

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
**«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**ОТЧЕТ о деятельности OpenLab**

**ПРОЕКТ НИЛ «ЛАБОРАТОРИЯ РЕНТГЕНО-СТРУКТУРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ»**

Научный руководитель  
Д.х.н.

Катаева О.Н. Катаева  
подпись, дата  
30. 09. 2015

Руководитель приоритетного направления  
проф., д.ф.-м.н.

Таюрский Д.А. Таюрский  
подпись, дата

Казань 2015

**Название лаборатории** – НИЛ «Лаборатория Рентгеноструктурных Исследований»

**Дата создания** -24.03.2014 (приказ 01-06/311)

**Научный руководитель лаборатории** д.х.н. О.Н. Катаева,

Основное место работы – Зав. лабораторией ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,  
контактный телефон - +7-905-3778703

E-mail: olga-kataeva@yandex.ru

**Место расположения лаборатории** – Химический Институт им. А.М. Бутлерова КФУ,  
г. Казань, ул. Лобачевского, д.1/29, комн. 116.

**контактный телефон** +7-8432-33-72-07, e-mail: olga-kataeva@yandex.ru

**Приоритетное направление ППК** – «Перспективные материалы»,

В течение 2014-2015 года работа лаборатории проводилась в следующих **основных направлениях**

1. Организация работы лаборатории, профилактические и ремонтные работы для поддержания оборудования в рабочем состоянии.
2. Обучение студентов и аспиранта (м.н.с.) теоретическим основам кристаллографии и дифракции рентгеновского излучения на монокристаллах, а также экспериментальным основам метода рентгеноструктурного анализа, постановки и съемки экспериментов, расшифровки и уточнения структур с использованием монокристального дифрактометра “Kappa Apex DUO” фирмы “Bruker AXS”.
3. Аналитическая работа по определению структуры монокристаллов, синтезированных в Химическом Институте КФУ.
4. Исследование перспективных материалов в области молекулярного магнетизма, молекулярной электроники, ионных жидкостей, комплексов переходных металлов с фосфор-содержащими лигандами.
5. Проведение совместных исследований с Институтом физики твердого тела и материалов научного общества Лейбница г Дрездена (IFW-Dresden) и Техническим университетом г. Дрездена (TU-Dresden), с ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН (Казань), ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва).

#### **Кадровый состав**

1. Руководитель проекта, приглашенный ученый с.н.с., д.х.н. О.Н. Катаева 04.07.1957 г.р., основное место работы - Зав. лабораторией ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
2. м.н.с. Д.Р. Исламов 08.12.1989 г.р., основное место работы аспирант КФУ
3. лаборант-исследователь, К.А. Ившин, 29.10.1993 г.р. основное место работы студент КФУ
4. лаборант-исследователь к.х.н. К.Е. Метлушкина, 30.12.1982 г.р. основное место работы н.с., ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

**Перечень дорогостоящего научного оборудования**, имеющегося в OpenLab  
Монокристальный рентгеновский дифрактометр Bruker AXS Kappa APEX Duo  
(оборудование приобретено в 2011).

**Научные партнеры OpenLab (из РФ и других стран):**

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН (Казань),

ИНЭОС им. А.Н. Несмиянова РАН (Москва).

Институт физики твердого тела и материалов научного общества Лейбница г Дрездена (IFW-Dresden)

Технический университет г. Дрездена (TU-Dresden)

**Стажировки сотрудников** - нет

**Подготовка кадров высшей квалификации** - нет

**Проект ППК «Рентген» гос. номер ЦИТИС – 01201464802**

**Аннотация.** Проект «Рентген» нацелен на создание лаборатории, задачей которой является определение структуры новых органических, неорганических и гибридных соединений – новых перспективных функциональных материалов. Однозначное установление строения новых кристаллов является неотъемлемой первостепенной задачей при создании любых материалов и позволяет интерпретировать их физические и химические свойства, а также биологическую активность. Изучение взаимосвязи между строением и свойствами соединений позволяет оптимизировать их структуру для получения наиболее эффективно работающих материалов.

За два года существования лаборатории изучено более 300 соединений, проведены исследования серии комплексов с переносом заряда, проведены прецизионные исследования распределения деформационной электронной плотности в ряде соединений, находящих применение в молекулярной электронике. По результатам исследования опубликовано 16 статей в журналах, рецензируемых в базе данных Web of Science, и отправлено в печать 5 статей.

**Опубликованные работы за 2014 г. (Web of Science)**

1. O.A. Mostovaya, M.N. Agafonova, A.V. Galukhin, B.I. Khayrutdinov, D.R. Islamov, O.N. Kataeva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov and I.I. Stoikov. / Phosphorylated amino derivatives of thiocalix [4] arene as membrane carriers: synthesis and host–guest molecular recognition of amino, hydroxy and dicarboxylic acids //*Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2014. – Т. 27. – №. 1. – С. 57-65. (IF 1.229)

**ISSN:** 0894-3230

**DOI:** 10.1002/poc.3236

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/poc.3236/abstract;jsessionid=1A14F37E66B011C4253FB428D34FE6F0.f04t02>

2. V.G. Shtyrlin, N.Yu. Serov, D.R. Islamov, A.L. Konkin, M.S. Bukharov, O.I. Gnedilov, D.B. Krivolapov, O.N. Kataeva, G.A. Nazmutdinova and F. Wendlere. / The C–H bond activation in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate–copper (II) acetate–water–air (dioxygen) systems //*Dalton Transactions*. – 2014. – Т. 43. – №. 2. – С. 799-805. (IF 3.806)

**ISSN:** 1477-9226

**DOI:** 10.1039/c3dt51946e

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/DT/c3dt51946e#!divAbstract>

3. R.P. Shekurov, V.A. Miluykov, D.R. Islamov, D.B. Krivolapov, O.N. Kataeva, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, G.R. Nasybullina, V.V. Yanilkin, O.G. Sinyashin. / Synthesis and structure of

ferrocenylphosphinic acids. // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014. – Т. 766. – С. 40-48. (IF 2.109)

**ISSN:** 0022-328X

**DOI:** 10.1016/j.jorgancchem.2014.04.035

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X14002174>

**4.** S. A. Koshkin, A. R. Garifzyanov, N. V. Davletshina, O. N. Kataeva, D. R. Islamov, R. A. Cherkasov, A. O. Kolodyazhnaya, O. I. Kolodyazhnyi, M. S. Valeeva / Synthesis of New N-Phosphorylmethyl Amino Acid Derivatives. Steric Structure of 2-[*(S*)-N-Dicyclohexylphosphoryl-methylamino] propanoic Acid // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Т. 50. – №. 4. – С. 596-598. (IF 0.675)

**ISSN:** 1070-4280

**DOI:** 10.1134/S1070428014040253

<http://link.springer.com/article/10.1134%2FS1070428014040253>

**5.** I. V. Galkina, D. R. Chubukaeva, Y. V. Bakhtiyarova, V. I. Galkin, R. A. Cherkasov, D. R. Islamov, & O. N. Kataeva / Modification of the anticestodal drug 5-chloro-N-(2-chloro-4-nitrophenyl)-2-hydroxybenzamide with a view to improve its biological effect // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Т. 50. – №. 6. – С. 800-804. (IF 0.675)

**DOI:** 10.1134/S1070428014060074

**ISSN:** 10704280

<http://link.springer.com/article/10.1134/S1070428014060074>

**6.** B. Mahns, O. Kataeva, D. Islamov, S. Hampel, F. Steckel, C. Hess, M. Knupfer, B. Büchner, C. Himcinschi, T. Hahn, R. Renger, J. Kortus. / Crystal Growth, Structure, and Transport Properties of the Charge-Transfer Salt Picene/2, 3, 5, 6-Tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – Т. 14. – №. 3. – С. 1338-1346. (IF 4.558)

**ISSN:** 1528-7483

**DOI:** 10.1021/cg401841n

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg401841n>

**7.** K. Metlushka, A. Tufatullin, L. Shaimardanova, D. Sadkova, K. Nikitina, O. Lodochnikova, O. Kataeva and V. Alfonsov. / Chiral Thiophosphorylated Thioureas: Synthesis, Structure, and Cyclization Reaction // *Heteroatom Chemistry*, – 2014. – Т.25. – №.6. – С. 636-643. (IF 1.257)

**ISSN:** 10427163

**DOI:** 10.1002/hc.21202

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/hc.21202/full>

**8.** К Е. Метлушки, Д.Н. Садкова, Л.Н. Шаймарданова, К.А. Никитина, А.И. Туфатуллин, О.Н. Катаева, В.А. Альфонсов. / Диастереоселективный синтез  $\alpha$ -аминоалкилфосфоновых производных основания Бетти. // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2014. – № 6. – С. 1390-1395 (IF 0.509)

<http://www.russchembull.ru/rus/index.php3?id=173&idi=2989&state=&rc=0&idp=0&action=showfull&type=%CF%EE%EB%ED%FB%E5%20%F1%F2%E0%F2%FC%E8>

**9.** I. Galkina, A. Tufatullin, D. Krivolapov, Y. Bakhtiyarova, D. Chubukaeva, V. Stakheev, V. Galkin, R. Cherkasov, B. Büchner and O. Kataeva. / Crystal structure of phosphonium carboxylate complexes. the role of the metal coordination geometry, ligand conformation and hydrogen bonding // *CrystEngComm*. – 2014. – Т. 16. – №. 38. – С. 9010-9024. (IF 3.879)

**ISSN:** 1466-8033

**DOI:** 10.1039/c4ce01361a

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ce/c4ce01361a/unauth#!divAbstract>

**Опубликованные работы за 2015 г. (Web of Science)**

1. V. V. Khrizanforova, E. I. Musina, M. N. Khrizanforov, T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, Y. S. Spiridonova, D. R. Islamov, O. N. Kataeva, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin, Y. H. Budnikova. Unexpected ligand effect on the catalytic reaction rate acceleration for hydrogen production using biomimetic nickel electrocatalysts with 1, 5-diaza-3, 7-diphosphacyclooctanes // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2015. – Т. 789. – С. 14-21. (IF 2.173)

**ISSN:** 0022-328X

**DOI:** 10.1016/j.jorgancchem.2015.04.044

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X15002569>

2. Р. П. Шекуров, Д. Р. Исламов, Д. Б. Криволапов, В. А. Милюков, О. Н. Катаева, Т. П. Герасимова, С. А. Кацюба, О. Г. Синяшин. / Синтез и структура трисхелатного комплекса железа(III)на основе 1,1'-ферроцендиилбис(фенилfosфиновой кислоты). // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2015. – № 8. – С. 1819-1822 (IF 0.509)

3. Л. Р. Кочеткова, И. А. Безкишко, В. А. Милюков, Д. Р. Исламов, Д. Б. Криволапов, О. Н. Катаева, О. Г. Синяшин. / Особенности химического поведения 3,4,5-трис(2-тиенил)-1,2-дифосфациклопентадиенида натрия. // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2015. – № 8. – С. 1912-1918 (IF 0.509)

4. А.Р.Гарифзянов, С.А. Кошкин, Н.В. Давлетшина, Е.О. Чибиров, Д.Р. Исламов, О.Н. Катаева, Р.А. Черкасов / Синтез и структура комплексов N-дифенилфосфорилметил-N-метиламиноуксусной кислоты с медью(II) и никелем(II) // ЖОрХ – № 9 С. 1256-1270

5. В.А. Бурилов, Р.Р. Ибрагимова, Р.И. Нугманов, Р.Р. Ситдиков, Д.Р. Исламов, О.Н. Катаева, С. Е. Соловьева, И.С. Антипин / Влияние меди (I) на стереоизомерную форму продуктов реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения алкинильных производных п-третбутил-тиакаликс[4]арена // *Известия АН* – № 9 -принята

6. С.А. Кошкин, А.Р. Гарифзянов, Н.В. Давлетшина, О.Н. Катаева, Д.Р. Исламов, Р.А. Черкасов / Синтез новых липофильных фосфиноксидных производных природных аминокислот и их мембрально-транспортные свойства по отношению к карбоновым кислотам. // ЖОрХ – №9, принята

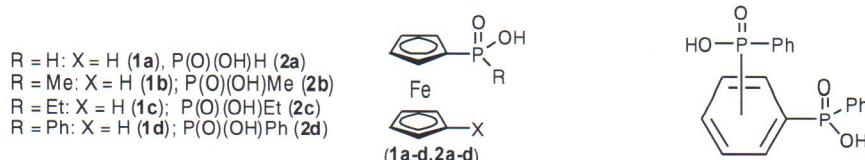
7. Д.М. Архипова, В.В. Ермолаев, В.А. Милюков, Г.А. Гайнанова, Л.Я. Захарова, Д.Р. Исламов, О.Н. Катаева, О.Г. Синяшин / Синтез, структура, супрамолекулярная организация и каталитические свойства трибутил(октадецил)fosфоний тетрафторбората // *Известия АН* –№ 10 принятa

**Количество отправленных в печать работ - 5**

## Научные результаты

### 1. Строение Фосфиновых кислот и комплексов на их основе

Совместно с ИОФХ КНЦ РАН и IFW-Dresden проведено исследование строения ряда фосфиновых кислот (схема 1) с ароматическими заместителями, которые в дальнейшем планируется использовать в качестве лигандов для создания комплексов с переходными металлами.



**Схема 1.** Фосфиновые кислоты с ароматическими фрагментами.

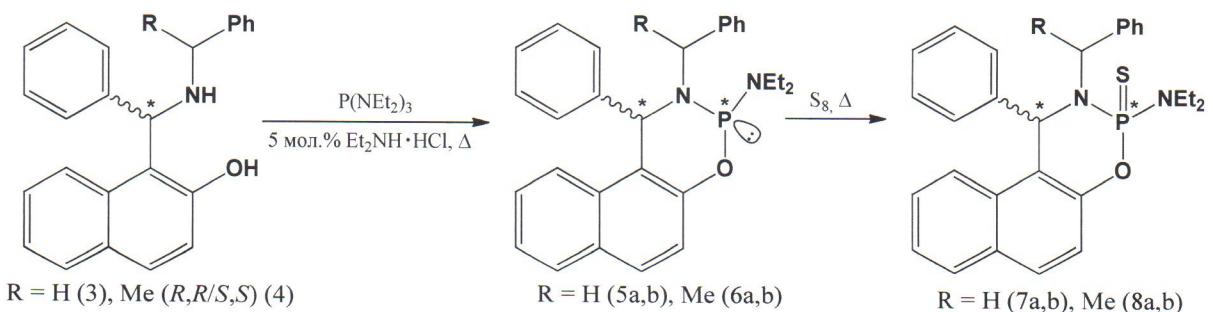
Показано, что ферроценил-замещенные кислоты являются перспективными лигандами, так как ферроценовый фрагмент с одной стороны является структурно жестким, а с другой стороны конформационно-подвижным, что позволит создавать комплексы различного строения и размерности.

Были изучены первые представители комплексов переходных металлов с ферроценил и бензо-замещенными фосфиновыми кислотами. Получены 1D и 2D полимерные структуры с магнитно-активными металлами. Проведены предварительные исследования их магнитных свойств. (По результатам этой работы опубликована одна статья [1] и находятся в стадии подготовки еще 2 публикации).

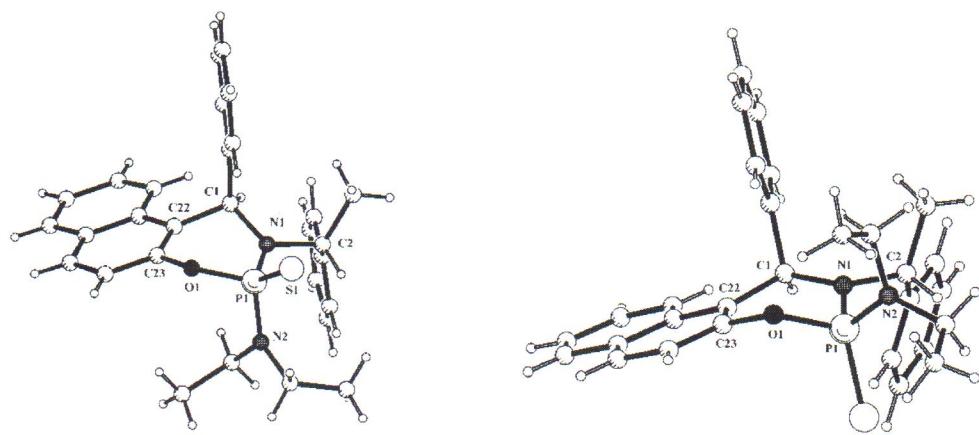
### 2. Строение оксазафторинин-3-сульфидов, производных оснований Бетти

Соединения трехвалентного трехкоординированного фосфора являются важными прекурсорами в синтезе биологически активных хиральных энантиочистых фосфороганических соединений (ФОС). Хиральные ФОС этого ряда находят широкое применение в качестве лигандов при получении комплексов переходных металлов – катализаторов, применяемых в энантиоселективных процессах.

Доступной хиральной платформой для получения энантиочистых ФОС являются 1-( $\alpha$ -аминобензил)-2-нафтолы (основания Бетти). Основания Бетти **3** и **4** имеют в своем составе две активные протонсодержащие нуклеофильные функциональные группы: амино- и феноксильную, и легко могут быть введены во взаимодействие с гексаэтилтриамидофосфитом, с образованием фосфорсодержащих гетероциклов **5** и **6**. Стереохимия этого процесса была установлена методом РСА после обработки соединений **5** и **6** элементной серой и разделения образующихся диастереомеров оксазафторинин-3-сульфидов **7a** ( $R, P_R/S, P_S$ ), **7b** ( $R, P_S/S, P_R$ ), **8a** ( $R, R, P_R/S, S, P_S$ ) и **8b** ( $R, R, P_S/S, S, P_R$ ).



**Схема 2.** Получение оксазафосфорининов и оксазафосфоринин-3-сульфидов.



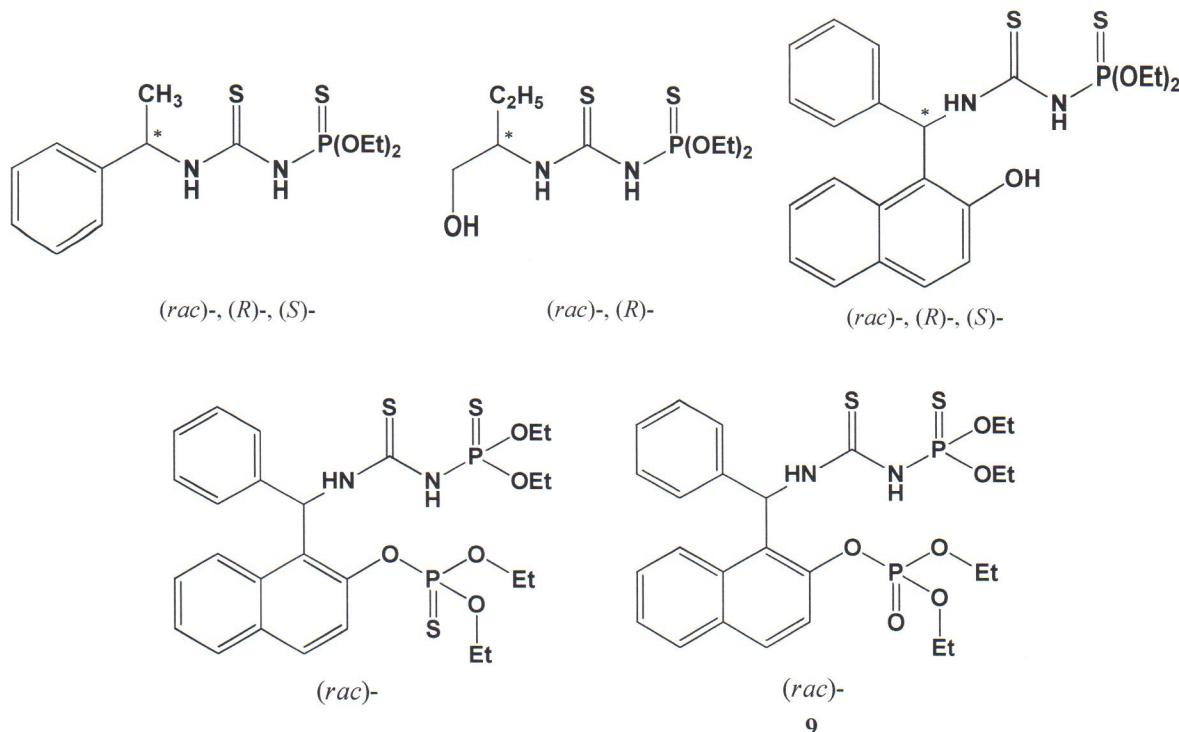
**Рисунок 1.** Молекулярная структура оксазафосфоринин-3-сульфидов 8a и 8b.

Установление относительных конфигураций хиальных центров полученных оксазафосфоринин-3-сульфидов вместе с информацией, полученной из спектров ЯМР, может позволить использовать константы спин-спинового взаимодействия  $^3J_{\text{HP}}$  для анализа конформационного и стереоизомерного состава гетероциклов подобного рода.

### 3. Строение хиальных тиофосфорилированных тиомочевин и их комплексов с переходными металлами

Изучена кристаллическая структура ряда хиальных тиофосфорилированных тиомочевин. Молекулярная структура большинства тиофосфорилированных тиомочевин в кристалле, по данным РСА, и в «изолированном» виде, по данным квантово-химических расчетов DFT, определяется внутримолекулярной N-H...O-P водородной связью, что приводит к реализации *транс*, *цис*-конформации плоского C-N(H)-C(S)-N(H)-P=S фрагмента. Данная конформация наблюдается как в рацемических, так и в энантиочистых кристаллах тиофосфорилированных тиомочевин. В то же время ориентация конформационно подвижных периферических этокси-групп сильно зависит от упаковки молекул в кристалле и различается от кристалла к кристаллу, при этом в большинстве

криSTALLов наблюдается их сильная разупорядоченность. *Транс,транс*-конформация выше по энергии на 6.5 ккал/моль и реализуется только в кристалле тиомочевины **9** за счет сильных межмолекулярных водородных связей N-H...O=P тиомочевинной и диэтилфосфатной групп.

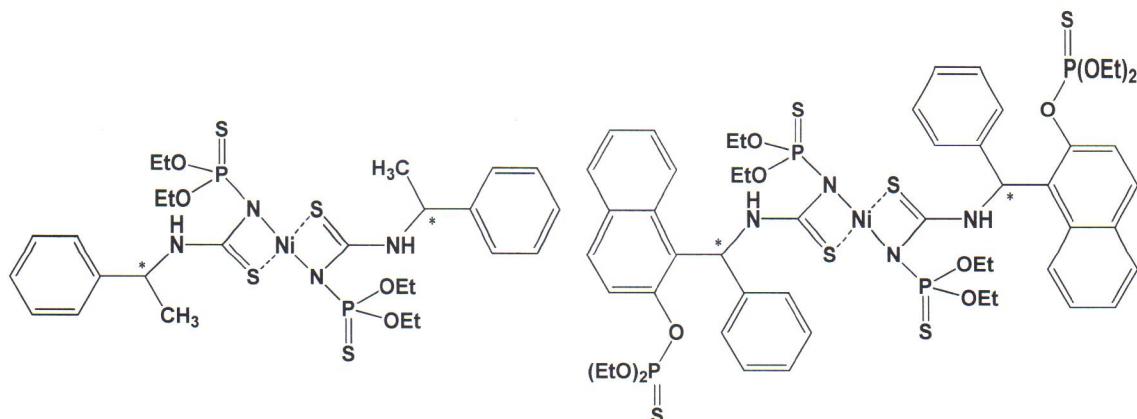


**Схема 3.** Хиральные тиофосфорилированные тиомочевины.

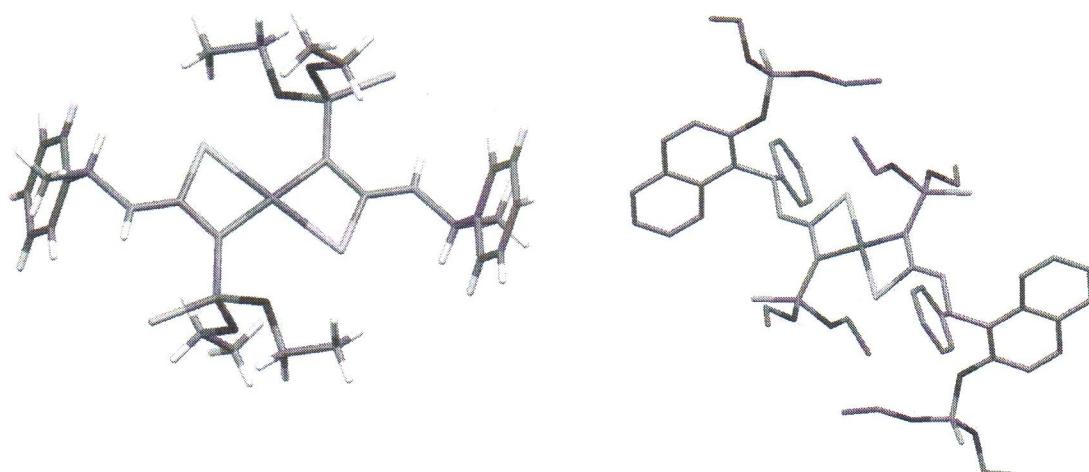
В кристаллах тиофосфорилированные тиомочевины образуют устойчивые супрамолекулярные димеры за счет N-H...S водородных связей, при этом в рацемических образцах всегда образуются плоские гетерохиральные центросимметричные димерные фрагменты, в то время как в энантиоцистых кристаллах гомохиральные димерные фрагменты не плоские. При наличии более сильного акцептора водородной связи – диэтилфосфатной группы, в рацемической тиомочевине **9**, супрамолекулярная организация в кристалле меняется – образуются гомохиральные слои, состоящие из молекул, связанных сильными бифуркатными водородными связями N-H...O=P. Молекулы с противоположной конфигурацией хиральных атомов связаны между собой посредством π-π взаимодействий с участием нафталиновых фрагментов.

Проведение реакций комплексообразования полученных тиомочевин показало, что гидроксил содержащие тиомочевины в нее не вступают, поскольку претерпевают циклизацию в основных условиях, необходимых для синтеза комплексов. Молекулярная структура продуктов циклизации была установлена методом РСА.

Комплексы с никелем(II) стехиометрического состава металл-лиганд 1:2 с 1,3-N,S-типом координации удалось получить только в случае использования в качестве лигандов тиофосфорилированные тиомочевины не содержащие гидроксильную группу или в случае использования защитных групп.



**Схема 4.** Никелевые комплексы тиофосфорилированных тиомочевин.



**Рисунок 2.** Молекулярная структура никелевых комплексов тиофосфорилированных тиомочевин.

Образование комплексов приводит при этом к изменению конформации лигандов вдоль связи P-N вследствие стерических взаимодействий лигандов между собой. Данная конформация дополнительно стабилизируется N-H...S водородными связями. Плоско-квадратная координация никеля способствует образованию центросимметричных гетерохиральных комплексов.

Показано образование 1D-полимерных структур. Исследованы магнитные свойства энантиочистых образцов, установлено наличие слабых антиферромагнитных взаимодействий между ионами металлов. В случае реакции солей металлов с рацемическими лигандами установлено одновременное образование рацемических

криSTALLов и конгломератов, что доказано путем сравнения экспериментальных порошкограмм с симулированными порошкограммами на основе данных, полученных для монокристаллов.

#### 4. Кристаллическая структура новых комплексов с переносом заряда пицен- $F_4$ -TCNQ

Изучены новые комплексы с переносом заряда пицен- $F_4$ TCNQ (1:1). Возобновление интереса к органическим комплексам с переносом заряда связано как с фундаментальными вопросами о природе новых электронных состояний, так и с их новым применением в молекулярной электронике. В качестве молекул донора в последнее время активно применяются полиароматические углеводороды, в том числе и пицен.

Пицен с  $F_4$ TCNQ образуют смешанные кристаллы состава 1:1. В кристалле образуются стопки, в которых чередуются молекулы донора и акцептора. Молекулы пицена и  $F_4$ TCNQ – плоские, плоскости молекул практически параллельны друг другу. Среднее расстояние между  $F_4$ -TCNQ и пиценом составляет 3.28 Å, что значительно меньше межплоскостного расстояния 3.5 Å, характерного для стэкинг-взаимодействия. Пицен и  $F_4$ TCNQ имеют близкие минимальные размеры, в то время как их максимальные размеры различны и примерно равны 13 и 9 Å, соответственно. Для компенсации этих различий стопки располагаются парами, что обеспечивает плотную упаковку.

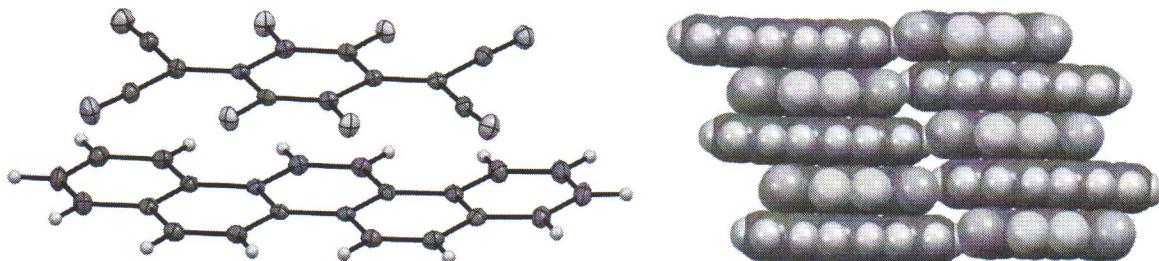


Рисунок 3. Структура системы пицен- $F_4$ TCNQ в кристалле.

Согласно квантовохимическим расчетам разница между энергиами высшей занятой молекулярной орбитали пицена и низшей свободной молекулярной орбитали  $F_4$ -TCNQ мала, что способствует их эффективному взаимодействию. Перенос заряда в данном кристалле составляет примерно 0.2 е по результатам оценки, проведенной по перераспределению длин связей в молекуле  $F_4$ -TCNQ.

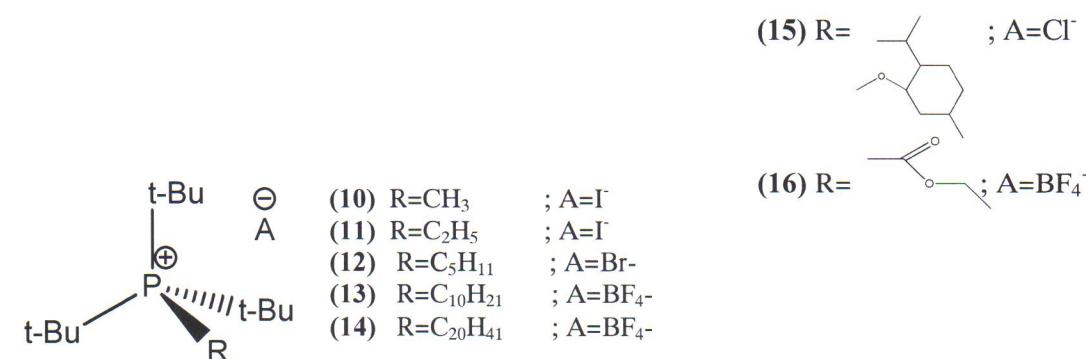
## 5. Строение амфифильных солей фосфония в кристалле

Определена кристаллическая структура 7 новых соединений, показанных на схеме

1. Изучено взаимодействие три-*трем*-бутил замещенных катионов фосфония с различными анионами и выявлена закономерность строения кристаллов амфифильных фосфониевых солей.

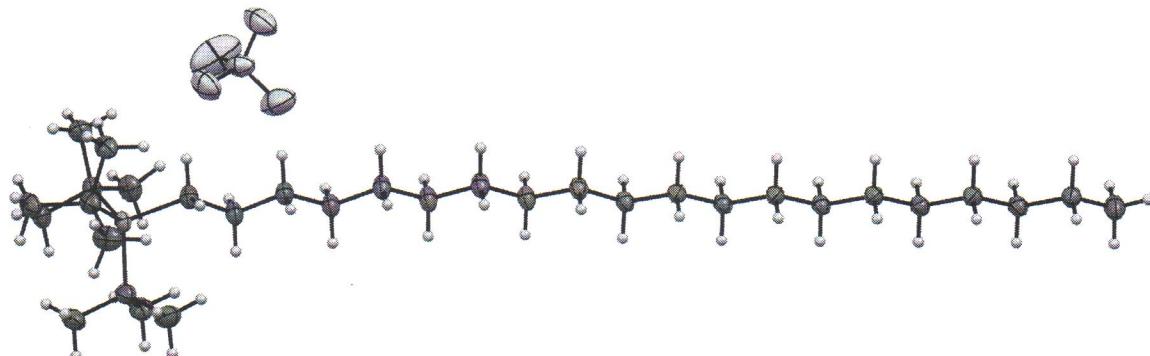
Фосфониевые соли с алифатическим фрагментом являются перспективными соединениями, благодаря проявлению биологической активности и возможности использования в доставке лекарственных средств.

В рассмотренных солях катион фосфония окружают либо 4, либо 6 анионов. Например, катионы фосфония в соединении 1 окружают шесть анионов, два со стороны метильного заместителя, два со стороны *трем*-бутильных заместителей и два аниона между *трем*-



бутильными заместителями. Оптимизация геометрии ионной пары метил-три-*трем*-бутилфосфония и иодид иона показала 4 энергетически неэквивалентных положения аниона относительно катиона.

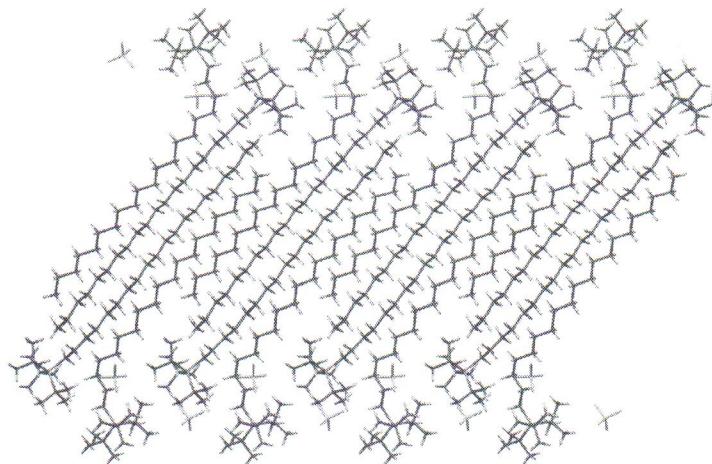
**Схема. 5.** Структурная формула, заместители, и анионы семи рассмотренных соединений.



**Рисунок 4.** Строение эйкозил-три-*трем*-бутил фосфония с тетрафторборат анионом.

Наименьшей по энергии геометрии ионной пары соответствует положение аниона со стороны заместителя R (рис.3), реализующаяся во всех рассмотренных соединениях. В кристаллах 1 это положение аниона соответствует расстоянию P...I= 5,173(2) Å и

выгоднее на 26 кДж/моль, по сравнению с положением со стороны *трем*-бутильных заместителей с расстоянием Р...I равным 5.911(2) Å.



**Рисунок 5.** Фрагмент кристаллической упаковки амфифильной соли фосфония в кристалле.

Кристаллы соединения с длинным неразветвленным алифатическим заместителем при атоме фосфора образуют слоистую структуру (рис.4) с чередованием гидрофобных и гидрофильных слоев.