

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 48, номер 2, 2022

---

---

1,1'-Дифенил-бис-силатран – первый пример структурно-охарактеризованного бис-силатрана <i>Ю. Ван, Д. М. Вахрушева, И. В. Крылова, А. Я. Козьменкова, Е. Н. Николаевская, Б. Н. Манкаев, М. Е. Миняев, М. А. Сыроешкин, М. П. Егоров, В. В. Жуйков</i>	67
Карбоксилаты Cu(II) и Co(II), содержащие 1,3,4-оксадиазольный фрагмент: строение и свойства <i>Л. Д. Попов, С. А. Бородкин, М. А. Кискин, А. А. Павлов, Н. Н. Ефимов, Е. А. Уголкова, В. В. Минин, И. Н. Щербаков</i>	74
Биядерные комплексы Cu(II) и Mg(II) с 2-фуранкарбоновой кислотой: синтез, строение, ЭПР-спектроскопия и результаты биологической активности <i>in vitro</i> в отношении <i>Mycolicibacterium smegmatis</i> и SKOV3 <i>И. А. Луценко, М. Е. Никифорова, К. А. Кошенкова, М. А. Кискин, Ю. В. Нелюбина, П. В. Примаков, М. В. Федин, О. Б. Беккер, В. О. Шендер, И. К. Мальяни, И. Л. Еременко</i>	83
Термодинамические характеристики перфторбензоатов серебра $C_6F_5COOAg \cdot 0.5 C_6F_5COOH$ и $C_6F_5COOAg$ <i>И. П. Малкерова, Д. Б. Каюмова, Е. В. Белова, М. А. Шмелев, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко, А. С. Алиханян</i>	93
Функционализация аэрогелей координационными соединениями <i>Х. Э. Ёров, А. Е. Баранчиков, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, В. К. Иванов</i>	98

---

---



УДК 546.287

## 1,1'-ДИФЕНИЛ-*бис*-СИЛАТРАН – ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СТРУКТУРНО-ОХАРАКТЕРИЗОВАННОГО *бис*-СИЛАТРАНА

© 2022 г. Ю. Ван<sup>1</sup>, Д. М. Вахрушева<sup>2, 3</sup>, И. В. Крылова<sup>2</sup>,  
А. Я. Козьменкова<sup>2</sup>, Е. Н. Николаевская<sup>2</sup>, Б. Н. Манкаев<sup>4</sup>, М. Е. Миняев<sup>2</sup>,  
М. А. Сыроешкин<sup>2, \*</sup>, М. П. Егоров<sup>2</sup>, В. В. Жуйков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химических наук Ренна, Университет Ренн-1, Ренн, Франция

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: syroeshkin@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

После доработки 27.06.2021 г.

Принята к публикации 28.06.2021 г.

Взаимодействием *трис*-(1,3-дигидроксипропан-2-ил)амин (L) с PhSi(OEt)<sub>3</sub> в толуоле получен 1,1'-дифенил-*бис*-силатран (I). Молекулярное строение комплекса I установлено с методом PCA (CIF file CCDC № 2078347). Изучение окислительно-восстановительных свойств нового *бис*-силатрана I показало, что генерированные с помощью циклической вольтамперометрии его ион-радикалы стабильны благодаря тому, что радикальный центр, локализованный на атоме азота, стерически защищен внутри *бис*-атрановой клетки.

**Ключевые слова:** *бис*-силатраны, рентгеноструктурный анализ, окислительно-восстановительные свойства, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X22010078

Атраны – широкий класс соединений, содержащих в своем составе трициклический фрагмент N-(C-C-Y)<sub>3</sub> (Y = O, S, NR) (схема 1). На сегодняшний день известны атрановые структуры с элементами групп 1, 2, 12–15 периодической таблицы [1]. Исторически сложилось, что первыми представителями атранов стали силатраны (E = Si, Y = O). Основоположителем силатрановой химии по праву считается М.Г. Воронков с соавторами [2], после публикации которых общее количество работ по этой теме неустанно растет (рис. 1) [3].

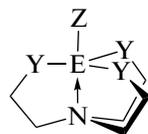


Схема 1.

Популярность данного направления обусловлена несколькими причинами: 1) относительно легкая синтетическая методика, включающая в себя взаимодействие триэтаноламина с замещенными триалкоксисиланами; 2) фундаментальный интерес – исследование длины трансаннулярной связи Si ← N (для ознакомления с интервалами

длин этой связи см. [4]); 3) прикладной интерес, обусловленный проявляемыми силатранами фармакологическими [3] (противоопухолевая, противораковая [5], антибактериальная [6–9], противовоспалительная, фунгицидная активность [10–12], стимулирующее действие в животноводстве [13] и эффекты прорастания семян [14, 15]) свойствами, в том числе биологической активностью [2, 16]. Их успешно применяют в золь-гель процессах [17], для получения новых молекулярных сит [18] и даже как проявляющий ДНК компонент в атомно-силовой микроскопии [19–26].

В настоящее время интерес к химии атранов переживает очередной подъем. В значительной степени это связано с использованием новых лигандных систем. Так, получение *трис*-(1,3-дигидроксипропан-2-ил)амин [27] способствовало резкому скачку интереса к синтезу и исследованию свойств *бис*-металатрановых соединений на его основе. Предполагается, что такие *бис*-металатрановые соединения будут проявлять все свойства комплексов с одним атрановым фрагментом, но по интенсивности проявляемого свойства его превосходить, что откроет новые перспективные области его применения, в частности в ди-

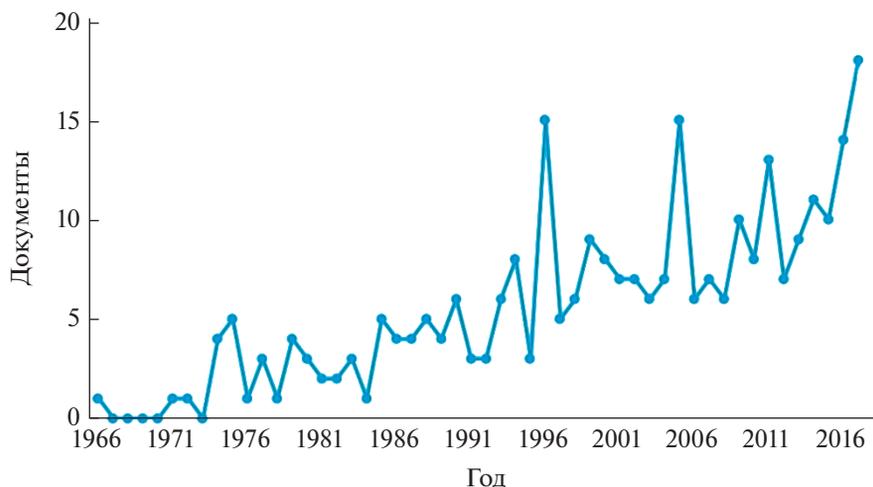


Рис. 1. Распределение публикаций по тематике “силатраны” по годам.

зайне новых полупроводниковых элементов, а также веществ, проявляющих свойства “молекулярного мускула”. Так, уже синтезирован ряд бис-герматранов с тиенильными [28] и фенильным заместителями [29], изучены их окислительно-восстановительные свойства. Интересно, что по сравнению с металлтронами с одним атрановым фрагментом [30, 31], бис-металлтронами показывают большую стабильность катион-радикалов, образованных в редокс-процессах [29, 30].

Цель настоящей работы – синтез, изучение структуры различными, в том числе и с помощью РСА, методами и подробное исследование окислительно-восстановительных свойств нового комплекса 1,1'-дифенил-бис-силатрана (**I**) на основе трис-(1,3-дигидроксипропан-2-ил)амин (**L**).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу проводили в атмосфере аргона с использованием трис-(1,3-дигидроксипропан-2-ил)амин, полученного согласно методике, описанной в [27], и  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ , полученного взаимодействием  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  с  $\text{PhCl}$  в присутствии избытка магния. Растворители очищали стандартными методами [32].

**Синтез комплекса I.** К раствору лиганда **L** (0.19 г, 0.8 ммоль) в метаноле прибавляли раствор  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$  (0.38 г, 1.6 ммоль) в толуоле. Реакционную смесь кипятили с перемешиванием, отгоняя метанол. Далее толуол упарили с использованием роторного испарителя, остаток промыли последовательно петролейным эфиром и хлороформом. Продукт получали в виде белого кристаллического порошка. Выход **I** 71%.

ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 7.7–7.68 (м., 4H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7.44–7.33 (м., 6H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 3.82 (д.д.,

$J = 4.6$  Гц, 11.5 Гц, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3.77–3.70 (м., 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3.55–3.45 (м., 3H, CH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 134.20, 131.68, 130.37, 127.83, 61.00, 57.47.

HRMS: для изотопа  $^{28}\text{Si}$  461.155 [ $\text{M} + \text{NH}_4$ ] $^+$  (рассчитано 461.1559), 466.1101 [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$  (рассчитано 466.1113), 482.0837 [ $\text{M} + \text{K}$ ] $^+$  (рассчитано 482.0852).

**Электрохимические измерения.** Окислительно-восстановительное поведение комплекса **I** и лиганда **L** изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Приготовление растворов соединений и все измерения проводили в сухом перчаточном боксе с атмосферой аргона и показателями влажности и кислорода, не превышающими 1 м.д. Перед этим ацетонитрил (Acros, HPLC grade) с содержанием воды не более 100 м.д. дополнительно осушали над молекулярными ситами (4 Å), которые предварительно прокаливали в вакууме при 200–250°C в течение 4 ч. Соль фонового электролита  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (Sigma Aldrich) также сушили в вакууме при 70–80°C в течение 4 ч. Содержание воды в растворе фонового электролита (0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{MeCN}$ ) не превышало 20 м.д., согласно титрованию по Карлу Фишеру при использовании титратора Mettler-Toledo Titrator C10SD. Анализируемые соединения, растворенные в фоновом электролите, подвергали электрохимическим испытаниям в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке при скоростях развертки потенциала 0.05–1 В с $^{-1}$ . Рабочим электродом служил стеклоглеродный дисковый электрод с диаметром диска 1.7 мм. Перед использованием его поверхность полировали наждачной бумагой и затем пастой ГОИ до достижения зеркального блеска. В качестве вспомогательного электрода выступала платиновая проволока, про-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
M	443.60
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
$a$ , Å	10.4100(2)
$b$ , Å	11.4017(2)
$c$ , Å	17.4199(3)
$\beta$ , град	101.5437(7)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2025.77(6)
$Z$	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.454
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.216
F(000)	936
Размер кристалла, мм	0.15 × 0.08 × 0.05
Область сканирования по $\theta$ , град	1.997–34.350
Диапазон индексов $hkl$	$-16 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 18, -27 \leq l \leq 27$
Число отражений измеренных/ независимых ( $R_{int}$ )	76446/8490 (0.0531)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6292
GOOF	1.026
$R$ -факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0444, wR_2 = 0.1068$
$R$ -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0681, wR_2 = 0.1211$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.585/–0.490

каленная в пламени газовой горелки для удаления с поверхности оксидов и других возможных загрязнений. Потенциалы изучаемых процессов измеряли относительно электрода сравнения, представляющего собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра, отделенную от основного объема электролита электролитическим мостиком, заполненным раствором фонового электролита. Электрод сравнения калибровали относительно пары ферроцен/ферроцений ( $E^0 = 0.400$  В отн. нормального водородного электрода).

**Электронные спектры** (УФ- и видимый диапазон) проводили на спектрометре Agilent 8453 для  $5 \times 10^{-4}$  М раствора I в ацетонитриле, используя 10 мм кварцевую кювету с тефлоновой крышкой. Приготовление раствора осуществляли в сухом перчаточном боксе, перед выносом кюветы кон-

такт между крышкой и кюветой герметизировали лентой Parafilm. Затем в течение нескольких минут записывали спектры.

**РСА.** Дифракционные данные для монокристалла соединения I получены при 100(2) К на дифрактометре Bruker Quest D8, оснащенный детектором Photon-III (графитовый монохроматор,  $\phi$ - и  $\omega$ -сканирование) с использованием  $MoK_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 0.71073$  Å). Интенсивности отражений проинтегрированы программой SAINT [33] и скорректированы по эквивалентным отражениям программой SADABS [34] для учета поглощения излучения и разложения кристалла. Структура расшифрована прямыми методами с использованием программного пакета SHELXT [35] и уточнена МНК в анизотропном (для атомов водорода – изотропном) полноматричном приближении по  $F^2$  с использованием программы SHELXL [36].

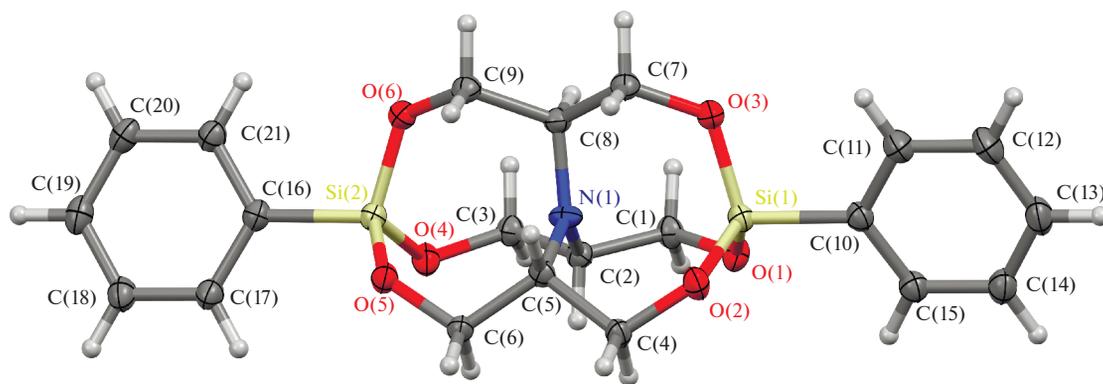


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса I ( $p = 50\%$ ). Разупорядоченность фрагментов  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$  не показана.

Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели жесткого тела. Основные кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембридж-

ский банк структурных данных (CCDC № 2078347; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием *трис*-(1,3-дигидроксипропан-2-ил)амин (L) с  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$  в толуоле получен 1,1'-дифенил-*бис*-силатран (I) (схема 2).

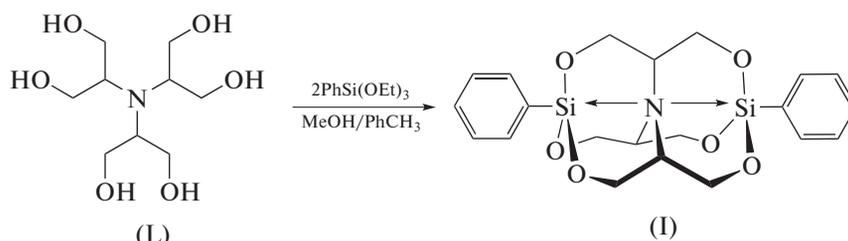


Схема 2.

Молекулярная структура соединения I подтверждена данными рентгеноструктурных исследований (рис. 2), которые показали разупорядоченность атомов фрагментов  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$  по двум положениям в соотношении 0.8491(8) : 0.1509(8).

Это первый пример *бис*-силатрана, охарактеризованного рентгеноструктурно, поэтому сравнение геометрических характеристик длин связей и валентных углов будет вестись с соединениями, содержащими один атрановый фрагмент.

С момента первого синтеза силатранов было получено и полностью охарактеризовано достаточно большое их количество с различными заместителями как при атоме металла, так и в атрановом фрагменте [4, 37]. Накоплен значительный материал по строению таких производных, в частности длинам трансаннулярной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  в 3с–4е (трехцентровом четырехэлектронном) фрагменте  $\text{C}-\text{Si} \leftarrow \text{N}$  [38]. Ее длина может варь-

роваться в широком интервале: от 2.004 Å [39] до 3.19 Å [40]. При этом длина связи хорошо коррелируется с индуктивным эффектом заместителя при атоме кремния – более электроотрицательные заместители смещали электронную плотность не только с атома кремния, но и связанного с ним атома азота, тем самым укорачивая дативную связь  $\text{N}-\text{Si}(\text{X})$ . Так одни из наиболее коротких трансаннулярных связей демонстрировали галогензамещенные силатраны ( $\text{X} = \text{F}$ : 2.042 Å [41], 2.050 Å (210 K) [42], 2.056 (100 K) [8], 2.034 [43];  $\text{X} = \text{Cl}$ : 2.022 [44], 2.023 [45]), а в случае фенилсилатрана – ближайшего аналога нового *бис*-силатрана I – данная величина оценивалась в 2.193 Å [46].

Длины связей  $\text{Si}(1)-\text{N}(1)$  и  $\text{Si}(2)-\text{N}(1)$  в I (2.7579(12) и 3.0293(12) Å соответственно) значительно отличаются от таковых, которые были получены для фенилсилатрана. Тем не менее данные значения существенно меньше суммы ван-

дер-ваальсовых радиусов атомов кремния и азота (3.65 Å [47]), что однозначно свидетельствует о слабой донорно-акцепторной связи между ними в случае соединения I. Таким образом, систему C(16)–Si(2)–N(1)–Si(1)–C(10) можно рассматривать как единую 5с–6е (пятицентровую шести-электронную) связь; причем эта центральная 5с–6е ось практически прямая – углы C(16)Si(2)N(1), Si(2)N(1)Si(1) и N(1)Si(1)C(10) близки к 180° (178.71(5)°, 179.75(4)° и 178.32(5)° соответственно).

Обращает на себя внимание еще и тот факт, что расстояния Si(1)–N(1) и Si(2)–N(1) в I значительно отличаются ( $\Delta = 0.271$  Å). По нашему мнению, данное различие может быть объяснено энергетическим компромиссом между внутримолекулярным донорным взаимодействием азота и его стерически-вынужденной пентакоординацией.

Центральный атом азота находится в  $sp^2$ -гибридизации, углы C(8)N(1)C(5), C(8)N(1)C(2) и C(2)N(1)C(5) близки к 120° (119.92(11)°, 118.84(11)° и 120.00(11)° соответственно). Атом азота незначительно выходит из плоскости, образованной атомами C(2), C(5), C(8), всего на 0.095(14) Å. Каждый атом кремния в структуре имеет тетрагональное окружение (средние значения углов CSiO и OSiO в I составляют 106.2° и 112.5° соответственно), это разительно отличает соединение I от фенилсилатрана, средние значения углов CSiO в котором в среднем составляли 97.1°, что соответствовало геометрическим параметрам искаженной тригональной бипирамиды.

Окислительно-восстановительные свойства бис-силатрана I изучали методом ЦВА на стеклоуглеродном дисковом электроде в растворе 0.1 M  $Vu_4NClO_4/MeCN$ . Вольтамперные кривые, полученные при скоростях развертки потенциала от 0.05 до 1  $V\ c^{-1}$  (рис. 3), соответствуют электрохимически квазиобратимому (приближающемуся к обратимому) одноэлектронному процессу окисления, приводящему к образованию катион-радикала. Сравнение электрохимического поведения данной системы с поведением ферроцена в тех же условиях позволило выявить немного заниженные значения токов прямого и обратного пиков в случае бис-силатрана I при их соотношении, равном 1 : 1. Кроме того, путем экстраполяции потенциалов пиков окисления и восстановления к нулевому току была определена величина интервала между пиками  $\Delta E_p = 0.075$  В, которая немного превышает теоретическое значение для электрохимически обратимых реакций (0.059 В [48]), что, вероятно, связано с более медленным переносом электрона [49]. Потенциал полуволны бис-силатрана составил  $E_{1/2} = 1.549$  В.

Отметим, что в отличие от 1,1'-дифенил-бис-силатрана I фенилсилатран показывает химически необратимое поведение вплоть до скоростей развертки потенциала  $\geq 1$  В [30]. Это указывает на

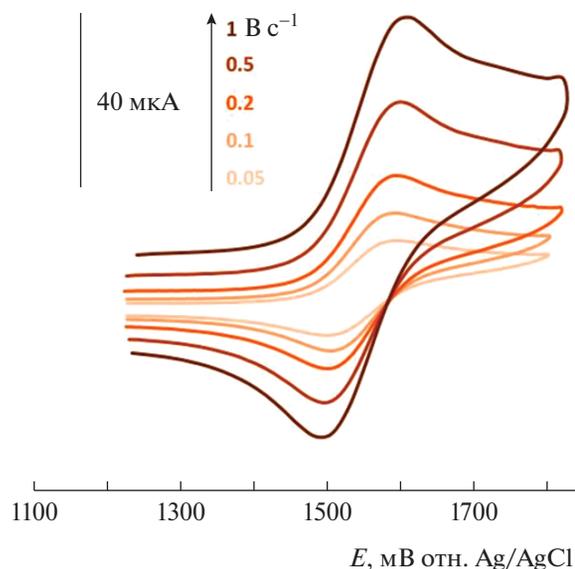


Рис. 3. ЦВА-кривые, полученные для  $3 \times 10^{-3}$  M раствора I в 0.1 M  $Vu_4NClO_4/MeCN$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1  $V\ c^{-1}$ .

большую стабильность катион-радикала бис-силатрана вследствие того, что радикальный центр, локализованный на атоме азота, стерически защищен внутри бис-атрановой клетки. Значение потенциала пика окисления  $E_p^{ox}$  для фенилсилатрана на 0.63 В выше, чем для исходного триэтилоламина из-за вовлечения неподеленной пары электронов атома азота силатрана в дативное взаимодействие  $N \rightarrow Si$ , что делает его менее доступным для окисления [30]. Подобное смещение потенциала пика окисления наблюдается также в случае I и L, при этом величина сдвига оказывается больше – 0.79 В (для L  $E_p^{ox} = 0.801$  В, что согласуется с данными [27]). Это свидетельствует об участии атома азота бис-силатрана в двойном дативном взаимодействии  $Si \leftarrow N \rightarrow Si$  и, как следствие, еще большем снижении активности данного центра в процессах окисления.

В отличие от 1,1'-дифенил-бис-герматрана, на кривой восстановления которого не наблюдается фарадеевских процессов вплоть до разряда фонового электролита [29], бис-силатран I восстанавливается при  $E_p^{red} = -2.685$  В.

В УФ-спектре для I наиболее длинноволновая (широкая и малоинтенсивная) полоса поглощения имеет максимум при 289 нм (рис. 4, вставка), справа от тонкой структуры при 245–275 нм, характерной для бензола [50]. Величина энергии данного поглощения 4.29 эВ находится в хоро-

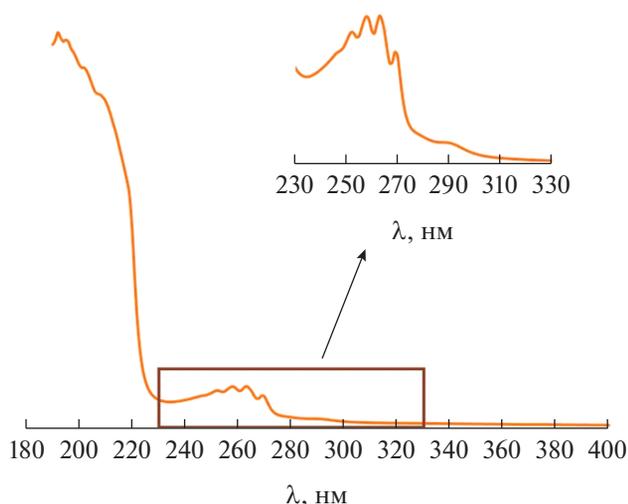


Рис. 4. УФ-спектр поглощения для  $5 \times 10^{-4}$  М раствора I в ацетонитриле.

шем соответствии с разницей между потенциалами пиков окисления и восстановления 4.27 В.

Таким образом, мы впервые получили и охарактеризовали различными физико-химическими методами (в том числе и рентгеноструктурно) 1,1'-дифенил-бис-силатран I, исследованы его окислительно-восстановительные свойства.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 18-73-10180).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Verkade J.G. // *Coord. Chem. Rev.* 1994. V. 137. P. 233.
2. Voronkov M.G. *Bioactive Organo-Silicon Compounds. Topics in Current Chemistry.* Springer, Berlin Heidelberg GmbH, 1979. P. 77.
3. Adamovich S.N. // *Appl. Organometal. Chem.* 2019. V. 33. № 7. P. e4940.
4. Puri J.K., Singha R., Chahala V.K. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 1791.
5. Sculimbrene B.R., Decanio R.E., Peterson B.W. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2001. V. 42. P. 4979.
6. Li Z., Tian D., Zhu C. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2000. V. 165. P. 99.
7. Chen L., Xie Q., Sun L. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 678. P. 90.
8. Tharmaraj P., Kodimunthiri D., Sheela C.D. et al. // *J. Coord. Chem.* 2009. V. 62. P. 2220.
9. Li Z., Tian D. // *Heterocycl. Commun.* 2003. V. 9. P. 605.
10. Li Z., Song X., Su H. et al. // *Heterocycl. Commun.* 2005. V. 11. P. 475.
11. Li Z., Su H., Gao X. et al. // *Main Group Met. Chem.* 2007. V. 30. P. 101.
12. Wan S.G., Yang X.Y., Yu Y. et al. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2005. V. 180. P. 2813.
13. Popov I.V., Bolabovko A.E., Nikitiuk I.Y. et al. // *Morfologiya.* 2005. V. 128. P. 64.
14. Voronkov M.G., Dolmaa G., Tserenpil S. et al. // *Dokl. Biol. Sci.* 2005. V. 404. P. 367.
15. Макарова Л.Е., Соколова М.Г., Боровский Г.Б. и др. // *Агрохимия.* 2009. № 1. С. 27.
16. Lukevics E., Ignatovich L. *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine.* Chichester: John Wiley & Sons, 2005. P. 278.
17. Ortiz de Zarate D., Fernandez L., Beltran A. et al. // *Solid State Sci.* 2008. V. 10. P. 587.
18. Yadav G.D., Manyar H.G. // *Clean Techn. Environ. Policy.* 2005. V. 7. P. 162.
19. Shlyakhtenko L.S., Gall A.A., Filonov A. et al. // *Ultramicroscopy.* 2003. V. 97. P. 279.
20. Lyubchenko Y.L., Shlyakhtenko L.S., Binus M. et al. // *Nucleic Acids Res.* 2002. V. 30. P. 4902.
21. Liu R., Yuan B., Emadi S. et al. // *Biochemistry.* 2004. V. 43. P. 6959.
22. Yamin G., Munishkina L.A., Karymov M.A. et al. // *Biochemistry.* 2005. V. 44. P. 9096.
23. Emadi S., Liu R., Yuan B. et al. // *Biochemistry.* 2004. V. 43. P. 2871.
24. Pavlicek J.W., Oussatcheva E.A., Sinden R.R. et al. // *Biochemistry.* 2004. V. 43. P. 10664.
25. Mikheikin A.L., Lushnikov A.Y., Lyubchenko Y.L. // *Biochemistry.* 2006. V. 45. P. 12998.
26. Lyubchenko Y.L., Shlyakhtenko L.S., Gall A.A. // *Methods Mol. Biol.* 2009. V. 543. P. 337.
27. Jie Y., Livant P., Li H. et al. // *J. Org. Chem.* 2010. V. 75. P. 4472.
28. Romanovs V., Spura J., Jouikov V. // *Synthesis.* 2018. V. 50. P. 3679.
29. Romanovs V., Vakhrusheva D.M., Krylova I. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 567.
30. Romanovs V., Sidorkin V., Belogolova E. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 8849.
31. Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Wang Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 1910.
32. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. С. 437.
33. Bruker. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.
34. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
35. Sheldrick G. M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
36. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
37. Lukevits É., Pudova O.A. // *Chem Heterocycl. Comp.* 1996. V. 32. P. 1381.
38. Wang Y., Romanovs V., Spura J. et al. // *Chem. Heterocycl. Comp.* 2016. V. 52. P. 546.
39. Schomburg D. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982. V. 493. P. 53.

40. *Kemme A., Bleidelis J., Urtane I. et al.* // J. Organomet. Chem. 1980. V. 202. P. 115.
41. *Parkanyi L., Hencsei P., Bihatsi L. et al.* // J. Organomet. Chem. 1984. V. 269. P. 1.
42. *Korlyukov A.A., Antipin M.Yu., Buzin M.I. et al.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. 873.
43. *Forgacs G., Kolonits M., Hargittai I.* // Struct. Chem. 1990. V. 1. P. 245.
44. *Kemme A.A., Bleidelis Ya.Ya., Pestunovich V.A. et al.* // Dokl. AN SSSR. 1978. V. 243. P. 688.
45. *Hencsei P.* // Struct. Chem. 1991. V. 2. P. 21.
46. *Turley J.W., Boer F.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 4026.
47. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
48. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods. N.Y.: John Wiley and Sons, 2001. 833 p.
49. *Nicholson R.S.* // Anal. Chem. 1965. V. 37. № 11. P. 1351.
50. *Ziegler L.D., Hudson B.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 982.

УДК 541.49+548.736+546.811

## КАРБОКСИЛАТЫ Cu(II) И Co(II), СОДЕРЖАЩИЕ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2022 г. Л. Д. Попов<sup>1</sup>, \*, С. А. Бородкин<sup>1</sup>, М. А. Кискин<sup>2</sup>, А. А. Павлов<sup>3</sup>, \*\*, Н. Н. Ефимов<sup>2</sup>, Е. А. Уголкина<sup>2</sup>, В. В. Минин<sup>2</sup>, \*\*\*, И. Н. Щербаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: ldpopov@mail.ru

\*\*e-mail: pavlov@ineos.ac.ru

\*\*\*e-mail: minin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.02.2021 г.

После доработки 24.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

При взаимодействии ацетатов меди(II) и кобальта(II) с 3-[5-*n*-толил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]акриловой кислотой (HL) синтезированы комплексы состава [Cu<sub>2</sub>L<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (I) и [CoL<sub>2</sub>] (II). Кристаллическая структура комплекса I установлена методом РСА (CIF file CCDC № 2052347). Кристаллы моноклинные, пр. гр. *C2/c*, *a* = 26.056(4), *b* = 19.677(3), *c* = 13.998(2) Å, β = 91.571(3)°, *V* = 7175(2) Å<sup>3</sup>, ρ(выч.) = 1.026 г/см<sup>3</sup>, *Z* = 4. В молекуле I пара центросимметричных атомов меди связаны четырьмя мостиковыми карбоксильными группами. Внутримолекулярное расстояние Cu...Cu составляет 2.654(2) Å. Координационный полиэдр CuO<sub>5</sub> соответствует искаженной квадратной пирамиде. Изучены магнитные свойства комплексов. Показано, что в I магнитные взаимодействия между ионами меди(II) носят антиферромагнитный характер ( $2J = -185 \text{ см}^{-1}$ ). Приложение внешнего магнитного поля в случае II приводит к уменьшению скорости магнитной релаксации; наиболее вероятным путем релаксации намагниченности комплекса II является механизм Рамана и прямой механизм. Комплекс II, в отличие от комплекса меди(II), как в растворе, так и в твердой фазе, вероятно, имеет мономерное строение.

**Ключевые слова:** карбоксилаты, магнетохимия, ЯМР-спектроскопия, РСА

**DOI:** 10.31857/S0132344X22020062

Одной из важнейших проблем современной координационной химии является исследование реакций комплексообразования переходных металлов с полидентатными органическими лигандами. Сочетание свойств органических и неорганических веществ в координационных соединениях дают возможность получать новые гибридные материалы и выявлять участие комплексов металлов в химико-биологических процессах.

Карбоксилаты металлов занимают важное место в координационной химии благодаря их использованию в различных областях науки и техники [1, 2]. Их строение зависит как от природы металла и карбоновой кислоты, так и от условий синтеза [3, 4]. Особое место занимают непредельные карбоксилаты металлов [5, 6]. Они используются в качестве материалов для создания фотоактивных агентов [7–9],

катализаторов [10, 11], молекулярных магнетиков [12, 13], биомиметических моделей различных ферментов. Некоторые моно- и полимерные карбоксилаты являются хорошими прекурсорами для создания нанокompозитных и гибридных материалов [14–18].

В настоящей работе в качестве лиганда была выбрана 3-(5(*n*-толил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил) акриловая кислота (HL). Хорошо известно, что соединения, содержащие 1,3,4-оксадиазольный фрагмент, обладают ярко выраженной биологической активностью [19, 20], интересными фотохимическими свойствами [21–24]. Ранее нами были синтезированы и изучены комплексы цинка(II) [25, 26] и серебра(I) [27] с 1,3,4-оксадиазолилакриловыми кислотами. В связи с тем что комплексы меди(II) являются хорошими моделями металлопро-

теинов [28], а комплексы кобальта(II) способны проявлять аномальные магнитные свойства, связанные с замедленной релаксацией магнитной восприимчивости [29, 30], явлением спин-кроссовера [31–33], в настоящей работе исследованы комплексы меди(II) и кобальта(II) с HL –  $[\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{MeOH})_2]$  (I) и  $[\text{CoL}_2]$  (II).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ацетаты меди(II) и кобальта(II), метанол, ДМСО квалификации “х. ч.” фирмы Агрос.

Синтез комплексных соединений осуществляли по схеме 1.

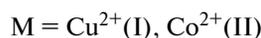
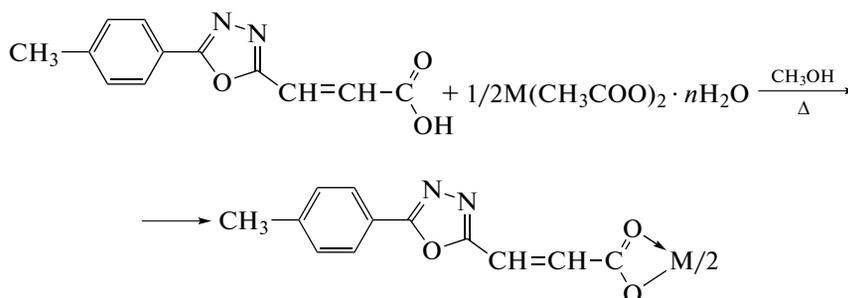


Схема 1.

**Синтез I.** К кипящей суспензии 0.200 г (4.30 ммоль) кислоты HL [34] в 10 мл метанола добавляли раствор 0.086 г (2.15 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) в 5 мл метанола. Сразу наблюдалось образование голубого осадка. Полученную суспензию кипятили 5 ч, отфильтровывали, промывали кипящим метанолом и высушивали в вакууме. Выход I 0.098 г (51%). По данным элементного анализа, соединение I отвечает составу  $\text{CuL}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Найдено, %: C 55.60; H 3.80; N 10.40; Cu 12.50.  
Для  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cu}$   
вычислено, %: C 54.20; H 4.00; N 10.11; Cu 11.47.

ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3077 сл, 1617 о.с, 1557 ср, 1532 ср, 1497 с, 1407 о.с, 1234 сл, 1187 сл, 1094 сл, 978 сл, 876 сл, 828 сл, 763 ср, 613 сл, 506 сл, 437 сл.

Монокристалл соединения  $\text{I} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , получали медленным испарением раствора комплекса меди(II) в метаноле.

**Синтез II.** К кипящей суспензии 0.200 г (4.30 ммоль) кислоты HL в 10 мл метанола добавляли раствор 0.107 г (2.15 ммоль) тетрагидрата ацетата кобальта(II) в 5 мл метанола и 0.048 г (4.30 ммоль) КОН в 5 мл метанола. Сразу наблюдалось образование розового осадка. Полученную суспензию кипятили 5 ч, отфильтровывали, промывали кипящим метанолом, высушивали в вакууме. Выход

II 0.120 г (71%). По данным элементного анализа, соединение II отвечает составу  $\text{CoL}_2$ .

Найдено, %: C 55.40; H 3.80; N 11.30; Co 11.70.  
Для  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{Co}$   
вычислено, %: C 55.74; H 3.48; N 10.83; Co 11.39.

ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3076 сл, 1614 о.с, 1585 ср, 1567 ср, 1497 о.с, 1397 о.с, 1309 сл, 1262 с, 1176 сл, 1092 сл, 1025 сл, 974 сл, 837 сл, 761 ср, 701 сл, 614 сл, 503 сл, 439 сл.

ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц; 293 К; ДМСО;  $\delta$ , м.д.): 4.05 (с., 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.51 (с., 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.68 (с., 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 12.11 (уш.с., CH), 35–45 (уш.с.,  $\text{CH}-\text{COO}$ ).

РСА монокристалла соединения  $\text{I} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  выполнен на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детектором ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) [35], по программе SADABS [36] введена полуэмпирическая поправка на поглощение ( $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.6055/0.7461$ ). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положение атомов водорода при атомах кислорода и углерода органических лигандов сгенерировано геометрически и уточнено в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [37] с использованием OLEX2 [38]. Вследствие разупорядоченности сольватных молекул рентгеноструктурные данные были скорректированы с помощью метода “squeeze” программы PLATON [39]. Относительно низкое качество кристаллов (было изучено несколько

кристаллов) обуславливает высокие значения  $R$ -факторов. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры I при  $T = 100(2)$  К:  $C_{50}H_{44}Cu_2N_8O_{14}$ ,  $M = 1108.00$  г/моль, пр. гр.  $C2/c$ , зеленый игольчатый кристалл,  $0.30 \times 0.05 \times 0.05$  мм,  $a = 26.056(4)$ ,  $b = 19.677(3)$ ,  $c = 13.998(2)$  Å,  $\beta = 91.571(3)^\circ$ ,  $V = 7175(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.026$  г см<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.645$  мм<sup>-1</sup>,  $1.30^\circ \leq \theta \leq 26.37^\circ$ , сегмент сферы  $-32 \leq h \leq 32$ ,  $-24 \leq k \leq 24$ ,  $-17 \leq l \leq 17$ , 27213 измеренных рефлексов, 7341 независимых рефлексов, 4687 отражений с  $I > 2.0\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0893$ ,  $\text{GOOF} = 1.231$ ,  $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.1433$ ,  $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.4306$ ,  $R_1$  (все данные) = 0.1855,  $wR_2$  (все данные) = 0.4609,  $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ ,  $e \text{ Å}^{-3} = -1.866/3.962$ .

Структурные параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2052347; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 300 (рабочая частота по ядрам <sup>1</sup>H – 300.13 МГц). Значения химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) определяли относительно остаточного сигнала растворителя ДМСО (<sup>1</sup>H – 2.50 м.д.).

Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре BRUKER Elexsys E680X в X-диапазоне (частота ~9.8 ГГц) при комнатной температуре (297 К).

Магнитное поведение комплексов исследовали методами статической и динамической магнитной восприимчивости с использованием автоматизированного комплекса проведения физических измерений PPMS-9 Quantum Design с опцией измерения магнитных свойств. Данное оборудование позволяет производить измерения в диапазоне температур 2–300 К в постоянных магнитных полях напряженностью до 9 Тл. При исследованиях динамической магнитной восприимчивости использовали переменные магнитные поля амплитудой 5, 3 и 1 Э для диапазонов частот 10–100, 100–1000 и 10–10000 Гц соответственно. Такие условия измерения позволяют избежать нагрева образца при низких температурах (может происходить при больших значениях амплитуды и частоты модуляции) и получить наилучшее соотношение сигнал/шум. Исследования магнитного поведения проводили на поликристаллических образцах, смоченных минеральным маслом (с целью предотвращения ориентации кристаллитов в магнитном поле) и запаянных в полиэтиленовые пакетики [40]. Парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) определяли с учетом диамагнитного вклада самого образца, оцененного из постоянных Паскаля, магнитных вкладов минерального масла и прободержателя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии ацетатов кобальта(II) и меди(II) с HL происходит образование комплексных соединений, отвечающих составу  $ML_2$ . В ИК-спектрах комплексов, по сравнению с ИК-спектром лиганда, происходит исчезновение полосы поглощения валентных колебаний ОН-группы (наблюдается в HL в области 2500–2600 см<sup>-1</sup>) и значительное уменьшение частоты валентных колебаний группы C=O (на ~100 см<sup>-1</sup>), свидетельствующее о координации карбонильной группы к иону металла. Строение комплекса I представляет собой классический биядерный тетракарбоксилатно-связанный димер меди(II), в котором центр инверсии расположен между атомами меди (Cu...Cu 2.654(2) Å) (рис. 1). Атомы кислорода карбоксилатных групп (Cu–O 1.948(7)–1.968(7) Å, OCuO 88.8(3)°–90.1(3)°, 167.8(3)°, 168.3(3)°) располагаются в основании квадратной пирамиды CuO<sub>5</sub> ( $\tau = 0.008$  [41], выход атома Cu(1) из плоскости O<sub>4</sub> составляет 0.20 Å). Атом кислорода молекулы метанола располагается в вершине пирамиды (Cu–O 2.134(7) Å). Расстояния Cu...Cu и Cu–O аналогичны наблюдаемым в подобных биядерных комплексах [42, 43]. Карбоксильная группа и оксидазольный фрагмент в обоих L лежат в одной плоскости (среднее отклонение атомов от плоскости составляет менее 0.088 Å). Угол между вышеуказанной плоскостью и бензольным кольцом составляет 11.7° и 23.4°. В кристалле между оксидазольным циклом (O(3)C(4)N(1)N(2)C(5)) и фенильным фрагментом соседней молекулы комплекса (C(6)–C(11),  $1-x, 1-y, 1-z$ ) наблюдается  $\pi$ – $\pi$ -стекинг-взаимодействия (расстояние между центроидами – 3.730(6) Å, угол между плоскостями – 6.5(5)°, кратчайшее расстояние между атомами колец – 3.572(4) Å), приводящих к образованию супрамолекулярной трехмерной пористой структуры, полости которой заполнены разупорядоченными сольватными молекулами (рис. 2).

Измерения статической магнитной восприимчивости комплексов проводили в диапазоне температур 2–300 К во внешнем магнитном поле напряженностью 5000 Э (рис. 3). Для комплексов II и I наблюдается принципиально различное поведение.

Значение величины  $\chi T$  для соединения II в пересчете на один атом металла при 300 К составляет 1.40 см<sup>3</sup> К/моль, что заметно меньше значения, характерного для невзаимодействующего иона  $Co^{2+}$ , находящегося в высокоспиновом состоянии ( $3d^7$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  $\chi T = 1.875$  см<sup>3</sup> К/моль) [44]. При охлаждении соединения II значения  $\chi T$  плавно уменьшаются до 1.19 см<sup>3</sup> К/моль при 100 К, а затем наблюдается более резкое уменьшение вплоть до 0.62 см<sup>3</sup> К/моль при 2 К. Следует отметить, что для комплексов Co(II), более характер-

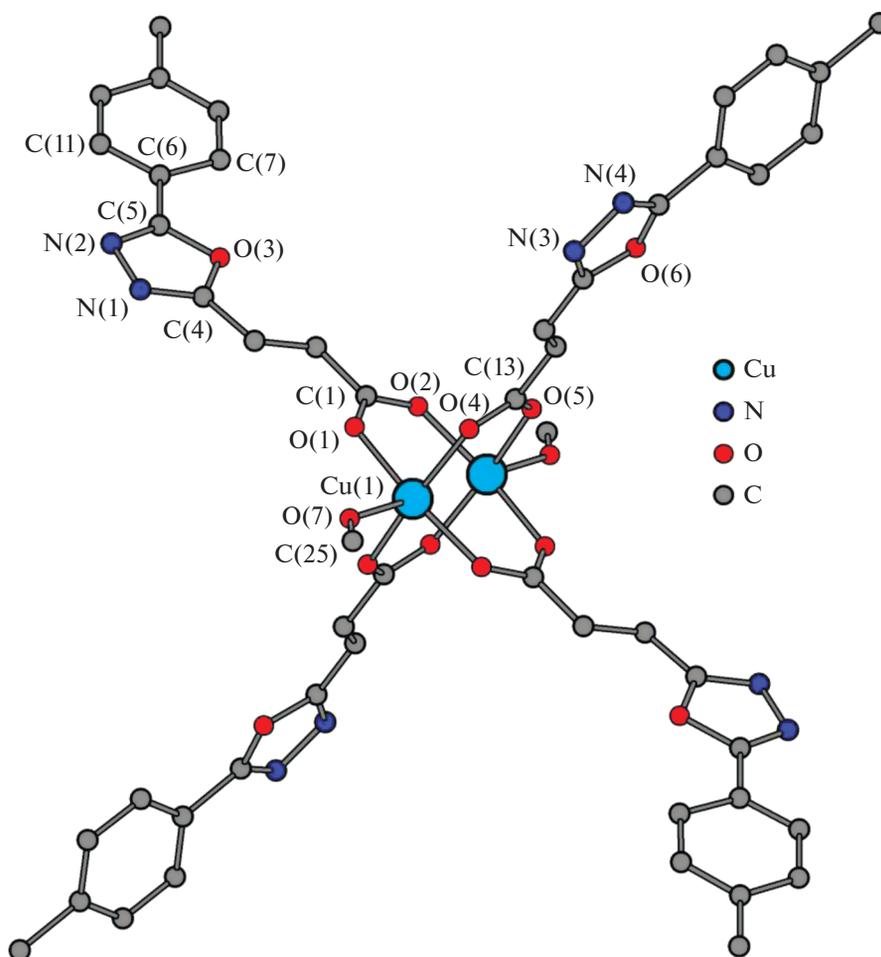


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I.

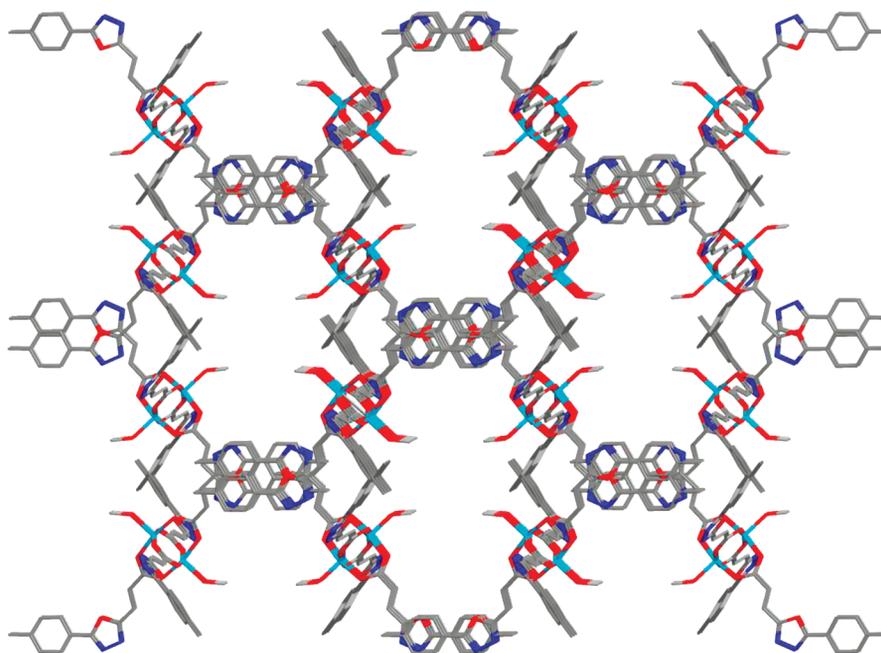


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул комплекса I в кристалле.

но завышение экспериментальных значений над теоретическими вследствие заметного спин-орбитального взаимодействия. Магнитное поведение комплекса II может указывать на наличие заметных взаимодействий антиферромагнитного типа, сильной магнитной анизотропии или заметной доли ионов кобальта, находящихся в низкоспиновом состоянии.

Для комплекса I значение  $\chi T$  при 300 К составляет  $0.57 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$  в расчете на два атома металла. Указанное значение заметно меньше величины, характерной для двух невзаимодействующих ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  $^2D_{5/2}$ ,  $\chi T = 0.76 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ ). При понижении температуры  $\chi T$  равномерно уменьшается до  $0.08 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$  при 100 К, а затем наблюдается более плавное уменьшение вплоть до  $0.02 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$  при 2 К. Такая зависимость типична для обменносвязанных биядерных комплексов меди. С целью определения величины параметра обменного взаимодействия, экспериментальную зависимость  $\chi T(T)$  аппроксимировали уравнением Блيني–Бауэrsa:

$$\chi = \left( N g^2 \mu_B^2 / 3kT \right) \left[ 1 + (1/3) \exp\{-2J/kT\} \right]^{-1},$$

где  $N$  – число Авагадро,  $g$  – фактор иона меди,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $k$  – постоянная Больцмана,  $J$  – параметр обмена. По данным ЭПР-спектроскопии, при моделировании температурной зависимости статической магнитной восприимчивости, с целью минимизации параметров подгонки и получения более реальных значений других параметров аппроксимации можно использовать в качестве  $g$ -фактора значения  $g_{\text{iso}} = (g_x + g_y + g_z)/3$ . В случае комплекса I значение  $g_{\text{iso}} = 2.134$ . С учетом возможного наличия мономерной примеси, в результате наилучшего приближения теоретической кривой к экспериментальным данным величина обменного интеграла оказалась равной  $2J = -185 \text{ см}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9898$ ). Содержание примеси мономера в исследуемом образце не превышало 5%. Данные статической магнитной восприимчивости однозначно подтверждают биядерное строение комплекса I [45–47].

Известно, что комплексные соединения, содержащие анизотропные ионы, могут проявлять свойства мономолекулярных магнетиков (SMM – от англ. single-molecule magnet), что подразумевает наличие медленной релаксации намагниченности. Среди ионов  $3d$ -металлов наиболее перспективными являются комплексные соединения, содержащие высокоспиновый ион  $\text{Co}^{2+}$  [48–52].

С целью определения времен релаксации намагниченности ионов кобальта в комплексе II были проведены измерения динамической магнитной восприимчивости. Даже при температуре 2 К измерения, проведенные в нулевом внешнем магнитном поле, показали отсутствие отличного

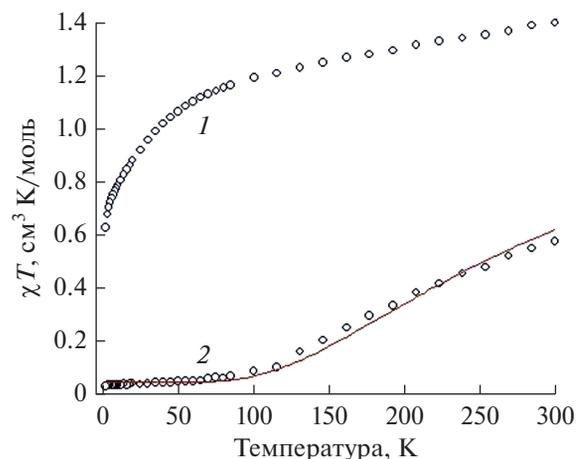
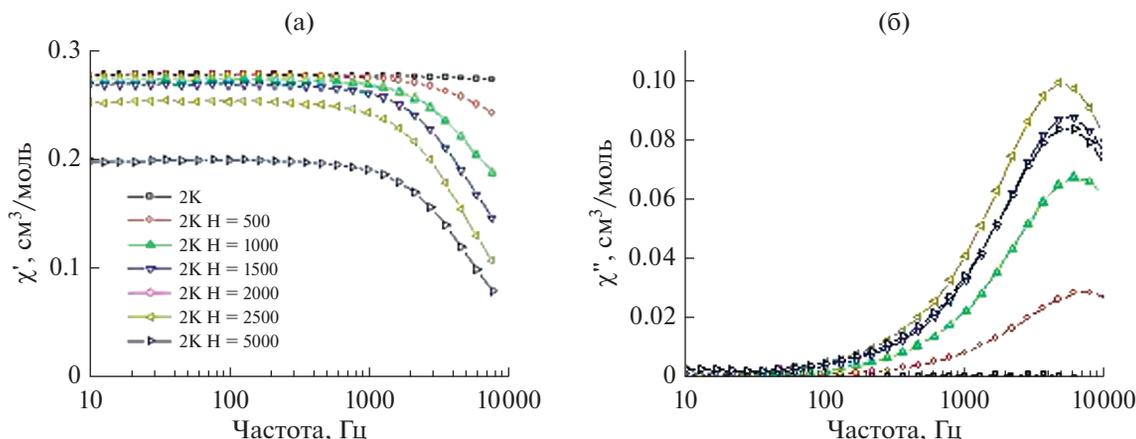


Рис. 3. Температурные зависимости  $\chi T$  соединений: II – в пересчете на один атом металла (1) и I – в пересчете на два атома металла (2) в магнитном поле 5000 Э. Линия – теоретическая кривая с параметрами, указанными в тексте.

от нуля сигнала на частотной зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости  $\chi''$  (рис. 4), что указывает на малое время релаксации намагниченности комплекса. Приложение внешнего магнитного поля может существенно увеличить время релаксации намагниченности вследствие уменьшения влияния эффекта квантового туннелирования (КТ). Увеличение времени релаксации может дать возможность наблюдать медленную релаксацию намагниченности в доступном для используемого оборудования диапазоне частот 10–10000 Гц.

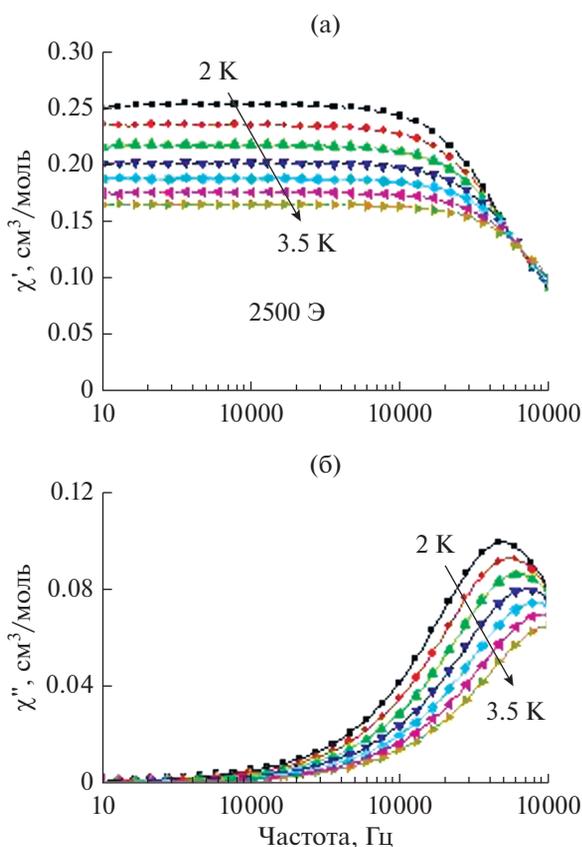
В случае комплекса II приложение внешнего магнитного поля приводит к уменьшению скорости магнитной релаксации, что позволяет наблюдать отличные от нулевых значения с максимумом на зависимостях  $\chi''$  от частоты осциллирующего магнитного поля. С целью определения температурной зависимости времени релаксации измерения изотерм частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости проводили при оптимальной напряженности магнитного поля – значении, при котором время релаксации намагниченности наибольшее. Наибольшее время релаксации соответствует наименьшему значению частоты осциллирующего магнитного поля, которой соответствует максимум частотной зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости. В результате измерения динамики магнитного поведения комплекса в магнитных полях различной напряженности оптимальное значение напряженности постоянного магнитного поля для комплекса II оказалось равным 2500 Э (рис. 5). Аппроксимацией экспериментальных данных обобщенной моделью Дебая (линии  $\chi''$  на рис. 5) определяли времена релаксации при фиксированных значениях температуры.



**Рис. 4.** Частотные зависимости действительной ( $\chi'$ ) (а) и мнимой ( $\chi''$ ) (б) компоненты динамической магнитной восприимчивости образца II при различных значениях напряженности магнитного поля.  $T = 2$  К.

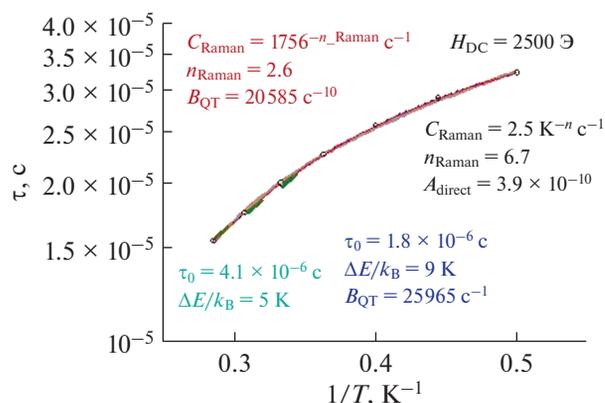
Экспериментальные значения времени релаксации от обратной температуры, изображенные в полулогарифмической системе координат, не ложатся на одну прямую линию (рис. 6), что указывает на наличие отличных от механизма Орбаха

( $\tau = \tau_0 \exp\{\Delta E/k_B T\}$ , уравнение Аррениуса) путей релаксации намагниченности образца. С целью возможности сравнения результатов настоящего исследования с другими работами, посвященными изучению динамики магнитного поведения комплексов кобальта, проводили аппроксимацию высокотемпературной (2.75–3.5 К) части зависимости  $\tau$  ( $1/T$ ) уравнением Аррениуса. Наилучшее приближение теоретической кривой к экспериментальным данным было получено при следующих значениях параметров:  $\tau_0 = 4.1 \times 10^{-6}$  с и  $\Delta E/k_B = 5$  К.



**Рис. 5.** Частотные зависимости действительной ( $\chi'$ ) (а) и мнимой ( $\chi''$ ) (б) компонент динамической магнитной восприимчивости образца II в интервале температур 2–3.5 К (шаг 0.25 К) при напряженности магнитного поля 2500 Э.

С целью установления наиболее вероятных путей релаксации намагниченности комплекса II, проводили аппроксимацию температурной зави-



**Рис. 6.** Зависимости времени релаксации от обратной температуры  $\tau(1/T)$  комплекса II при оптимальной напряженности магнитного поля 2500 Э. Красная сплошная линия – аппроксимация суммой механизмов релаксации Рамана и КТ; синяя пунктирная линия – аппроксимация суммой механизмов Орбаха и КТ; зеленая пунктирная линия – аппроксимация высокотемпературной части (2.75–3.5 К) уравнением Аррениуса; серая сплошная линия – аппроксимация суммой прямого механизма и механизма релаксации Рамана.

симости времени релаксации во всем диапазоне температур с использованием возможных механизмов релаксации. При анализе экспериментальных данных, кроме механизма релаксации Орбаха, использовали механизмы релаксации Рамана ( $\tau_{\text{Raman}}^{-1} = C_{\text{Raman}} T^{n_{\text{Raman}}}$ , где  $C_{\text{Raman}}$  и  $n_{\text{Raman}}$  – параметры механизма релаксации Рамана), КТ ( $\tau_{\text{КТ}}^{-1} = B_{\text{КТ}}$ , где  $B_{\text{КТ}}$  – скорость релаксации по механизму КТ) и прямой механизм релаксации ( $\tau_{\text{direct}}^{-1} = A_{\text{direct}} H^4 T$ ,  $A_{\text{direct}}$  – параметр прямого механизма релаксации), а также их линейные комбинации. Экспериментальные данные наиболее хорошо описываются зависимостями, определяемыми суммой механизмов релаксации Рамана и КТ с параметрами  $C_{\text{Raman}} = 1756 \text{ K}^{-n_{\text{Raman}}} \text{ c}^{-1}$ ,  $n_{\text{Raman}} = 2.6$ ,  $B_{\text{КТ}} = 20585 \text{ c}^{-1}$ ; Орбаха и КТ с параметрами  $\tau_0 = 1.8 \times 10^{-6} \text{ c}$ ,  $\Delta E/k_B = 9 \text{ K}$ ,  $B_{\text{КТ}} = 25965 \text{ c}^{-1}$ ; прямого механизма и механизма релаксации Рамана с параметрами  $C_{\text{Raman}} = 2.5 \text{ K}^{-n_{\text{Raman}}} \text{ c}^{-1}$ ,  $n_{\text{Raman}} = 6.7$ ,  $A_{\text{direct}} = 3.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ Oe}^{-4} \text{ c}^{-1}$  (рис. 6). Использование других механизмов релаксации и их комбинаций приводит к избыточной параметризации или неудовлетворительному соответствию между теоретической кривой и экспериментальными данными.

Эффект КТ иногда не подавляется даже достаточно сильным магнитным полем. Однако, как указано выше, приложение внешнего магнитного поля заметным образом влияет на скорость релаксации комплекса, уменьшая ее. На основании этого можно утверждать, что механизм КТ не задействован в релаксации намагниченности иона кобальта комплекса II в поле 2500 Э.

Для комплекса II, при учете механизма релаксации Орбаха, величина предэкспоненциального множителя  $\tau_0 \approx 10^{-6} \text{ c}$ . Времена релаксации, характерные для надбарьерного однофононного перемангничивания, соответствующего механизму Орбаха, должны принимать значения  $\sim 10^{-10} - 10^{-12} \text{ c}$  [53]. Использование суммы прямого механизма и механизма релаксации Рамана дает наиболее убедительное описание экспериментальной зависимости  $\tau$  ( $1/T$ ) с точки зрения величин параметров теоретической модели.

На основании вышесказанного, наиболее вероятным путем релаксации намагниченности комплекса II является механизм Рамана и прямой механизм.

Спектроскопия ЭПР позволяет установить наличие неспаренных электронов в координационных соединениях, определить строение координационной сферы иона, содержащего неспаренные электроны. Комплексные соединения, содержащие в своем составе ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , являются прекрасными объектами для исследований методом

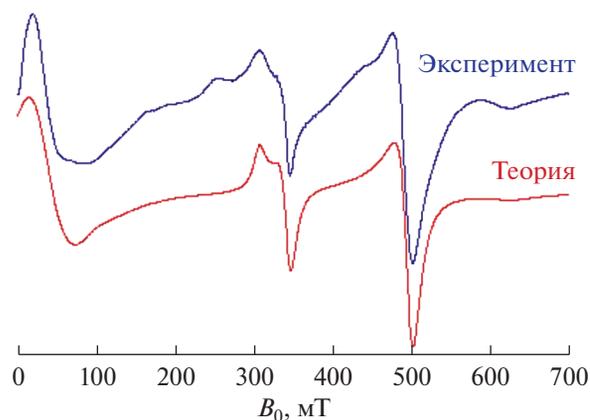


Рис. 7. Спектр соединения I при 293 К (порошок). Параметры теоретической модели:  $S = 1$ ,  $C = 85.7\%$ ,  $|D| = 0.3512 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_z = 2.320$ ,  $g_x = 2.042$ ,  $g_y = 2.040$ ;  $S = 1/2$ ,  $C = 14.3\%$ ,  $g_z = 2.300$ ,  $g_x = 2.055$ ,  $g_y = 2.055$ .

спектроскопии ЭПР. В частности, с применением метода ЭПР становится возможным однозначно различить моно-/бидерное строение комплексов этого иона [54].

Спектр ЭПР комплекса I (рис. 7) представляет собой суперпозицию сигнала димера меди (спин  $S = 1$ ) с тонкой структурой и спектра моноядерного комплекса меди(II) ( $S = 1/2$ ; сигнал в области магнитных полей  $\sim 350 \text{ мТ}$ ). Наличие сигнала моноядерного комплекса меди(II) ( $S = 1/2$ ) хорошо согласуется с исследованиями методом статической магнитной восприимчивости. При теоретическом описании спектра димера меди использовали аксиальный спиновый гамильтониан (СГ) с тонкой структурой:

$$H = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3),$$

где  $S = 1$ ,  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  – проекции полного спина на оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответственно;  $D$  – компонента тензора тонкого взаимодействия,  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  – компоненты  $g$ -тензора;  $H$  – приложенное магнитное поле.

Компьютерное моделирование спектра ЭПР, описываемого СГ, проводили с использованием метода Белфорда (eigenfield method) [55]. Наилучшее совпадение между экспериментальными данными и теоретической кривой было получено для значений параметров, приведенных в подписи к рис. 7.

Спектр ЭПР комплекса II при комнатной температуре представляет собой широкую неразрешенную линию. Следует отметить, что сигнал ЭПР при комнатной температуре возможно наблюдать только, если ион кобальта  $\text{Co}^{2+}$  в соединении находится в низкоспиновом состоянии. Это подтверждается данными статической магнитной восприимчивости о сосуществовании вы-

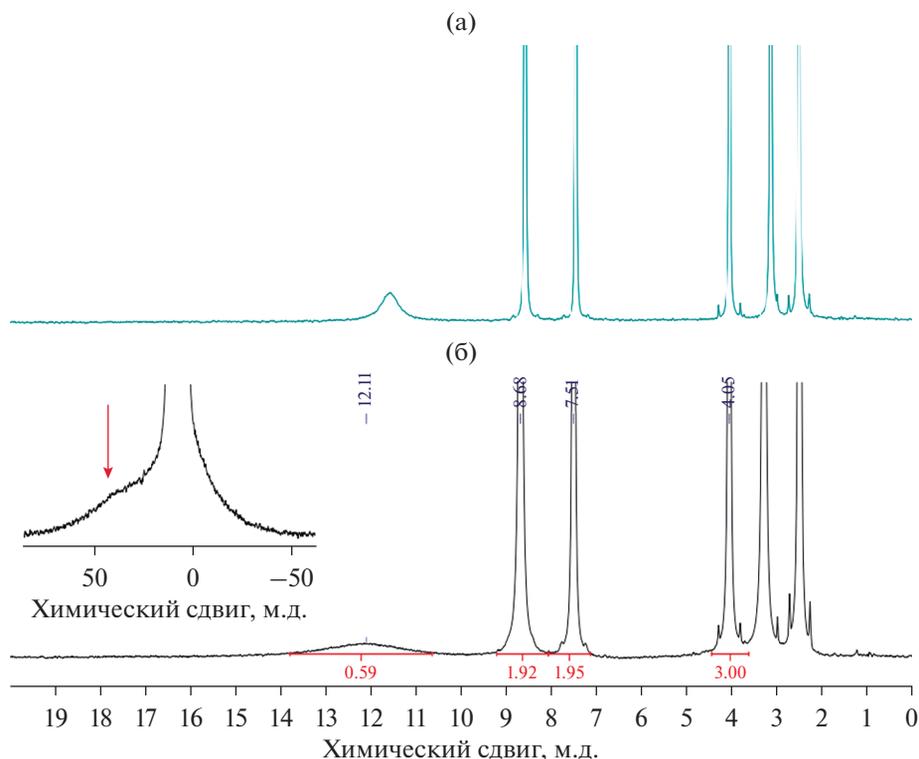


Рис. 8. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса II, зарегистрированные при температурах 293 К (а) и 340 К (б).

сокоспиновых и низкоспиновых соединений кобальта в исследуемом веществе.

Комплекс кобальта II был протестирован на наличие эффекта спинового кроссовера методом ЯМР. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса II (рис. 8) наблюдается сильное уширение сигналов, нехарактерные для диамагнитных спектров значения  $^1\text{H}$  химических сдвигов в несколько десятков м.д., а также изменение этих значений с температурой (как следствие закона Кюри), что красноречиво говорит о парамагнитной природе исследуемого образца. Как правило, скорость ядерной релаксации (и, следовательно, уширение) связано с удалением ядра от парамагнитного центра [56]. В спектре соединения II также прослеживается данная закономерность: сигнал метильной группы наименее уширен (полная ширина на  $1/2h_{\text{max}}$  равна 8.0 Гц), сигналы протонов фенильного фрагмента более уширены (18.5 и 27.1 Гц), а сигналы СН-протонов уширены наибольшим образом (~550 и 4000 Гц), что делает их трудноразличимыми на спектре. Таким образом, количество, интегральные интенсивности и релаксационные характеристики сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  II соответствуют составу комплекса, что говорит о его стабильности в растворе ДМСО. Кроме того, уменьшение парамагнитных сдвигов при увеличении температуры свидетельствует об отсутствии спинового перехода в исследуемом температурном

диапазоне 293–340 К [57]. Таким образом, для данного соединения явление спин-кроссовера не наблюдается.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ, магнитные и ЭПР исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

ЯМР-исследования выполнены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-00194).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
2. Tokito S., Noda K., Tanaka H. et al. // Synth. Met. 2000. V. 111–112. P. 393.
3. Mehrotra R.C., Bohra R. Metal Carboxylates. London: Academic Press, 1983. 396 p.

4. Кискин М.А., Еременко И.Л. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 627.
5. Джардималиева Г.И. Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 270.
6. Schubert U. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 3487.
7. Петухова М.В., Петровичева Н.В., Мирочник А.Г. и др. // Высокомол. соед. Б. 2000. Т. 44. С. 1267.
8. Ling Q.D., Cai Q.L., Kang E.T. et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2741.
9. Ling Q., Yang M., Wu Z. et al. // Polymer. 2001. V. 42. P. 4605.
10. Metal Complexes and Metals in Macromolecules / Eds. Wohrle D., Pomogailo A.D. Wiley VCH, 2003. P. 667.
11. Supported Catalysts and Their Applications / Eds. Sherrington D.C., Kubert A.P. Cambridge: Royal Soc. Chem., 2001. P. 250.
12. Shcherbakov I.N., Ivanova T.M., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 421. P. 507.
13. Иванова Т.М., Маслаков К.И., Линко Р.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 878 (Ivanova T.M., Maslakov K.I., Linko R.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 7. P. 670). <https://doi.org/10.1134/S0036023614070067>
14. Liu G., Yan X. Lu Z. et al. // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 4985.
15. Hu N.X., Esteghamatian M., Xie S. et al. // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 17. P. 1460.
16. Gao M.Y., Yang Y., Yang B. et al. // Chem. Commun. 1994. P. 2779.
17. Волков А.В., Москвина М.А., Карачевцев И.В. и др. // Высокомол. соед. А. 1998. Т. 40. С. 45.
18. Uflyand I.E., Shcherbakov I.N., Popov L. D. et al. // J. Coord. Chem. 2020. V. 73. № 24. P. 3465.
19. Mazumder S.A., Yar M.S., Mazumder R. et al. // Synth. Commun. Rev. 2017. V. 47. № 20. P. 1805.
20. Попов Л.Д., Зубенко А.А., Фетисов Л.Н. и др. // Биоорг. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 225.
21. Feng L., Wang X., Chen Z. // Spectrochim. Acta. A. 2008. V. 71. № 2. P. 312.
22. Tangb H., Zhanga Zh., Yuana J. et al. // Synthetic Metals. 2009. V. 159. P. 72.
23. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Викрищук Н.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 1. С. 159.
24. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 3. С. 512.
25. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Душенко Г.А. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 4. С. 700.
26. Mikhailov I.E., Popov L.D., Tkachev V.V. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1157. P. 374.
27. Кокунов Ю.В., Горбунова Ю.Е., Попов Л.Д. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 6. С. 323 (Kokunov Yu.V., Gorbunova Yu.E., Popov L.D. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 6. P. 361). <https://doi.org/10.1134/S1070328416060038>
28. Ураев А.И. Автореф. дис. ... док. хим. наук. Ростов-на-Дону, 2014. 52 с.
29. Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // Dalton. Trans. 2019. V. 48. № 20. P. 6960.
30. Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Korchagin D.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 47. P. 25957.
31. Goodwin H.A. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 234. P. 23.
32. Murray K.S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. № 20. P. 3101.
33. Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14759.
34. Рожков С.С., Овчинников К.Л., Красковская Г.Г. и др. // Журн. орг. химии. 2015. Т. 51. № 7. С. 1000.
35. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
36. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
37. Sheldrick G. // Acta Crystalligr. A. 2007. V. 64. P. 112.
38. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
39. Spek A.L. // Acta Crystalligr. C. 2015. V. 71. P. 9.
40. Петросяни С.П., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Новоторцев В.М. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 6. С. 383 (Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Novotortsev V.M. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 12. P. 733). <https://doi.org/10.1134/S1070328418120060>
41. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al. // Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1349.
42. Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. С. 1660.
43. Гоголева Н.В., Александров Г.Г., Павлов А.А. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 1. С. 3 (Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G., Pavlov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 2. P. 91). <https://doi.org/10.1134/S1070328418020057>
44. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1984. 272 с.
45. Lukov V.V., Tsaturyan A.A., Tupolova Y.P. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1199. P. 126952.
46. Кочнева И.К., Полякова И.Н., Авдеева В.В. и др. // Докл. РАН. 2017. Т. 474. № 5. С. 581.
47. Gusev A.N., Nemes I., Herchel R. et al. // Dalton Trans. 2019. № 48. P. 3052.
48. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 9. P. 2054.
49. Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Savkina S.A. et al. // ChemPhysChem. 2019. V. 20. № 8. P. 1001.
50. Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
51. Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 12. P. 6943.
52. Varzatskii O.A., Kats S.V., Pavlov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 413.
53. Polyzoou C.D., Koumoussi E.S., Lada. Z.G. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 14812.
54. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 339 с.
55. Belford G., Belford R.L., Burkhaven J.F. // J. Magn. Res. 1973. V. 251. № 11. P. 2749.
56. Solomon I. // Phys. Rev. 1955. V. 99. P. 559.
57. Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin, M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 24. P. 14759.

УДК 546.4+546.05+546.55+546.43+547.7+547.8+579.8

## БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II) И Mg(II) С 2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ *IN VITRO* В ОТНОШЕНИИ *Mycobacterium smegmatis* И SKOV3

© 2022 г. И. А. Лупенко<sup>1</sup>\*, М. Е. Никифорова<sup>1</sup>, К. А. Кошенкова<sup>1, 2</sup>, М. А. Кискин<sup>1</sup>, Ю. В. Нелюбина<sup>3</sup>, П. В. Примаков<sup>3</sup>, М. В. Федин<sup>4</sup>, О. Б. Беккер<sup>5</sup>, В. О. Шендер<sup>6</sup>, И. К. Мальянц<sup>2, 6</sup>, И. Л. Еременко<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт элементарных органических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>5</sup>Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, Москва, Россия

<sup>6</sup>Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины Федерального медико-биологического агентства, Москва, Россия

\*e-mail: irinalu05@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.06.2021 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 13.07.2021 г.

Взаимодействием ацетата меди(II) и оксида магния(II) с 2-фуранкарбоневой кислотой (HFur) в ацетонитриле получены соединения состава  $[\text{Cu}_2(\text{Fur})_4(\text{MeCN})_2]$  (I) и  $[\text{Mg}_2(\text{Fur})_4(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II). По данным PCA (CIF files CCDC № 2085817 (I), 2085818 (II)) оба комплекса биядерные; металлоостов I соответствует тетракарбоксилатно связанному  $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Fur})_4\}$ , координационное число атома меди ( $\text{CuNO}_4$ ) равно пяти, в II атомы металлов связаны двумя карбоксилатными группами и молекулой воды, координационное окружение металлоцентров достраивается до полиэдра ( $\text{MgO}_6$ ) атомами кислорода Fur-анионов и молекул воды. По данным ЭПР-спектроскопии, в I наблюдаются обменно-связанные димеры меди(II) со значительным расщеплением в нулевом поле. Для I и II определены антибактериальная активность в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* и цитотоксичность в отношении клеток аденокарциномы яичника человека SKOV3 и нормальных клеток фибробластов человека линии HDF.

**Ключевые слова:** медь(II), магний, 2-фуранкарбоневая кислота, кристаллическая структура, ЭПР-спектроскопия, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0132344X22020049

Развитие таргетной медицинской химии связано с поиском биологически активных молекул, способных одновременно воздействовать на несколько биомишеней (компоненты клеточной стенки, метаболизм ДНК, механизмы блокировки процессов транскрипции/трансляции и т.д.) [1–3]. К числу таких молекул могут относиться координационные соединения определенного состава и строения. В настоящее время использование комплексов с эссенциальными (жизненно-необходимыми) металлами считается одной из стратегий повышения антимикробной активности, например, против чувствительных мультирезистентных штаммов микобактерий туберкулеза

(МБТ), а также МБТ в дормантном (спящем) состоянии [4–7].

К числу перспективных биокомплексобразователей относится медь, входящая в состав многочисленных ферментов в живых организмах и выполняющая самые разнообразные функции (например, окислительно-восстановительные, являясь частью ферментов дыхательной цепи) [8–12]. Недавние исследования A.N. Ngwane продемонстрировали на химиотерапевтическом препарате элсключомол (эффективен против МБТ H37Rv с минимальной ингибирующей концентрацией (МИК) 4 мг/л) повышение эффективности более чем в 65 раз при комплексобразовании с медью(II) [9, 13]. К числу важных биометаллов от-

носится также магний, участвующий в каскаде реакций энергетического обмена, проведении нервных импульсов, сокращении мышечных волокон, производстве нуклеиновых кислот и т.д. [14, 15]. Однако комплексообразование с ионами  $Mg^{2+}$  зачастую демонстрирует совершенно другие схемы связывания, чем соответствующие соединения металлов ПА-группы [16–26]. Данный эффект в первую очередь обусловлен различиями в соотношении заряда к ионному радиусу ( $Mg^{2+}$  0.801,  $Ca^{2+}$  0.987,  $Sr^{2+}$  1.076,  $Ba^{2+}$  1.118 [27]). Например, при взаимодействии с карбоксилат-анионами магний часто проявляет тенденцию к окружению молекулами воды, нежели карбоксилат-анионами (этот факт дополнительно был объяснен с помощью квантово-химических расчетов [28]). Ранее проведенные нами исследования [29–34] биологической активности фураатных комплексов Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с различными N,O-донорными лигандами *in vitro* показали их эффективность против непатогенного микобактериального штамма *Mycobacterium smegmatis*. В связи с этим целью данного исследования является разработка методики синтеза комплексов Cu(II) и Mg(II) с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты (**HFur**) –  $[Cu_2(Fur)_4(MeCN)_2]$  (I) и  $[Mg_2(Fur)_4(H_2O)_5] \cdot MeCN \cdot H_2O$  (II), установление структуры полученных соединений и характера электронных взаимодействий по данным ЭПР-спектроскопии для I, а также определение биоактивности *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis* и клеток аденокарциномы яичника человека (*SKOV3*) для комплексов I и II.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды и растворителей без дополнительной очистки: ацетонитрила (“ос. ч.”, Химмед) и этанола (96%). Для синтеза использовали коммерчески доступные реактивы: 2-фуранкарбоновая кислота (98%, Acros), медь(II) ацетат моногидрат (95%, Acros), MgO (97%, Acros).

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000  $cm^{-1}$ . Спектры ЭПР получали на коммерческом спектрометре Bruker Elexsys E580 в Q-диапазоне (34 ГГц) в стационарном режиме. Использовалась температурная система Oxford Instruments ( $T = 4–300$  К). Все расчеты проводили в среде EasySpin для Matlab [35].

Биологическую активность I и II определяли в тест-системе *M. smegmatis*  $mc^2$  155 методом бумажных дисков. Фиксировали величину зоны подавления роста штамма, засеянного газоном на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, содержащих вещество в различных концентрациях. Бактерии, смытые с чашек Петри со средой Триптон-соевый агар M-290 (Himedia), выращивали в течение ночи в жидкой среде Lemco-TW (Lab Lemco' Powder 5  $g\ l^{-1}$  (Oxoid), Peptone special 5  $g\ l^{-1}$  (Oxoid), NaCl 5  $g\ l^{-1}$ , Tween-80) при 37°C до среднелогарифмической фазы роста при оптической плотности  $OD_{600} = 1.5$  смешивали с расплавленной агаризованной средой M-290 в соотношении 1 : 9 : 10 (культура : Lemco-TW : M-290). Культуру инкубировали в течение 24 ч при 37°C. МИК считали концентрацию вещества, при которой зона подавления роста минимальна. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является концентрация вещества < 100 мкг/диск. Метод испытания включает количественную оценку диаметра зоны подавления роста культуры *M. smegmatis*, выращенной газоном на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, пропитанных испытуемыми соединениями. Исследуемые соединения наносили на диски в разных концентрациях и регистрировали диаметр halo (зона ингибирования роста).

Цитотоксический эффект различных концентраций комплексов I и II на клетки аденокарциномы яичника человека *SKOV3* и дермальные фибробласты человека (*HDF*) измеряли с помощью МТТ-теста. Данный тест основан на измерении активности митохондриального фермента сукцинатдегидрогеназы и широко используется для оценки противораковой активности потенциальных препаратов *in vitro*. По данным МТТ-теста была вычислена доза полумаксимального ингибирования (**IC50**) для обоих веществ. Клетки *SKOV3* получены из коллекции АТСС, первичная культура *HDF* получена от здорового донора. Клетки *SKOV3* и *HDF* культивировали в среде DMEM (10% FBS, 2 мМ глутамин, 1% генматин). Культивирование клеток осуществляли в пластиковых флаконах в стерильных условиях, клетки инкубировали при 37°C в условиях 5%  $CO_2$ .

Стоковые растворы (50 мМ) соединений I и II готовили в ДМСО, при добавлении к клеткам их разбавляли до необходимых концентраций в культуральной среде *SKOV3* и *HDF* сажали в лунку 96-луночных планшетов в количестве  $4 \times 10^3$  клеток и  $3.5 \times 10^3$  клеток на лунку соответственно. Клеткам давали прикрепиться в течение 14 ч, после чего методом раститровки вводили различные концентрации тестируемых соединений или ДМСО (в качестве контроля) в трех повторах.

Конечный объем среды в лунках составлял 100 мкл. Через 48 ч с момента добавления препаратов жизнеспособность клеток измеряли с помощью реагента МТТ (Sigma). В лунки с клетками (100 мкл среды) добавляли по 10 мкл рабочего раствора МТТ (7 мг/мл), инкубировали в течение 3 ч, после чего среду заменяли на раствор ДМСО. С помощью планшетного спектрофотометра (TECAN Infinite M Plex) определяли оптическую плотность каждой лунки при 570 нм с последующим вычитанием фонового поглощения. Значение концентрации, дозу ингибирования IC<sub>50</sub>, определяли на основе дозозависимых кривых.

**Синтез [Cu<sub>2</sub>(Fur)<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] (I).** Навески Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (0.182 г, 1 ммоль) и HFur (0.224 г, 2 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. Полученную реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 3 ч. Полученный сине-зеленый раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались кристаллы зеленого цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией, промывали MeCN и сушили на воздухе. Выход I 0.25 г (76%).

Найдено, %: С 44.23; Н 3.06; N 4.41.

Для C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> (I)

вычислено, %: С 44.11; Н 2.88; N 4.29.

ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 3360 у.сл, 3134 сл, 3120 сл, 3079 сл, 3060 сл, 3023 о.сл, 1695 у.сл, 1601 ср, 1568 о.с, 1495 ср, 1481 с, 1474 о.с, 1447 сл, 1385 о.с, 1370 о.с, 1356 о.с, 1322 о.сл, 1286 сл, 1258 сл, 1257 сл, 1225 ср, 1172 ср, 1187 о.с, 1137 ср, 1126 сл, 1075 ср, 1056 ср, 1032 о.сл, 1019 о.с, 1007 о.с, 928 с, 896 о.сл, 883 с, 853 сл, 812 ср, 782 с, 766 о.с, 731 ср, 663 сл, 650 сл, 598 у.ср, 547 у.ср, 468 с.

**Синтез [Mg<sub>2</sub>(Fur)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] · MeCN · H<sub>2</sub>O (II).** К навескам MgO (0.100 г, 2.48 ммоль) и HFur (0.556 г, 4.96 ммоль) приливали в 25 мл EtOH и перемешивали при 70°C до полного растворения компонентов. Полученный прозрачный раствор упаривали досуха, к остатку приливали 10 мл смеси растворителей MeCN : EtOH (1 : 1). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в условиях медленного испарения растворителя. Выпавшие через 2 нед. бесцветные прямоугольные кристаллы отделяли от раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход II 0.65 г (81% в пересчете на исходное количество MgO).

Найдено, %: С 42.06; Н 4.24; N 2.22.

Для C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>18</sub>NMg<sub>2</sub>

вычислено, %: С 41.16; Н 4.33; N 2.18.

ИК (ν, см<sup>-1</sup>): 3522 ср, 3358 у.ср, 3145 сл, 3131 о.сл, 1615 с, 1580 с, 1479 о.с, 1415 с, 1397 о.с, 1368 о.с, 1228 ср, 1195 с, 1144 ср, 1127 ср, 1079 ср, 1015 с, 932 ср,

884 ср, 844 сл, 784 о.с, 752 о.с, 613 сл, 596 ср, 549 о.с, 481 ср.

**РСА** комплексов I и II проведен при 120 К на дифрактометре Bruker Apex II DUO (CCD-детектор, MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [36] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [37] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода молекулы воды локализованы из разностных Фурье-синтезов, а положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически. Все они уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Диффузный вклад разупорядоченных молекул растворителя описан с помощью опции Bypass (a.k.a. squeeze) пакета программ [37]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2085817 (I) и 2085818 (II); deposit@ccdc.cam.uk).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования, комплекс I, кристаллизуется в триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$  в виде сольвата с ацетонитрилом. Строение молекулы комплекса I, которая в кристалле занимает частное положение – центр инверсии, расположенный между двумя ионами меди(II), соответствует модели “китайского фонарика” (рис. 1, табл. 2). Координационное окружение ионов меди(II) образуют четыре атома азота 2-фуранкарбонной кислоты, и атомом азота координированной молекулы ацетонитрила в вершинах квадратной пирамиды. Данный тип тетракарбоксилатно связанного мотива достаточно типичен для комплексов меди и цинка [29, 38, 39]. В отсутствие подходящих доноров водородных связей между собой молекулы комплекса I связаны множеством слабых взаимодействий, в первую очередь контактами C–H...O и C–H...N, с образованием трехмерного каркаса (рис. 2).

В комплексе II (рис. 3, табл. 2) два симметрически независимых атома магния(II) связаны между собой двумя μ-мостиковыми Fur-анионами (Mg–O 2.013(4)–2.100(4) Å) и атомом кислорода молекулы воды (Mg–O 2.080(4) и 2.131(4) Å). Координационное окружение Mg(2) достраивается до тетрагонально-бипирамидального за счет связывания с атомами O трех терминальных молекул воды (Mg–O 2.059(4) – 2.108(4) Å), а иона Mg(1) – с атомом O молекулы воды (Mg–O 2.042(3) Å) и еще двух карбоксилат-анионов (Mg–O 2.078(4) и

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{24}H_{18}N_2O_{12}Cu_2$	$C_{22}H_{27}NO_{18}Mg_2$
<i>M</i>	653.48	642.066
<i>T</i> , К	120	
Сингония	Триклинная	
Пр. гр.	$P\bar{1}$	
Размер кристалла, мм; цвет	$0.2 \times 0.1 \times 0.1$ ; бирюзовый	$0.3 \times 0.2 \times 0.1$ ; бесцветный
<i>a</i> , Å	7.164(3)	10.617(3)
<i>b</i> , Å	9.317(4)	10.990(3)
<i>c</i> , Å	9.953(4)	12.899(3)
$\alpha$ , град	79.997(8)	102.611(5)
$\beta$ , град	71.207(8)	98.929(5)
$\gamma$ , град	79.219(9)	91.876(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	613.2(4)	1447.4(6)
<i>Z</i>	1	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.770	1.473
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.806	0.166
<i>F</i> (000)	330	668
Область сбора данных по $\theta$ , град	2.178–25.999	1.64–26.00
Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 8$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-12 \leq l \leq 12$	$-15 \leq h \leq 15$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-18 \leq l \leq 18$
Число измеренных отражений	5962	19661
Число независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2409 (0.0709)	5512 (0.0644)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1890	4082
Переменных уточнения	182	430
GOOF	1.024	1.064
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0604$ , $wR_2 = 0.1517$	$R_1 = 0.0906$ , $wR_2 = 0.2365$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0785$ , $wR_2 = 0.1625$	$R_1 = 0.1153$ , $wR_2 = 0.2534$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	-1.611/1.709	-0.6140/1.1190

2.108(4) Å) в роли монодентатных лигандов. Некоординированные атомы О монодентатно связанных Fur-анионов участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей с двумя атомами водорода мостиковой молекулы воды (O...O 2.535(5)–2.682(5) Å, угол ОНО 144°–157°) (рис. 3). Строение комплекса II аналогично строению известного комплекса  $[Mg_2(Fur)_4(H_2O)_5] \cdot H_2O$  [40], отличие заключается лишь в дополнительной сольватной молекуле ацетонитрила. В кристалле II молекулы комплекса связываются в

центросимметричные димеры за счет водородных связей между атомами Н терминальной молекулы воды, координированной к иону Mg(1), и двумя атомами кислорода Fur-анионов, координированными к аналогичному иону магния (O...O 2.804(5) и 2.826(6) Å, угол ОНО 144° и 146°) (рис. 4, табл. 3). Еще три молекулы воды, выполняющие функцию терминальных лигандов у иона Mg(2), образуют межмолекулярные водородные связи с атомами кислорода карбоксилатных групп соответствующих анионов (O...O 2.749(5)–3.132(6) Å,

угол ОНО 135°–167°) и атомами О в их гетероциклах (О...О 2.864(5) Å, угол ОНО 117°). Водородные связи с сольватными молекулами воды (О...О 2.707(7) Å, угол ОНО 142°) и ацетонитрила (О...N 2.810(9) Å, угол ОНН 160°) завершают формирование трехмерного водородно-связанного каркаса.

Для I были получены спектры стационарного ЭПР в Q-диапазоне при 293 и 150 К (рис. 5). Спектры представляют собой классическую картину обменно-связанных димеров меди со значительным расщеплением в нулевом поле (РНП) и соответствуют термически заселенному триплетному состоянию. Интенсивность спектра заметно падает при понижении температуры от 293 К (рис. 5а) до 150 К (рис. 5б), свидетельствуя о сильном внутримолекулярном антиферромагнитном обменном взаимодействии порядка 100–200 см<sup>-1</sup>. Небольшой дополнительный пик ~1150 мТл, который хорошо определяется при 293 К и слабо виден при 150 К, является проявлением более слабых междимерных обменных взаимодействий в кристалле, которые приводят к обмену ориентаций [41]. Спектры могут быть хорошо рассчитаны с использованием следующего набора параметров:  $g = [2.06 \ 2.06 \ 2.38]$ ,  $D = 384$  мТл,  $E \sim 0$ ,  $A = [0 \ 0 \ 210]$  МГц, где  $D$ ,  $E$  – скалярные параметры РНП.

Антибактериальная активность соединений I и II была определена в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*. Все полученные результаты биоактивности *in vitro* исследованных соединений соотносились с активностью для изониазида (INH) и рифампицина (Rif) в данных условиях эксперимента. Вещества наносили на диски в разных концентрациях. Результаты антибактериальной активности в тестовой системе *M. smegmatis* mc<sup>2</sup> 155 и ее изменение с течением времени для соединений I и II приведены в табл. 4. Как видно из данных табл. 4, I проявляет биологическую активность, примерно сопоставимую с активностью индивидуальной HFur. Однако по сравнению с ранее исследованными комплексами меди(II), например [Cu(Fur)<sub>2</sub>(Bipy)(H<sub>2</sub>O)] и [Cu(Fur)<sub>2</sub>(Phen)], где появление дополнительных лигандов Bipy/Phen (помимо анионов 2-фуранкарбоневой кислоты) заметно усиливает биоактивность соединений [29, 31], активность I оказывается значительно ниже. Комплекс II, в отличие от I, практически не проявляет биологической активности (табл. 4). Значение МИК одно из самых низких в исследованном ряду фуранкарбоксилатных комплексов Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II) (табл. 4) [29–34]. Таким образом, по чувствительности микобактериальной стенки к катионам можно построить следующую зависимость:

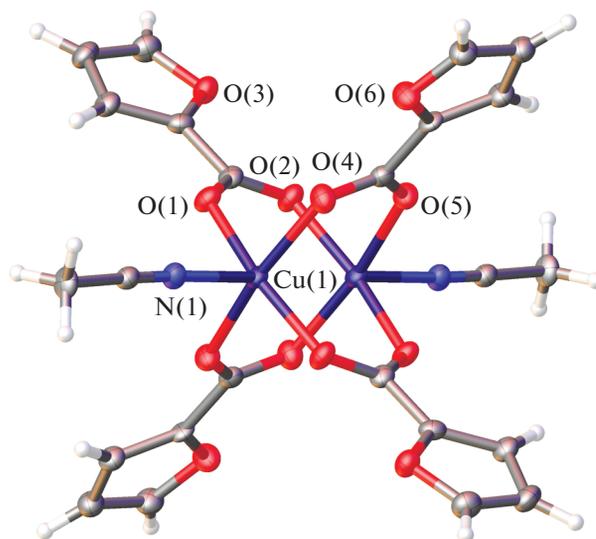
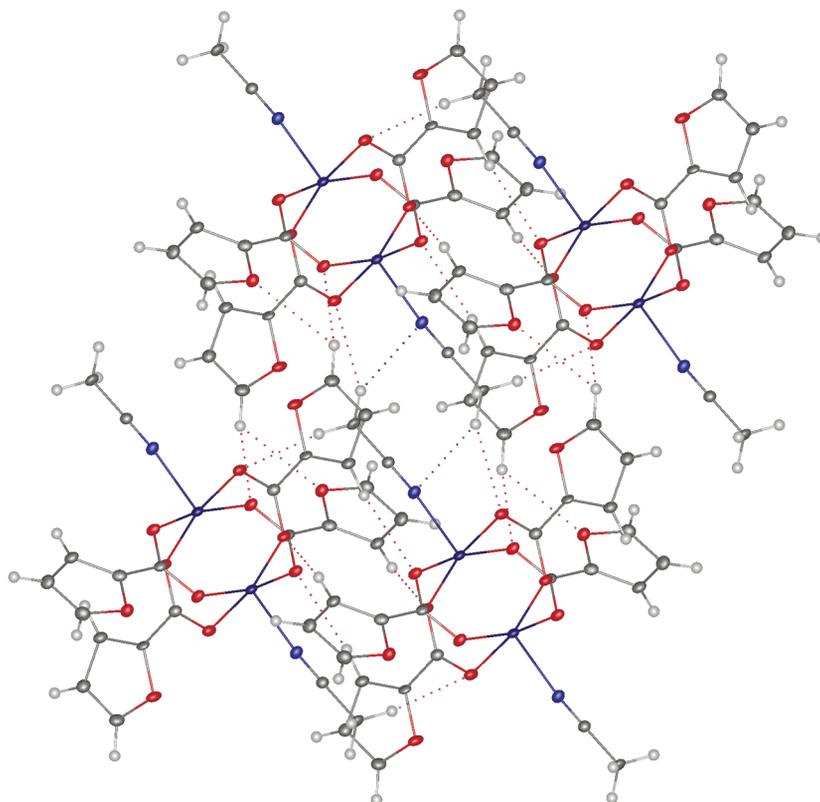


Рис. 1. Общий вид комплекса I. Атомы водорода не показаны для ясности, неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ( $p = 50\%$ ), а нумерация приведена только для гетероатомов независимой части элементарной ячейки.

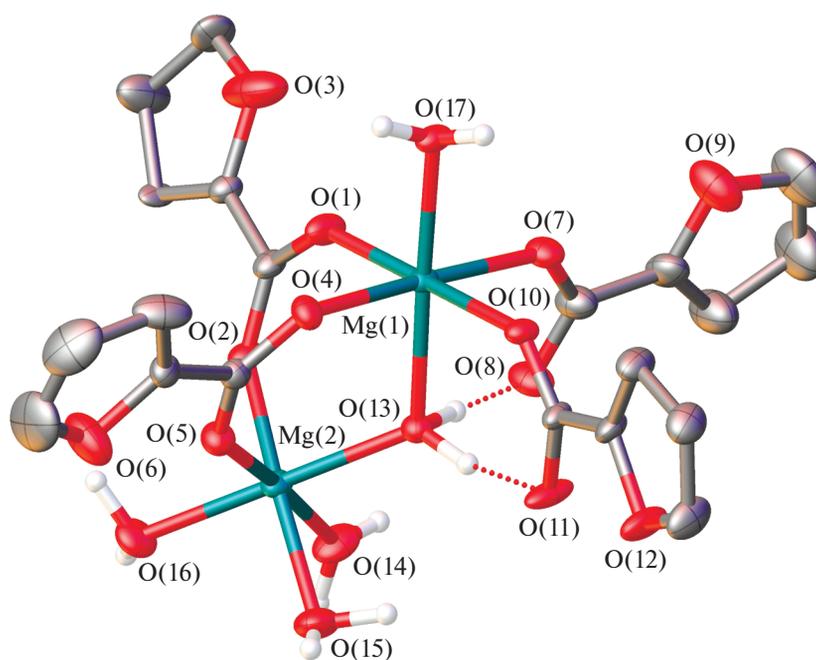
Для комплексов I и II была определена цитотоксичность в отношении клеток аденокарциномы яичника человека SKOV3 и нормальных клеток фибробластов человека линии HDF. На основе данных МТТ-теста была вычислена доза ингибиро-

Таблица 2. Основные длины связей для I и II

Связь	$d$ , Å
I	
Cu(1)–O(1)	1.971(3)
Cu(1)–O(5)	1.977(4)
Cu(1)–O(2)	1.988(4)
Cu(1)–O(4)	1.979(4)
Cu(1)–N(1)	2.174(4)
II	
Mg(1)–O(1)	2.028(4)
Mg(1)–O(4)	2.100(4)
Mg(1)–O(7)	2.078(4)
Mg(1)–O(10)	2.108(4)
Mg(1)–O(13)	2.131(4)
Mg(1)–O(17)	2.042(3)
Mg(2)–O(2)	2.077(4)
Mg(2)–O(5)	2.013(4)
Mg(2)–O(13)	2.080(4)
Mg(2)–O(14)	2.059(4)
Mg(2)–O(15)	2.108(4)
Mg(2)–O(16)	2.080(4)



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I. Пунктирными линиями изображены контакты С–Н...О и С–Н...N.



**Рис. 3.** Общий вид комплекса II. Здесь и далее атомы водорода (за исключением принадлежащих молекулам воды) и минорные компоненты разупорядоченных анионов 2-фуранкарбоновой кислоты не показаны, неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ( $p = 30\%$ ), а пунктирными линиями изображены водородные связи.

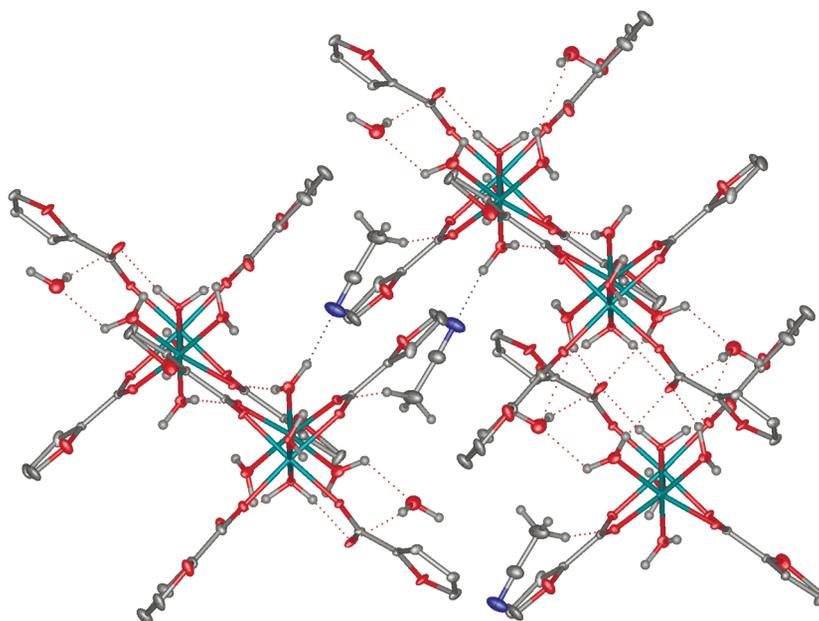


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий образование водородных связей в кристалле II.

вания IC50 для каждого вещества. Перспективными считаются препараты, которые вызывают гибель опухолевых клеток при минимальных концентрациях, при этом не нарушая жизнеспособность нормальных клеток. Комплекс I приводит к гибели нормальных, но не опухолевых кле-

ток (рис. 6). IC50 для *SKOV3* и *HDF* составляет >100 и 55 мкМ соответственно. Соединение II имеет противоположный ожидаемому эффект. Оказалось, что данный комплекс стимулирует пролиферацию (размножение) опухолевых клеток (рис. 7). Таким образом, II также не может быть

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в кристалле II\*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H...A, град
	D–H	H...A	D...A	
O(13)–H(13A)...O(8A)	0.94	1.72	2.54(3)	144
O(13)–H(13A)...O(8)	0.94	1.65	2.535(5)	157
O(13)–H(13B)...O(11)	0.86	1.87	2.682(5)	157
O(17)–H(17A)...O(4) <sup>#1</sup>	0.87	2.05	2.804(5)	145
O(17)–H(17B)...O(10) <sup>#1</sup>	0.87	2.07	2.825(5)	146
O(16)–H(16A)...O(2) <sup>#2</sup>	0.83	1.99	2.802(5)	167
O(16)–H(16B)...N(1S) <sup>#3</sup>	0.96	1.89	2.811(8)	160
O(14)–H(14A)...O(16) <sup>#2</sup>	0.94	2.47	2.983(5)	115
O(14)–H(14A)...O(12) <sup>#4</sup>	0.94	2.31	2.864(5)	117
O(14)–H(14B)...O(11) <sup>#4</sup>	0.94	1.92	2.749(5)	145
O(18)–H(18A)...O(8A) <sup>#4</sup>	0.95	1.75	2.58(3)	143
O(18)–H(18A)...O(8) <sup>#4</sup>	0.95	1.79	2.723(7)	169
O(18)–H(18B)...O(11)	0.95	2.43	3.139(7)	131
O(15)–H(15A)...O(11) <sup>#4</sup>	0.94	2.4	3.132(6)	135
O(15)–H(15B)...O(18)	0.94	1.91	2.707(7)	142

\* Коды симметрии: <sup>#1</sup> 1 – x, 1 – y, 2 – z; <sup>#2</sup> –x, 1 – y, 1 – z; <sup>#3</sup> –x, –y, 1 – z; <sup>#4</sup> 1 – x, 1 – y, 1 – z.

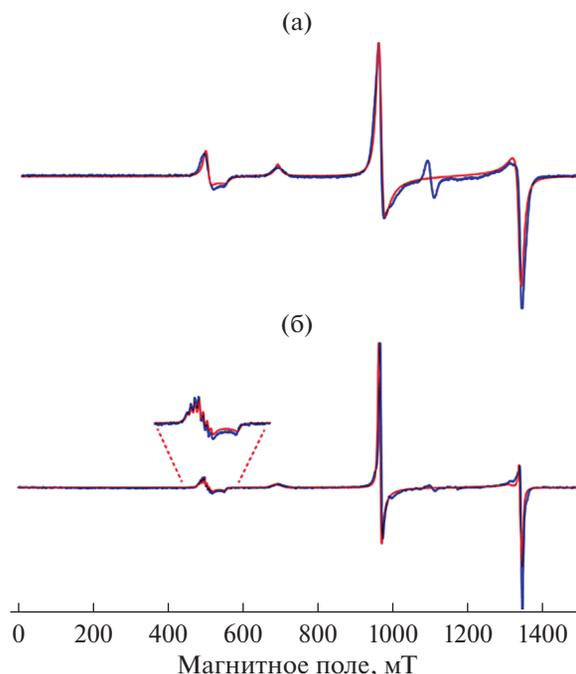


Рис. 5. Спектры ЭПР Q-диапазона (33.8 ГГц) I при 293 (а) и 150 К (б). Красным показаны расчеты (см. параметры в тексте).

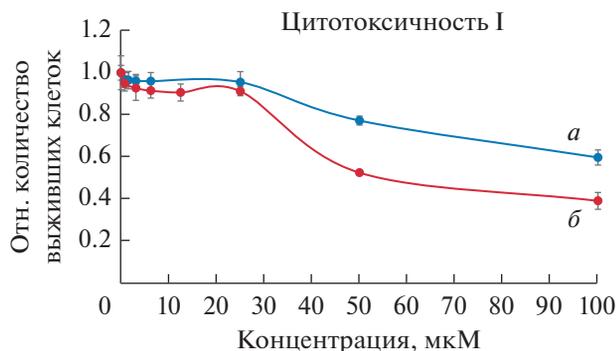
Таблица 4. Результаты антибактериальной активности *in vitro* комплексов I и II в отношении *Mycobacterium smegmatis*

Соединение	МИК, мкг/диск		Зона ингибирования, мм		Литература
	24 ч	24 ч	24 ч	120 ч	
I	122		6.5 ± 0.5**	0*	Настоящая работа Настоящая работа
II	624		0*	0*	
[Cu(Fur) <sub>2</sub> (Phen)]	2		7 ± 0.5**	7 ± 0.5**	[29]
[Fe <sub>3</sub> O(Fur) <sub>6</sub> (THF) <sub>3</sub> ] · 3THF	13		7**	0*	[32]
[Zn <sub>2</sub> (Fur) <sub>4</sub> Phpy <sub>2</sub> ]	41		6.5 ± 0.5**	6.5 ± 0.5**	[29]
[Zn(Fur) <sub>2</sub> (Bipy)]	44		6.5 ± 0.5**	6.5 ± 0.5**	[31]
[Cu(Fur) <sub>2</sub> (Bipy)(H <sub>2</sub> O)]	46		7 ± 0.5	7 ± 0.5***	[31]
[Co <sub>3</sub> (Fur) <sub>6</sub> (Phen) <sub>2</sub> ]	60		7 ± 0.5	7 ± 0.5***	[32]
([Co <sub>3</sub> O(Fur) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ])	120		6.5 ± 0.3**	6.5 ± 0.3**	[32]
[Co <sub>6</sub> (Piv) <sub>8</sub> (HPiv) <sub>4</sub> (Fur) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	143		6.5 ± 0.3**	0*	[32]
[Cu <sub>2</sub> (Fur) <sub>4</sub> (Py) <sub>2</sub> ]	146		7 ± 0.5	7 ± 0.5***	[29]
[Cu(Fur) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	153		7 ± 0.5	7 ± 0.5***	[29]
[Cu(Fur) <sub>2</sub> (Phpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] · Phpy	224		7.0 ± 0.5	7.0 ± 0.5***	[34]
[Ni(Fur) <sub>2</sub> (Phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O	249		6.7 ± 0.3	6.7 ± 0.3***	[33]
[Zn <sub>2</sub> (Fur) <sub>4</sub> Py <sub>2</sub> ]	366		6.5 ± 0.3**	6.5 ± 0.3**	[29]
[Ni(Fur) <sub>2</sub> (Pz) <sub>4</sub> ] · 2MeCN	635		6.5 ± 0.5	0*	[33]
INH	100		7**	6.5**	
Rif	10		6.5	6.5***	
HFur	112		0*	0*	
Phen	9		0*	0*	
Bipy	78		0*	0*	

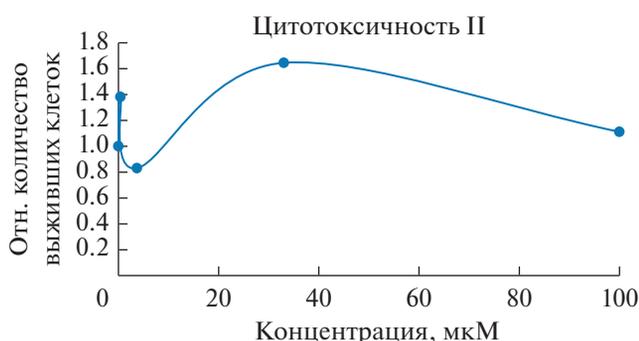
\* 0 – зона ингибирования роста отсутствует.

\*\* Зона ингибирования роста культуры бактерий, изначально возникшая после нескольких часов роста, начинает зарастать по всей поверхности зоны.

\*\*\* Зона ингибирования роста культуры не зарастает в течение указанного времени.



**Рис. 6.** Выживаемость клеток *SKOV3* (а) и *HDF* (б), инкубированных с комплексом I, растворенным в ДМСО в различных концентрациях. Представлено среднее значение МТТ-индекса  $\pm$  стандартное отклонение, рассчитанное по данным 3 независимых измерений.



**Рис. 7.** Выживаемость клеток *SKOV3*, инкубированных с комплексом II в различных концентрациях или ДМСО в качестве контроля. Представлено среднее значение МТТ-индекса  $\pm$  стандартное отклонение, рассчитанное по данным 3 независимых измерений.

рассмотрен в качестве перспективного противоопухолевого средства.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00061).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошечкин В.А., Иванова З.А. Туберкулез. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007. 304 с.
2. Комиссарова О.Г., Абдуллаев Р.Ю. Механизмы действия противотуберкулезных препаратов. М.: У Никитинских ворот, 2014. 60 с.
3. Bhat Z.S., Rather M.A., Maqbool M. et al. // Biomed Pharmacother. 2017. V. 95. P. 1520.
4. Brill A.S., Biochem J. // Mol. Biol. Biophys. 1977. V. 26. P. 1.
5. Punt P.M. Clever G.H. // Chemistry. 2019. V. 25. P. 13987.
6. Drennan C.L., Peters J.W. // Curr. Opin. Struct. Biol. 2003. V. 13. P. 220.
7. Coelho T.S., Halicki P.C.B., Silva de Menezes L. et al. // Lett. Appl. Microbiol. 2020. V. 71. P. 146.
8. Chim N., Johnson P.M., Goulding C.W. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 133. P. 118.
9. Krasnovskaya O., Naumov A., Guk D. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 3695.
10. Rada J.P., Bastos B.S.M., Anselmino L. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 8800.
11. Djoko K.Y., Ong C.L., Walker M.J., McEwan A.G. // J. Biol. Chem. 2015. V. 290. P. 18954.
12. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 516 с.
13. Ngwane A.H., Petersen R.D., Baker B. et al. // IUBMB Life. 2019. V. 71. P. 532.
14. Ткачук В.А. Клиническая биохимия. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. 264 с.
15. Большаков А.М., Новиков И. М. Общая гигиена. М.: Медицина, 2002. 384 с.
16. Dimé K.D.A., Cattey H., Lucas D., Devillers Ch.H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 4834.
17. Bhattacharjee J., Harinath A., Sarkar A., Panda T.K. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 1.
18. Nandi S., Luna Ph., Maity R., D. Chakraborty et al. // Mater. Horiz. 2019.V. 6. P. 1883.
19. Paluchowska B., Maurin J.K., Leciejewicz J. // J. Chem. Cryst. 1997. V. 27. P. 177.
20. Yang J., Yin X., Wu L. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 57. P. 150105.
21. Wan K., Yu J., Yang Q. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 3094.
22. Roueindeji H., Ratsifitahina A., Roisnel T. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 26. P. 3535.
23. Anker M.D., Kefalidis C.E., Fang Y.Y.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 10036.
24. Yuan N., Zhang M., Cai H. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 101. P. 130.
25. Li N., Zhao Z., Yu C. et al. // Dalton. Trans. 2019. V. 48. P. 9067.
26. Cole L.B., Holt E.M. // Inorg. Chem. Acta. 1989. V. 160. P. 195.
27. International Union of Crystallography. Tables for X-ray Crystallography. Dodrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995. P. 681.
28. Lenstra A.T.H. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1985. V. 94. P. 161.

29. Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 366 (Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 6. P. 411).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420060056>
30. Ямбулатов Д.С., Николаевский С. А., Луценко И.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 11. С. 698 (Yambulatonov D.S., Nikolaevskii S.A., Lutsenko I.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 11. P. 772).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420110093>
31. Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 715 (Lutsenko I.A., Yambulatonov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 12. P. 787).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420120040>
32. Lutsenko I.A., Yambulatonov D.S., Kiskin M.A. et al. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 11837.
33. Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115241.
34. Луценко И.А., Кискин М.А., Кошенкова К.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 3. С. 463.
35. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42.
36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
37. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
38. Fedin M.V., Bogomyakov A.S., Romanenko G.V. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 4513.
39. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 524. P. 120436.
40. Paluchowska B., Maurin J.K., Leciejewicz J. // J. Chem. Cryst. 1997. V. 27. P. 177.
41. Calvo R., Abud J.E., Sartoris R.P. et al. // Phys. Rev. 2011. V. 84. P. 104433.

УДК 544.971,546.571,546.02

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРБЕНЗОАТОВ СЕРЕБРА $C_6F_5COOAg \cdot 0.5 C_6F_5COOH$ И $C_6F_5COOAg$

© 2022 г. И. П. Малкерова<sup>1</sup>, Д. Б. Каюмова<sup>1</sup>, Е. В. Белова<sup>1</sup>, М. А. Шмелев<sup>1</sup>, А. А. Сидоров<sup>1</sup>\*,  
И. Л. Еременко<sup>1,2</sup>, А. С. Алиханян<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: sidorov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 13.07.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 23.07.2021 г.

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии исследованы термодинамические характеристики перфторбензоатов серебра  $C_6F_5COOAg \cdot 0.5C_6F_5COOH$  и  $C_6F_5COOAg$ . Установлено, что процесс парообразования этих соединений протекает инконгруэнтно с образованием металлического серебра и молекул  $C_6F_5COOH$ ,  $C_{12}F_{10}$ ,  $CO_2$  и  $C_{18}F_{14}$ . По 2-му и 3-му законам термодинамики найдена стандартная энтальпия образования перфторбензоата серебра  $\Delta_f H_{298}^\circ(C_6F_5COOAg, \text{к}) = -1195.6 \pm 15.7$  кДж/моль и оценена энтальпия образования радикала пентафторбензойной кислоты  $\Delta_f H_{298.15}^\circ(C_6F_5COO^\cdot, \text{к}) = -878.6 \pm 25.0$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия, пентафторбензоат серебра, термодинамика, парообразование, стандартные энтальпии образования

**DOI:** 10.31857/S0132344X22020050

Термодинамические характеристики веществ (энтальпии, энергии Гиббса образования, энтальпии сублимации, величины парциальных давлений и др.) необходимы для разработки методов синтеза, эксплуатации функциональных материалов и моделирования различных химико-технологических процессов. Например, при получении тонких металлических, оксидных, карбидных пленок, покрытий, нанокристаллического материала с уникальными оптическими, электрическими, механическими свойствами часто применяют химические гетерофазные процессы [1, 2], которые требуют знаний термодинамических характеристик используемых прекурсоров и получаемого материала. В качестве основных реактивов в этих методиках часто используются координационные соединения металлов с органическими лигандами [3–6], термодинамические характеристики которых, к сожалению, мало изучены. Главным образом это связано с экспериментальными проблемами, возникающими при исследовании этих веществ. Ранее нами была предложена методика определения основной энергетической характеристики вещества — стандартной энтальпии образования триметилацетатов металлов (пивалатов металлов), основанная на измерении методом ДСК энтальпии гетерофазной реакции металла с пивалатом серебра [7, 8]:



Этот метод характеризуется относительно малой энергией связи  $Ag-Piv$  [8, 9].

Вместо пивалатного комплекса в данной методике могут быть использованы и иные карбоновые соли серебра с термически устойчивым кислотным остатком и невысокой энергией связи металл–лиганд. Поиск подобных соединений весьма заманчив, так как значительно расширяет возможность использования этой методики.

Настоящая работа посвящена исследованию термодинамических характеристик пентафторбензоата серебра  $C_6F_5COOAg$  (**AgPfb**) эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы. Кроме масс-спектрального подхода термическое поведение **AgPfb** было исследовано методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: EtOH (96%),  $Ag(NO_3)$  (ч.д.а., Реахим), KOH (х.ч., Реахим),  $C_6F_5COOH$  (99%, P&MInvest).

**Синтез пентафторбензоата серебра.** К раствору 0.050 г (2.358 ммоль)  $C_6F_5COOH$  в 15 мл EtOH до-

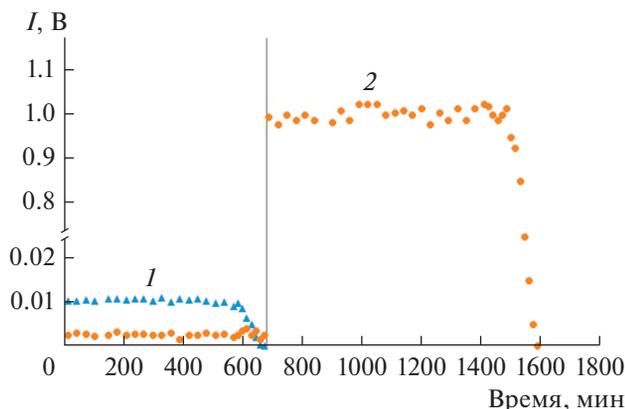


Рис. 1. Изотерма парообразования  $C_6F_5COOAg \cdot 0.5C_6F_5COOH$ :  $C_6F_5COO^+$  (1);  $C_{12}F_{10}^+$  (2).

бавляли навеску 0.013 г (2.358 ммоль) КОН и перемешивали в течение 15 мин при 75°C. К полученной реакционной смеси добавляли 0.038 г  $AgNO_3$  и перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин до выпадения белого осадка нитрата калия. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали и полученный раствор оставляли медленно упариваться при комнатной температуре без доступа света. Через 5 сут наблюдали образование белого осадка, который отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным  $EtOH$  ( $T \approx 5^\circ C$ ) и сушили на воздухе.

Найдено, %:	C 29.81;	H 0.19.
Для $C_6F_5COOAg \cdot 0.5C_6F_5COOH$		
вычислено, %;	C 29.65;	H 0.12.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2637 сл, 1712 сл, 1649 сл, 1550 с, 1525 с, 1489 с, 1415 ср, 1370 с, 1289 ср, 1144 сл, 1106 ср, 990 с, 932 ср, 818 сл, 758 с, 705 сл, 620 сл, 512 сл, 439 сл.

Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000. ИК-спектр снимали на ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (Perkin Elmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400  $cm^{-1}$ .

Изменение массы исследуемого образца определяли на термовесах TG 209 F1 Iris производства фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 35–400°C. Измерения проводили в алундовых тиглях с открытой поверхностью при постоянной скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона (поток газа 30 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 10 мл/мин. Регистрацию поглощения или выделения тепла, сопровождающая фазовые переходы и процессы деструкции, выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix производства фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 20–300°C

при постоянной скорости нагрева 10 К/мин и атмосферном давлении в динамической атмосфере аргона (поток газа 40 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 70 мл/мин. Прибор заранее калибровали по температуре и чувствительности в температурном диапазоне от –100 до 500°C по параметрам фазовых переходов высокочистых стандартов Hg, In, Sn, Zn, Bi, Pb, CsCl (производство фирмы NETZSCH) и  $C_6H_5COOH$  (99.99%) при скорости нагрева 10 К/мин согласно стандартам ASTM E967-08 (2014) и ASTM E968-02 (2014) соответственно.

Пробоподготовку проводили следующим образом: порошкообразные образцы массой 1–2 мг, взвешенные с точностью 0.02 мг, помещали в алюминиевые тигли с завальцованной и проколотой крышкой.

Исследование процесса парообразования комплекса выполняли на масс-спектрометре MS 1301, предназначенном для термодинамических исследований, в интервале температур 370–461 К. В работе использовали стандартные молибденовые эффузионные ячейки Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии  $\geq 600$ . Температуру измеряли Pt-Pt/Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью  $\pm 2$  град.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интенсивности основных ионов, зарегистрированные в масс-спектре насыщенного пара, при разных ионизирующих напряжениях приведены в табл. 1. Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 1, и известных литературных [10–13] позволяет заключить, что газовая фаза над исследуемым соединением состоит главным образом из молекул пентафторбензойной кислоты ( $C_6F_5COOH$ ), перфторбифинила ( $C_{12}F_{10}$ ), диоксида углерода ( $CO_2$ ) и незначительного количества перфтортрифинила ( $C_{18}F_{14}$ ).

Для установления характера парообразования и расчета величин парциальных давлений был выполнен эксперимент по полному испарению известной навески пентафторбензоата серебра при двух постоянных температурах. Результаты этого опыта приведены на рис. 1.

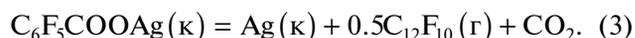
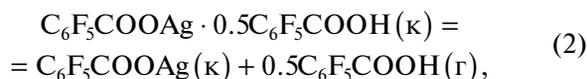
Первоначальные постоянные интенсивности ионных токов  $I_{C_6F_5COOH}$ ,  $I_{C_6F_5COO}$  при  $T = 375$  К до их практически полного исчезновения соответствуют переходу в газовую фазу молекул пентафторбензойной кислоты  $C_6F_5COOH$ . Последующие постоянные интенсивности ионных токов  $I_{C_{12}F_{10}}$ ,  $I_{C_6F_5}$  при  $T = 425$  К вплоть до полного выгорания навески отражают процесс перехода в газовую фазу молекул  $C_{12}F_{10}$ . По завершению эксперимента в эффузионной камере оказался нелетучий остаток, который был идентифицирован как

**Таблица 1.** Масс-спектр газовой фазы пentaфторбензоата серебра

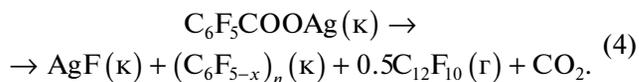
Ион	Относительная интенсивность			T, К
	70 В	14 В	13.5 В	
$C_6F_5COOH^+$	0.95	Не измеряли	1.0	370
$C_6F_5COO^+$	1.0			
$C_6F_5^+$	0.60			
$C_6CO^+$	0.13			
$*CO_2^+$	~0.5(40)	(1.5)		
$C_{12}F_{10}^+$	1.0	1.0	1.0	430
$C_6F_5^+$	0.65	1.0		
$C_{12}F_9^+$	0.15			
$C_{12}F_8^+$	0.15			
$C_{12}F_5^+$	0.14			
$C_{12}F_4^+$	0.08			
$C_6F_5COOH^+$	0.015			
$C_6C_2^+$	0.13			
$C_{18}F_{14}^+$	0.025			
$*CO_2^+$	~0.3(35)	0.3(5)		

\* Интенсивность полезного сигнала на уровне общего сигнала.

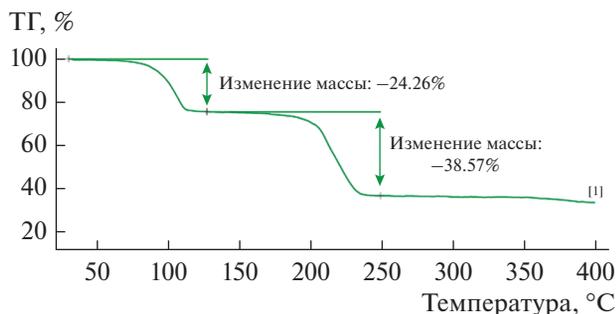
металлическое серебро. Наблюдаемая картина позволяет сделать два важных вывода: исследуемое и синтезированное вещество представляет собой сольват состава  $C_6F_5COOAg \cdot nC_6F_5COOH$ , парообразование которого протекает в две стадии. Первый этап парообразования при  $T = 375$  К связан с переходом в газовую фазу молекул пentaфторбензойной кислоты и образованием индивидуального соединения пentaфторбензоата серебра. На втором этапе при температуре 425 К это соединение термически разлагается с образованием кристаллического серебра и переходом в газовую фазу молекул перфтордифинила  $C_{12}F_{10}$ , диоксида углерода  $CO_2$ . Эксперимент по полной сублимации позволил найти массу серебра в исследуемом сольвате и определить его состав, который оказался равным  $C_6F_5COOAg \cdot 0.5C_6F_5COOH$  (2 : 1). Таким образом, процесс парообразования этого соединения может быть представлен следующими реакциями:



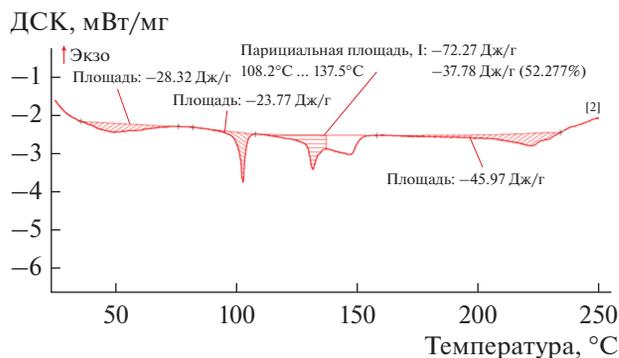
Похожие результаты получены при термогравиметрическом исследовании комплекса серебра (рис. 2). В температурном диапазоне 35–120°C образец терял 24.3% от исходной массы, в диапазоне 120–240°C 38.6% (рис. 2). Потеря массы на первом этапе связана с удалением  $0.5C_6F_5COOH$  (расчетная потеря массы 24.9% соответственно). Таким образом, молярная масса исходного соединения  $425 \pm 4$  г/моль, что соответствует его химической формуле  $C_6F_5COOAg \cdot 0.5C_6F_5COOH$ . Далее соль  $C_6F_5COOAg$  разлагается с образованием в качестве твердого остатка  $AgF$  (расчетная масса сухого остатка 29.9%) и продукта поликонденсации  $(C_6F_5-x)_n$ , и удалением  $CO_2$  и  $C_{12}F_{10}$ .



Продукты разложения при атмосферном давлении отличаются от продуктов, получаемых в вакууме в ходе масс-спектрального эксперимента. В этом нет ничего удивительного, так как



**Рис. 2.** Результаты ТГ-исследования процесса термолитиза сольвата перфторбензоата серебра. Скорость сканирования 10 К мин при атмосферном давлении в динамической атмосфере аргона.



**Рис. 3.** Результаты ДСК-исследования процесса термолитиза сольвата перфторбензоата серебра. Скорость сканирования 10 К мин при атмосферном давлении в динамической атмосфере аргона.

масс-спектральные исследования в отличие от ДСК- и ТГ-исследований, протекают в равновесных условиях.

На кривой ДСК (рис. 3) в температурном диапазоне 20–65°C можно наблюдать эндотермический эффект, связанный с удалением сорбированной  $C_6F_5COOH$  или воды, после чего происходит инконгруэнтное плавление  $C_6F_5COOAg \cdot 0.5C_6F_5COOH$  (теплота плавления  $11 \pm 2$  кДж/моль, температура плавления  $102 \pm 1^\circ C$ ) и запаздывающее (относительно открытой поверхности в измерении на термовесах) испарение  $C_6F_5COOH$  через небольшое отверстие в крышке. Этот процесс перекрывается с инконгруэнтным плавлением  $AgC_6F_5COO$  при  $130^\circ C$ , и можно утверждать, что теплоты, поглощающиеся в ходе этих процессов, достаточно близки по величине (на каждый из процессов приходится около  $15 \pm 3$  кДж/моль). Выше  $150^\circ C$  при разложении  $C_6F_5COOAg$  поглощается около  $20 \pm 4$  кДж/моль.

Для расчета абсолютных величин парциальных давлений компонентов газовой фазы в процессе парообразования сольвата пентафторбензоата серебра на каждой стадии в ходе масс-спектрального эксперимента была выполнена калибровка эффузионной камеры по термодинамическим характеристикам пивалата лития [14] (табл. 2).

Определение энтальпий реакций (2), (3) было выполнено по 2-му закону термодинамики иссле-

дованием температурных зависимостей величин, констант равновесий реакций (2), (3)  $k(2) = P_{C_6F_5COOH}^{0.5}$ ,  $k(3) = P_{CO_2} P_{C_{12}F_{10}}^{0.5}$  (рис. 4). Причем в силу постоянного соотношения  $P_{CO_2}/P_{C_{12}F_{10}} = 2$  исследовалась температурная зависимость выражения  $k(3) = P_{C_{12}F_{10}}^{1.5}$ . Расчет стандартных энтальпий реакций (2) и (3) выполняли по уравнению изобары химической реакции методом наименьших квадратов в интервалах температур 375–405 и 410–445 К соответственно. Средние значения стандартных энтальпий реакций (2), (3), полученные из трех независимых экспериментов оказались равны  $\Delta_r H_T^\circ(2) = 82.6 \pm 12.6$  кДж/моль,

$\Delta_r H_T^\circ(3) = 154.2 \pm 19.6$  кДж/моль. Энтальпия реакции (3) была также рассчитана по 3-му закону термодинамики. В расчете были использованы абсолютные величины парциальных давлений молекул  $CO_2$  и  $C_{12}F_{10}$  при  $T = 425$  К (табл. 2) и значение изменения энтропии реакции (3) равно

$\Delta S_T^\circ = 244.4$  Дж/(моль К) величине изменения энтропии реакции разложения нитрата серебра при  $T = 298$  К [15]. Рассчитанная таким образом стандартная энтальпия реакции (3) равна  $\Delta_r H_T^\circ(3) = 180.1 \pm 12.3$  кДж/моль. Анализ результатов, полученных по 2-му и 3-му законам термодинамики,

**Таблица 2.** Значения парциальных давлений (Па) компонентов насыщенного пара  $C_6F_5COOAg \cdot 0.5C_6F_5COOH$

Конденсированная фаза	Условие сублимации	$P_{C_6F_5COOH}$	$P_{C_{12}F_{10}}$	$P_{CO_2}$	$T, K$
$C_6F_5COOAg \cdot 0.5C_6F_5COOH$	Кнудсен	$8.8 \times 10^{-4}$			378
$C_6F_5COOAg$	Кнудсен.		$9.4 \times 10^{-2}$	$6.8 \times 10^{-2}$	425
	Замкнутый объем		$9.5 \times 10^{-2}$	$4.8 \times 10^{-2}$	

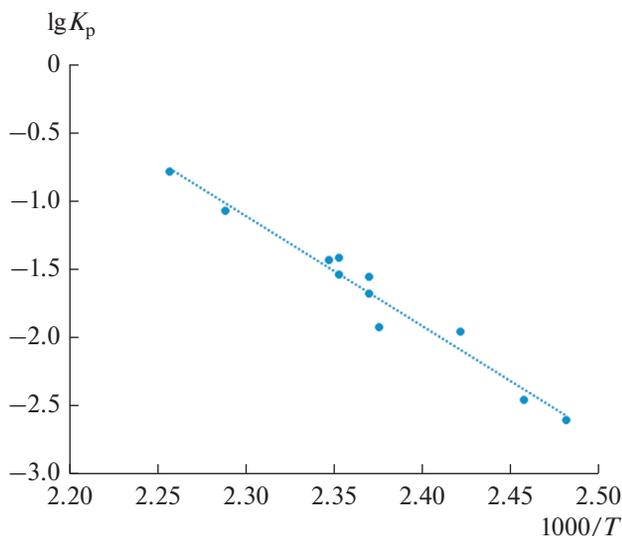


Рис. 4. Температурная зависимость константы равновесия реакции (3).

позволяет рекомендовать величину  $\Delta_r H_T^\circ(3) = 167.2 \pm 23.1$  кДж/моль, а учитывая низкие температуры исследования, принять  $T = 298.15$  К. По найденной таким образом энтальпии реакции (3), стандартным энтальпиям образования диоксида

углерода  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2, \text{г}) = -393.5 \pm 0.04$  кДж/моль [15] и перфтордифинила  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_{12}\text{F}_{10}, \text{г}) = -1264.2 \pm 5.2$  кДж/моль [16] по закону Гесса нашли стандартную энтальпию образования кристаллического пентафторбензоата серебра  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{F}_5\text{COOAg}, \text{к}) = -1192.8 \pm 23.6$  кДж/моль. Значение этой величины и анализ известных литературных данных по энтальпиям образования радикалов ряда карбоновых кислот позволил оценить стандартную энтальпию образования радикала пентафторбензойной кислоты  $\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^\cdot, \text{к}) = -878.6 \pm 25.0$  кДж/моль и энтальпию гетерофазной реакции  $\Delta_r H_{298.15}^\circ(4) = 314 \pm 34.4$  кДж/моль



Высокое значение энтальпии этой реакции и термическая нестабильность радикала  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^\cdot$  дает возможность использовать пентафторбензоат серебра в гетерофазных реакциях в качестве карбоксилирующего агента при синтезе солей при относительно низких температурах и с высокой энтальпией связи  $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}-\text{М}) > 340$  кДж/моль.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications. New York: Noyes Publications, 1992. 436 p.
2. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000. 496 с.
3. Grodzicki A., Lakomska I., Piszczek P. et al. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2232.
4. Kretzschmar B.S.M., Assim K., Preub A. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 15632.
5. Mungkalasiri J., Bedel L., Emieux F. et al. // Chem. Vapor. Deposition. 2010. V. 16. P. 35.
6. Puurunen R.L. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 121.
7. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 2211.
8. Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V., Alikhanyan A.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. P. 743
9. Lukyanova V.A., Pimenova S.M., Ilin D.Yu. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 131. P. 336–339. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.11.016>
10. Szlyk E., Lakomska I., Grodzicki A. // Thermochim. Acta. 1993. V. 223. P. 207.
11. Logvinenko V. Polunina O., Michailov Yu et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 90. № 3. P. 813.
12. Бажанова З.Г., Тарасов Ю.И., Ковтун Д.М. и др. // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 3. С. 433.
13. Roberts G. D., Edward W. V. // Org. Mass Spectrom. 1981. V. 16. P. 546.
14. Каюмова, Д.Б., Малкерова И.П., Кискин М.А., Аликханын А.С. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 767 (Каюмова Д.Б., Малкерова И.П., Кискин М.А. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 868). <https://doi.org/10.1134/S0036023621060127>
15. База данных Термические константы веществ. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
16. NIST Chemistry Webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

УДК 544.774.2+541.49

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЭРОГЕЛЕЙ КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2022 г. Х. Э. Ёров<sup>1</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>1</sup>, М. А. Кискин<sup>1</sup>, А. А. Сидоров<sup>1</sup>, В. К. Иванов<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: van@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 20.06.2021 г.

Принята к публикации 23.06.2021 г.

Аэрогели представляют собой уникальные твердофазные материалы, характеризующиеся крайне высокой открытой пористостью и удельной поверхностью. Благодаря этим особенностям аэрогели широко используются в качестве тепло- и звукоизоляторов, газовых фильтров, сорбентов и др. Кроме того, аэрогели являются перспективными матрицами для создания селективных катализаторов, газовых сенсоров, люминофоров и т.д. Методы и подходы координационной химии открывают принципиально новые возможности для конструирования новых гибридных материалов, характеризующихся сочетанием практически важных физико-химических свойств, присущих аэрогелям и комплексам металлов. Модификация аэрогелей координационными соединениями позволяет получать полифункциональные материалы, обладающие высокой пористостью и удельной поверхностью в сочетании с превосходными каталитическими, фотокаталитическими, магнитными, люминесцентными и другими свойствами. В настоящем обзоре впервые обобщены и проанализированы подходы координационной химии, обеспечивающие химическое связывание координационных соединений с матрицей аэрогеля и позволяющие получать аэрогели с новыми функциональными свойствами. Рассмотрены известные примеры успешной реализации указанных подходов, в том числе предложенные ранее авторами обзора, а также приведены сведения о практическом применении получаемых таким образом материалов.

*Ключевые слова:* золь-гель синтез, высокопористые материалы, иммобилизация, металлокомплексы, фотокатализаторы, люминесцентные материалы, катализаторы, носители, сенсоры

DOI: 10.31857/S0132344X22020013

Аэрогели представляют собой высокопористые твердофазные материалы с размерами пор преимущественно в диапазоне от 2 до 50 нм. Их структура, как правило, образована соединенными друг с другом изотропными (с размером менее 10 нм) или анизотропными наночастицами или полимерными молекулами [1]. С момента получения Стивенем Кистлером первого аэрогеля в 1931 г. [2], синтезировано и изучено множество аэрогелей различных типов как на основе неорганических соединений [3, 4], так и на основе полимеров [5–7].

Аэрогели на основе оксидов металлов традиционно используются в качестве конструктивных материалов, однако, вследствие присущей им высокой термической стабильности и значительной открытой пористости они также могут выступать в качестве носителей при получении функциональных материалов. В последние годы активно проводятся исследования гибридных органо-неорганических материалов на основе аэрогелей [8]. Среди модификаторов, пригодных для

функционализации аэрогелей, особое место занимают координационные соединения, обладающие широким спектром практически значимых свойств. Модифицированные аэрогели могут быть использованы в качестве катализаторов, газовых сенсоров, детекторов Черенкова и сцинтилляторов [1]; закрепленные в матрице аэрогелей каталитически активные металлокомплексы сочетают в себе преимущества гомогенных и гетерогенных катализаторов [9].

Наиболее распространенным в настоящее время подходом к получению металлооксидных аэрогелей, модифицированных координационными соединениями, является физическое связывание металлокомплексов с матрицей за счет их захвата формирующимся гелем, либо в результате их внедрения в сетку уже сформированного геля. Несмотря на простоту реализации, данный подход имеет ряд существенных недостатков, включая неравномерность распределения комплекса по объему материала, блокировку пор матрицы, частичное разрушение пористой структуры геля за счет дей-

ствия капиллярных сил и др. Перечисленные проблемы могут быть в значительной степени решены с применением подходов, основанных на химическом (ковалентном) связывании координационных соединений с матрицей аэрогеля. К настоящему времени успешная реализация этих подходов продемонстрирована на достаточно большом круге систем, при этом разработка новых эффективных подходов к получению функциональных материалов на основе аэрогелей, химически модифицированных координационными соединениями, остается актуальной задачей, требующей использования подходов координационной и неорганической химии, а также неорганического материаловедения.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению основных подходов к получению функционализированных металлооксидных аэрогелей с использованием приемов координационной химии.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДХОДОВ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ

#### *Методы получения аэрогелей*

Процедура получения аэрогелей обычно включает в себя три этапа: формирование золя, образование лиогеля в результате золь-гель перехода и последующее удаление жидкости из пор лиогеля, обычно реализуемое посредством сверхкритической сушки.

В классическом способе синтеза аэрогелей  $\text{SiO}_2$ , впервые использованном Кистлером в 1931 г. [10], прекурсором являлся силикат натрия, гидролиз которого в присутствии соляной кислоты приводил к образованию гидрогеля гидратированного диоксида кремния. Промывка лиогеля от растворимых неорганических солей, замена воды на алифатический спирт с последующей сверхкритической (СК) сушкой позволяла получить монолитные аэрогели на основе  $\text{SiO}_2$ . Невозможность получения аэрогелей сушкой в сверхкритической воде ( $T_{\text{крит}} = 374^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{крит}} = 22.1$  МПа) вызвана ее высокой реакционной способностью, в этих условиях вызывающей полную пептизацию геля [11].

Одна из основных причин, по которым интерес к материалам на основе аэрогелей на протяжении длительного времени (около 30 лет) был невысок, заключался в том, что метод Кистлера требовал значительной продолжительности синтеза (около 7 сут). Использование алкоксидов металлов и металлоидов в качестве прекурсоров позволило значительно сократить продолжительность синтеза за счет устранения стадии замены растворителя [12].

В настоящее время для получения аэрогелей на основе оксидов металлов используют два основных метода: алкоксидный, включающий в себя синтез лиогелей путем гидролиза и поликонденсации соответствующих алкоксидов [4], и эпоксидный, включающий в себя синтез лиогелей путем гидролиза солей металлов в присутствии органических эпоксидов [13]. Отметим, что подходы координационной химии достаточно широко применяются в золь-гель технологии. Например, такие лиганды как этилендиаминтетрауксусная кислота, лимонная кислота и др. используются для подавления гидролиза и предотвращения формирования осадков гидроксидов (гидратированных оксидов) металлов вместо гелей. Широко известен и метод Печини, где цитратные комплексы металлов находятся в связанном виде в полимере, образованном за счет поликонденсации молекул этиленгликоля и лимонной кислоты. При этом формируется полимерная ковалентная сетка, в которой равномерно распределены ионы металла [14].

Синтез аэрогелей с использованием алкоксидов является наиболее традиционным подходом в золь-гель технологии. Он основан на гидролизе алкоксидов металлов или металлоидов в присутствии кислот или оснований с последующей конденсацией образующихся гидроксо соединений и сшивкой образующихся кластеров с формированием частиц золя [14, 15]. В дальнейшем частицы золя объединяются с образованием трехмерной сетки лиогеля [4, 16].

Структура лиогелей в значительной степени зависит от соотношения скоростей гидролиза алкоксидов и конденсации их гидроксопроизводных. При проведении гидролиза в кислой среде за счет быстрого протекания соответствующих реакций одновременно образуется огромное число гидроксопроизводных в виде мономерных частиц или короткоцепочечных олигомеров, которые впоследствии формируют лиогель с полимероподобной структурой. В щелочной среде, напротив, из-за высокой скорости конденсации и относительно медленного протекания гидролиза формирующаяся трехмерная структура характеризуется крупными частицами и большими размерами пор [15].

Для получения аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$  чаще всего используют  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (ТМОС) [17] или  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС) [18]. В отдельных случаях в качестве прекурсоров применяют и другие алкоксиды, такие как полиэтоксидсилиоксан [19] и метилтриметоксисилан [20, 21]. Использование различных прекурсоров приводит к расширению диапазона свойств получаемых аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$ . В частности, использование метилтриметоксисилана позволяет получать эластичные и гидрофобные аэрогели [22].

Большинство алкоксидов металлов более склонны к гидролизу по сравнению с алкоксидами

**Таблица 1.** Примеры аэрогелей на основе индивидуальных и смешанных оксидов, полученных с использованием алкоксидов в качестве прекурсоров

Аэрогель	Прекурсоры	Литература
Индивидуальные		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OBu <sup>s</sup> ) <sub>3</sub> + Etac	[26]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(Acac) <sub>3</sub>	[27]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	[35]
SnO <sub>2</sub>	[Sn(OBu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> ] + Acac	[36]
ZrO <sub>2</sub>	Zr(OiPr) <sub>4</sub> + Acac	[37]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	VO(OiPr) <sub>3</sub>	[38]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb(OEt) <sub>5</sub>	[39]
Смешанные		
TiO <sub>2</sub> –SiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub> + Si(OEt) <sub>4</sub>	[40]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	Al(OBu <sup>s</sup> ) <sub>3</sub> + Si(OMe) <sub>4</sub>	[41]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –MgO	VO(OiPr) <sub>3</sub> + Mg(OMe) <sub>2</sub>	[28, 42]
PbO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OBu <sup>s</sup> ) <sub>3</sub> + Pb(OAc) <sub>2</sub>	[29]
PbO–ZrO <sub>2</sub>	Zr(OiPr) <sub>4</sub> + Pb(OAc) <sub>2</sub>	[30]
BaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba[Al(OBu <sup>s</sup> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> + Al(OBu <sup>s</sup> ) <sub>3</sub>	[31]
PbTiO <sub>3</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub> + Pb(OAc) <sub>2</sub>	[32]
Li <sub>2</sub> O–B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiOMe + B(OBu <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> + Al(OBu <sup>n</sup> ) <sub>3</sub>	[33]
MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	Al(OBu <sup>s</sup> ) <sub>3</sub> + Si(OEt) <sub>4</sub> + Mg(OAc) <sub>2</sub>	[34]

кремния (Si(OR)<sub>4</sub>). Так, константа скорости гидролиза Ti(OEt)<sub>4</sub> ( $k_h = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ) на 5 порядков больше, чем константа скорости гидролиза Si(OEt)<sub>4</sub> ( $k_h = 5 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ) [23]. Это обусловлено двумя основными причинами. Первая заключается в более низкой электроотрицательности металлов по сравнению с Si, что приводит к большему частичному заряду ( $\delta_M$ ) на атоме металла. Вторая причина – ненасыщенность координационного числа (КЧ) металлов в алкоксидах [24]. Скорость гидролиза для многих алкоксидов металлов настолько велика, что при их взаимодействии с водой происходит мгновенное образование осадка. Основным подходом к уменьшению скорости гидролиза алкоксидов металлов является введение в реакционную смесь лигандов, которые координируют металл, повышая его КЧ. В качестве таких лигандов часто используют уксусную кислоту (ацетат-анион) или ацетилацетон [25]. В частности, взаимодействием Ti(OiPr)<sub>4</sub> с ацетилацетоном может быть получен комплекс состава [Ti(OiPr)<sub>3</sub>(Acac)], а с уксусной кислотой – [Ti(OiPr)<sub>3</sub>(OAc)]<sub>2</sub> [24].

Описанный подход позволяет получать лиогели как на основе индивидуальных металлооксидов, так и на основе смешанных (двойных и тройных) оксидов. В табл. 1 приведены примеры металлооксид-

ных аэрогелей на основе как индивидуальных, так и смешанных оксидов, синтезируемых с применением алкоксидов в качестве прекурсоров [26–42].

Несмотря на многочисленные преимущества алкоксидов, они являются относительно дорогостоящими прекурсорами, а необходимость их дополнительной химической модификации в конечном итоге приводит к увеличению стоимости получаемых аэрогелей, что ограничивает использование этих прекурсоров на практике. Другой существенный недостаток алкоксидного метода заключается в том, что не для всех металлов можно получить соответствующие алкоксиды. В связи с этим были разработаны альтернативные подходы к получению золь-гель материалов [43]. Среди них наиболее удачным оказался использование растворов неорганических солей металлов и органических эпоксидов, выступающих в качестве гелеобразующего агента [13].

Использовать органические эпоксиды в золь-гель технологии металлооксидов впервые предложили Ито и соавт. в 1993 г. [44]. Однако настоящую популярность этот метод приобрел благодаря работе Александра Гэша [13]. Существенным преимуществом эпоксидного метода является возможность использования в качестве прекурсоров растворов неорганических солей металлов в воде, спирте или других полярных протонных растворителях.

В эпоксид-индуцированном гелеобразовании органические эпоксиды выступают в качестве инициаторов реакций гидролиза и конденсации, связывая протоны в золь-гель системе [45]. Данный процесс включает протонирование атома кислорода в эпоксиде с последующим раскрытием эпоксидного цикла через нуклеофильную атаку со стороны сопряженного основания. Например, введение эпоксида в раствор, содержащий аква-ионы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , приводит к формированию аквагидроксокомплекса железа, при этом необратимый захват протонов эпоксидом приводит к повышению pH раствора [46]. В отличие от других оснований ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{NH}_3$ ), использование эпоксидов приводит к относительно медленному увеличению pH в системе, вследствие чего происходит образование стабильных золь-гелей оксидов металлов и, в конечном итоге, монолитного оксидного лиогеля.

В эпоксидном золь-гель методе такие параметры синтеза, как тип эпоксида, природа растворителя и тип аниона в соли металла, оказывают значительное влияние на структуру и свойства получаемого аэрогеля [46, 47]. Варьируя природу эпоксида, можно в широких пределах (до 4 порядков величины) изменять длительность гелеобразования при золь-гель переходе [48].

Эпоксид-индуцированный золь-гель метод был использован при получении аэрогелей на основе различных оксидов металлов [47], например диоксида олова, поверхность которого характеризуется суперкислотными свойствами, что делает данный материал перспективным для каталитической конверсии углеводородов [49]. Одним из ключевых преимуществ эпоксидного золь-гель подхода является то, что он обеспечивает универсальный и относительно простой способ получения смешанных (бинарных или тройных) оксидов, в том числе  $\text{SiO}_2$ , оксидов редкоземельных элементов и др. [50]. Данный подход также широко используется при получении композитных аэрогелей, например, содержащих металлические частицы [51, 52]. В табл. 2 приведены избранные примеры работ по получению аэрогелей на основе как индивидуальных, так и смешанных оксидов металлов эпоксидным золь-гель методом [13, 53–69]. Необходимо отметить, что эпоксидный подход уникален в том отношении, что он позволяет получать аэрогели на основе оксидов двухзарядных катионов, в том числе смешанные.

Для получения аэрогелей из лиогелей наиболее часто используют метод сверхкритической сушки, однако определенное распространение получили и другие методы – сублимационное обезвоживание и сушки при атмосферном давлении [70, 71]. Строго говоря, материалы, получаемые этими двумя методами (криогели и амбигели соответственно), не являются аэрогелями в клас-

сическом понимании, их следует отнести к аэрогелеподобным материалам.

Для сверхкритической сушки лиогелей наиболее часто используют органические растворители (как правило, низшие алифатические спирты) и  $\text{CO}_2$  [72]. В табл. 3 приведены критические параметры для наиболее часто используемых растворителей (данные для  $\text{H}_2\text{O}$  приведены для сравнения) [72]. Учитывая различия в критических температурах, зачастую различают так называемые “низкотемпературную” (в  $\text{CO}_2$ ) и “высокотемпературную” сверхкритические сушки (в органических растворителях) [73].

Влияние растворителя, используемого при сушке в СК-условиях, на состав и свойства аэрогелей является новой областью исследований, работы в которой только начаты [73–75]. В цикле работ, опубликованных научными коллективами из Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Института физиологически активных веществ РАН, был предложен целый ряд новых растворителей для сверхкритической сушки, характеризующийся широким диапазоном критических параметров, в том числе гексафторизопропанол, трифторэтанол, метил-*трет*-бутиловый и диэтиловый эфиры, этилацетат, гексан, ацетон [76–81]. Как правило, сушка в спиртах приводит к алкоксилированию поверхности аэрогеля вследствие взаимодействия спирта с поверхностными OH-группами. В результате поверхность аэрогелей приобретает гидрофобные свойства [80]. Гидрофобные аэрогели на основе  $\text{SiO}_2$  могут быть получены сушкой в гексафторизопропанол, либо за счет использования гексафторацетона в качестве соразтворителя при получении лиогелей [80, 82]. Сравнительный анализ характеристик аэрогелей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , полученных СК-сушкой в среде простых эфиров и фторированных спиртов, показал, что как состав, так и текстурные характеристики получаемых аэрогелей существенным образом зависят от природы применяемого СК-растворителя [78].

Относительно недавно появились отдельные работы, посвященные сравнительному анализу структуры аэрогелей, получаемых сушкой в спиртах в сверхкритических и докритических условиях, при температурах от 85 до 265°C [83, 84]. Примечательно, что сушка во всем исследованном диапазоне температур приводит к получению материалов, характеризующихся высокой удельной поверхностью (~1000 м<sup>2</sup>/г), при этом увеличение температуры сушки приводит к монотонному увеличению среднего размера и удельного объема пор. В то же время температура сушки оказывает существенное влияние на характер агрегации индивидуальных частиц  $\text{SiO}_2$ , что отражается в уменьшении фрактальной размерности кластеров наночастиц (от 2.6 при 85°C до 2.1 при 265°C).

**Таблица 2.** Примеры аэрогелей на основе индивидуальных и смешанных оксидов металлов, полученных с использованием эпоксидного метода

Аэрогель	Прекурсоры			Литература
	соль	эпоксид	растворитель	
<b>Индивидуальные оксиды</b>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	PO*	EtOH	[53]
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	PO	H <sub>2</sub> O	[62]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	PO	EtOH	[13]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	PO	EtOH	[13]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Эпихлоргидрин	EtOH	[63]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	PO	EtOH	[13]
Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	PO, 1,2-эпоксибутан	EtOH, MeOH	[64]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	PO	EtOH	[65]
ZrO <sub>2</sub>	ZrOCl <sub>2</sub>	PO	EtOH	[66]
CuO	CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	PO	iPrOH	[67]
ZnO	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	PO	MeOH, EtOH, iPrOH, ацетон	[68]
NiO	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	PO	EtOH	[69]
CoO	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	PO	MeOH	[54]
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	PO	MeOH	[55]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GdCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O, Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	PO	EtOH	[56]
UO <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	PO	EtOH, ацетон	[57]
<b>Смешанные оксиды</b>				
CuO/NiO	CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O + NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	PO	MeOH	[58]
Стабилизированный иттрием оксид циркония (YSZ)	ZrCl <sub>4</sub> + YCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	PO	H <sub>2</sub> O	[59]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	PO	i-PrOH	[60]
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	PO	EtOH	[61]

\* PO = пропиленоксид.

*Применение походов координационной химии для получения многокомпонентных аэрогелей (на примере системы SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>)*

Подходы координационной химии широко применяются при получении аэрогелей, ксерогелей, стекол и керамик на основе смешанных оксидов металлов [85–87]. Интерес к многокомпонентным аэрогелям возник благодаря тому, что эти материалы сочетают в себе ряд важных с практической точки зрения характеристик: высокую удельную

поверхность, высокую пористость, каталитическую и фотокаталитическую активность и др. [88].

Среди смешанно-оксидных аэрогелей наиболее изученными являются материалы на основе SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, что обусловлено их высокой практической значимостью с точки зрения использования в составе каталитических или фотокаталитических систем [89–96]. В связи с этим рассмотрим имеющиеся в литературе сведения, касающиеся синтеза аэрогелей на основе SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, в первую

**Таблица 3.** Критические параметры некоторых растворителей, применяемых для СК-сушки [72]

Растворитель	$T_{\text{крит}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{крит}}, \text{бар}$
Вода	374.1	220.5
Метанол	239.4	81
Этанол	243.0	63.8
Изопропанол	235.1	47.6
Ацетон	235.0	46.0
Диоксид углерода	31.0	73.8
<i>трет</i> -Бутанол	233	39.7
Трифторэтанол	226	48.4
Гексафторизопропанол	182	30.2
Диэтиловый эфир	193.4	36.1
Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	224.1	34.3
Этилацетат	250	38.8
Пентан	196.6	34.0

очередь, с использованием подходов координационной химии.

В качестве прекурсоров при синтезе аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  обычно используют алкоксиды кремния и титана. В качестве источников кремния в основном используют ТМОС [74, 97] и ТЭОС [98, 99], и даже жидкое стекло (растворы силикатов натрия) [100, 101].

В качестве источника титана применяют тетраизопропоксид титана  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  (ТИП) [97, 102], тетрабутоксид титана  $\text{Ti}(\text{Obu})_4$  [89, 93] или более доступные тетрахлорид титана [103] или оксохлорид титана [104].

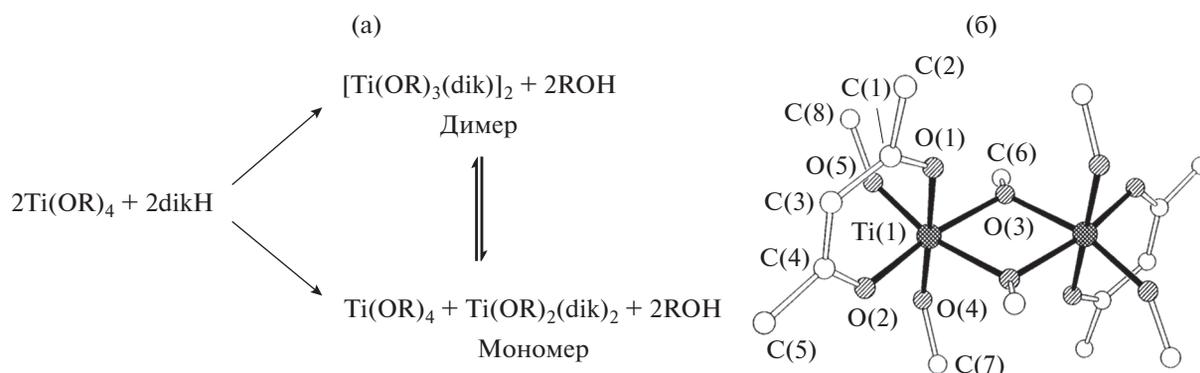
Необходимым условием для получения многокомпонентных аэрогелей и ксерогелей золь-гель методом является достижение высокой степени кросс-полимеризации в ходе гидролиза и поликонденсации различных алкоксидов [105, 106]. В наиболее простом случае для получения двухкомпонентных гелей (на основе  $\text{SiO}_2$  и оксида металла (М)) алкоксиды гидролизуют в органическом растворителе. После гидролиза алкоксидов должно происходить образование гетеросилоксановых групп ( $\text{Si--O--M}$ ); на практике скорости гидролиза и поликонденсации различных алкоксидов сильно различаются, и это приводит к независимой поликонденсации отдельных компонентов системы и к разделению фаз. Для получения химически гомогенных материалов используют различные подходы [89, 107–109], при этом ни один из них не является универсальным. Для получения сме-

шанных аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ , как правило, применяют следующие синтетические процедуры.

1. Предварительный гидролиз одного из компонентов [89, 90, 110]. Алкоксид, характеризующийся меньшей склонностью к гидролизу (обычно это  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ), предварительно гидролизуют с использованием минимального количества воды, а потом в реакционную систему добавляют второй алкоксид, характеризующийся более высокой склонностью к гидролизу. При этом за счет отсутствия в системе свободной воды, реакционноспособный алкоксид будет вступать в реакцию конденсации с группами  $\equiv\text{Si--OH}$  с образованием связей  $\text{Si--O--M}$ .

2. Хелатирование быстrogидролизующегося алкоксида [88, 90, 91, 93, 111]. К более реакционноспособному алкоксиду добавляют хелатирующий лиганд, в результате чего образуется относительно устойчивый к гидролизу комплекс. В результате происходит выравнивание скоростей гидролиза и конденсации алкоксидов, что способствует высокой степени кросс-полимеризации компонентов и получению материалов с высоким содержанием гетеросилоксановых групп. Известным примером реализации этого подхода является использование ацетилацетона ( $\text{AcacH}$ ) или уксусной кислоты ( $\text{AcOH}$ ) при получении смешанно-оксидных аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ .

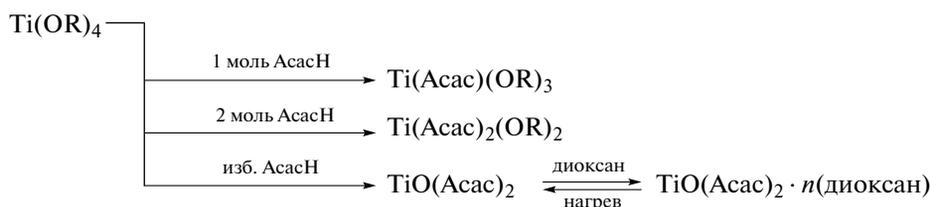
В зависимости от мольного отношения возможно образование двух комплексов титана с ацетилацетоном (схема 1), которые, очевидно, обладают различной реакционной способностью, при этом гидролиз этих комплексов протекает в первую



**Рис. 1.** Перегруппировка комплекса  $[\text{Ti}(i\text{PrO})_2(\text{Acac})_2]$  в его димерную форму (а) и молекулярная структура этой формы (б) [116].

очередь по изопропоксильным группам, не затрагивая ацетилацетонатные лиганды, которые сохраняются даже при двадцатикратном избытке воды в

реакционной смеси [112]. Продукты, получаемые при добавлении различного количества ацетилацетона к ТИП [113] представлены на схеме 1.



**Схема 1.**

Таким образом, у комплекса  $\text{Ti}(\text{Acac})(\text{OR})_3$  способны гидролизаться три группы с формированием трехмерной сетки геля, а у комплекса  $\text{Ti}(\text{Acac})_2(\text{OR})_2$  [113] – только две с образованием цепочечного полимера. Имеются также сведения о возможности формирования комплекса  $[\text{O}=\text{Ti}(\text{Acac})_2]$  в избытке ацетилацетона, однако информации о его свойствах обнаружить не удалось.

Подробное исследование состава комплекса, образующегося в эквимоллярных смесях ТИП и  $\text{AcacH}$ , проведено Лостик и соавт. с использованием методов ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  [114]. Было показано формирование пятикоординированного *трис*(изопропокси)ацетилацетонаттитана  $[\text{Ti}(\text{Acac})-(i\text{PrO})_3]$ , для которого обнаружена неэквивалентность атомов кислорода в ацетилацетонатном лиганде (что вызвано кето-енольной таутомеризацией) и изопропоксидных групп. Необходимо подчеркнуть, что, в отличие от аналогичных оксидных комплексов титана, изопропоксидный комплекс существует исключительно в виде мономеров.

Комплекс *бис*-(ацетилацетонато)-*бис*-(изопропокси) титана  $[\text{Ti}(\text{Acac})_2(i\text{PrO})_2]$  был изучен Бредли [115]. Эрингтоном было показано, что данный комплекс может превращаться в димерную форму

[116] с мостиковыми изопропоксидными лигандами (рис. 1). Синтез дисперсных материалов на основе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  с использованием данного комплекса описан в [117].

Попыток систематического анализа влияния количества вводимого в реакционную смесь ацетилацетона на свойства получаемых титаносодержащих оксидных аэрогелей до настоящего времени практически не было. Накагава исследовал закономерности синтеза фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  путем гидролиза алкоксидов титана в присутствии различного количества ацетилацетона [118]. Порошки, полученные в отсутствие ацетилацетона, состояли исключительно из изотропных наночастиц, тогда как в присутствии  $\text{AcacH}$  формировались нановолокна  $\text{TiO}_2$ . При использовании мольного соотношения  $\text{AcacH} : \text{ТИП} = 1 : 2$  образовывались более длинные и тонкие волокна, чем при использовании соотношения 1 : 1. Аналогичные результаты были получены Садехзаде с соавт. [119]. Попытки получения оксидных материалов сложного состава с использованием ацетилацетонатных комплексов титана производились лишь в единичных работах [120].

Помимо ацетилацетона, в качестве хелатирующих агентов при золь-гель синтезе используют

этиленгликоль, его моноалкиловые эфиры – метил- и этилцеллозольвы, глицерин [121–123]. При взаимодействии этих соединений с алкоксидами титана происходит замещение части монодентатных алкоксидных лигандов на бидентатные производные многоатомных спиртов. Гидролиз алколятов титана, хелатированных целлозольвами, с последующей сверхкритической сушкой лиогелей позволил получить оптически прозрачные монолитные аэрогели диоксида титана [121].

Достаточно перспективными выглядят подходы, основанные на использовании в качестве прекурсоров

гетероядерных координационных соединений, например диэтоксисилоксанэтилтитаната ( $[\text{Si}(\text{OEt})_2\text{OTi}(\text{OEt})_2\text{O}]$ ) [124], а также комплексов изопророксида титана  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  с 3-(пропилтриметоксисилил)ацетилацетоном (схема 2, соединения 1 и 2) [125]. Недостатком использования таких подходов является строго фиксированная стехиометрия комплексов и относительно высокая стоимость прекурсоров. Синтез гетероядерных прекурсоров для получения аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2\text{–TiO}_2$  представлен на схеме 2 [125].

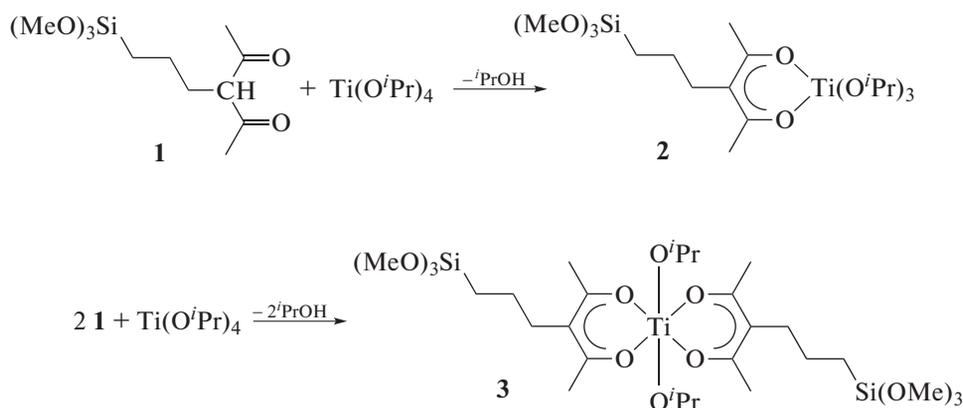


Схема 2.

*Функционализация аэрогелей с использованием подходов координационной химии*

Широкое разнообразие функциональных свойств координационных соединений делают их привлекательными для использования в качестве модификаторов при функционализации аэрогелей. Имобилизованные металлокомплексы интенсивно исследуются начиная с 1960-х гг. [126]. Закрепление изолированных и равномерно распределенных молекул комплекса на поверхности аэрогеля позволяет получать материалы, сочетающие в себе специфические свойства матрицы (прочность, пористость, высокая удельная поверхность и т.п.) с функциональными свойствами молекулярного комплекса [9, 127, 128]. При этом использование низкотемпературной сверхкритической сушки в  $\text{CO}_2$  ( $T_{\text{кр}} = 31^\circ\text{C}$ ), позволяет вводить в матрицу аэрогеля даже неустойчивые при высоких температурах молекулы [129].

Закрепление металлокомплексов в матрице аэрогеля позволяет осуществить гетерогенизацию гомогенных катализаторов, т.е. получить катализаторы, сочетающие в себе активность гомогенного катализатора вместе со всеми преимуще-

ствами гетерогенного катализатора [9, 130–137]. Имобилизация люминесцентных комплексов в матрице аэрогелей и ксерогелей приводит к получению материалов, применяемых в качестве сенсоров [129], при создании дисплеев [138], сцинтилляторов [139], лазеров [140] и детекторов Черенкова [141].

В качестве пористых материалов-носителей используют как органические полимеры [142, 143], так и неорганические соединения, в первую очередь оксиды [144], получаемые с применением золь-гель технологии. Вследствие большей термостойкости (которая особенно необходима при использовании в катализе) оксидные носители применяются чаще [145]; в свою очередь, среди оксидов наиболее широко распространены диоксид кремния и оксид алюминия [1, 9, 146]. Это связано в первую очередь с тем, что материалы на основе этих оксидов сохраняют высокую пористость при высоких температурах. Кроме того, золь-гель химия  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достаточно хорошо изучена [1, 3, 147].

Функционализация пористых оксидных носителей осуществляется двумя основными спосо-

бами – на стадии золь-гель синтеза [9, 137] или при постсинтетической обработке предварительно полученного оксидного материала [148, 149]. К постсинтетическим относятся такие подходы как ионный обмен, пропитка, осаждение из жидкой и из газовой фазы [150]. Несмотря на кажущуюся простоту проведения постмодификации, она характеризуется рядом существенных недостатков: сложность контроля за количеством внедряемого модификатора, блокировка пор, частичное разрушение пористой структуры, многостадийность процесса и др. [150, 151]. Перечисленные сложности частично или полностью решаются при функционализации оксидного материала в процессе золь-гель перехода, например при согелировании.

Наиболее перспективным представляется подход химической иммобилизации модификатора в матрице носителя. Этот подход имеет существенные преимущества по сравнению с более традиционными. К этим преимуществам можно отнести равномерное распределение модификатора, отсутствие его агрегации и вымывания, сохранение стабильности, большая и контролируемая загрузка и др. [150].

**Модификация аэрогелей на основе SiO<sub>2</sub>: основные синтетические подходы.** Для химического закрепления различных молекул и групп в матрице SiO<sub>2</sub> используется прекурсоры типа (RO)<sub>n</sub>Si–X–A, где A представляет собой функциональную органическую группу, X – гидролитически стабильный спейсер (обычно углеводородный), связывающий A и алкоксидный фрагмент (RO)<sub>n</sub>Si (схема 3) [152]. Следует отметить, что ключевым моментом, позволяющим значительно расширить спектр получаемых гибридных органо-неорганических функциональных материалов на основе SiO<sub>2</sub>, является тот факт, что кремний образует устойчивую связь Si–C. Благодаря этому, для получения функционализированных золь-гель материалов можно использовать различные методы органической химии. Алкоксигруппы позволяют легко закрепить синтезированные молекулы на оксидных носителях, тем самым формируя гибридный материал с требуемыми функциональными свойствами. Примеры органозамещенных алкоксисиланов, используемых в золь-гель технологии [152], представлены на схеме 3.

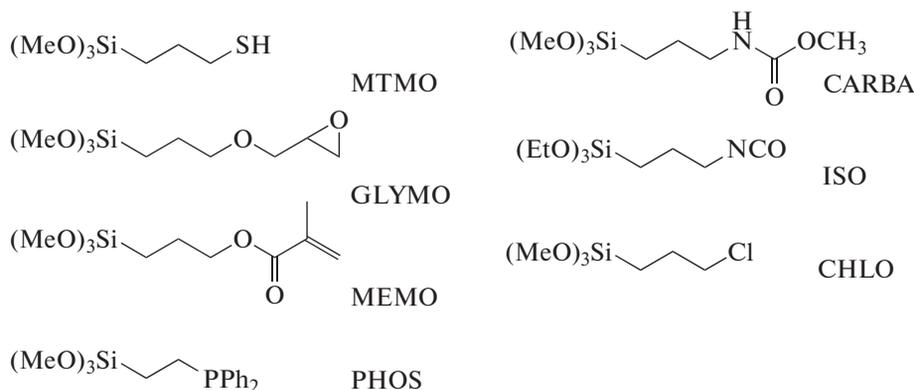


Схема 3.

Прекурсоры типа (RO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>L (L = донорная группа) могут выступать в качестве лиганда при получении координационных соединений. Получаемые из них комплексы [(RO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>L]<sub>n</sub>MX<sub>m</sub> могут быть закреплены в матрице SiO<sub>2</sub> – либо путем постобработки SiO<sub>2</sub>, либо путем согелирования с тетраалкоксидами кремния Si(OR)<sub>4</sub>. В качестве функциональной группы L для координации катионов металлов обычно выступают группы: –NH<sub>2</sub>, –NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, –CN, –SH, CH(COMe)<sub>2</sub> и др. [153].

В целом химическая иммобилизация комплексов металлов в матрице SiO<sub>2</sub> может быть ре-

ализована с использованием одного из четырех основных методов (схема 4) [154].

1. Функционализированный алкоксисиланом лиганд сначала закрепляют на гидратированной поверхности SiO<sub>2</sub>. Затем модифицированный SiO<sub>2</sub> реагирует с металлсодержащим прекурсором (обычно солью металла), приводя к закреплению комплекса на поверхности SiO<sub>2</sub> [155–159].

2. Сначала синтезируют комплекс металла с алкоксисилансодержащим лигандом, после чего его смешивают с предварительно полученным SiO<sub>2</sub>, тем самым обеспечивая ковалентное связывание

комплекса с поверхностными группами Si–OH [9, 160, 161].

3. Алкоксисилансодержащий лиганд согелируют с тетраалкоксисиланом Si(OR)<sub>4</sub>, в результате чего лиганд распределяется равномерно по всему объему материала; затем к нему добавляют металлсодержащий прекурсор с целью связывания последнего с поверхностными лигандами [160, 162].

4. Подход представляет собой видоизмененный аналог метода 2, где синтезированный предварительно комплекс металла с алкоксисилансодержащим лигандом согелируют с Si(OR)<sub>4</sub> [131, 133, 134, 163–168]. При синтезе гибридных аэро-

гелей на основе SiO<sub>2</sub> чаще всего используется именно этот подход. Заметим, что на практике возможны два способа реализации подхода 4. Первый – когда сначала выделяют комплекс [(R'O)<sub>3</sub>Si–X–A]<sub>y</sub>ML<sub>m</sub>, а затем согелируют его с Si(OR)<sub>4</sub>; второй – когда одновременно согелируют смесь лиганда (R'O)<sub>3</sub>Si–X–A, раствора M<sup>n+</sup> и Si(OR)<sub>4</sub>. Первый способ реализован в [166], второй – в [165, 167].

Четыре основных метода иммобилизации металлокомплексов в матрице SiO<sub>2</sub> [154] представлены на схеме 4.

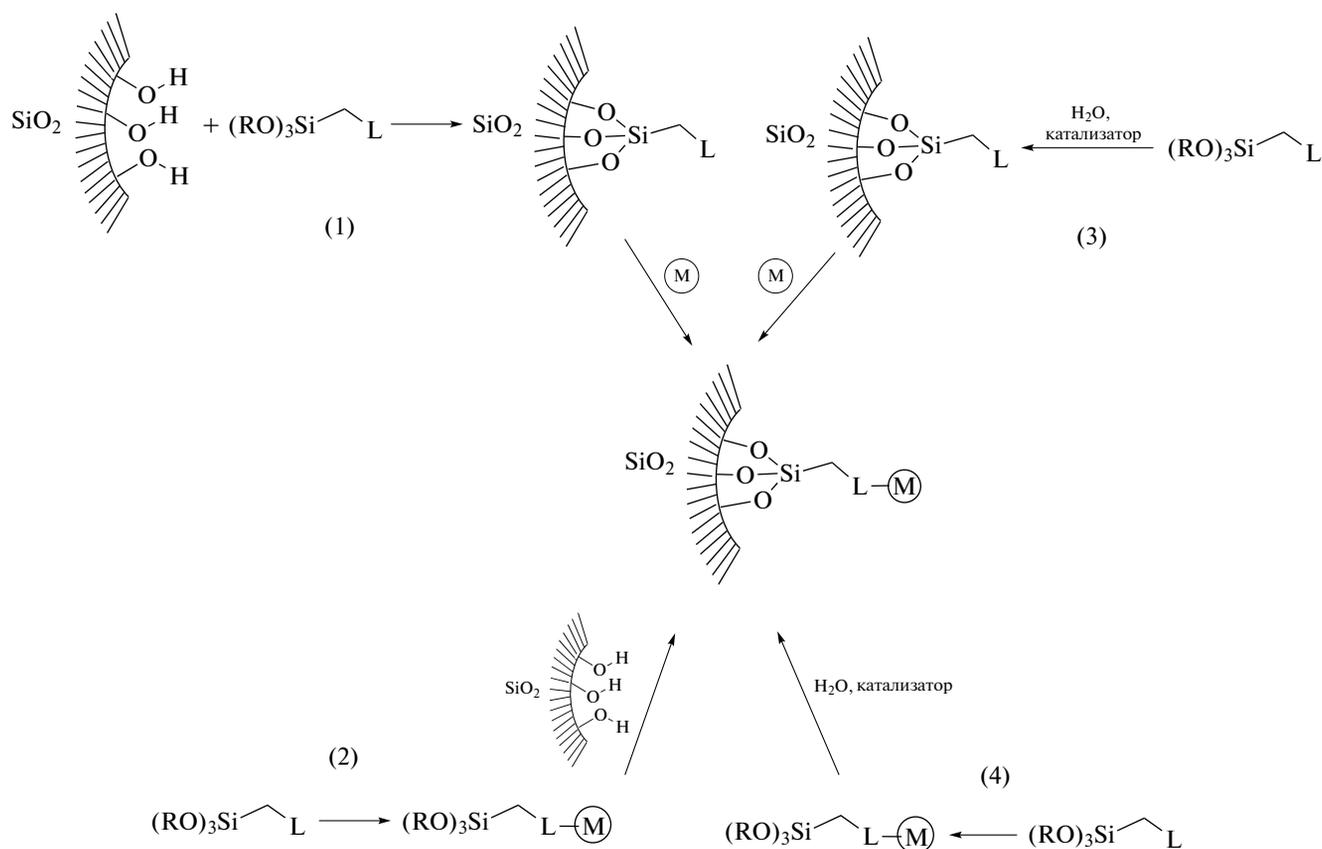


Схема 4.

Методы 1 и 2 являются классическими методами закрепления комплексов металлов на поверхности материалов, тогда как методы 3 и 4 представляют собой пример использования золь-гель технологии для получения материалов, содержащих комплексы металлов, равномерно распределенных по всему объему матрицы SiO<sub>2</sub>.

Выбор способа модификации оказывает значительное влияние на стабильность и функциональные свойства получаемых гибридных материалов.

В частности, установлено, что использование метода 4 позволяет получить каталитические материалы (в частности, комплексы родия, иммобилизованные в матрице SiO<sub>2</sub>) с более высокой активностью, чем при использовании иных методов [169, 170]. Напротив, Чапка и соавт. [171] показали, что катализаторы, полученные закреплением родиевого комплекса в матрице SiO<sub>2</sub> по методу 4, оказались менее активными по сравнению с полученными по методу 2. Наблюдаемый эффект, предположитель-

но обусловлен недоступностью отдельных каталитически активных центров в материалах, полученных методом 4.

При иммобилизации металлокомплексов с применением органозамещенных алкоксисиланов наиболее сложными и трудоемкими этапами являются синтез и очистка алкоксисилансодержащего лиганда, а также соответствующего металлокомплекса. Следует отметить, что не всегда удается получить монокристаллы комплекса  $[(R'O)_3Si-X-A]_yML_m$ , чтобы охарактеризовать его структуру детально. Зачастую подобные комплексы вообще не кристаллизуются и выделяются в виде маслянистой жидкости [172]. Последующий золь-гель синтез с получением металлокомплекса, иммобилизованного в матрице  $SiO_2$ , является относительно тривиальной задачей. Тем не менее выбор условий золь-гель синтеза должен быть тщательно продуман, так как формирующаяся пористая структура конечного материала, зависящая от параметров синтеза, определяет функциональные свойства модифицированного аэрогеля.

Золь-гель технологии обеспечивают гомогенизацию прекурсоров на молекулярном уровне. Однако, несмотря на то что в начале реакции реагенты действительно оказываются распределенными равномерно, если различия в скоростях поликонденсации прекурсоров достаточно велики, результатом синтеза может стать гетерогенный материал. Такое фазовое разделение, очевидно, будет

существенно сказываться на конечных свойствах материала [152].

Среди материалов на основе  $SiO_2$ , используемых в качестве матрицы для иммобилизации металлокомплексов, аэрогели занимают особое место. Высокие мезопористость и удельная площадь поверхности, характерные для аэрогелей  $SiO_2$ , дают возможность получить материалы, в которых молекулы металлокомплекса стохастически распределены по объему матрицы и изолированы друг от друга в открытой пористой структуре, и, таким образом, легкодоступны [134, 166, 167].

Впервые аэрогели  $SiO_2$ , содержащие химически закрепленные комплексы, были получены Хейнриком и соавт. в 1997 г. [168]. В качестве образцов сравнения были также синтезированы соответствующие ксерогели. Схемы реакций, протекающих при иммобилизации комплекса  $Pd(II)$  в матрице аэрогеля  $SiO_2$ : согелирование (а) и постмодификация (б) [168] представлены на схеме 5 (см. также схему 4, методы 2 и 4). Порошок  $Pd(Асac)_2$  суспендировали в этаноле, после чего к нему добавляли 3-(2-аминоэтил)аминопропилтриметоксисилан. Суспензию перемешивали при комнатной температуре до образования прозрачного желтого раствора (цвет, характерный для комплекса палладия с аминами). Затем полученный раствор комплекса согелировали с  $Si(OC_2H_5)_4$  (схема 5а). Лиогели были подвергнуты сушке в СК-этаноле при  $327^\circ C$  и 12 МПа.

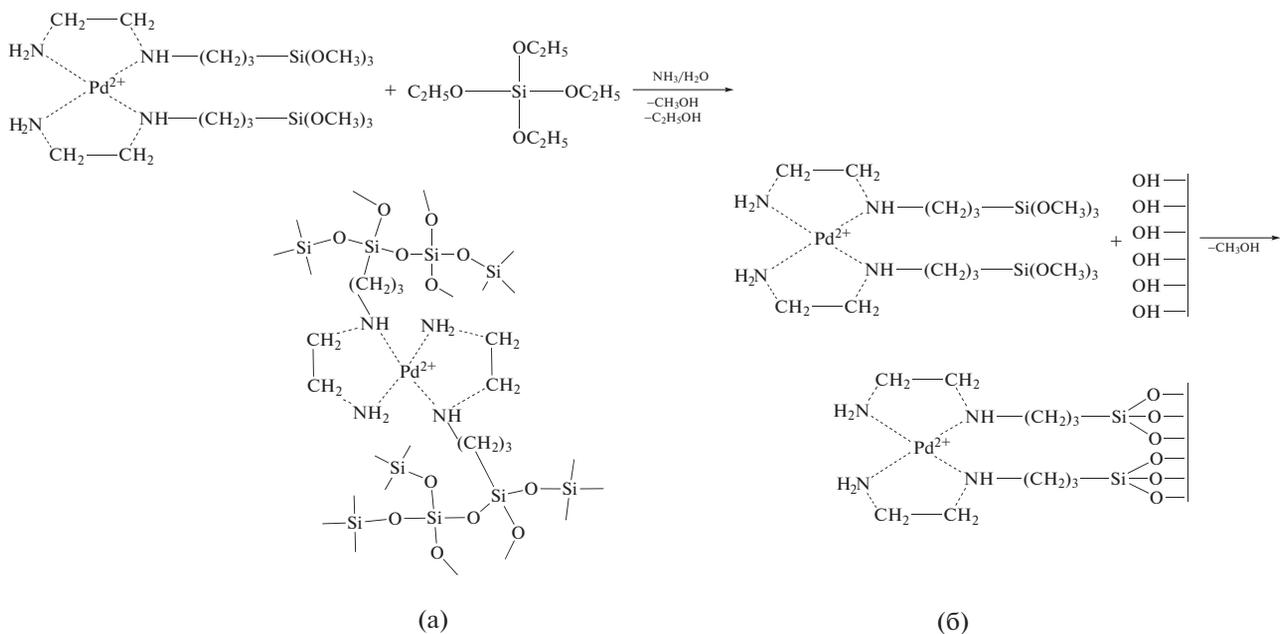


Схема 5.

Для проведения постмодификации сначала синтезировали аэрогель SiO<sub>2</sub>, после чего отжигали его при 400°C на воздухе. Далее отожженный аэрогель помещали в раствор комплекса (схема 5б). После пропитки аэрогель снова высушивали при 300°C на воздухе. СК-сушка в этаноле приводила к восстановлению Pd<sup>2+</sup> до Pd<sup>0</sup> с размерами частиц ~2.2 нм. При этом в образцах, полученных согелированием, кристаллиты Pd при отжиге агрегируют в существенно меньшей степени. Отметим, что восстановление металлокомплекса в процесс СК-сушки в спиртах наблюдалось и в других работах [173].

N-донорные лиганды, такие как (3-аминопропил)триметоксисилан (APTMS) и 3-(2-аминоэтил)аминопропилтриметоксисилан (EDTMS), наиболее часто применяются при координировании переходных металлов, поскольку эти металлы образуют с ним прочные комплексы. Например, с использованием EDTMS в качестве лиганда в матрицу SiO<sub>2</sub> были успешно иммобилизованы ионы Ni<sup>2+</sup> и Pd<sup>2+</sup> [174], Pt<sup>2+</sup> [163], Fe<sup>3+</sup> [131].

Аналогичный подход, основанный на согелировании Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и комплекса, полученного

взаимодействием пивалата меди(II) с APTMS, был использован при получении медьсодержащих аэрогелей [175]. При этом сушка в СК-CO<sub>2</sub> позволяла синтезировать аэрогели, содержащие химически иммобилизованный комплекс меди(II), а сушка в сверхкритических спиртах (изопропанол, метанол) приводила к восстановлению двухвалентной меди до металлического состояния.

Модифицируя аминзамещенные алкоксисиланы, можно получать новые лиганды и комплексы на их основе с требуемыми характеристиками. Например, Мёрфи и соавт. [167] для закрепления в гелях комплексов Co(II) и Cu(II) с N,N'-этиленбис(салицилденимин)ами (Salen) – основаниями Шиффа – проводили реакцию между салициловым альдегидом и (3-аминопропил)триэтоксисиланом в растворе солей указанных металлов. Последующее согелирование с ТЭОС приводило к получению гибридного лиогеля. На схеме 6 представлены синтез и иммобилизация комплексов [M(Salen)] в матрице аэрогеля SiO<sub>2</sub> (M = Co(II), Cu(II) (а) [167] и синтез нового лиганда (1), соответствующего рутениевого комплекса (2) и иммобилизация последнего в аэрогель SiO<sub>2</sub> (б) [166].

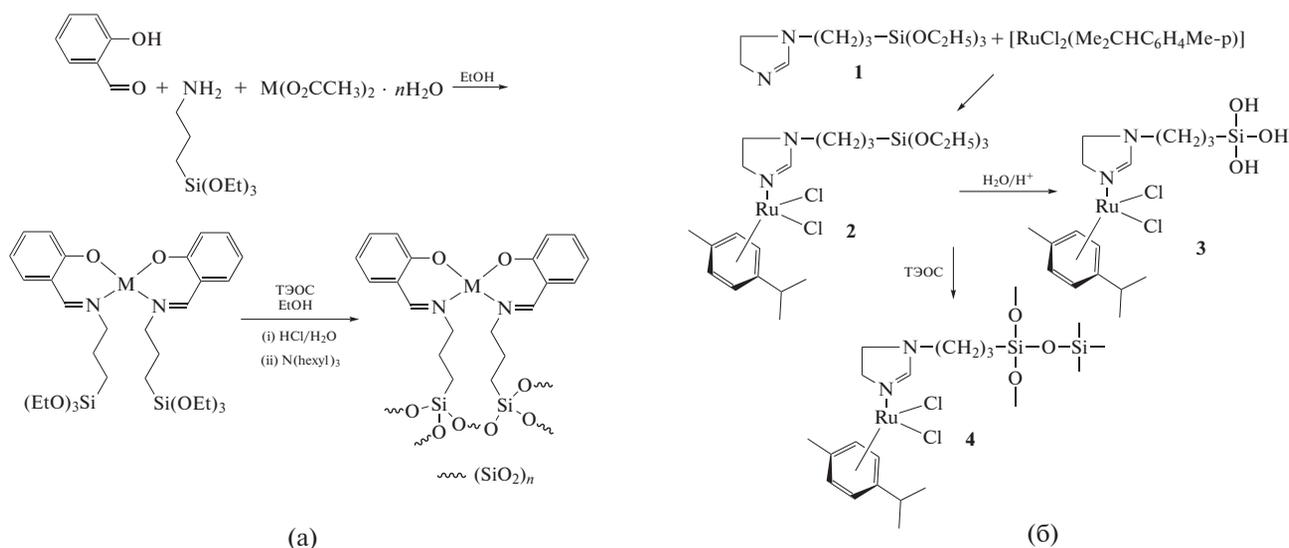
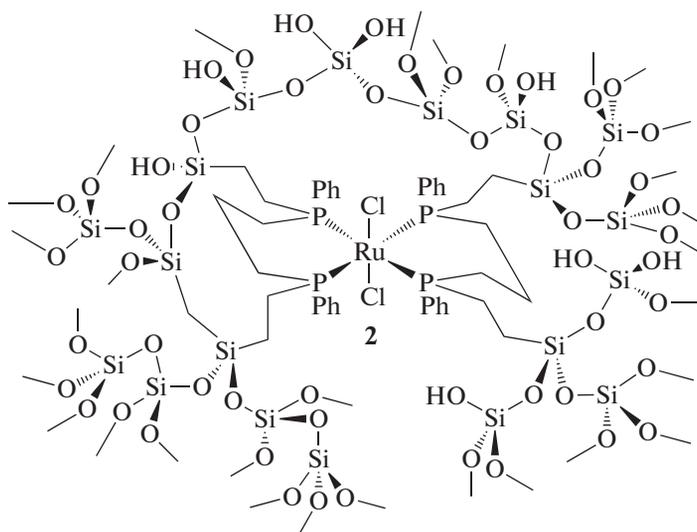
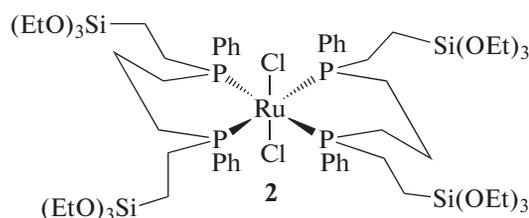
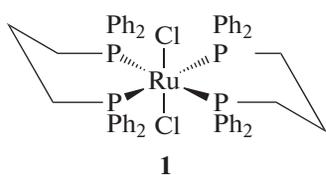


Схема 6.

Сечкин и соавт. [166] для получения аэрогеля с иммобилизованным металлокомплексом сначала получили 3-(4,5-дигидроимидазол-1-ил)пропилтриэтоксисилан из 3-(2-аминоэтил)аминопропилтриэтоксисилана (1 в схеме 6б). Дальнейшая реакция этого лиганда 1 с комплексом рутения [RuCl<sub>2</sub>(p-Me<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)] (см. схему 6б) приводила к получению комплекса 2 (схема 6б). В результате гидролиза и согелирования комплекса 2 с ТЭОС происхо-

дило закрепление комплекса в матрице аэрогеля (4 в схема 6б).

Известны работы, в которых для введения в матрицу SiO<sub>2</sub> комплекс металла предварительно модифицируют лигандами с концевыми силанольными группами, после чего согелируют его с ТЭОС [133, 134]. На схеме 7 представлены исходный фосфиновый комплекс рутения (1), комплекс, модифицированный органотриалкоксисиланом (2), и аэрогель с иммобилизованным комплексом (3а) [134].



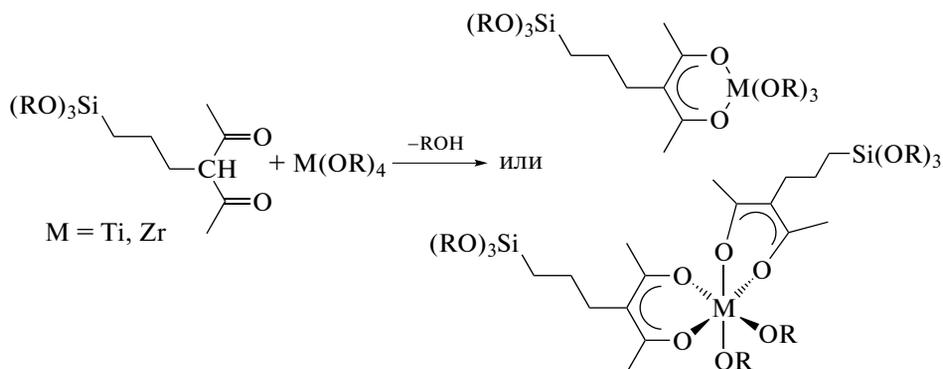
3а, Аэрогель

Схема 7.

Постсинтетическая обработка иммобилизованных металлокомплексов позволяет получать оксидные или металлические наночастицы, однородно распределенные по поверхности аэрогеля (рис. 2) [174].

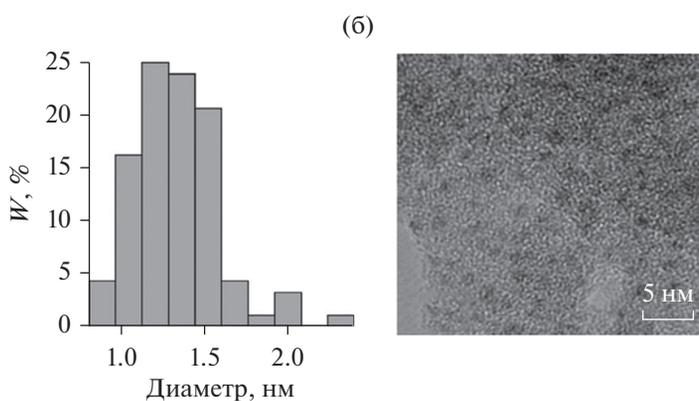
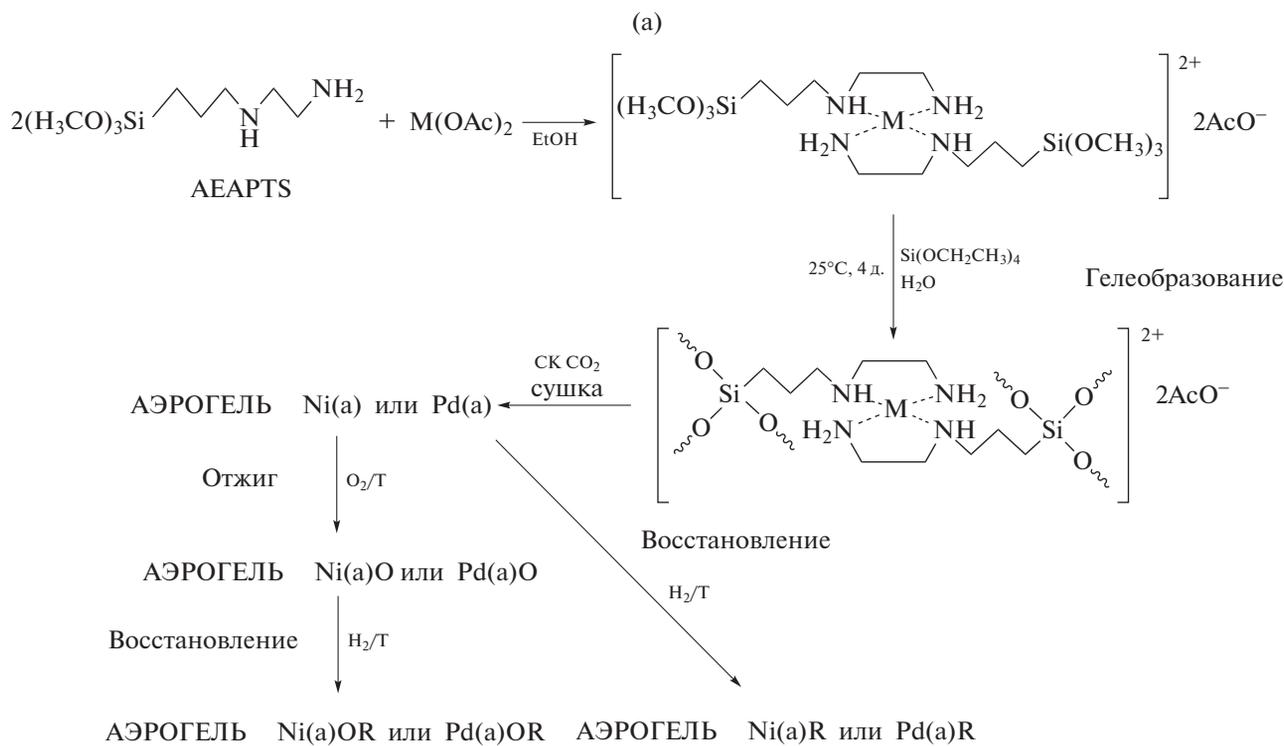
Помимо N-донорных лигандов, для модификации кремнийоксидных аэрогелей широко при-

меняются и O-донорные лиганды. Так, Шуберт для закрепления в матрице аэрогеля соединений переходных металлов (Ti и Zr) использовал прекурсоры на основе β-дикетонзамещенных алкоксисиланов [163]. Синтез таких прекурсоров для получения функционализированных аэрогелей на основе SiO<sub>2</sub> представлен на схеме 8.



Таким образом, варьируя лиганд L и металл M в координационных соединениях состава

$[(RO)_3Si(CH_2)_nL]_nMX_m$ , можно иммобилизовать комплексы практически любых металлов в мат-



**Рис. 2.** Схема иммобилизации комплексов Ni(II) или Pd(II) в матрице аэрогеля SiO<sub>2</sub> и постсинтетической обработки полученных образцов (а), распределение наночастиц Pd по размерам согласно данным просвечивающей электронной микроскопии [174] (б).

рице SiO<sub>2</sub>, в том числе в виде аэрогеля. Сочетание возможностей золь-гель технологии и координационной химии позволяет в широких пределах варьировать синтетические параметры и тем самым получать как гибридные аэрогели на основе SiO<sub>2</sub> с закрепленными металлокомплексами, так и смешанно-оксидные аэрогели с разнообразными функциональными свойствами.

**Химическая модификация аэрогелей на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: основные синтетические подходы.** Основными способами модификации аэрогелей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, описанными в литературе, являются согелирование гидроксосоединений алюминия с раствором/суспензией модификатора и пропитка лиогеля или аэрогеля

гидратированного оксида алюминия либо раствором, либо парами модификатора. В табл. 4 представлены основные существующие синтетические подходы к модификации аэрогелей на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31, 146, 176–236].

Для модификации аэрогелей на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также широко применяются подходы координационной химии. В [191] получен аэрогель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием водного раствора AlCl<sub>3</sub> и пропиленоксида в качестве инициатора гелеобразования. При синтезе также был использован поливиниловый спирт, химически модифицированный ацетоуксусным эфиром (Acac-PVA) (рис. 3а). Последний, взаимодействуя с ионами Al<sup>3+</sup> и поверх-

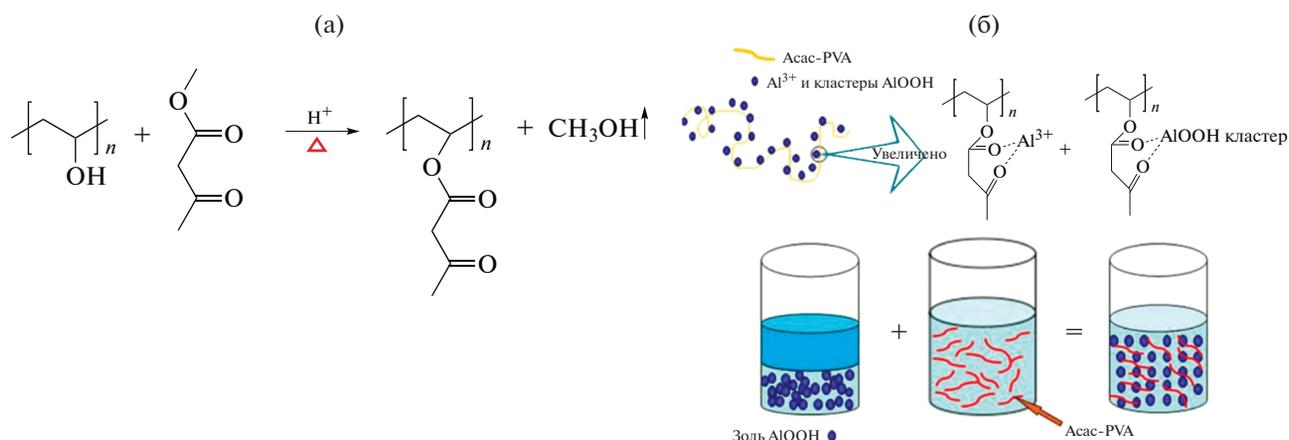
**Таблица 4.** Основные синтетические подходы, используемые для модификации аэрогелей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Подход	Исходные соединения алюминия и модификатора*	Литература
Модифицирование в ходе формирования лиогеля	Алкоксид алюминия и соль модификатора	[176–180, 186, 197, 208, 219, 230, 234–236]
	Соль алюминия и соль модификатора	[181–185, 187–191]
	Алкоксид алюминия и алкоксид модификатора	[192–196, 198]
	Смешанный алкоксид алюминия и модификатора	[31, 199, 200]
	Золь гидратированного оксида алюминия и золь гидратированного оксида модификатора	[201–206]
	Золь гидратированного оксида алюминия и соль модификатора	[196, 198, 202, 207, 209–218]
Пропитка лиогеля или аэрогеля гидратированного оксида алюминия	Лиогель гидратированного оксида алюминия и раствор соединения модификатора	[146, 194, 220–222]
	Аэрогель гидратированного оксида алюминия и раствор соединения модификатора	[184, 186, 196, 198, 212, 214, 218, 223–226, 230, 235]
	Аэрогель гидратированного оксида алюминия и газообразное соединение модификатора	[227, 228]
Введение хелатирующих лигандов в координационные соединения алюминия (в т.ч. алкоксиды) для контроля скоростей процессов гидролиза и поликонденсации		[31, 179, 186, 193, 197, 207, 221, 229, 231–233, 235]
Модификация лиогеля гидратированного оксида алюминия в процессе сверхкритической сушки		[75, 228]

\* Модификатор, как правило, является металлом.

ностью частиц золя нанодисперсного гидратированного оксида алюминия, выполняет функции темплата, диспергирующего и комплексообразующего агента (рис. 3б). Аэрогели  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные с использованием Асас-РВА, характеризовались большой механической прочностью при высоком содержании мезопор.

Хелатирование алкоксидов алюминия для снижения их реакционной способности широко используется при синтезе аэрогелей на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Использование хелатирующих агентов особенно актуально, когда необходимо получать аэрогели на основе смешанных оксидов (с целью выравнивания скоростей гидролиза–поликонденсации).



**Рис. 3.** (а) Реакция этерификации поливинилового спирта и метилацетоацетата с образованием Асас-РВА, (б) иллюстрация механизма образования геля на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии Асас-РВА [191].

В качестве исходного соединения при получении аэрогелей на основе  $Al_2O_3$  обычно используют *втор*-бутоксид  $Al(OBu^{sec})_3$  или изопропоксид  $Al(OPr^i)_3$  алюминия, а в качестве хелатирующих агентов – ацетилацетон или ацетоуксусный эфир.

Следует отметить, что концентрация хелатирующего агента может в значительной степени определять состав и структуру конечного продукта – аэрогеля  $Al_2O_3$ . Например, Бихан и соавт. [232] изучили влияние мольного соотношения (*C*) *втор*-бутоксид алюминия к хелатирующему агенту на закономерности золь-гель перехода и свойства получаемых аэрогелей  $Al_2O_3$ . В качестве хелатирующих агентов были выбраны бутандиол-1,3 и ацетилацетон. Использование ацетилацетона приводило к формированию кристаллического  $Al(Asac)_3$  во всем исследованном диапазоне параметра *C* (1–3). В случае *C* = 2, 3 происходило образование осадка  $Al(Asac)_3$  и формирования геля не наблюдалось, а при более низких значениях *C* присутствие кристаллического ацетилацетоната алюминия отмечено в конечных продуктах син-

теза – аэрогелях. Напротив, при использовании бутандиола-1,3 удалось получить высокопористые аэрогели на основе  $Al_2O_3$  при всех значениях параметра *C*.

Для иммобилизации комплексов в матрице аэрогелей  $Al_2O_3$  также широко используются органозамещенные алкоксиды кремния. Ли и соавт. [177] для нанесения наночастиц золота на аэрогель  $Al_2O_3$  применяли следующий подход. К раствору изопропоксида алюминия в безводном *i*PrOH добавляли раствор золотохлористоводородной кислоты в гептане. Затем к полученному раствору добавляли (3-аминопропил)триэтоксисилан (APTES). При этом формировался комплекс Au(III) с APTES. После перемешивания полученного раствора в течение 1 ч к нему добавляли раствор боргидрида натрия в изопропанол для восстановления  $Au^{3+}$  до  $Au^0$ . Механизм формирования аэрогеля  $Al_2O_3$  с нанесенными наночастицами золота (золь-гель переход и восстановление золота (1); отжиг при  $500^\circ C$  в течение 5 ч (2)), представлен на схеме 9 [177].

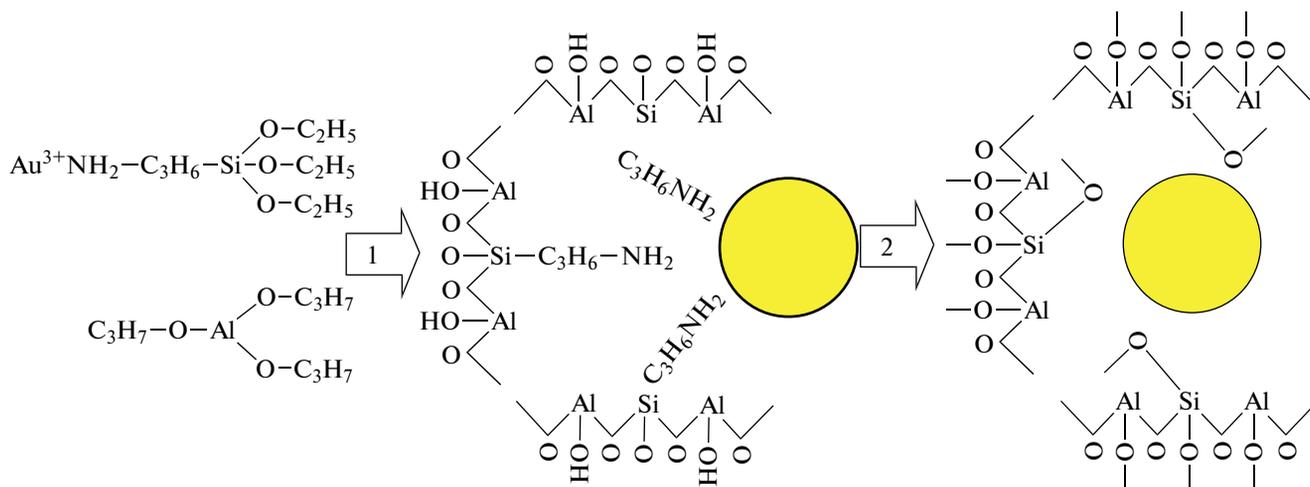


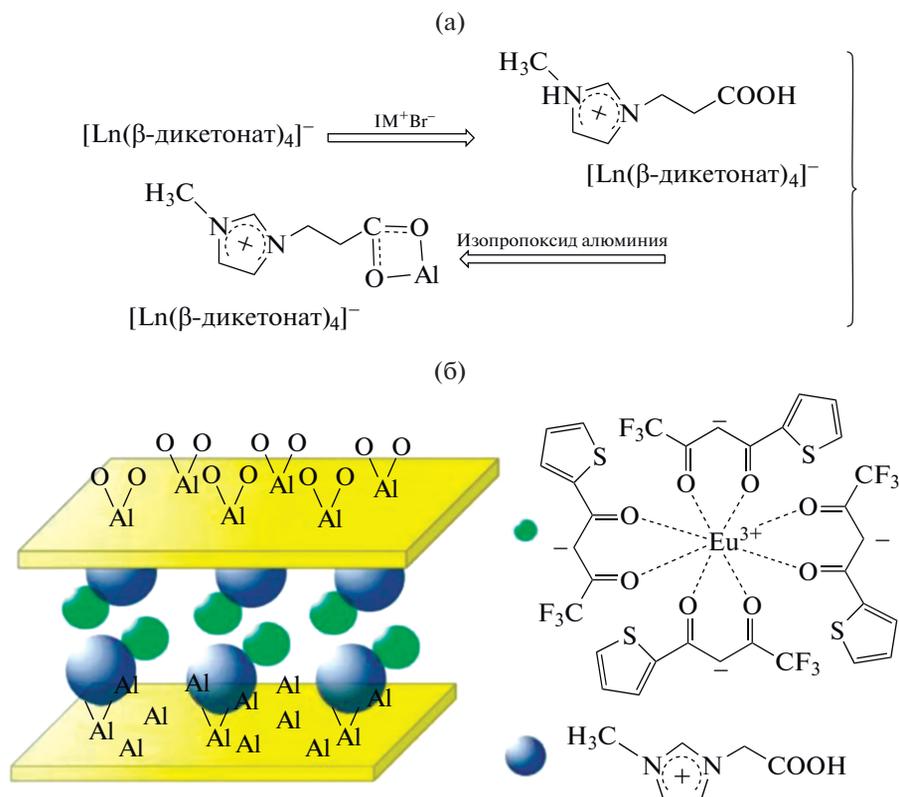
Схема 9.

Наночастицы золота, распределенные в матрице аэрогеля  $Al_2O_3$ , продемонстрировали превосходную стабильность при отжиге ( $500^\circ C$ , 5 ч). Полученные аэрогели  $Au/SiO_2@Al_2O_3$  обладают значительно лучшей каталитической активностью при аэробном окислении бензилового спирта по сравнению с эталонным катализатором, полученным традиционным способом (пропиткой).

Для химической иммобилизации металлокомплексов в матрице  $Al_2O_3$  можно использовать лиганды, содержащие карбоксильную группу [176, 202, 215, 236]. Ян и соавт. [176] для закрепления комплексов РЗЭ в матрице  $Al_2O_3$  разработали следующую процедуру. Сначала получили комплекс европия с теноилтрифторацетоном (ТТА) со-

става  $Na[Eu(TTA)_4]$ . Далее к этанольному раствору  $Na[Eu(TTA)_4]$  добавляли бромид 3-(2-карбокси-пропил)-1-метилимидазолия ( $IM^+Br^-$ ). В результате был выделен комплекс  $[Eu(TTA)_4]^-IM^+$ , который затем согелировали с изопропоксидом алюминия в мольном соотношении  $Eu : Al = 1 : 10$  (рис. 4). Разработанный подход позволил получить гибридные пористые материалы, демонстрирующие интенсивную люминесценцию. Аналогичный подход был использован теми же авторами и в других работах [215, 236].

Как отмечалось выше, алкоксиды алюминия, как и многие другие алкоксиды металлов, чрезвычайно склонны к гидролизу, в связи с чем для получения аэрогелей на основе  $Al_2O_3$  более пред-



**Рис. 4.** Схема синтеза гибридного ксерогеля  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного комплексом  $[\text{Eu}(\text{L}_4)]^- \text{IM}^+$  (а), схема структуры полученного материала [176] (б).

почтительным является метод, основанный на эпоксид-индуцированном золь-гель переходе. Использование эпоксидов для гелирования растворов, содержащих координационные соединения алюминия, может стать основой и для получения аэрогелей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащих химически иммобилизованные металлокомплексы. Так, с использованием данного подхода были получены аэрогели  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированные люминесцентным 8-оксихинолином алюминия [237]. Отметим, что формирование гелей в системе, содержащей устойчивые комплексы алюминия и 8-оксихинолина, происходило за существенно большее время, чем в отсутствие 8-оксихинолина (около 100 и 20 ч соответственно).

С целью получения сверхлегких люминесцентных материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был предложен метод химической модификации предварительно полученных высокопористых материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [238]. В качестве матрицы для иммобилизации люминесцентного 8-оксихинолина алюминия был выбран аэрогелеподобный материал, получаемый окислением металлического алюминия в условиях контролируемой влажности через слой амальгамы алюминия [239–243]. Химическую модификацию матрицы проводили 8-оксихинолином через газовую фазу.

Результатом такой модификации стало приобретение материалом супергидрофобных свойств (контактный угол смачивания водой достигал  $153^\circ$ ). Отметим, что существенным достоинством метода химической модификации аэрогелей и аэрогелеподобных материалов с использованием газообразных реагентов является сохранение структуры исходной матрицы, что крайне важно для получения высокопористых каталитических систем. В частности, модифицирование аэрогелей на основе оксида олова газообразным хлористым сульфуром и другими сульфатирующими агентами позволило получить материалы, характеризующиеся высокой каталитической активностью в реакциях изомеризации и олигомеризации олефинов [49, 244].

Химическая модификация аэрогелеподобных материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  путем введения в их структуру наночастиц металлов или оксидов металлов также приводит к получению эффективных катализаторов скелетной изомеризации гексанов и гексенов [245–249]. Нанесенные наночастицы могут служить катализаторами формирования углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [240].

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДХОДОВ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Комбинируя подходы золь-гель технологии и координационной химии, можно в значительной степени расширить возможности получения функциональных материалов на основе аэрогелей, обладающих каталитическими, фотокаталитическими и люминесцентными свойствами.

**Каталитические свойства аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Более 90% процессов в современной нефтехимической и пищевой промышленности являются каталитическими, при этом более 90% используемых катализаторов гетерогенны [150]. Гетерогенные катализаторы являются удобными в использовании, поскольку их можно легко отделить от реакционной смеси и регенерировать, однако по каталитической активности они обычно сильно уступают гомогенным. В свою очередь, основным недостатком гомогенных процессов является сложность отделения катализатора от реакционной смеси и его регенерации, а также предотвращение возможного загрязнения катализатором конечного продукта.

В 70-х годах XX в. в качестве каталитических материалов было предложено использовать твердофазные носители с химически иммобилизованными координационными соединениями металлов [137]. Следуя классификации Хартли [137], гетерогенные катализаторы являются катализаторами первого поколения, гомогенные – второго поколения, а каталитические системы, содержащие иммобилизованные металлокомплексы, можно отнести к катализаторам третьего поколения.

Реализация концепции иммобилизации металлокомплексов для каталитических применений предполагает решение ряда задач, связанных с конструированием металлокомплексов и носителей, обеспечивающих высокую концентрацию активных центров, а также возможность выделения катализатора из системы и его регенерации. Решение этих задач подразумевает переход от эмпирического к научно обоснованному подбору катализаторов, к предсказанию их каталитического действия [126].

Общая стратегия гетерогенизации гомогенного катализатора заключается в нанесении каталитически активных соединений на твердофазные (неорганические) носители с высокой удельной поверхностью, например на металлооксидные аэрогели или другие высокопористые оксидные материалы, получаемые золь-гель методом [150, 250]. Среди золь-гель материалов наиболее часто в качестве носителей выступают аэрогели на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающие высокой пористостью и термической стабильностью.

Например, Шмидт и соавт. [134] выполнили синтез каталитически активных аэрогелей и ксерогелей  $\text{SiO}_2$  с закрепленным комплексом рутения  $\text{RuCl}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]_2$  (схема 7). Полученные гибридные материалы были использованы в качестве гетерогенного катализатора при синтезе N,N-диэтилформамида из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и диэтиламина. Было показано, что активность аэрогеля ( $\text{TOF} = 18400 \text{ ч}^{-1}$ ) значительно выше активности ксерогеля ( $\text{TOF} = 2210 \text{ ч}^{-1}$ ) при одних и тех же условиях эксперимента, что связано с улучшенными текстурными характеристиками аэрогеля, в частности с присутствием большого количества мезопор, что устраняет диффузионные ограничения на протекание процесса и обеспечивает высокую доступность активных центров. Более того, каталитическая активность аэрогеля оказалась даже выше собственной активности исходного комплекса при использовании его в качестве гомогенного катализатора. Такое поведение, по предположению авторов, связано с влиянием матрицы на электронное строение комплекса. Увеличение каталитической активности комплексов после их иммобилизации в матрице аэрогеля по сравнению с соответствующими гомогенными катализаторами наблюдалось в [131, 155].

При разработке гетерогенных катализаторов важным является вопрос о вымывании активной фазы с поверхности носителя в ходе каталитических реакций. Ковалентное закрепление металлокомплекса в матрице аэрогеля позволяет минимизировать данное явление. Не менее важным фактором является устойчивость металлокомплекса в условиях каталитической реакции. Так, Мёрфи и соавт. [167] показали, что выдерживание аэрогелей  $\text{SiO}_2$  с закрепленным комплексом  $\text{Cu}(\text{Salen})$  или  $\text{Co}(\text{Salen})$  (см. схему 6а) в среде ДМСО–ДМФА или этилбензола при  $110^\circ\text{C}$  в течение 24 ч не приводит к разрушению комплекса, что указывает на высокую стабильность иммобилизованных комплексов в относительно жестких реакционных условиях. Полученные материалы проявили каталитическую активность в процессах окисления этилбензола, при этом были достигнуты высокая селективность по отношению к ацетофенону и количественная конверсия этилбензола [251].

Возможность прочного связывания каталитически активных металлокомплексов с поверхностью аэрогелей продемонстрирована также на ряде других примеров [131, 155]. В частности, Грау и соавт. [131] получили аэрогели с закрепленным комплексом  $\text{Fe}(\text{III})$  с 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилоном ( $\text{EDTMS}$ ,  $L^1$ ) и 2-(дифенилфосфино)этилтриэтоксисилоном ( $L^2$ ) (схема 10).

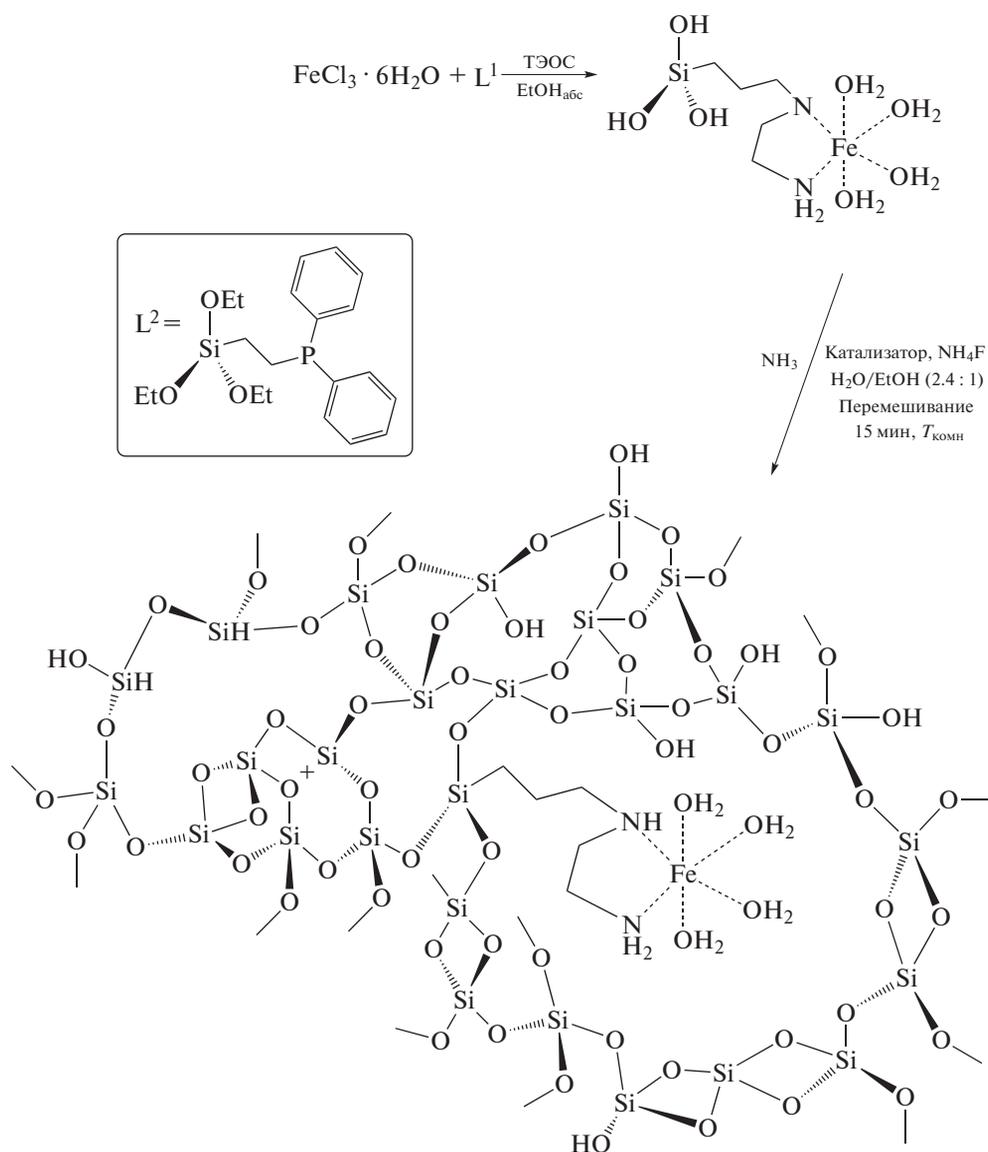


Схема 10.

Полученные композиционные аэрогели были использованы в качестве гетерогенных катализаторов реакций аминирования аллильных спиртов в водной среде. Было показано, что активность гетерогенного катализатора превышает активность гомогенного катализатора  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полученные катализаторы сохраняли высокую каталитическую активность в течение как минимум шести реакционных циклов.

Высокую стабильность при реализации реакции Мизороки–Хека продемонстрировали аэрогели  $\text{SiO}_2$ , модифицированные металлическими или оксидными наночастицами Ni и Pd, полученными постсинтетической обработкой соответствующих ковалентно закрепленных металлокомплексов (рис. 2) [174].

Таким образом, оксидные аэрогели (в первую очередь, на основе  $\text{SiO}_2$ ) с иммобилизованными координационными соединениями представляют несомненный практический интерес с точки зрения создания высокоэффективных каталитических систем.

**Люминесцентные свойства аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$ .** Люминесцентные материалы на основе аэрогелей чаще всего получают путем введения люминесцентных центров в матрицу аэрогеля. В качестве люминесцентных центров обычно выступают:

- органические люминофоры [129, 138, 252];
- оксиды [253–256], соли РЗЭ и переходных металлов [138, 257, 258] и комплексные соединения металлов [259];

- наночастицы [260–262], включая квантовые точки [263], фуллерены [264] и нанокристаллы кремния [265, 266].

Следует отметить, что индивидуальные аэрогели на основе  $\text{SiO}_2$  также демонстрируют люминесцентные свойства в синей области спектра при облучении УФ-светом (365 нм), которые обусловлены наличием в матрице  $\text{SiO}_2$  кислородных вакансий [267, 268].

Люминесцентные аэрогели можно использовать при конструировании сенсоров [129], при создании дисплеев [138], сцинтилляторов [139], лазеров [140] и т.д. Среди комплексов, используемых при получении люминесцентных аэрогелей, особое место занимают координационные соединения РЗЭ, содержащие органические лиганды, выполняющие роль “антенны” [127, 269, 270]. По сравнению с солями или оксидами металлов, металлоорганические комплексы РЗЭ обладают более высоким коэффициентом экстинкции, что приводит к более эффективной люминесценции ионов лантанидов.

Работы, описывающие иммобилизацию комплексов РЗЭ в матрице аэрогелей  $\text{SiO}_2$ , достаточно фрагментарны. Гарфия-Мурило и соавт. [258] синтезировали люминесцентные аэрогели на основе индивидуального оксида  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и смешанных оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Было показано, что интенсивность люминесценции увеличивается с ростом концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  в аэрогеле. Интенсивность люминесценции аэрогелей на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3$  было в среднем на 50% выше, чем аэрогелей на основе смешанных оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . Данный результат предположительно обусловлен низкой прозрачностью смешанного аэрогеля и присутствием  $\text{Y}(\text{OH})_3$  в его составе.

Стан и соавт. [270] получили люминесцентный аэрогель на основе  $\text{SiO}_2$ , модифицированный комплексом тербия(III) с N-гидроксисукцинимидом. Было показано, что комплекс в составе матрицы аэрогеля характеризуется более высокой термической стабильностью, что указывает на взаимодействие комплекса с матрицей  $\text{SiO}_2$ . Вместе с тем сопоставление спектров возбуждения и люминесценции свободного и иммобилизованного в матрицу аэрогеля комплекса показало, что матрица аэрогеля практически не влияет на его фотофизические характеристики, лишь снижая общую интенсивность фотолюминесценции. По-видимому, это обусловлено уменьшением глубины проникновения возбуждающего излучения в объем аэрогеля за счет поглощения и рассеяния света. Несмотря на это, введение комплекса в структуру аэрогеля  $\text{SiO}_2$  обеспечивает ряд преимуществ, таких как долговременное сохранение функциональных характеристик комплекса при

контакте с окружающей средой (свободный комплекс чувствителен к влаге) [271].

Все описанные методы синтеза люминесцентных аэрогелей на основе комплексов РЗЭ, рассмотренные выше, основаны либо на совместном гелеобразовании модификатора и алкоксисилана/золя  $\text{SiO}_2$  в процессе золь-гель перехода, либо на пост-модификации предварительно полученного аэрогеля.

Синтетический подход, основанный на ковалентном закреплении комплексов РЗЭ в матрице аэрогелей  $\text{SiO}_2$  был впервые описан Ёровым с соавт. [272] (рис. 5). Необходимо подчеркнуть, что материалы на основе аэрогелей, как правило, характеризуются невысокими люминесцентными характеристиками, что связано с тушением люминесценции в результате взаимодействия люминесцентных центров с ОН-группами, присутствующими в составе аэрогелей. Для решения данной проблемы было предложено иммобилизовать в матрице аэрогеля биметаллический люминесцентный комплекс, включающий в себя люминесцентный центр (ион европия) и линкерный нелюминесцентный ион (ион цинка), обеспечивающий химическое связывание комплекса с матрицей аэрогеля, экранируя ион европия от присутствующих на поверхности аэрогеля гидроксильных групп [272].

Полученные материалы характеризовались интенсивной люминесценцией при УФ-облучении, характерной для координационных соединений европия (см. рис. 5б), сохраняя присущую аэрогелям высокую удельную поверхность и пористость.

**Сенсорные свойства аэрогелей, модифицированных координационными соединениями.** Детектирование химических веществ в воздухе, воде и других средах имеет большое значение для широкого спектра применений, включая экологический мониторинг опасных химических веществ, медицину, криминалистику и др. Высокая удельная площадь поверхности, высокая пористость и низкая плотность делают аэрогели особенно привлекательными для применений в сенсорике [273].

До настоящего времени основная масса работ по созданию сенсорных систем на основе золь-гель материалов, в том числе модифицированных координационными соединениями металлов, приходилась на ксерогели [274]. В качестве матрицы для создания сенсоров на основе аэрогелей обычно используют  $\text{SiO}_2$ . Это обусловлено его высокой прозрачностью в УФ- и видимом диапазоне, что важно при конструировании оптических сенсоров [154].

Левентис и соавт. [275] для получения сенсоров на кислород использовали аэрогель  $\text{SiO}_2$ , модифицированный *трис*-(1,10-фенантролином)ом

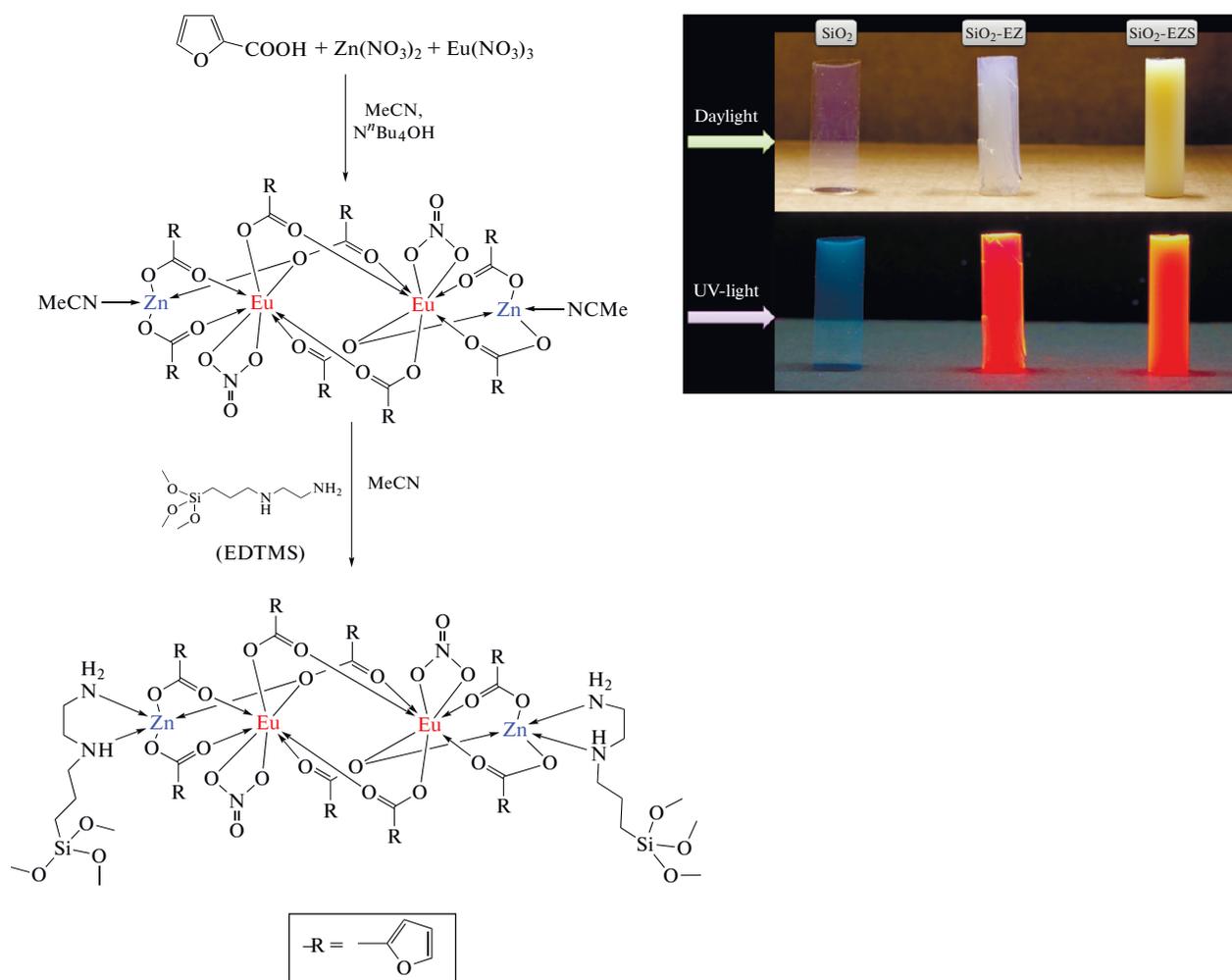


Рис. 5. Схема синтеза (а) и внешний вид (б) люминесцентного аэрогеля  $\text{SiO}_2$  с иммобилизованным гетерометаллическим комплексом цинка и европия [272].

рутения(II) и комплексами рутения 1 и 2 с электроакцепторными лигандами (рис. 6а). Наилучшие сенсорные свойства продемонстрировал аэрогель с комплексом 1 (рис. 6б, 6в). Интересно, что люминесцентные характеристики комплексов в аэрогеле были аналогичны характеристикам замороженного раствора комплекса; при охлаждении интенсивность люминесценции комплекса увеличивалась, наблюдается гипсохромный сдвиг.

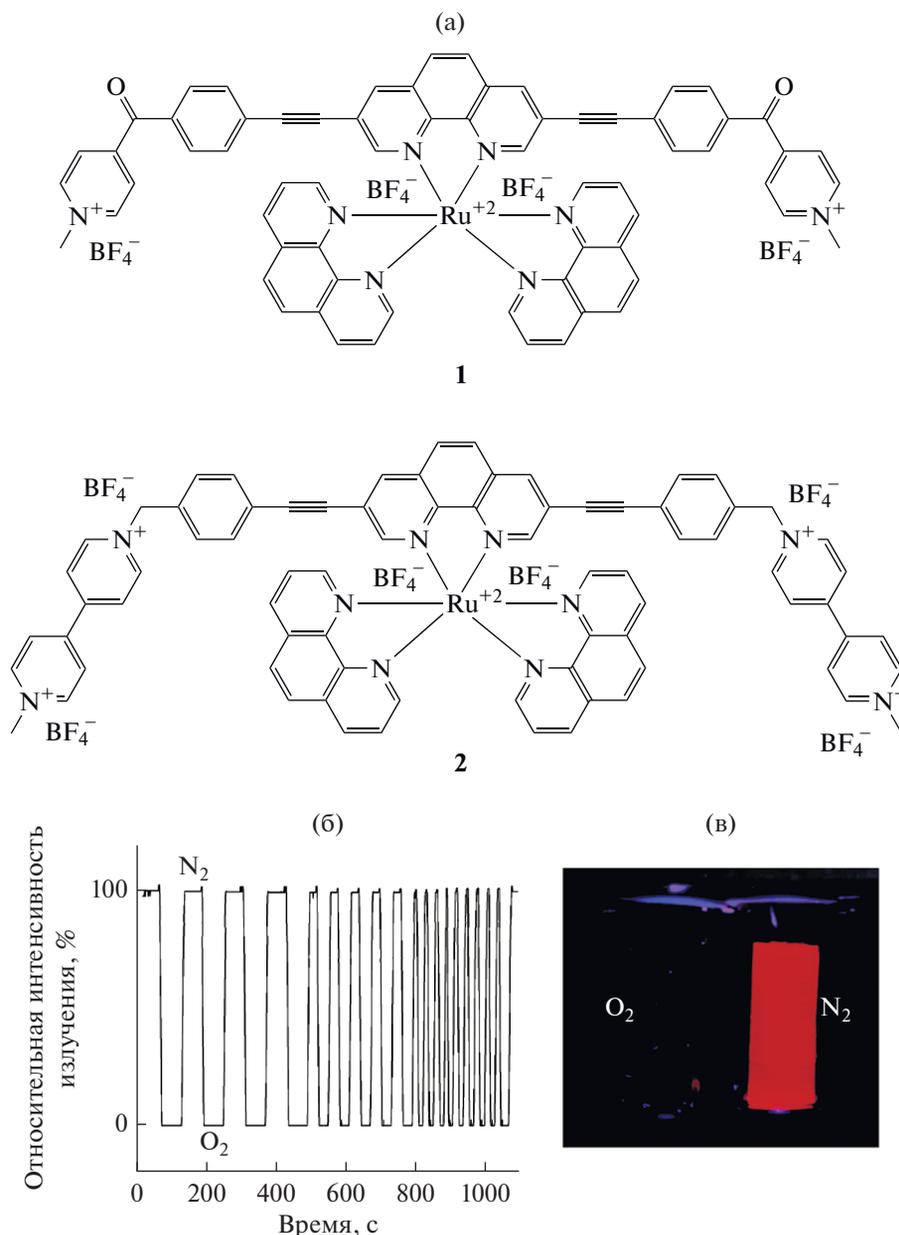
Плата и соавт. [276] провели сравнительный анализ сенсорных характеристик комплексов рутения(II) в аэрогелях и ксерогелях на основе  $\text{SiO}_2$ . Было показано, что время отклика модифицированного аэрогеля в  $\sim 5$  раз меньше времени отклика соответствующего ксерогеля, что, очевидно, связано с лучшей газопроницаемостью аэрогеля по сравнению с ксерогелем.

Аэрогели, модифицированные наночастицами благородных металлов, используются для детектирования органических молекул за счет уси-

ления сигнала комбинационного рассеяния соответствующих молекул [277–279]. Для улучшения равномерности распределения наночастиц по поверхности матрицы аэрогелей широко применяются подходы координационной химии [151].

**Фотокаталитические и фотопротекторные материалы на основе аэрогелей.** В настоящее время создание высокоэффективных фотокаталитических систем является чрезвычайно актуальной задачей, поскольку такие системы широко востребованы для очистки воды и воздуха от органических и биогенных загрязнений, а также фотоэлектрохимического разложения воды [280–282].

Для получения фотокатализаторов на основе аэрогелей чаще всего используют аэрогели  $\text{SiO}_2$ , модифицированные  $\text{TiO}_2$  [94, 103, 104, 110, 185, 283–289]. При этом матрица  $\text{SiO}_2$  обеспечивает высокую удельную поверхность и пористость, а  $\text{TiO}_2$  придает композитному аэрогелю фотокаталитическую активность (ФКА). При синтезе



**Рис. 6.** Структурные формулы комплексов рутения(II) с *бис*(1,10-фенантролин)моно(3,8-*бис*(N-метил-4-(4-этинилбензоил)пиридин)-1,10-фенантролин) тетра(тетрафторборат) моногидратом (1) и комплекса *бис*(1,10-фенантролин)моно[3,8-*бис*(N-(4-этинилбензил)-N-метил-4,4'-бипиридин)-1,10-фенантролин]рутения(II) гекса(тетрафторбората) (2) (а), сенсорный отклик аэрогеля SiO<sub>2</sub>, модифицированного комплексом (1) при чередовании потоков N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> при комнатной температуре (б), демонстрация тушения люминесценции в атмосфере O<sub>2</sub> для аэрогеля, модифицированного комплексом (1) [275] (в).

аэрогелей на основе SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> в качестве фотокатализаторов важным является присутствие и равномерное распределение кристаллической фазы TiO<sub>2</sub> (анатаза) в сочетании с высокой проницаемостью матрицы. Выбор метода СК-сушки бинарных аэрогелей оказывает существенное влияние на их ФКА. Аэрогели, полученные сушкой в органических растворителях, проявляют заметную ФКА, тогда как аэрогели, полученные с ис-

пользованием СК-CO<sub>2</sub>, не обладают фотокаталитической активностью [285, 289]. Это связано с формированием нанокристаллического анатаза в первом случае и аморфного диоксида титана во втором.

В ряде случаев зависимость ФКА от содержания TiO<sub>2</sub> в составе бинарных аэрогелей имеет немонотонный характер. Так, Ахмед и соавт. [110] показали, что в диапазоне концентраций TiO<sub>2</sub> от

20 до 50 мол. % при увеличении содержания диоксида титана наблюдается уменьшение ФКА, связанное с уменьшением пористости и прозрачности композитного материала для УФ-излучения.

Для улучшения ФКА аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  зачастую проводят их отжиг с целью кристаллизации диоксида титана и формирования нанокристаллического анатаза. Низкотемпературный отжиг ( $<500^\circ\text{C}$ ), в результате которого удаляются органические соединения, способствует увеличению удельной поверхности и пористости аэрогелей, а также приводит к формированию наночастиц анатаза и увеличению ФКА [284, 289, 290]. Отжиг при более высоких температурах ( $650^\circ\text{C}$  и выше), как правило, ведет к уменьшению пористости и к уменьшению ФКА [290].

К настоящему времени практически отсутствуют работы, посвященные систематическому анализу влияния содержания хелатирующего агента, регулирующего относительную скорость гидролиза алкоксидов титана и кремния, на структуру и фотокаталитические свойства аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ . Малоизученным остается влияние типа используемого сверхкритического флюида на физико-химические свойства аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ .

В этой связи Ёровым с соавт. было впервые обсуждено влияние условий СК-сушки (типа СК-растворителя) на физико-химические характеристики бинарных аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  с содержанием диоксида титана до 50 мол. % [291, 292]. Было показано, что в различных сверхкритических средах возможно получение как аморфных аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  с гомогенным распределением компонентов (при сушке в  $\text{CO}_2$ ), так и композитных аэрогелей, содержащих нанокристаллический анатаз (при сушке в изопропанол и метил-*трет*-бутиловом эфире) и характеризующихся высокой удельной поверхностью (около  $1000\text{ м}^2/\text{г}$ ). Важной характеристикой полученных материалов явилась их высокая термическая стабильность — отжиг при температурах до  $600^\circ\text{C}$  не приводил к значимому разрушению пористой структуры аэрогелей, и они сохраняли высокие значения удельной поверхности ( $>400\text{ м}^2/\text{г}$ ).

Аэрогели на основе  $\text{SiO}_2$ , и прежде всего  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ , перспективны в качестве компонентов косметических препаратов. В 2018 г. было опубликовано сообщение об успешном использовании гидрофобного аэрогеля на основе  $\text{SiO}_2$  в качестве матирующего компонента крема для маскирования жирного блеска кожи [293]. Было показано, что концентрация аэрогеля в креме на уровне 1–2 мас. % эффективно предотвращает появление жирного блеска в течение не менее 6 ч. Аэрогель оказался намного более эффективен, чем другие минеральные добавки, которые традиционно применяются в матирующей косметике: перлит и тальк.

Аэрогели на основе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  могут быть перспективными и для применения в качестве компонентов солнцезащитной косметики. Известно, что традиционным компонентом солнцезащитных средств является диоксид титана [294, 295], который, однако, в силу выраженных фотокаталитических свойств вызывает повреждение кожи активными формами кислорода, образующимися при УФ-облучении [296]. В композитных аэрогелях инертная матрица  $\text{SiO}_2$  снижает фотоцитотоксичность наночастиц  $\text{TiO}_2$ , блокируя их поверхность. Матрица  $\text{SiO}_2$  также служит физическим барьером между наночастицами диоксида титана и компонентами крема и/или себума (кожное сало), предотвращая повреждение кожи активными формами кислорода. В то же время диоксид титана в композите сохраняет свою функцию УФ-фильтра.

Впервые фотопротекторные свойства аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ , синтез которых был проведен с использованием алкоксиатов титана, хелатированных ацетилацетоном, были проанализированы Ёровым и соавт. [297] с использованием стандартного метода ISO 24443. Было показано, что фазовый состав аэрогелей в существенной степени определяет их фотопротекторные характеристики, при этом он может быть направленным образом задан путем выбора растворителя, используемого на стадии СК-сушки материала ( $\text{CO}_2$ , изопропанол, метил-*трет*-бутиловый эфир, гексафторизопропанол). Сверхкритическая сушка при температурах менее  $200^\circ\text{C}$  (в  $\text{CO}_2$  или гексафторизопропанол) приводила к получению рентгеноаморфных материалов, тогда как при более высоких температурах  $240\text{--}250^\circ\text{C}$  (в изопропанол или метил-*трет*-бутиловом эфире) происходило формирование нанокристаллического анатаза. Полученные аэрогели обладали низкой ФКА, хорошими матирующими свойствами и достаточно высокими фотопротекторными характеристиками в UVA-диапазоне. Отметим, что в данной работе было также показано, что традиционно используемые в солнцезащитной косметике материалы на основе  $\text{TiO}_2$  могут обладать ФКА, превышающей коммерческие фотокатализаторы.

В заключение отметим, что использование подходов координационной химии в золь-гель технологии в значительной степени расширяет спектр функциональных свойств и областей применения как самих комплексных соединений, так и аэрогелей. В частности, модификация аэрогелей координационными соединениями позволяет получать новые полифункциональные материалы, сочетающие превосходные каталитические, фотокаталитические, оптические и другие свойства с высокой пористостью и удельной площадью поверхности.

Наиболее распространенным способом получения гибридных аэрогелей, модифицированных координационными соединениями, является физическое связывание комплекса с матрицей геля в результате захвата молекул комплекса в процессе формирования геля, либо в результате внедрения молекул комплекса в уже сформированный гель/аэрогель. Несмотря на простоту реализации, данный подход имеет ряд существенных недостатков, включая неравномерность распределения комплекса в матрице, блокировку пор, частичное разрушение пористой структуры матрицы за счет действия капиллярных сил и др. Перечисленные проблемы могут быть в значительной степени решены с применением подходов, основанных на химической иммобилизации координационных соединений с матрицей аэрогеля.

Известные подходы к химической иммобилизации координационных соединений на поверхности матрицы металлооксидных аэрогелей можно разделить на две группы.

Первая группа подходов основана на непосредственном связывании комплекса состава  $(RO)_xML_y$ , где RO – алкоксидная группа, M – металл и L – лиганд, с металлооксидной матрицей в результате его взаимодействия с поверхностными OH-группами. Данный подход наиболее часто используется при получении смешанно-оксидных аэрогелей (в частности аэрогелей на основе  $SiO_2-TiO_2$ ). В качестве комплекса выступает предварительно хелатированный алкоксид металла, реакционная способность которого значительно ниже, чем у исходного алкоксида, что важно для получения аэрогелей с однородным распределением компонентов в матрице.

Вторая группа подходов основана на закреплении комплексных соединений через химически инертный (углеводородный) фрагмент с использованием предварительно полученного гибридного соединения состава  $[(RO)_3Si(CH_2)_nL]_nMX_m$ , где L – донорная группа, например  $-NH_2$ ,  $-SH$  и т.п., X – противоион или лиганд за счет конденсации фрагментов Si-OR с поверхностными OH-группами металлооксидной матрицы. Иммобилизацию полученного комплекса осуществляют на разных стадиях синтеза аэрогелей. Наиболее эффективным является согелирование комплекса с золем гидратированного оксида металла или алкоксидом матрицеобразующего элемента. При реализации данного подхода наиболее сложными и трудоемкими этапами являются синтез и очистка алкоксисилансодержащего лиганда, а также соответствующего металлокомплекса. Кроме того, в большинстве случаев выделить монокристаллы силансодержащего комплекса не удается, что затрудняет однозначную идентификацию полученных комплексов как в индивидуальном состоянии, так и в составе аэрогелевой матрицы.

Вторая группа подходов в основном используется при иммобилизации комплексов переходных металлов. Отметим, что работы, описывающие иммобилизацию комплексов РЗЭ в матрице аэрогелей  $SiO_2$ , достаточно фрагментарны. Существующие подходы к синтезу аэрогелей, модифицированных комплексами РЗЭ, основаны либо на совместном гелеобразовании модификатора и алкоксисилана/золя  $SiO_2$  в процессе золь-гель перехода, либо на постмодификации предварительно полученного аэрогеля.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Некоторые экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-13-50119).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierre A.C., Pajonk G.M.G.M.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 11. P. 4243. <https://doi.org/10.1021/cr0101306>
2. *Kistler S.S.* // J. Phys. Chem. 1931. V. 36. № 1. P. 52. <https://doi.org/10.1021/j150331a003>
3. *Hüsing N., Schubert U.* // Angew. Chemie Int. Ed. 1998. V. 37. № 1/2. P. 22. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(19980202\)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.3.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.3.CO;2-9)
4. *Du A., Zhou B., Zhang Z. et al.* // Materials (Basel). 2013. V. 6. № 3. P. 941. <https://doi.org/10.3390/ma6030941>
5. *Qin G., Guo S.* // Carbon. 2001. V. 39. № 12. P. 1935. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00162-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00162-2)
6. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A. et al.* // J. Fluor. Chem. 2021. V. 244. P. 109742. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109742>
7. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 1. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.01.035>
8. *Shimizu T., Kanamori K., Maeno A. et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 19. P. 6860. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01936>
9. *Corma A., Garcia H.* // Adv. Synth. Catal. 2006. V. 348. № 12–13. P. 1391. <https://doi.org/10.1002/adsc.200606192>
10. *Kistler S.S.* // Nature. 1931. V. 127. № 3211. P. 741. <https://doi.org/10.1038/127741a0>
11. *Jain A., Panchal S., Sharma S. et al.* // Green Chemistry. Fundamentals and Applications. N.J. Apple Acad.

- Press, 2013. P. 138.  
<https://doi.org/10.1201/b15500>
12. *Teichner S.J., Nicolaon G.A., Vicarini M.A. et al.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1976. V. 5. № 3. P. 245.  
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(76\)80004-8](https://doi.org/10.1016/0001-8686(76)80004-8)
  13. *Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher Jr. J.H. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2001. V. 285. № 1–3. P. 22.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00427-6)
  14. *Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z.* // *Mater. Horizons.* 2016. V. 3. № 2. P. 91.  
<https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
  15. *Maleki H., Durães L., García-González C.A. et al.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 236. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.05.011>
  16. *Iler R.K.* *The Chemistry of Silica.* Chichester: John Wiley and Sons, 1979. V. 24. P. 886.
  17. *Nakanishi K., Minakuchi H., Soga N. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1998. V. 13. № 1–3. P. 163.  
<https://doi.org/10.1023/A:1008644514849>
  18. *Wagh P.B.B., Begag R., Pajonk G.M.M. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 1999. V. 57. № 3. P. 214.  
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00217-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00217-X)
  19. *Deng Z., Wang J., Wei J. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000. V. 19. № 1–3. P. 677.  
<https://doi.org/10.1023/A:1008754504788>
  20. *Venkateswara Rao A., Bhagat S.D., Hirashima H. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 300. № 1. P. 279.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.044>
  21. *Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Pokrovskii O.I.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 10. P. 1577.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100125>
  22. *Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 4. P. 488.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615040117>
  23. *Livage J., Henry M., Sanchez C.* // *Prog. Solid State Chem.* 1988. V. 18. № 4. P. 259.  
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
  24. *Livage J., Sanchez C.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1992. V. 145. № C. P. 11.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80422-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80422-3)
  25. *Zherebtsov D.A., Kulikovskikh S.A., Viktorov V.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 2. P. 165.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619020220>
  26. *Babonneau F., Coury L., Livage J.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1990. V. 121. № 1–3. P. 153.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90122-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90122-3)
  27. *Wang C.T., Willey R.J.* // *Catal. Today.* 1999. V. 52. № 1. P. 83.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00065-6)
  28. *Mishakov I.V., Ilyina E.V., Bedilo A.F. et al.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. V. 97. № 2. P. 355.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-009-0041-1>
  29. *Abouarnadasse S., Pajonk G.M., Teichner S.J.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988. V. 41. P. 371.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60835-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60835-1)
  30. *Tleimat-Manzalji R., Manzalji T., Pajonk G.M.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1992. V. 147–148. P. 744.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80709-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80709-4)
  31. *Mizushima Y., Hori M.* // *J. Mater. Res.* 1994. V. 9. № 9. P. 2272.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2272>
  32. *Löbmann P., Glaubitt W., Gross J. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1995. V. 186. P. 59.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00081-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00081-X)
  33. *Li S., Li B., Qi X.B. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2010. V. 356. № 43. P. 2263.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.08.017>
  34. *Einarsrud M.-A., Pedersen S., Larsen E. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. № 3. P. 389.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00199-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00199-X)
  35. *Dagan G., Tomkiewicz M.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 49. P. 12651.  
<https://doi.org/10.1021/j100151a001>
  36. *Schneider M., Baiker A.* // *J. Mater. Chem.* 1992. V. 2. № 6. P. 587.  
<https://doi.org/10.1039/jm9920200587>
  37. *Lecomte A., Blanchard F., Dauger A. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1998. V. 225. № 1–3. P. 120.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00107-0)
  38. *Tang P.E., Sakamoto J.S., Baudrin E. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2004. V. 350. P. 67.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.072>
  39. *Maurer S.M., Ng D., Ko E.I.* // *Catal. Today.* 1993. V. 16. № 3–4. P. 319.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80071-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80071-8)
  40. *Yao N., Cao S., Yeung K.L.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 117. № 3. P. 570.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.08.020>
  41. *Himmel B., Gerber T., Bürger H. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1995. V. 186. P. 149.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00045-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00045-3)
  42. *Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A.* // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 11. P. 1267.  
<https://doi.org/10.1134/s0020168509110144>
  43. *Pierre A.C.* *Aerogels Handbook.* New York: Springer, 2011. P. 3.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8_1)
  44. *Itoh H., Tabata T., Kokitsu M. et al.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1993. V. 101. № 1177. P. 1081.  
<https://doi.org/10.2109/jcersj.101.1081>
  45. *Dobinson B., Hofmann W., Stark B.P. et al.* *The Determination of Epoxide Groups: Monographs in Organic Functional Group Analysis.* Elsevier Science, 1969. P. 18.
  46. *Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher J.H. et al.* // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. № 3. P. 999.  
<https://doi.org/10.1021/cm0007611>
  47. *Baumann T.F., Gash A.E., Satcher J.H.* *Aerogels Handbook.* N.Y.: Springer, 2011. P. 155.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8_8)
  48. *Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. et al.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 17. P. 3268.  
<https://doi.org/10.1021/cm034211p>
  49. *Lermontov S.A., Yurkova L.L., Straumal E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 303.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030142>
  50. *Straumal E.A., Ivanov V.K., Malkova A.N. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. V. 84. № 3. P. 377.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4429-5>
  51. *Plantier K.B., Pantoya M.L., Gash A.E.* // *Combust. Flame.* 2005. V. 140. № 4. P. 299.  
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.10.009>

52. *Prentice D., Pantoya M.L., Gash A.E.* // Energy and Fuels. 2006. V. 20. № 6. P. 2370.  
<https://doi.org/10.1021/ef060210i>
53. *Baumann T.F., Gash A.E., Chinn S.C. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 2. P. 395.  
<https://doi.org/10.1021/cm048800m>
54. *Wei T.Y., Chen C.H., Chang K.H. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 14. P. 3228.  
<https://doi.org/10.1021/cm9007365>
55. *Laberty-Robert C., Long J.W., Lucas E.M. et al.* // Chem. Mater. 2006.  
<https://doi.org/10.1021/cm051385t>
56. *Zhang H.D., Li B., Zheng Q.X. et al.* // J. Non. Cryst. Solids. 2008. V. 354. № 34. P. 4089.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.05.044>
57. *Reibold R.A., Poco J.F., Baumann T.F. et al.* // J. Non. Cryst. Solids. 2003. V. 319. № 3. P. 241.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00012-7)
58. *Shobe A.M., Gill S.K., Hope-Weeks L.J.* // J. Non. Cryst. Solids. 2010. V. 356. P. 1337.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.002>
59. *Chervin C.N., Clapsaddle B.J., Chiu H.W. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 13. P. 3345.  
<https://doi.org/10.1021/cm0503679>
60. *Brown P., Hope-Weeks L.J.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 51. № 2. P. 238.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-009-1985-3>
61. *Guo Y., Meyer-Zaika W., Muhler M. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. № 23. P. 4774.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200600550>
62. *Baumann T.F., Kucheyev S.O., Gash A.E. et al.* // Adv. Mater. 2005. V. 17. № 12. P. 1546.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200500074>
63. *Long J.W., Logan M.S., Rhodes C.P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 51. P. 16879.  
<https://doi.org/10.1021/ja046044f>
64. *Suh D.J., Park T.-J., Kim W.-I. et al.* // J. Power Sources. 2003. V. 117. № 1–2. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00617-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00617-1)
65. *Chen L., Zhu J., Liu Y.M. et al.* // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 255. P. 260.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.043>
66. *Zhong L., Chen X., Song H. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. № 60. P. 31666.  
<https://doi.org/10.1039/c4ra04601c>
67. *Sisk C.N., Hope-Weeks L.J.* // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. № 22. P. 2607.  
<https://doi.org/10.1039/b802174k>
68. *Gao Y.P., Sisk C.N., Hope-Weeks L.J.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 24. P. 6007.  
<https://doi.org/10.1021/cm0718419>
69. *Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L.* // J. Non. Cryst. Solids. 2004. V. 350. P. 145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.030>
70. *Bisson A., Rigacci A., Lecomte D. et al.* // Dry. Technol. 2003. V. 21. № 4. P. 593.  
<https://doi.org/10.1081/drt-120019055>
71. *Pons A., Casas L., Estop E. et al.* // J. Non. Cryst. Solids. 2012. V. 358. № 3. P. 461.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.10.031>
72. *Matson D.W., Smith R.D.* // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 6. P. 871.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06237.x>
73. *Kirkbir F., Murata H., Meyers D. et al.* // J. Non. Cryst. Solids. 1998. V. 225. P. 14.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00003-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00003-9)
74. *Yoda S., Ohshima S.* // J. Non. Cryst. Solids. 1999. V. 248. № 2–3. P. 224.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00250-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00250-1)
75. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 6. P. 3319.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10461>
76. *Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. № 94. P. 52423.  
<https://doi.org/10.1039/c4ra06974a>
77. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Yurkova L.L. et al.* // Mater. Lett. 2014. V. 116. P. 116.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.080>
78. *Lermontov S., Malkova A., Yurkova L. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2014. V. 89. P. 28.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.011>
79. *Petukhov D.I., Baranchikov A.E., Sipyagina N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 4. P. 488.  
<https://doi.org/10.1134/s0036023615040117>
80. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1169.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615100125>
81. *Sipyagina N.A., Ivanov V.K., Malkova A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1392.  
<https://doi.org/10.1134/s0036023614120134>
82. *Sipyagina N.A., Ivanov V.K., Petukhov D.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 5. P. 541.  
<https://doi.org/10.1134/s0036023615050137>
83. *Lermontov S.A., Baranchikov A.E., Sipyagina N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 255.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020084>
84. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 12. P. 1270.  
<https://doi.org/10.1134/S002016851712007X>
85. *Beghi M., Chiurlo P., Costa L. et al.* // J. Non. Cryst. Solids. 1992. V. 145. № C. P. 175.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80451-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80451-X)
86. *Ingemar Odenbrand C.U., Lars S., Andersson T. et al.* // J. Catal. 1990. V. 125. № 2. P. 541.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90325-E](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90325-E)
87. *Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Yorov Kh.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 874.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362106005X>
88. *Schneider M., Baiker A.* // Catal. Today. 1997. V. 35. № 3. P. 339.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00164-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00164-2)
89. *Miller J.B., Johnston S.T., Ko E.I.* // J. Catal. 1994. V. 150. P. 311.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1349>
90. *Dutoit D.C.M., Schneider M., Baiker A.* // J. Catal. 1995. V. 153. P. 165.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1118>
91. *Dutoit D.C.M., Schneider M., Hutter R. et al.* // J. Catal. 1996. V. 161. P. 651.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0227>

92. *Calvino J.J., Cauqui M.A., Cifredo G. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1994. V. 2. № 1–3. P. 831. <https://doi.org/10.1007/BF00486360>
93. *Calvino J.J., Cauqui M.A., Cifredo G. et al.* // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28. № 8. P. 2191. <https://doi.org/10.1007/BF00367583>
94. *Ismail A.A., Ibrahim I.A.* // *Appl. Catal. A.* 2008. V. 346. № 1–2. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.031>
95. *Ingale S.V., Wagh P.B., Tripathi A.K. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2011. V. 58. № 3. P. 682. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2445-4>
96. *Shao G.N., Hilonga A., Jeon S.J. et al.* // *Powder Technol.* 2013. V. 233. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.08.025>
97. *Ingale S.V., Sastry P.U., Wagh P.B. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 135. № 2–3. P. 497. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.05.014>
98. *Kim W.-I.I., Hong L.K., Hong I.-K.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2003. V. 9. № 6. P. 728.
99. *Aravind P.R., Shajesh P., Mukundan P. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009. V. 52. № 3. P. 328. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2042-y>
100. *Wang X., Liu J., Shi F. et al.* // *J. Porous Mater.* 2014. V. 21. № 3. P. 293. <https://doi.org/10.1007/s10934-013-9774-3>
101. *Liu J.-X.X., Shi F., Bai L.-N.N. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2014. V. 69. P. 93. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3190-7>
102. *Yoda S., Tasaka Y., Uchida K. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1998. V. 225. P. 105. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00013-1)
103. *Cheng S., Liu X., Yun S. et al.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 13781. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.093>
104. *Kim Y.N., Shao G.N., Jeon S.J. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 231. P. 502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.072>
105. *Yoldas B.E.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1980. V. 38–39. P. 81. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90398-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90398-1)
106. *Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 864. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070155>
107. *Re N.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1992. V. 142. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80002-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80002-X)
108. *Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A. et al.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 91. P. 461. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81783-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81783-0)
109. *Drobot D.V., Nikishina E.E.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 981. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070062>
110. *Ahmed M.S., Attia Y.A.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1995. V. 186. P. 402. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00085-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00085-2)
111. *Lee J.H., Choi S.Y., Kim C.E. et al.* // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. P. 3577. <https://doi.org/10.1023/A:1018665910396>
112. *Brinker C.J., Scherer G.W.* *Sol-Gel Sci.* Boston: Elsevier, 1990. P. 96. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057103-4.50008-8>
113. *Smith G.D., Caughlan C.N., Campbell J.A.* // *Inorg. Chem.* 1972. V. 11. P. 2989. <https://doi.org/10.1021/ic50118a024>
114. *Leaustic A., Babonneau F., Livage J.* // *Chem. Mater.* 1989. V. 1. P. 240. <https://doi.org/10.1007/BF01544593>
115. *Bradley D.C., Holloway C.E.* // *J. Chem. Soc. A.* 1969. P. 282. <https://doi.org/10.1039/j19690000282>
116. *Errington R.J., Ridland J., Clegg W. et al.* // *Polyhedron* 1998. V. 17. P. 659. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00418-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00418-X)
117. *Jung M.* // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. V. 3. P. 471. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00050-2)
118. *Nakagawa K., Wang F., Murata Y. et al.* // *Chem. Lett.* 2005. V. 34. P. 736. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.736>
119. *Sadeghzadeh Attar A., Sasani Ghamsari M., Hajiesmaeilbaigi F. et al.* // *J. Phys. D.* 2008. V. 41. 155318. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/15/155318>
120. *Shih W.-H., Lu Q.* // *Ferroelectrics.* 1994. V. 154. P. 241. <https://doi.org/10.1080/00150199408017293>
121. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // *Mater. Lett.* 2018. V. 215. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.031>
122. *Fattakhova Z.A., Zakharova G.S., Andreikov E.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 857. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070076>
123. *Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Andreikov E.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 283. <https://doi.org/10.1134/S0036023619030227>
124. *Miller J.B., Mathers L.J., Ko E.I.* // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5. P. 1759. <https://doi.org/10.1039/JM9950501759>
125. *Rupp W., Hüsing N., Schubert U.* // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. P. 2594. <https://doi.org/10.1039/b204956b>
126. *Yermakov Y.I., Kuznetsov B.N., Zakharov V.A.* *Catalysis by Supported Complexes.* Amsterdam: Elsevier, 1981. 542 p.
127. *Binnemans K.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 4283. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
128. *Badini G.E., Grattan K.T.V., Tseung A.C.C.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1995. V. 66. P. 4034. <https://doi.org/10.1063/1.1145413>
129. *Leventis N., Elder I.A., Rolison D.R. et al.* // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 2837. <https://doi.org/10.1021/cm9901966>
130. *Dang T.T., Shan S.P., Ramalingam B. et al.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 42399. <https://doi.org/10.1039/C5RA07225E>
131. *Grau A., Baeza A., Serrano E. et al.* // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 87. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402599>
132. *Garon S., Lau E.K.C., Chew S.L. et al.* // *J. Soc. Inf. Disp.* 2005. V. 13. P. 405. <https://doi.org/10.1889/1.1927732>
133. *Rohr M., Günther M., Jutz F. et al.* // *Appl. Catal. A.* 2005. V. 296. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.025>

134. Schmid L., Rohr M., Baiker A. // Chem. Commun. 1999. P. 2303.  
<https://doi.org/10.1039/a906956i>
135. Kröcher O., Köppel R.A., Fröba M. et al. // J. Catal. 1998. V. 178. P. 284.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2151>
136. Kröcher O., Köppel R.A., Baiker A. // Chem. Commun. 1996. P. 1497.  
<https://doi.org/10.1039/CC9960001497>
137. Hartley F.R., Vezey P.N. // Adv. Organomet. Chem. 1977. V. 15. P. 189.  
[https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60129-X](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60129-X)
138. Glauser S.A.C., Lee H.W.H. // MRS Online Proc. Libr. 1997. V. 471. P. 331.  
<https://doi.org/10.1557/proc-471-331>
139. Golovkin S.V., Vasil'chenko V.G., Solovov A.S. IHEP Preprint 97-11. 1997. 4 p. <http://web.ihep.su/library/pubs/prep1997/ps/97-11.pdf>
140. Reisfeld R. // Opt. Mater. 2001. V. 16. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00052-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00052-5)
141. Bockhorst M., Heinloth K., Pajonk G.M. et al. // J. Non. Cryst. Solids 1995. V. 186. P. 388.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00064-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00064-X)
142. Gupta K.C., Kumar Sutar A., Lin C.C. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 1926.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.03.019>
143. Annis D.A., Jacobsen E.N. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 4147.  
<https://doi.org/10.1021/ja984410n>
144. Çetinkaya B., Seçkin T., Özdemir I. et al. // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. P. 1835.  
<https://doi.org/10.1039/a802576b>
145. Pajonk G.M.M. // Catal. Today 1997. V. 35. P. 319.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00163-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00163-0)
146. Bang Y., Park S., Han S.J. et al. // Appl. Catal. B. 2016. V. 180. P. 179.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.023>
147. Debecker D.P., Mutin P.H. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 41. P. 3624.  
<https://doi.org/10.1039/C2CS15330K>
148. Fadieiev Y.M., Smola S.S., Rusakova M.Y. et al. // J. Lumin. 2018. V. 194. P. 631.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.025>
149. Tagaya M., Ogawa M. // Chem. Lett. 2005. V. 35. P. 108.  
<https://doi.org/10.1246/cl.2006.108>
150. Serrano E., Linares N., Garcia-Martinez J. et al. // ChemCatChem. 2013. V. 5. P. 844.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201200938>
151. Amonette J.E., Matyáš J. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 250. P. 100.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.055>
152. Hüsing N., Schubert U., Misof K. et al. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 3024.  
<https://doi.org/10.1021/cm980706g>
153. Schubert U., Tewinkel S., Lamber R. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 2047.  
<https://doi.org/10.1021/cm960162n>
154. Watton S.P., Taylor C.M., Kloster G.M. et al. Progress in Inorganic Chemistry. N.Y.: John Wiley & Sons, 2002. V. 51. P. 333.  
<https://doi.org/10.1002/0471267287>
155. Al-Oweini R., Aghyarian S., El-Rassy H. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 61. P. 541.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2657-7>
156. Faghihian H., Nourmoradi H., Shokouhi M. // Polish J. Chem. Technol. 2012. V. 14. P. 50.  
<https://doi.org/10.2478/v10026-012-0059-4>
157. Sharma R.K., Gulati S., Pandey A. // J. Porous Mater. 2013. V. 20. P. 937.  
<https://doi.org/10.1007/s10934-012-9671-1>
158. Sharma R.K., Sharma S., Gaba G. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 49198.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA10384J>
159. Faghihian H., Nourmoradi H., Shokouhi M. // Desalin. Water Treat. 2014. V. 52. P. 305.  
<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.785367>
160. Collis A.E.C., Horváth I.T. // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 912.  
<https://doi.org/10.1039/c1cy00174d>
161. Allum K.G., Hancock R.D., Howell I. V. et al. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 87. P. 203.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91286-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91286-5)
162. Štandeker S., Veronovski A., Novak Z. et al. // Desalination. 2011. V. 269. P. 223.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.064>
163. Schubert U. // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. P. 173.  
<https://doi.org/10.1002/adem.200300548>
164. Rupp W., Hüsing N., Schubert U. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2594.  
<https://doi.org/10.1039/B204956B>
165. Trimmel G., Lembacher C., Kickelbick G. et al. // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 759.  
<https://doi.org/10.1039/b110612k>
166. Seçkin T., Çetinkaya B., Özdemir I. // Polym. Bull. 2000. V. 44. P. 47.  
<https://doi.org/10.1007/s002890050572>
167. Murphy E.F., Schmid L., Bürgi T. et al. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 1296.  
<https://doi.org/10.1021/cm001187w>
168. Heinrichs B., Noville F., Pirard J.P. // J. Catal. 1997. V. 170. P. 366.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1772>
169. Čapka M., Czakoová M., Schubert U. // Appl. Organomet. Chem. 1993. V. 7. P. 369.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.590070603>
170. Schubert U., Hüsing N., Lorenz A. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 2010.  
<https://doi.org/10.1021/cm00059a007>
171. Čapka M., Schubert U., Heinrich B. et al. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1992. V. 57. P. 2615.  
<https://doi.org/10.1135/cccc19922615>
172. Yan B., Kong L.L., Zhou B. // J. Non. Cryst. Solids. 2009. V. 355. P. 1281.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.05.006>
173. Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1459.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615120177>
174. Martínez S., Moreno-Mañas M., Vallribera A. et al. // New J. Chem. 2006. V. 30. P. 1093.  
<https://doi.org/10.1039/b604544h>
175. Sipyagina N.A., Minin V.V., Efimov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1459.  
<https://doi.org/10.1134/s0036023615120177>

176. Yan Z.Y., Yan B. // *New J. Chem.* 2014. V. 38. P. 2604. <https://doi.org/10.1039/c3nj01639k>
177. Li Z., Ji Y., Cadigan C. et al. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 2520. <https://doi.org/10.1039/c3cy01064c>
178. Pérez L.L., Zarubina V., Mayoral A. et al. // *Catal. Today.* 2015. V. 250. P. 115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.017>
179. Pakharukova V.P., Shalygin A.S., Gerasimov E.Y. et al. // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 233. P. 294. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.11.007>
180. Yang J., Wang Q., Wang T. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 26271. <https://doi.org/10.1039/c5ra28053b>
181. Fujita K., Tokudome Y., Nakanishi K. et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2008. V. 354. P. 659. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.091>
182. Gill S.K., Brown P., Ogundiyi M.T. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2010. V. 53. P. 635. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2142-8>
183. Wang J., Ma Y., Zeng M. et al. // *Appl. Catal. A.* 2011. V. 396. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.001>
184. Bang Y., Han S.J., Yoo J. et al. // *Appl. Catal. B.* 2014. V. 148–149. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.012>
185. Zu G., Shen J., Wang W. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. P. 5400. <https://doi.org/10.1021/am5089132>
186. Ponthieu E., Grimblot J., Elaloui E. et al. // *J. Mater. Chem.* 1993. V. 3. P. 287. <https://doi.org/10.1039/jm9930300287>
187. Cao F., Ren L., Li X. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 18025. <https://doi.org/10.1039/c5ra00424a>
188. Ren L., Li X., Cui S. // *J. Nanomater.* 2016. V. 2016. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2016/8135043>
189. Zhang R., Jiang N., Duan X.J. et al. // *New Carbon Mater.* 2017. V. 32. P. 258. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60122-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60122-7)
190. Xie M., Wu X., Liu J. et al. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 9896. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.175>
191. Zhang X., Zhang R., Jin S. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 87. P. 486. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4679-x>
192. Miller J.B., Ko E.I. // *Catal. Today* 1998. V. 43. P. 51. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00134-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00134-5)
193. Krompiec S., Mrowiec-Białoń J., Skutil K. et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2003. V. 315. P. 297. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01609-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01609-5)
194. Younes M.K., Ghorbel A., Rives A. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. V. 26. P. 677. <https://doi.org/10.1023/A:1020769331891>
195. Domínguez G., Phillips M.L.F., Jones S.M. et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2004. V. 350. P. 385. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.027>
196. Courthéoux L., Popa F., Gautron E. et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2004. V. 350. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.051>
197. Kobayashi H., Tadanaga K., Minami T. // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 1241. <https://doi.org/10.1039/a800778k>
198. Popa A.F., Courthéoux L., Gautron E. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 2005. P. 543. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400657>
199. Yu Z.Q., Wang C.X., Li C. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2003. V. 256. P. 210. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01313-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01313-7)
200. Peterlik H., Renhofer H., Torma V. et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 1635. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.01.016>
201. Horiuchi T., Chen L., Osaki T. et al. // *Catal. Lett.* 1999. V. 58. P. 89. <https://doi.org/10.1023/A:1019069631852>
202. Nava R., Halachev T., Rodríguez R. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2005. V. 78. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.09.021>
203. Osaki T., Nagashima K., Watari K. et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 2436. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.016>
204. Li X., Qin G., Wang Y. et al. // *J. Porous Mater.* 2014. V. 21. P. 611. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9807-6>
205. Yu Y., Zhu M., Fang J. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 1540. <https://doi.org/10.1039/c6ra26601k>
206. Yang J., Wang Q., Wang T. et al. // *J. Porous Mater.* 2017. V. 24. P. 889. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0328-3>
207. Mizushima Y., Hori M. // *J. Non. Cryst. Solids.* 1994. V. 170. № 3. P. 215. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90050-7)
208. Kantam M.L., Jaya V.S., Sreedhar B. et al. // *J. Mol. Catal. A.* 2006. V. 256. P. 273. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.054>
209. Osaki T., Horiuchi T., Sugiyama T. et al. // *J. Non. Cryst. Solids.* 1998. V. 225. P. 111. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00015-5)
210. Kudrawiec R., Podhorodecki A., Mirowska N. et al. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2003. V. 105. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.08.055>
211. Corrias A., Casula M.F., Falqui A. et al. // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 3130. <https://doi.org/10.1021/cm049796h>
212. Al-Yassir N., Le Van Mao R. // *Can. J. Chem.* 2008. V. 86. P. 146. <https://doi.org/10.1139/v07-138>
213. Novakovic T., Rozic L., Vukovic Z. et al. // *Hem. India.* 2011. V. 65. P. 355. <https://doi.org/10.2298/HEMIND110406031N>
214. Osaki T., Yamada K., Watari K. et al. // *Catal. Lett.* 2012. V. 142. P. 95. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0692-1>
215. Xu X.Y., Yan B. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 38761. <https://doi.org/10.1039/c4ra05704j>
216. Wang W., Zhang Z., Zu G. et al. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 54864. <https://doi.org/10.1039/c4ra08832h>
217. Fu T., Tang J., Chen K. et al. // *Appl. Opt.* 2016. V. 55. P. 705. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000705>

218. *Zou W., Wang X., Wu Y. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. V. 84. P. 507.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4380-5>
219. *Al-Yassir N., Le Van Mao R.* // *Appl. Catal. A Gen.* 2007. V. 317. P. 275.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.030>
220. *Bao W., Guo F., Zou H. et al.* // *Powder Technol.* 2013. V. 249. P. 220.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.001>
221. *Jung I.K., Ha T.J., Park H.H. et al.* // *Surf. Coatings Technol.* 2013. V. 231. P. 185.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.049>
222. *Li X., He H., Ren L.* // *J. Porous Mater.* 2017. V. 24. P. 679.  
<https://doi.org/10.1007/s10934-016-0304-y>
223. *Wang X., Guo Y., Lu G. et al.* // *Catal. Today.* 2007. V. 126. P. 369.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.011>
224. *Al-Yassir N., Mao R.L. Van* // *Appl. Catal. A.* 2007. V. 332. P. 273.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.023>
225. *Xiaohong W., Guanzhong L.U., Yun G. et al.* // *Chinese J. Catal.* 2008. V. 29. P. 1043.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(08\)60081-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60081-9)
226. *Soloviev S.O., Kapran A.Y., Orlyk S.N. et al.* // *J. Nat. Gas Chem.* 2011. V. 20. P. 184.  
[https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60149-1](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60149-1)
227. *Fanelli A.J., Burlew J. V., Marsh G.B.* // *J. Catal.* 1989. V. 116. P. 318.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90099-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90099-7)
228. *Zu G., Shen J., Zou L. et al.* // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 4757.  
<https://doi.org/10.1021/cm402900y>
229. *Mizushima Y., Hori M., Sasaki M.* // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. P. 2109.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1993.2109>
230. *Osaki T., Mori T.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2009. V. 355. P. 1590.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystol.2009.06.006>
231. *Pierre A., Begag R., Pajonk G.* // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. P. 4937.  
<https://doi.org/10.1023/A:1004703504103>
232. *Le Bihan L., Dumeignil F., Payen E. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2002. V. 24. P. 113.  
<https://doi.org/10.1023/A:1015235623713>
233. *Sinkó K., Kubuki S., Peterlik H.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 13238.  
<https://doi.org/10.1021/ic402189c>
234. *Cutrufello M.G., Rombi E., Ferino I. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2011. V. 60. P. 324.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2460-5>
235. *Triki M., Ksibi Z., Ghorbel A. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2011. V. 59. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2452-5>
236. *Cuan J., Yan B.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 1735.  
<https://doi.org/10.1039/c3ra45281f>
237. *Yorov K.E., Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 86. P. 400.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-018-4647-5>
238. *Yorov K.E., Khodan A.N., Baranchikov A.E. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 293. P. 109804.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109804>
239. *Wislicenus H.* // *Z. Chem. Ind. Kolloide.* 1908. V. 2. P. XI.  
<https://doi.org/10.1007/BF01526935>
240. *Bai J.B., Vignes J.L., Fournier T. et al.* // *Adv. Eng. Mater.* 2002. V. 4. P. 701.  
[https://doi.org/10.1002/1527-2648\(20020916\)4:9<701::AIDADEM701>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1527-2648(20020916)4:9<701::AIDADEM701>3.0.CO;2-T)
241. *Vignes J.L., Mazerolles L., Michel D.* // *Key Eng. Mater.* 2009. V. 132–136. P. 432.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.132-136.432>
242. *Vignes J.-L.L., Frappart C., Di Costanzo T. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 1234.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-007-2260-z>
243. *Khodan A.N., Kopitsa G.P., Yorov K.E. et al.* // *J. Surf. Invest.* 2018. V. 12. P. 296.  
<https://doi.org/10.1134/S102745101802026X>
244. *Straumal E.A., Yurkova L.L., Baranchikov A.E. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 288.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020194>
245. *Huang Z.R., Jiang D., Michel D. et al.* // *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. P. 3177.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0459>
246. *Mazerolles L., Michel D., Di Costanzo T., Vignes J.-L.* // *Ceram. Trans.* 2002. V. 135. P. 227.  
<https://doi.org/10.1002/9781118380826.ch20>
247. *Mazerolles L., Michel D., Di Costanzo T. et al.* // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 2003. V. 24. P. 105.  
<https://doi.org/10.1002/9780470294802.ch16>
248. *Logie V., Maire G., Michel D. et al.* // *J. Catal.* 1999. V. 188. P. 90.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2600>
249. *Di-Grégorio F., Keller V., Di-Costanzo T. et al.* // *Appl. Catal. A.* 2001. V. 218. P. 13.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00587-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00587-7)
250. *Wegener S.L., Marks T.J., Stair P.C.* // *Acc. Chem. Res.* 2012. V. 45. P. 206.  
<https://doi.org/10.1021/ar2001342>
251. *Chisem I.C., Rafelt J., Shieh M.T. et al.* // *Chem. Commun.* 1998. P. 1949.  
<https://doi.org/10.1039/a805420g>
252. *Jesenák K., Gáplovský A., Lácvová M. et al.* // *Solid State Phenom.* 2003. V. 90–91. P. 487.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.90-91.487>
253. *Eid J., Pierre A.C., Baret G.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2005. V. 351. P. 218.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystol.2004.11.020>
254. *El Mir L., El Ghouli J., Alaya S. et al.* // *Phys. B.* 2008. V. 403. P. 1770.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.10.069>
255. *El Mir L., Amlouk A., Barthou C. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2008. V. 28. P. 771.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.019>
256. *Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J. et al.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2017. V. 135. P. 88.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.01.045>
257. *Cheng W., Rechberger F., Niederberger M.* // *ACS Nano.* 2016. V. 10. P. 2467.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07301>

258. *García-Murillo A., Carrillo-Romo F.J., Oliva-Uc J. et al.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 12196.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.079>
259. *Gutzov S., Danchova N., Kirilova R. et al.* // *J. Lumin.* 2017. V. 183. P. 108.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.029>
260. *El Mir L., Amlouk A., Barthou C. et al.* // *Physica. B.* 2007. V. 388. P. 412.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.06.151>
261. *Amlouk A., El Mir L., Kraiem S. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2008. V. 146. P. 74.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.056>
262. *Alattar A.M., Drexler M., Twej W.A.A. et al.* // *Photonics Nanostruct.* 2018. V. 30. P. 65.  
<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.04.004>
263. *Sorensen L., Strouse G.F., Stiegman A.E.* // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 1965.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200600791>
264. *Zhu L., Li Y., Wang J. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. P. 2801.  
<https://doi.org/10.1063/1.358685>
265. *Aghajamali M., Iqbal M., Purkait T.K. et al.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 3877.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01114>
266. *Cao W., Hunt A.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. P. 2376.  
<https://doi.org/10.1063/1.111619>
267. *Yan B., Zhang H.-J., Wang S.-B. et al.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 1998. V. 112. P. 231.  
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00303-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00303-1)
268. *Ayers M.* // *J. Non. Cryst. Solids* 1997. V. 217. P. 229.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00126-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00126-9)
269. *Utochnikova V.V., Kuzmina N.P.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. P. 679.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328416090074>
270. *Stan C.S., Marcotte N., Secula M.S. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2014. V. 69. P. 207.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-013-3205-4>
271. *Stan C.S., Rosca I., Sutiman D. et al.* // *J. Rare Earths.* 2012. V. 30. P. 401.  
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60061-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60061-1)
272. *Yorov K.E., Kottsov S.Y., Baranchikov A.E. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. P. 304.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-04958-9>
273. *Carroll M.K., Anderson A.M.* // *Aerogels Handbook.* New York: Springer, 2011. P. 637.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8\\_27](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8_27)
274. *Lukowiak A., Strek W.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009. V. 50. P. 201.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-009-1952-z>
275. *Leventis N., Rawashdeh A.M.M., Elder I.A. et al.* // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1493.  
<https://doi.org/10.1021/cm034999b>
276. *Plata D.L., Briones Y.J., Wolfe R.L. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2004. V. 350. P. 326.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.046>
277. *Atkinson E.J.O., Gilbert B.D., Carlson E.R.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2014. V. 405. P. 16.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.033>
278. *Anderson M.L., Rolison D.R., Merzbacher C.I.* // *Proc. Vol. 3790. Engineered Nanostructural Films and Materials.* 1999. P. 38.  
<https://doi.org/10.1117/12.351260>
279. *Tai Y., Watanabe M., Kaneko K. et al.* // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 1611.  
[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200111\)13:21<1611::AID-ADMA1611>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200111)13:21<1611::AID-ADMA1611>3.0.CO;2-V)
280. *Kudo A., Miseki Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 253.  
<https://doi.org/10.1039/B800489G>
281. *Fujishima A., Zhang X., Tryk D.* // *Surf. Sci. Rep.* 2008. V. 63. P. 515.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
282. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al.* // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 69.  
<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
283. *Ingale S.V., Wagh P.B., Tripathi A.K. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2011. V. 58. P. 682.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2445-4>
284. *Wang H.-L., Liang W.-Z., Jiang W.-F.* // *Mater. Chem. Phys.* 2011. V. 130. P. 1372.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.09.033>
285. *Yoda S., Ohtake K., Takebayashi Y. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 2151.  
<https://doi.org/10.1039/b002019m>
286. *Malinowska B., Walendziewski J., Robert D. et al.* // *Appl. Catal. B.* 2003. V. 46. P. 441.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00273-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00273-X)
287. *Ismail A., Ibrahim I., Ahmed M. et al.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2004. V. 163. P. 445.  
<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2004.01.017>
288. *Wang J., Uma S., Klabunde K. J.* // *Appl. Catal. B.* 2004. V. 48. P. 151.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.10.006>
289. *Cao S., Yeung K.L., Yue P.L.* // *Appl. Catal. B.* 2006. V. 68. P. 99.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.022>
290. *Wang X., Liu J., Shi F. et al.* // *J. Porous Mater.* 2014. V. 21. P. 293.  
<https://doi.org/10.1007/s10934-013-9774-3>
291. *Yorov K.E., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al.* // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. P. 163.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168516020035>
292. *Yorov K.E., Sipyagina N.A., Baranchikov A.E. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. P. 1339.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023616110048>
293. *Cassin G., Diridollou S., Flament F. et al.* // *Int. J. Cosmet. Sci.* 2018. V. 40. P. 58.  
<https://doi.org/10.1111/ics.12433>
294. *Han K., Yu M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. P. 1588.  
<https://doi.org/10.1002/app.23312>
295. **KRONOS Titanium Dioxide.** <https://kronostio2.com/en/data-sheets-and-literature/brochures/send/2-brochures/81-grades-and-applications>
296. *Kolesnik I.V., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 960.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070128>
297. *Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P. et al.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2020. V. 169. P. 105099.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105099>