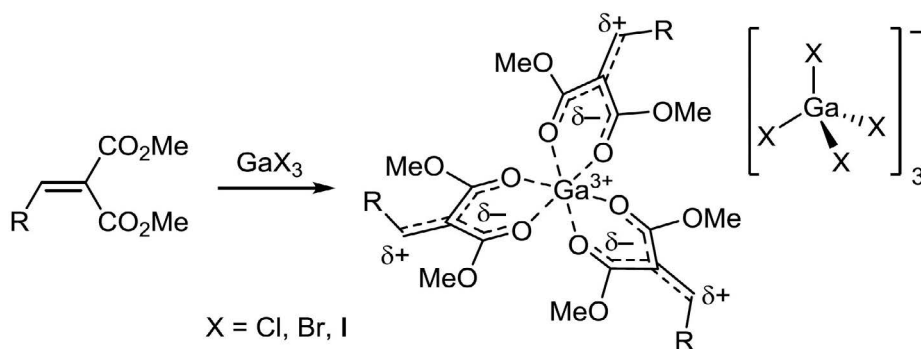
Scheme 11



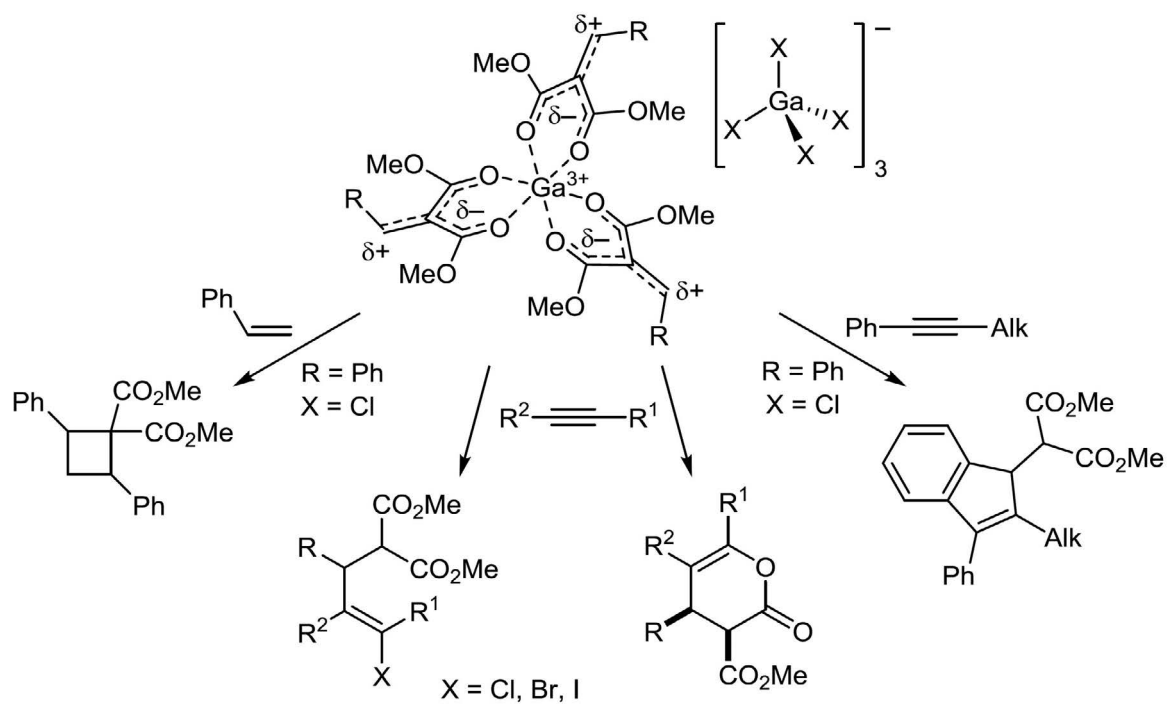
Scheme 12



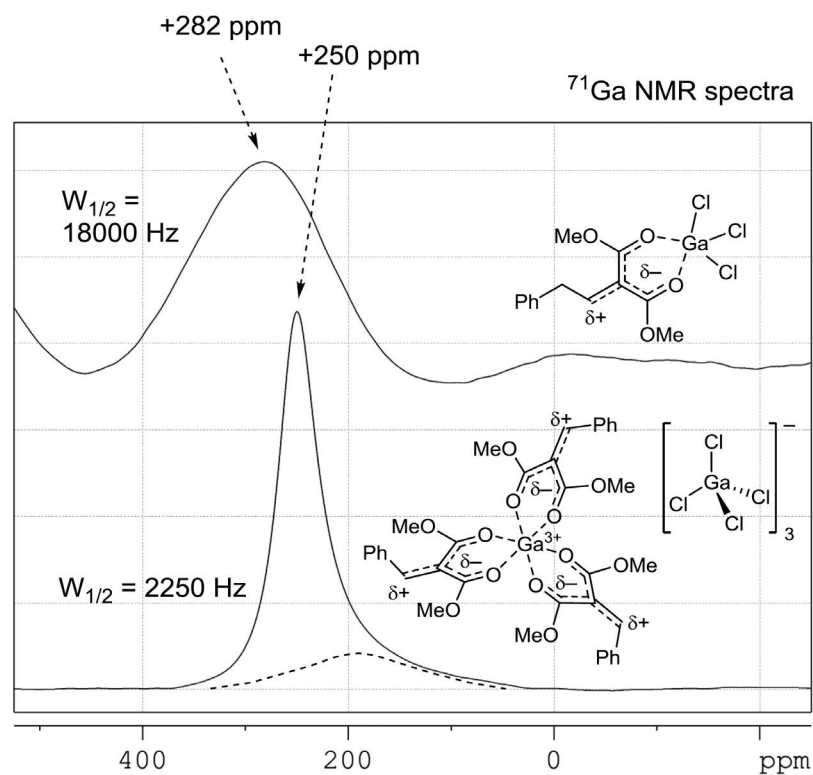
Scheme 13



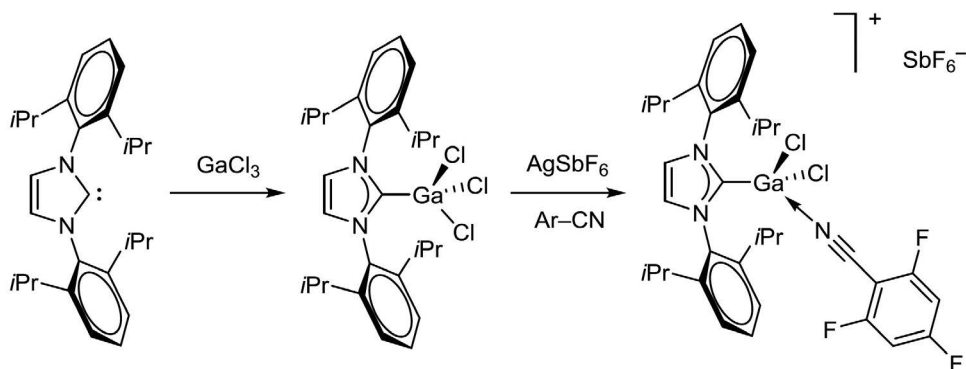
Scheme 14



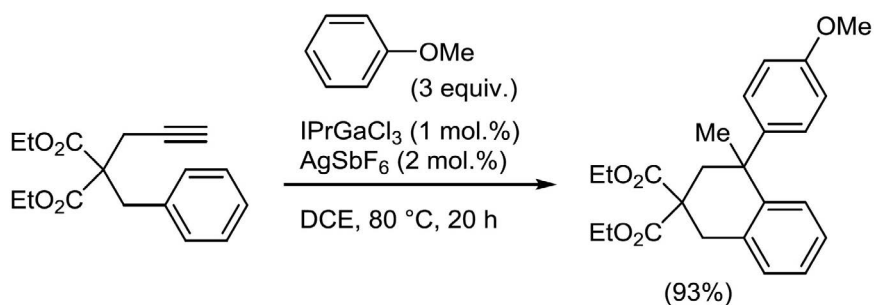
Scheme 15



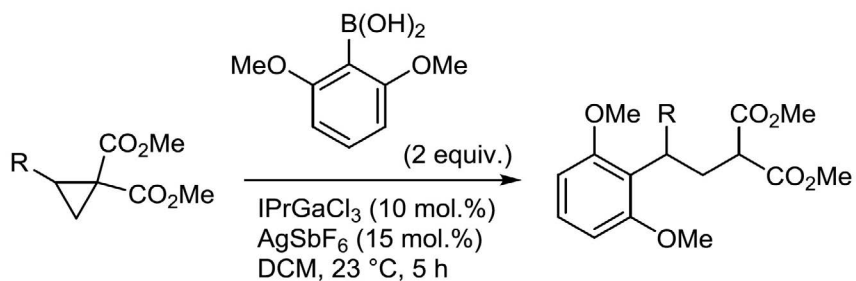
Scheme 16



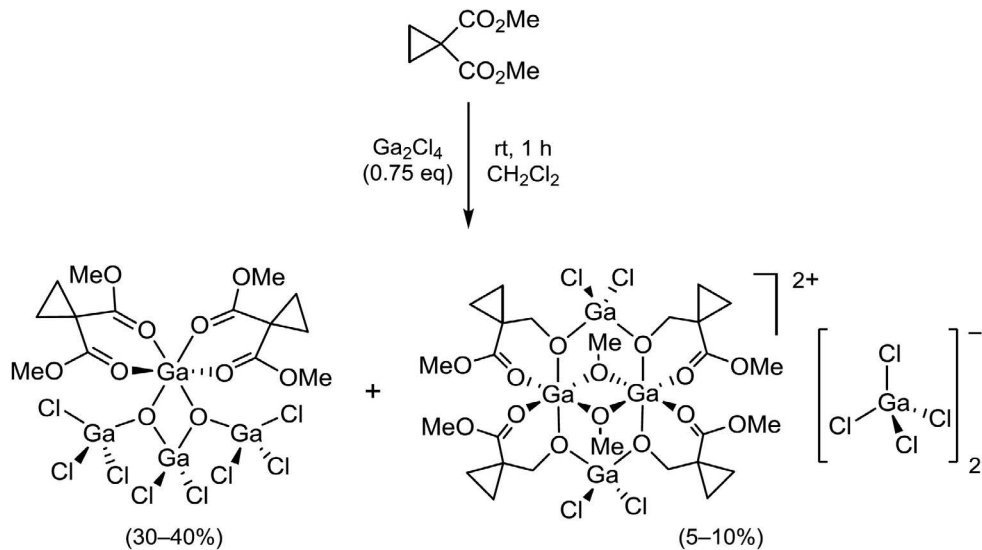
Scheme 17



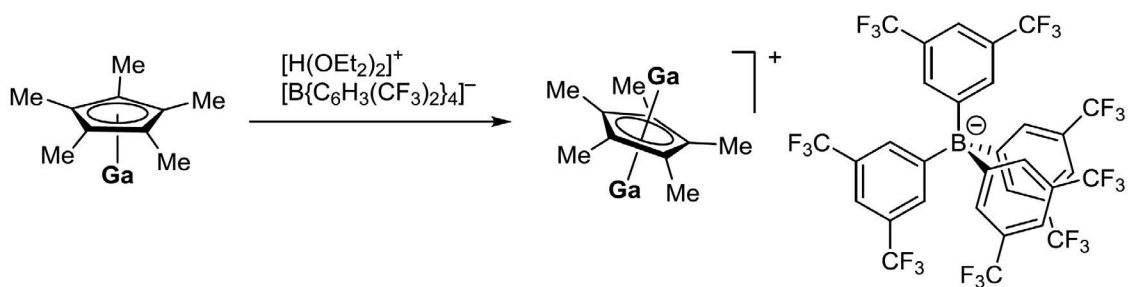
Scheme 18



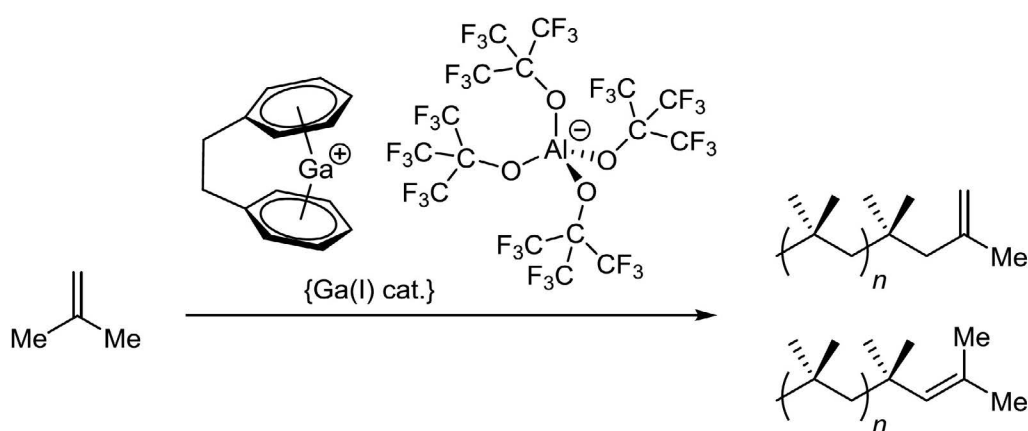
Scheme 19



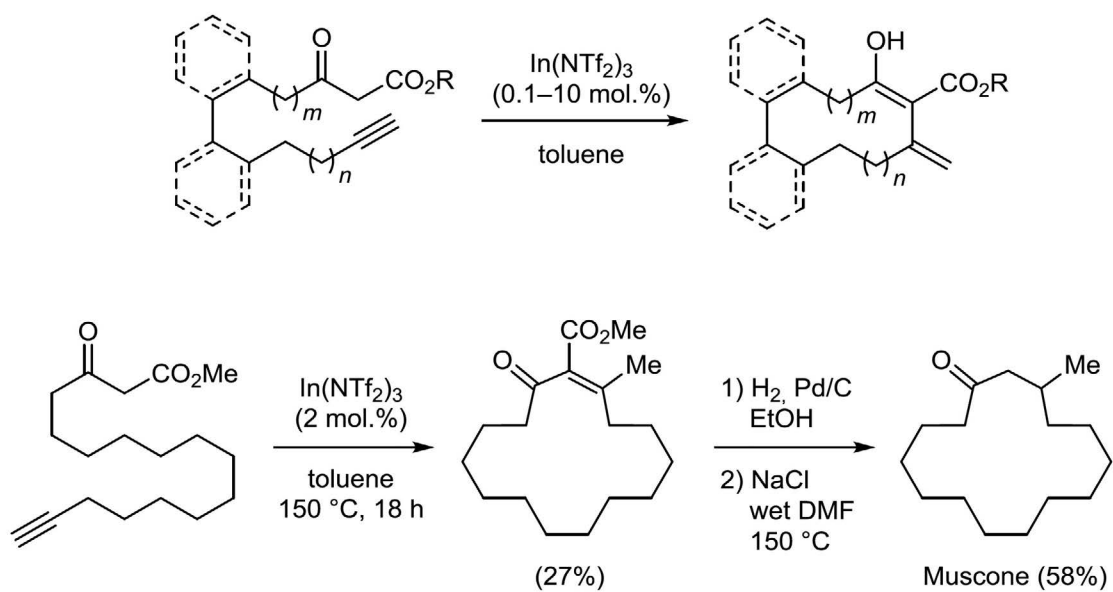
Scheme 20



Scheme 21

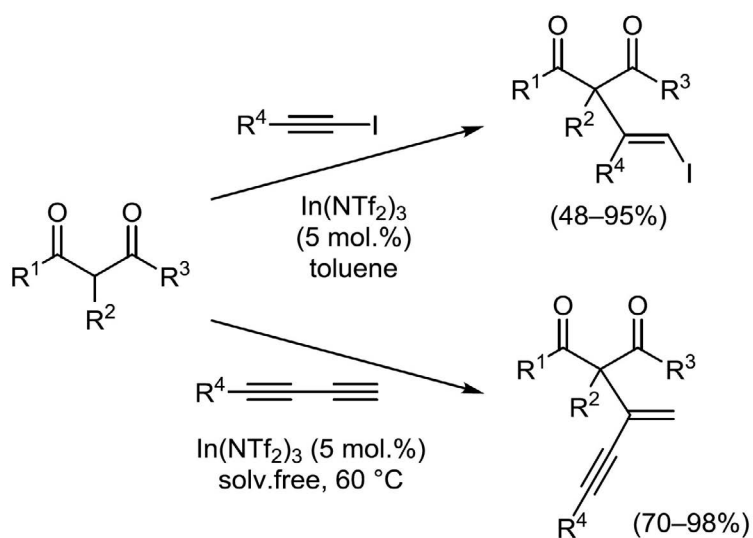


Scheme 22

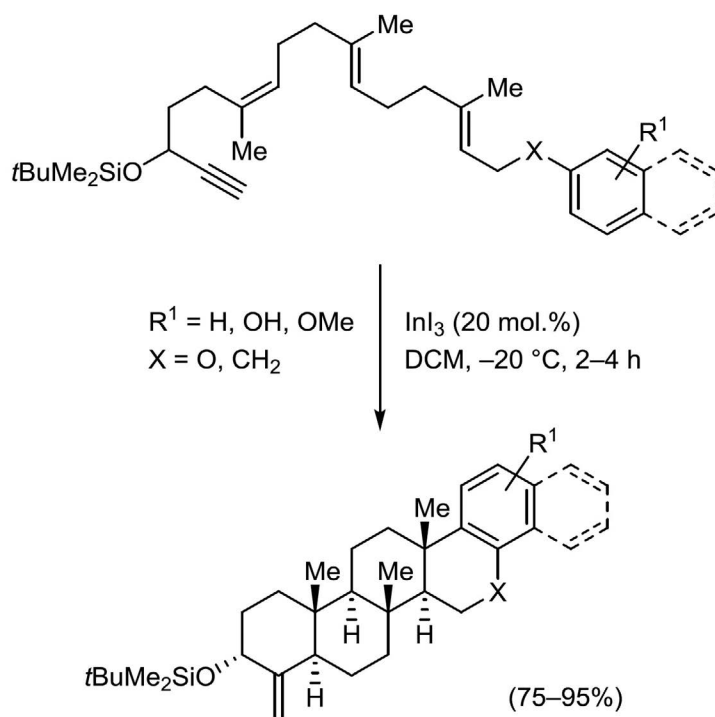




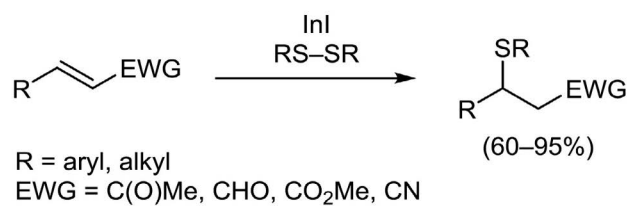
Scheme 23



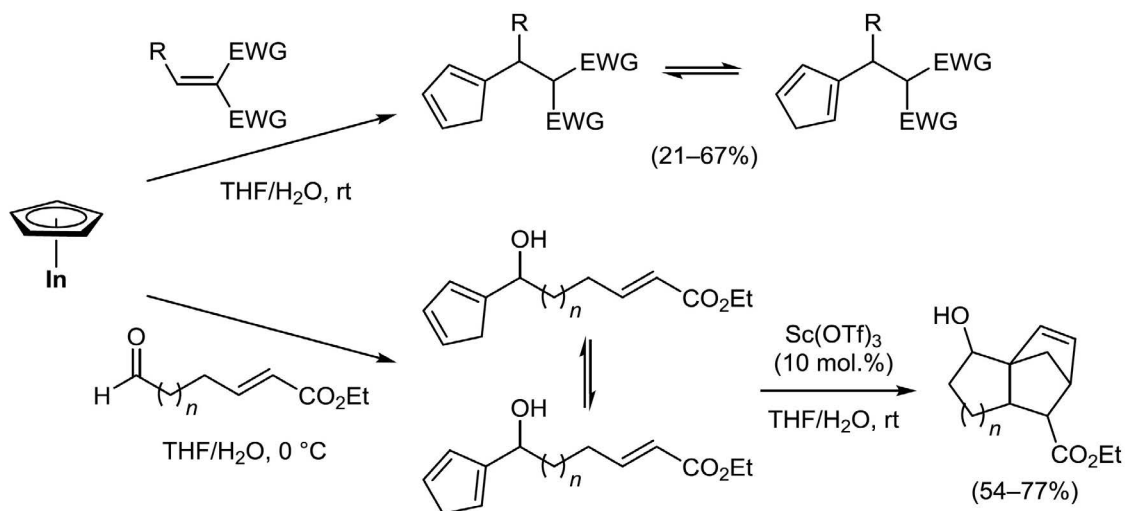
Scheme 24



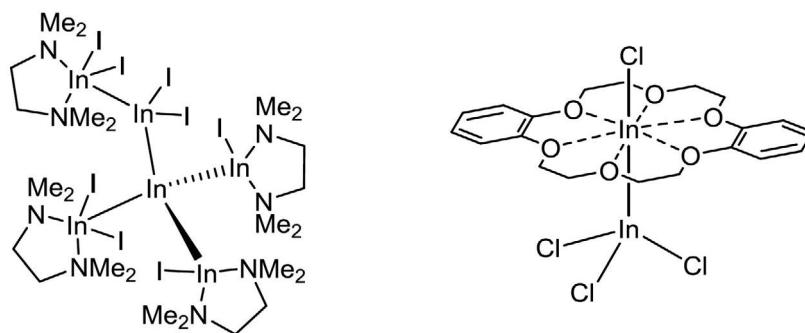
Scheme 25



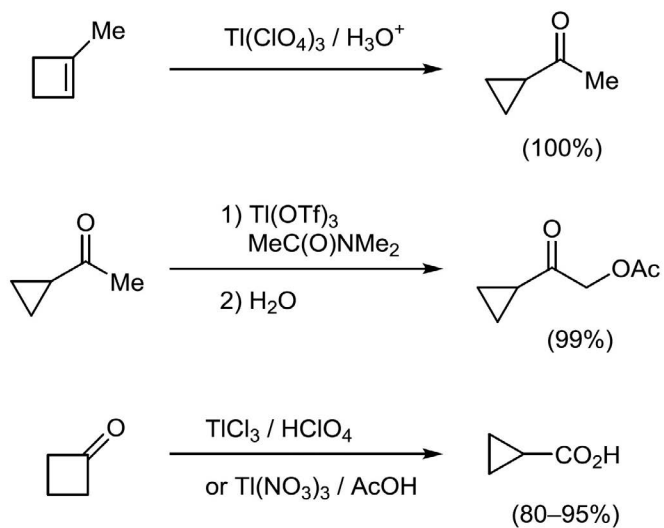
Scheme 26



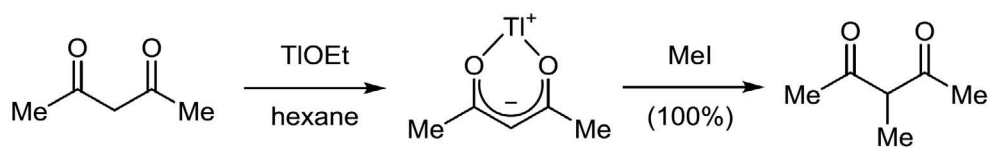
Scheme 27



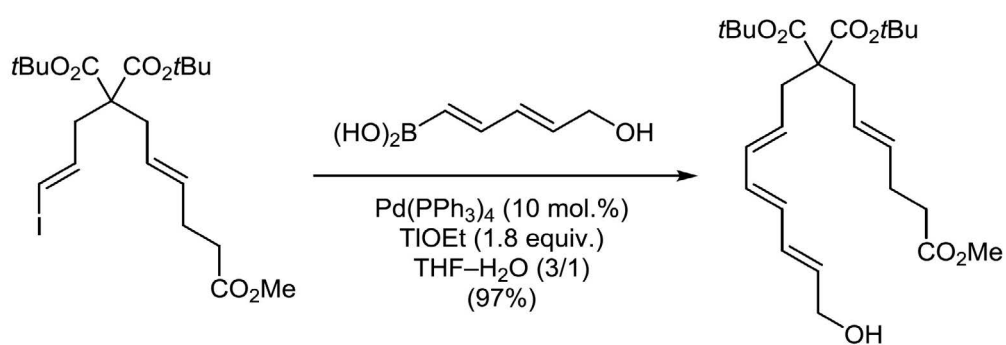
Scheme 28



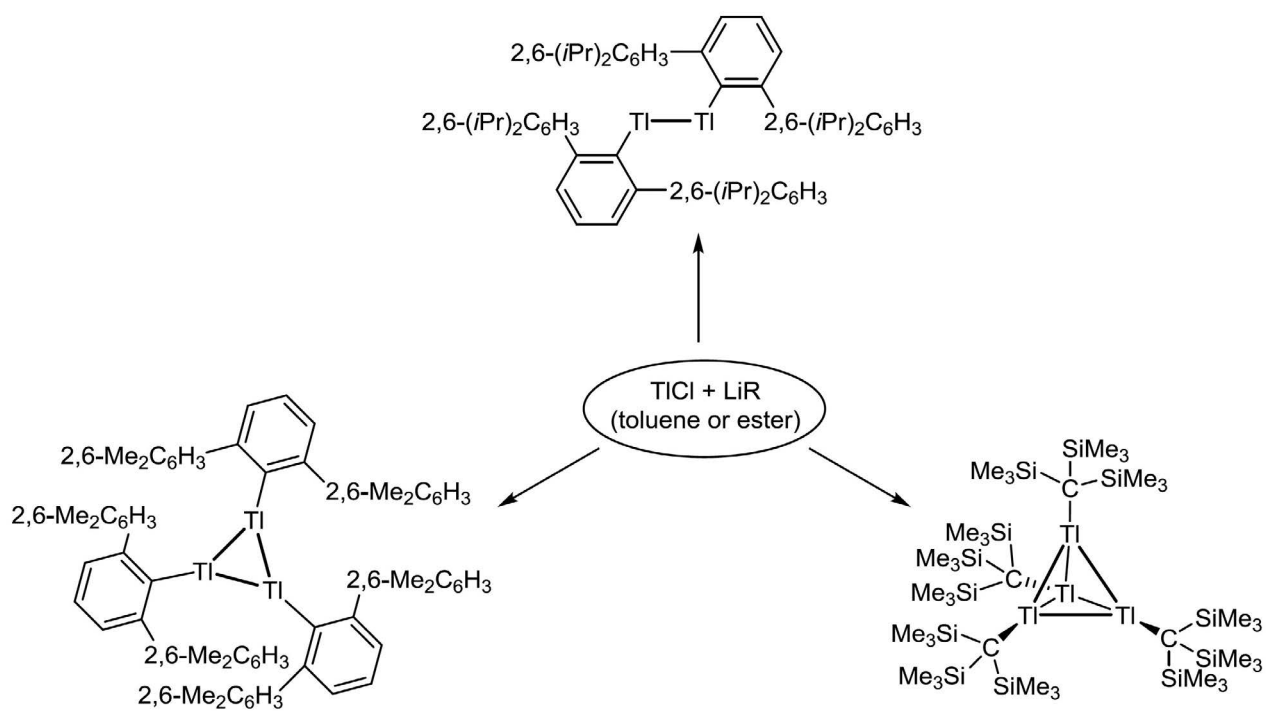
Scheme 29



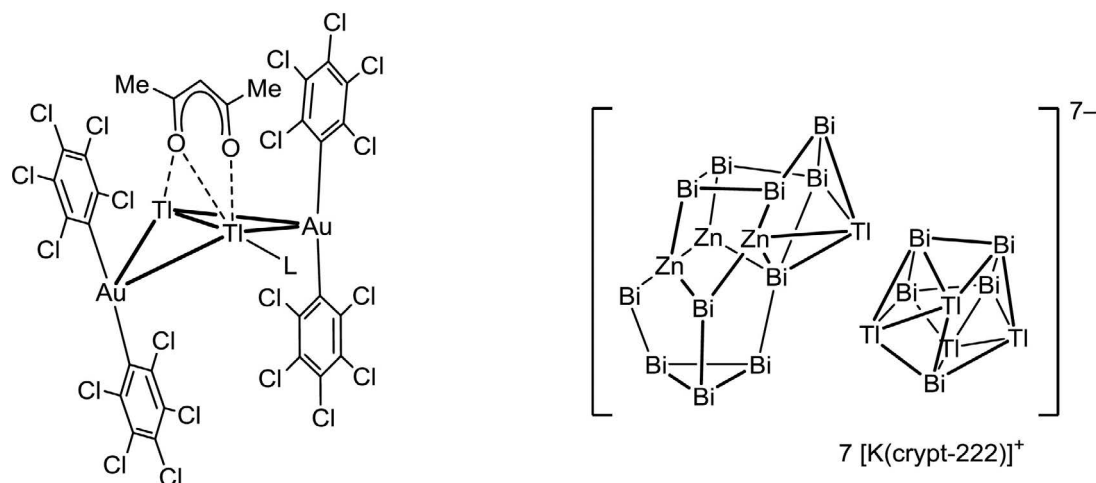
Scheme 30



Scheme 31



Scheme 32



## References

1. T.F. Schneider, J. Kaschel, D.B. Werz *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**(22), 5504. DOI: 10.1002/anie.201309886.
2. J.-I. Matsuo *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**(16), 2589. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.03.053.
3. R.A. Novikov, D.A. Denisov, K.V. Potapov, Y.V. Tkachev, E.V. Shulishov, Y.V. Tomilov *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(43), 14381. DOI: 10.1021/jacs.8b08913.
4. R.A. Novikov, K.V. Potapov, D.N. Chistikov, A.V. Tarasova, M.S. Grigoriev, V.P. Timofeev, Y.V. Tomilov *Organometallics*, 2015, **34**(17), 4238. DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00399.
5. R.B. Beal, M.A. Dombroski, B.B. Snider *J. Org. Chem.*, 1986, **51**(23), 4391. DOI: 10.1021/jo00373a010.
6. V.K. Yadan, V. Sriramurthy *Org. Lett.*, 2004, **6**(24), 4495. DOI: 10.1021/ol047991w.
7. A.T. Parsons, J.S. Johnson *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(40), 14202. DOI: 10.1021/ja906755e.
8. R.A. Novikov, D.D. Borisov, M.A. Zotova, D.A. Denisov, Y.V. Tkachev, V.A. Korolev, E.V. Shulishov, Y.V. Tomilov *J. Org. Chem.*, 2018, **83**(15), 7836. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00725.
9. R. Amemiya, M. Yamaguchi *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, **2005**(24), 5145. DOI: 10.1002/ejoc.200500512.
10. Y. Kido, M. Yamaguchi *J. Org. Chem.*, 1998, **63**(23), 8086. DOI: 10.1021/jo9813639.
11. F. Yonehara, Y. Kido, S. Morita, M. Yamaguchi *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(45), 11310. DOI: 10.1021/ja0164172.
12. V.S. Korotkov, O.V. Larionov, A. Hofmeister, J. Magull, A. de Meijer *J. Org. Chem.*, 2007, **72**(20), 7504. DOI: 10.1021/jo0704816.
13. R.A. Novikov, Y.V. Tomilov *Mendeleev Commun.*, 2015, **25**(1), 1. DOI: 10.1016/j.mencom.2015.01.001.
14. Y.V. Tomilov, R.A. Novikov, O.M. Nefedov *Tetrahedron*, 2010, **66**(47), 9151. DOI: 10.1016/j.tet.2010.09.092.
15. R.A. Novikov, D.O. Balakirev, V.P. Timofeev, Y.V. Tomilov *Organometallics*, 2012, **31**(24), 8627. DOI: 10.1021/om301072v.
16. R.A. Novikov, A.V. Tarasova, V.A. Korolev, V.P. Timofeev, Y.V. Tomilov *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**(12), 3187. DOI: 10.1002/anie.201306186.
17. D.D. Borisov, R.A. Novikov, Y.V. Tomilov *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**(40), 12233. DOI: 10.1002/anie.201603927.
18. R.A. Novikov, D.D. Borisov, A.V. Tarasova, Y.V. Tkachev, Y.V. Tomilov *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**(32), 10293. DOI: 10.1002/anie.201803541.
19. C. Bour, V. Gandon *Synlett*, 2015, **26**(11), 1427. DOI: 10.1055/s-0034-1380712.
20. C. Bour, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, J. Farjon, V. Gandon *Organometallics*, 2014, **33**(2), 594. DOI: 10.1021/om4012054.
21. S. Tang, J. Monot, A. El-Hellani, B. Michelet, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**(33), 10239. DOI: 10.1002/chem.201201202.
22. T.N. Nguyen, J.A. May *Org. Lett.*, 2018, **20**(1), 112. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b03349.
23. S. Gonzalez-Gallardo, T. Bollermann, R.A. Fischer, R. Murugavel *Chem. Rev.*, 2012, **112**(6), 3136. DOI: 10.1021/cr2001146.
24. B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R.A. Fischer *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**(7), 1074. DOI: 10.1002/anie.200503028.
25. M.R. Lichtenthaler, A. Higelin, A. Kraft, S. Hughes, A. Steffani, D.A. Plattner, J.M. Slattery, I. Krossing *Organometallics*, 2013, **32**(22), 6725. DOI: 10.1021/om4005516.
26. Z.-L. Shen, S.-Y. Wang, Y.-K. Chok, Y.-H. Xu, T.-P. Loh *Chem. Rev.*, 2013, **113**(1), 271. DOI: 10.1021/cr300051y.
27. H. Tsuji, K.-i. Yamagata, Y. Itoh, K. Endo, M. Nakamura, E. Nakamura *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**(42), 8060. DOI: 10.1002/anie.200702928.
28. H. Tsuji, T. Fujimoto, K. Endo, M. Nakamura, E. Nakamura *Org. Lett.*, 2008, **10**(6), 1219. DOI: 10.1021/ol800105r.
29. K. Surendra, W. Qiu, E.J. Corey *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(25), 9724. DOI: 10.1021/ja204142n.
30. B.C. Ranu, T. Mandal *Synlett*, 2004, No. 7, 1239–1242. DOI: 10.1055/s-2004-825583.
31. Y. Yang, T.H. Chan *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(2), 402. DOI: 10.1021/ja9928778.
32. S.P. Green, C. Jones, A. Stasch *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**(45), 8618. DOI: 10.1002/anie.200703809.
33. E.C. Taylor, A. McKillop *Acc. Chem. Res.*, 1970, **3**(10), 338. DOI: 10.1021/ar50034a003.
34. L.F. Silva Jr., V.M.T. Carneiro *Synthesis*, 2010, No. 7, 1059. DOI: 10.1055/s-0029-1218669.
35. S.A. Frank, H. Chen, R.K. Kunz, M.J. Schnaderbeck, W.R. Roush *Org. Lett.*, 2000, **2**(17), 2691. DOI: 10.1021/ol0062446.
36. R.J. Wright, A.D. Phillips, S. Hino, P.P. Power *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(13), 4794. DOI: 10.1021/ja0432259.
37. E.J. Fernandez, J.M. Lopez-de-Luzuriaga, M.E. Olmos, J. Perez, A. Laguna, M.C. Lagunas *Inorg. Chem.*, 2005, **44**(17), 6012. DOI: 10.1021/ic050060b.
38. N. Lichtenberger, W. Massa, S. Dehnen *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(10), 3222. DOI: 10.1002/anie.201812473.

## Продолжение традиций Д.И. Менделеева: предсказание новых веществ

Интервью с химиком и кристаллографом профессором РАН А.Р. Огановым

– 2019 год объявлен Международным годом Периодической таблицы химических элементов – МПТХЭ-2019. Во всем мире проводится множество мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона великим русским ученым Д.И. Менделеевым. Вот и Российский фонд фундаментальных исследований публикует два тематических выпуска журнала «Вестник РФФИ», посвященных МПТХЭ-2019. Периодическая система Д.И. Менделеева сделала возможным предсказать свойства еще не открытых и даже не существующих на Земле элементов. Какие современные исследования в области создания новых веществ, предсказания их строения и свойств Вы считали бы нужным отметить?

– Международный год Периодической таблицы химических элементов – замечательный повод, во-первых, вспомнить, что именно российский ученый сделал это гениальное открытие, внес в химию системность. Во-вторых, это повод привлечь внимание людей к достижениям российских ученых-химиков, к современному состоянию фундаментальных и прикладных исследований в области химии, физики и смежных научных областей. РФФИ – крупный государственный грантовый фонд, который поддерживает и химические фундаменталь-

ные исследования. Одна из его задач – популяризация научных знаний, так что выпуск журнала в честь МПТХЭ-2019 очень своевременный и стратегически правильный шаг.

Что касается создания новых веществ – начнем со сверхпроводников. В последние несколько лет в физике происходит своего рода революция. И связано это с тем, что сейчас человечество приблизилось к созданию комнатной сверхпроводимости. То, о чем мечтали на протяжении многих десятилетий, уже практически достигнуто.

Напомню историю: в 2014 г. группа китайских теоретиков, используя мою программу “USPEX”<sup>1</sup>, предсказала существование под давлением необычного соединения с составом  $H_3S$ . Такое соединение не предусмотрено правилами классической химии, классическая формула сероводорода  $H_2S$ . Но под давлением  $H_2S$  становится нестабильным,  $H_3S$  оказывается стабильным и, как это было предсказано китайскими учеными, этот «неклассический»  $H_3S$  должен быть высокотемпературным сверхпроводником при температурах выше  $-70^\circ C$ . Напомню, что прежний рекорд был  $-138^\circ C$ . Разница между двумя температурами в том, что  $-138^\circ C$  нигде не встречается на поверхности Земли и уж тем более в недрах Земли, а  $-70^\circ C$  встречается. Такого уровня температуры были зафиксированы и в Сибири, и в Антарктиде. То есть это уже существенное приближение к комнатной сверхпроводимости.

Это было предсказано в 2014 г., а в 2015 г. вышла экспериментальная статья, где это было доказано. И было показано очень хорошее совпадение теоретического и экспериментального результата. Затем последовал целый вал исследований высокотемпературной сверхпроводимости разных водородсодержащих материалов. Вся эта история завязана на

1	H
Hydrogen	Водород
	1.008
16	S
Sulfur	Сера
	32.06

<sup>1</sup> USPEX – разработанная А.Р. Огановым программа, в основу которой положен эволюционный метод предсказания строения и свойств кристаллических структур.



### ОГАНОВ

**Артём Ромаевич**

профессор РАН,  
член Европейской академии наук  
Лаборатория компьютерного дизайна материалов,  
Московский физико-технический институт,  
Сколковский институт науки и технологий

том, что еще с 1960-х годов люди пытались или экспериментально получить, или теоретически изучить металлический водород. Потому что ожидалось, что металлический водород может быть высокотемпературным сверхпроводником, возможно, лучшим высокотемпературным сверхпроводником. И металлический твердый водород до сих пор, кстати, так и не получен. Но оказалось, что если рассмотреть соединение водорода с другими элементами – гидриды, то такого рода соединения могут содержать под давлением очень много водорода и быть сверхпроводниками, сопоставимыми с металлическим водородом, возможно, даже и лучше.  $H_3S$  был первым таким триумфом на этом пути. Я очень горжусь, что этот триумф был достигнут благодаря применению моего метода, моей программы USPEX, и блестяще подтвердился экспериментально.

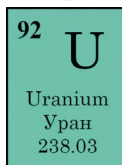
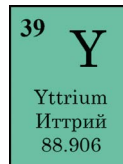
Затем, в 2017–2018 гг., две группы теоретиков – американцы и китайцы – предсказали, что гидриды редкоземельных металлов тоже могут быть великолепными сверхпроводниками. В то же самое время у нас в Сколковском институте науки и технологий вышла серия работ, в которых мы показали, какого рода высокотемпературная сверхпроводимость существует в гидридах тория, актиния и – пусть низшая температура сверхпроводимости, но зато при гораздо меньших давлениях – гидрида урана.

Все эти гидриды имеют необычные химические составы, такие, как  $LaH_{10}$ ,  $CeH_9$ , если мы говорим о редкоземельных гидридах. Или, например,  $ThH_{10}$ ,  $UH_7$ ,  $AcH_{16}$ , – такого рода составы становятся устойчивыми под давлением и оказываются очень интересными сверхпроводниками. Эти предсказания очень тщательно проверялись в экспериментальных лабораториях. Следующий рекорд этой сверхпроводимости достигнут в гидриде лантана –  $LaH_{10}$ . Для него экспериментально зафиксирована сверхпроводимость при  $-13^\circ C$ , это уже фактически комнатная температура. Это уже не Антарктида и не Сибирь; и в Москве, и на территории половины Европы такие температуры держатся месяцами. И более того, уже известно, какой этап будет следующим. Теория предсказала, что гидрид иттрия  $YN_{10}$  должен обладать сверхпроводимостью при температуре  $+50^\circ C$ . Это уже выше комнатной температуры. Учитывая, насколько хорошо теория и эксперимент согласовались до сих пор, нет особых оснований полагать, что в этот раз тенденция будет нарушена. Кстати, классическая химия не предусматривает существование соединения  $YN_{10}$ . Мы не вполне понимаем, почему такие соединения вообще возникают. Но они предсказываются квантовомеханическими расчета-

ми и подтверждаются экспериментально.

Это специфика профессии ученого: постоянно возникают новые факты, которые нужно объяснить. И само объяснение, весь этот дедуктивный процесс, является неотъемлемой частью нашего замечательно-го труда. Так что можно смело сказать, что на сегодняшний день люди достигли сверхпроводимости при почти комнатной температуре. И можно смело сказать, что новый рекорд высокотемпературной сверхпроводимости в  $YN_{10}$  является лишь вопросом времени – когда экспериментаторы смогут получить это соединение. Эксперименты ведутся при давлениях 1.5–3 млн атмосфер. И провести химическую реакцию, которая бы привела к образованию того или иного соединения, в данном случае  $YN_{10}$  – это дело очень непростое. И измерить сверхпроводимость тоже совсем нетривиальная задача. Поэтому нам придется еще немного подождать, прежде чем  $YN_{10}$  будет получен и изучен. Но я думаю, что это вопрос максимум нескольких лет, и уже можно будет закрывать вопрос «возможна ли комнатная сверхпроводимость», дав на него положительный ответ. Но пока еще и этот вопрос, и этот ответ несколько лукавы, потому что речь идет о комнатной сверхпроводимости при очень высоких давлениях, которую можно создать только в маленьком образце. Вы не сможете сделать ни кабели, ни провода, ни какие-либо детали, приборы из таких малых количеств сверхпроводника. Вы сможете только измерить его свойства, подтвердить полностью теорию, но не более того.

Далее вопрос состоит в том, как уменьшить давление, требуемое для создания таких веществ? Ответа на этот вопрос пока нет. Но есть определенные факты. Один из них состоит в том, что, например, гидрид урана, как я уже рассказывал выше, стабилизируется при гораздо меньших давле-

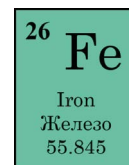
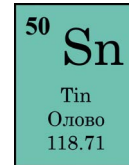
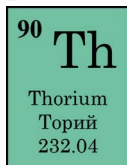


ниях, чем гидриды редкоземельных металлов. Возможно, что использование нескольких редкоземельных металлов позволит снизить давление и создать такого рода сверхпроводники. Возможно, придется гидриды заменить, скажем, карбидами или боридами, или изучить еще какие-то другие соединения.

Удивительный сверхпроводник был представлен нами, точнее, моим талантливым сотрудником Александром Квашниным. Он предсказал соединение состава  $\text{ThH}_{10}$  – гидрид тория. Это соединение имеет почти комнатную сверхпроводимость, температура сверхпроводимости, предсказанная нами, составляет  $-32^\circ\text{C}$ . Это вполне даже московские температуры. Но давление, которое требуется для создания такой сверхпроводимости, не два, не три миллиона атмосфер, а один миллион атмосфер. Это значительный шаг в сторону интересных для практики сверхпроводников.

Торий не является редкоземельным металлом. Это актинид, это слабо радиоактивный элемент, период полураспада которого составляет более 14 млрд лет, поэтому если вы и делаете какое-то изделие из тория, то почувствуете плоды радиоактивного распада лишь спустя миллиарды лет. Так что с практической точки зрения эти материалы вполне устойчивы.

Говоря о редкоземельных элементах нельзя не вспомнить, что очень активно используются в создании сильных постоянных магнитов, которые требуют таких элементов, как самарий, диспрозий, неодим. Однако ресурсы этих редкоземельных металлов ограничены, и содержащие их материалы дороги. Следовательно, существует задача «ухода» от редкоземельных элементов. Мы работаем над этой проблемой, но заменить



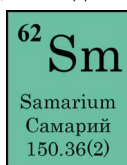
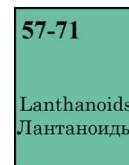
редкоземельные металлы не так-то уж и просто. У нас есть методы, которые позволяют решить эту задачу, но это требует времени и усилий. Некоторые интересные результаты у нас уже есть, но сказать, что есть какой-то чудо-материал, мы, увы, пока не можем.

**– Есть ли какие-то результаты проведенных Вами и Вашими коллегами интересных экспериментов, о которых Вы уже могли бы что-то рассказать?**

– У нас есть ряд предсказанных соединений железа с оловом, например, и у них неплохие магнитные свойства. Олово в данном случае, является, как ни странно, заменителем редкоземельных металлов. Но все равно по своим свойствам соединения олова не могут конкурировать с редкоземельными. Это очень неплохие материалы и дешевые, но с редкоземельными магнитами они могут конкурировать разве только в цене. А нам бы хотелось, конечно, получить материалы, которые были бы лучше редкоземельных магнитов или хотя бы стояли вровень с ними. Найти такого рода материалы оказалось очень и очень непросто. Но мы продолжаем поиск.

**– Мы знаем, что на территории России существуют месторождения редкоземельных металлов, но они пока не разрабатываются, потому что это нерентабельно. Насколько экономически перспективно искать замену этим металлам?**

– С этой точки зрения мы пока эту проблему не рассматривали. Должен пояснить, что редкоземельные металлы, или «редкие земли»<sup>2</sup>, – это исторический термин, который связан с тем, что в шведском месторождении Иттербю были выделены оксиды, которые называли редкими землями. Из этих оксидов затем были восстановлены сами металлы, который называли редкоземельным металлом. Что это за металлы? Это скандий, иттрий и 14 элементов-лантаноидов – лантан, церий и так далее до лютеция. Не все редкоземельные металлы являются по-настоящему редкими. Например, церия и иттрия относительно много в земной коре, и они не являются ни особо редкими, ни особо дорогими. Другие элементы по-настоящему редкие, например, диспрозий. Прометий вообще не встречается в природе, это радиоактивный элемент, единственный радиоактивный в группе редкоземельных металлов. Также есть элементы, которые встречаются редко, но не являются редкоземельными, скажем, радий.



<sup>2</sup>Нерастворимые в воде оксиды в начале XIX века называли «землями».







Рис. 1. С академиком Юрием Цолаковичем Оганесяном, в чью честь назван искусственно синтезированный радиоактивный элемент с атомным номером 118 – оганесон.

умножать их, воспитывать учеников, быть полезным. И это, наверное, самые важные вещи для меня.

– С Вашей точки зрения, насколько изменится сама Таблица Менделеева, насколько изменится наука в связи с Вашими открытиями?

– Таблица Менделеева не изменится нисколько. Но мы лучше поймем Периодический закон Д.И. Менделеева по следующей причине: мы по-настоящему не поймем законы природы до тех пор, пока не поймем их границы применимости. Вот закон Д.И. Менделеева нарушается в нескольких случаях. И нам очень важно понять эти случаи. Первый случай – это сверхтяжелые элементы. Это именно то, чем занимается Юрий Цолакович Оганесян. Когда вы создаете очень большие массивные атомные ядра, возникает эффект, связанный с теорией относительности, и он нарушает периодическую зависимость атомных свойств от числа протонов. То есть Периодический закон нарушается. Второй слу-

чай – это сверхвысокие давления, когда вы создаете давление порядка атомной единицы, то есть 294 млн атмосфер. Когда вы создаете давление такого порядка, то у вас вместо атомных орбиталей,  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей, возникает почти однородный электронный газ. И поведение элементов уже не описывается Периодическим законом, связанным с заполнением  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $r$ -оболочек, а описывается просто формулами для электронного газа, а это и означает предел применимости Периодического закона.

Моя лаборатория занимается разного рода исследованиями. Скажем, одно из моих исследований – это поведение вещества при давлениях до порядка нескольких миллионов атмосфер; в этом диапазоне говорить о том, что Периодический закон работает, еще можно. Но элементы проявляют себя уже иначе. Например, те элементы, которые мы называем инертными газами, – в этих условиях они относительно легко вступают в химические реакции, ксенон и даже гелий становятся химически довольно активными (рис. 2). А те элементы, которые в нормальных условиях химически очень активны, под давлением могут, наоборот, стать более пассивными. Это наблюдается в случае никеля, например. То есть элементы начинают себя вести не так, как мы привыкли. Это очень интересно. И это тоже позволяет нам понять границы применимости Периодического закона. Что определяет поведение электронов? Какого типа химическая связь возникает при нестандартных условиях? Это кажется мне тоже очень важным и интересным.

– Вы ощущаете это как переход, как некий путь к совершенно другому представлению о мироустройстве, если мы говорим о Периодическом законе?

– Эти изменения, уточнения представлений о мироустройстве происходят постоянно. Накапливаются знания, новые данные, которые приводят к пересмотру прежних наших идей. Иногда этот пересмотр происходит плавно, просто за счет постоянного накопления новых данных. того, чего мы не

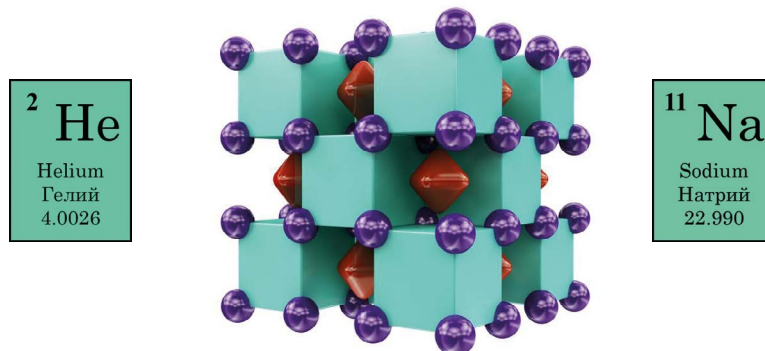


Рис. 2. Кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{He}$  – соединения, «предсказанного» с использованием программы «USPEX», а затем полученного экспериментально.





**«ВЕСТНИК РОССИЙСКОГО ФОНДА  
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»  
№ 2 (102) апрель–июнь 2019 года**

Подписано в печать 25.06.2019. Тираж 300 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Буки Веди»  
115093, г. Москва, Партийный переулок, д. 1, корп. 58, стр. 3, пом. 11  
Тел.: (495) 926-63-96,  
[www.bukivedi.com](http://www.bukivedi.com), [info@bukivedi.com](mailto:info@bukivedi.com)