

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Объект авторского права
УДК [546.302+546.562]:541.49+547.796.1

ВОЙТЕХОВИЧ
Сергей Владимирович

**МЕТАЛЛОПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАЗОЛОВ И
НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Минск, 2024

Работа выполнена в Белорусском государственном университете и в учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

Научный консультант – **Ивашкевич Олег Анатольевич**
академик Национальной академии наук Беларуси,
доктор химических наук, главный научный
сотрудник учреждения Белорусского
государственного университета
«Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем».

Официальные оппоненты: **Барановский Александр Вячеславович**
доктор химических наук, заведующий
лабораторией физико-химических методов
исследования государственного научного
учреждения «Институт биоорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»;

Кулак Анатолий Иосифович
академик Национальной академии наук Беларуси,
доктор химических наук, профессор,
директор государственного научного учреждения
«Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»;

Углов Владимир Васильевич
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой физики
твердого тела и нанотехнологий
Белорусского государственного университета.

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение
«Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси».

Защита состоится 19 марта 2024 г. в 10.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220006, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407. Телефон ученого секретаря 209-55-58, kvetik@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «14» февраля 2024 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
доктор химических наук, профессор



Н.В. Логинова

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется гибридным системам, включающим в свою структуру органические и неорганические составляющие, обуславливающие уникальное сочетание свойств. Это регулируемые фотофизические свойства, высокая термическая стабильность, хорошая растворимость в органических средах, сорбционная способность, чувствительность физических свойств к внешним воздействиям. К таким системам относятся как координационные соединения и наночастицы типа «неорганическое ядро – лиганд», так и композиты на их основе. Интерес к этим объектам обусловлен возможностями их структурного дизайна, открывающими перспективы для получения материалов со свойствами, зависящими не только от состава, но также от формы и размера их частиц. В качестве лигандов привлекательными объектами исследований являются гетероциклические соединения, включающие несколько атомов азота, способных к образованию донорно-акцепторных связей с ионами металлов. Они могут связывать ионы металлов или наночастицы в упорядоченные системы различной размерности, включая молекулярные и полиядерные комплексы, а также агломераты, придавая им определенные физико-химические свойства. Поэтому актуальной задачей является синтез полиазотистых лигандов и выявление закономерностей их комплексообразования с целью поиска условий образования новых координационных соединений, коллоидных наночастиц, а также гибридных систем на их основе. Кроме того, важно выявить взаимосвязь между строением и свойствами этих объектов, поскольку регулирование свойств может осуществляться за счет варьирования природы заместителей в лиганде. В рамках данной работы предпринято исследование производных тетразола как лигандов в синтезе координационных соединений и процессах стабилизации коллоидных наночастиц. Выбор тетразолов обусловлен их строением, определяющим специфические координационные и термохимические свойства.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами), темами. Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг. (утверждено постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. № 585) «2.1. Направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей «структура – свойства», супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров», на 2016–2020 гг. (утверждено постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. № 190) «2. Химический синтез и продукты», а также на 2021–2025 гг. (утверждено указом Президента Республики Беларусь от 7 мая 2020 г. № 156) «Тонкий химический синтез».

Работа выполнялась в рамках: заданий государственных научных программ «Синтез, строение, физико-химические свойства и биоактивность тетразолсодержащих аналогов цис-платина» (№ ГР 20065246), «Синтез и исследование свойств новых функционально замещенных моно- и полиядерных производных тетразола и других азотсодержащих соединений, а также металлокомплексов на их основе для создания материалов, перспективных для использования в фармакологии, сельском хозяйстве, биохимии, молекулярной электронике» (№ ГР 20115169), «Разработать эффективные методы синтеза, изучить строение, термодинамические свойства и химические превращения функционально замещенных азолов – прекурсоров для целенаправленного дизайна практически важных супрамолекулярных и наноразмерных структур» (№ ГР 20142087), «Формирование и изучение взаимосвязи "состав–структура–свойства" новых молекулярно-организованных, гибридных и координационных соединений на основе полиазотистых гетероциклов» (№ ГР 20161364), «Синтез и комплексообразование новых лигандов на основе азотистых гетероциклов, включая мезоионные и мультиподальные производные» (№ ГР 20190695), «Разработка лабораторных методов получения, исследование строения и свойств полиазотистых гетероциклов и создание на их основе высокоэнергетичных и каталитически активных металлсодержащих композиций» (№ ГР 20210515); проектов, поддержанных Белорусским Республиканским фондом фундаментальных исследований: «Гетерополиядерные комплексы переходных металлов как полифункциональные материалы» (№ ГР 20071431), «Разработка и исследование молекулярных магнетиков и магнитно-бистабильных систем на основе комплексов 3d-металлов с азолами» (№ ГР 20142537), «Синтез и исследование свойств перспективных молекулярных магнетиков, спин-кроссоверов и координационных пористых полимеров – координационных соединений 3d-металлов с новыми функционально замещенными азолами» (№ ГР 20163056), «Магнитно- и биологически-активные комплексы 3d-металлов с новыми полиазотистыми дитопными лигандами: синтез, строение, свойства» (№ ГР 20181256); проекта «Synthesis and spectroscopic study of novel host/guest complexes of metalated container molecules with tetrazoles as coligands» международной программы Erasmus Mundus «Advanced Spectroscopy in Chemistry»; проектов «Development of tetrazole-capped nanocrystals for plasmonic sensor applications» и «Non-ordered superstructure of gelated emitting and plasmonic nanocrystals» программы Европейского научного фонда «New Approaches to Biochemical Sensing with Plasmonic Nanobiophotonics»; грантов фонда Александра фон Гумбольдта для выполнения проектов: «Development of nanocrystals with tetrazole-based removable stabilizing agents for electronic applications»; «Tetrazole derivatives in aqueous synthesis of semiconductor nanoparticles»; «Metal tetrazole-5-thiolates: synthesis, characterization and application in nanochemistry»; «Cupric chloride complexes with tetrazole derivatives: synthesis, structural and magnetic studies».

Цель и задачи исследования. *Цель исследования* состояла в разработке методов синтеза координационных соединений переходных металлов (Cu^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II}) с производными тетразола, установлении особенностей их строения и свойств, а также выяснении возможности их использования для получения наноматериалов, представляющих интерес для электронных, каталитических и оптических приложений.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие *задачи*:

исследовать поведение полифункциональных алкилирующих агентов и субстратов в процессах алкилирования тетразолов в кислотных средах, а также найти условия образования целевых N-функционально-замещенных тетразолов;

исследовать комплексообразование производных тетразола по отношению к ионам Cu^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , синтезировать соответствующие координационные соединения и определить их состав, молекулярную и кристаллическую структуру, а также изучить физико-химические свойства;

провести магнетохимическое исследование, определить характер магнитных взаимодействий для координационных соединений $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ с тетразольными лигандами и проанализировать взаимосвязь «структура – магнетизм»;

исследовать тетразол-5-тиолы в качестве прекурсоров и стабилизирующих лигандов в синтезе наночастиц CdS , Ag , Au , Pd , Pt ;

синтезировать 5-меркаптоалкилтетразолы и исследовать их в качестве лигандов-стабилизаторов для получения люминесцентных наночастиц CdTe в воде;

найти условия синтеза и агломерации водно-диспергируемых коллоидных наночастиц, стабилизированных производными тетразола;

изучить фотофизические свойства, термическое поведение, биологическую и каталитическую активности полученных наноматериалов.

Объекты исследования: тетразолы и их металлопроизводные, включая наноразмерные.

Предмет исследования: методы синтеза, позволяющие осуществлять целенаправленное получение производных тетразола и их координационных соединений, коллоидных наночастиц, стабилизированных производными тетразола, а также их строение и физико-химические свойства.

Научная новизна. Впервые в процессы алкилирования тетразолов в кислотных средах вовлечены полифункциональные алкилирующие агенты и субстраты, что позволило найти условия селективного образования новых N-функционально-замещенных тетразолов.

Найдены условия формирования новых молекулярных, олигомерных и полиядерных координационных соединений тетразолов с ионами Cu^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} . Впервые обнаружены Cu^{II} -инициируемые процессы депротометаллирования и десульфуризации у атома углерода азолов, что позволило осуществить синтез первого представителя азолов со связью $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-C}$.

Впервые определены молекулярная и кристаллическая структуры 67 координационных соединений, что позволило выявить закономерности формирования тетразольных комплексов и обнаружить в них новые типы координации гетероцикла: N³-координацию 1-монозамещенных и 1,5-дизамещенных тетразолов, а также мостиковую N³,N⁴-координацию тетразол-5-тиолата и тетразол-5-олата. Для 26 комплексных соединений изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости, что позволило установить наличие антиферро- и ферромагнитных взаимодействий в новых типах поли-, би- и трехъядерных комплексов Cu(II), первом представителе галокупратов тетразолия, а также в комплексах Ni(II) с макроциклическим солигандом Робсоновского типа.

Впервые исследованы производные тетразола в качестве прекурсоров и стабилизаторов наночастиц и найдены условия формирования стабильных наночастиц благородных металлов (Ag, Au, Pd, Pt) и халькогенидов металлов (CdS, CdTe) в твердой фазе, водной и органических средах. Впервые синтезированы 5-меркаптоалкилтетразолы, с использованием которых получены стабильные в водных растворах наночастицы CdTe, обладающие высоким выходом фотолюминесценции. Впервые показано, что водно-диспергируемые коллоидные наночастицы обратимо агломерируются при действии солей Zn(II), Cd(II), Pb(II), что положено в основу способа получения соответствующих гидро- и аэрогелей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики синтеза N-функционально-замещенных тетразолов, включая бис-тетразолы, макроциклические, мезоионные производные и 5-меркаптоалкилтетразолы, представляющие интерес в качестве лигандов для получения ионных, молекулярных, олигомерных и полимерных координационных соединений, а также для стабилизации водно-диспергируемых коллоидных наночастиц.

2. Закономерности образования комплексов 1-моно-, 5-моно- и 1,5-дизамещенных тетразолов с ионами Cu^{II} и Ni^{II}, определяющие влияние строения заместителей в положениях N¹ и C⁵ гетероцикла на способ координации, молекулярную и кристаллическую структуру, а также физико-химические свойства образующихся соединений и открывающие возможность синтеза металлопроизводных тетразолов заданного строения;

3. Синтез, строение и физико-химические свойства первого представителя металлоорганических производных азолов, содержащих связь Cu^{II}-C.

4. Методы синтеза коллоидных наночастиц CdS, CdTe, Ag, Au, Pd, Pt в твердой фазе, водной и органических средах с использованием производных тетразола как прекурсоров и стабилизирующих лигандов. Эти наночастицы использованы для получения свободных от адсорбированных молекул лиганда наноматериалов для электронных и каталитических приложений.

5. Метод обратимой металл-индуцируемой агломерации водно-диспергируемых коллоидных наночастиц CdSe/CdS/SiO₂, а также наночастиц CdTe и Au, стабилизированных тетразольными лигандами, позволяющий получить гидро- и аэрогели, в том числе гибридные, контролируемого состава и с регулируемыми фотолюминесцентными свойствами.

Личный вклад соискателя. Вклад соискателя заключается в определении общей тематики исследования, постановке цели и задач, а также путей их решения. Обсуждение задач исследования, его результатов и выводов проводилось совместно с доктором химических наук профессором Гапоником П.Н. и академиком НАН Беларуси доктором химических наук Ивашкевичем О.А. Рентгеноструктурное исследование синтезированных лигандов и комплексных соединений осуществлено кандидатом химических наук Ляховым А.С. и кандидатом химических наук Ивашкевич Л.С. Квантово-химические расчеты были выполнены совместно с кандидатом химических наук Матулисом Вадимом Э. и кандидатом химических наук Матулисом Виталием Э. Магнетохимические исследования проведены в Университете Лейпцига (ФРГ) и Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН под руководством, соответственно, профессора Керстинга Б. и доктора химических наук профессора Лавреновой Л.Г. Исследования свойств наночастиц проводились совместно с группами профессора Эйхмюллера А. (Дрезденский технический университет, ФРГ) и профессора Веллера Х. (Университет Гамбурга, ФРГ).

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты исследований представлены на Международной научно-методической конференции «Свиридовские чтения»; Международной Чугаевской конференции по координационной химии; конференции Humboldt Kolleg; International Conference on Functional Nanocoatings; International Congress on Heterocyclic Chemistry «KOST–2015»; научной конференции «Наноразмерные системы: синтез, свойства, технологии»; Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования».

Опубликованность результатов диссертации. Результаты исследования отражены в 86 научных публикациях, в том числе: 60 статьях в рецензируемых научных изданиях, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоения ученых званий (40,1 авт. л.); 2 статьях в сборниках материалов научных конференций; 23 тезисах докладов; 1 патенте.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, 5 глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 283 страницах, включая 54 таблицы, 234 рисунка и 4 уравнения на 100 страницах; приложение на 3 страницах. Список использованных источников содержит 788 наименований на 72 страницах, включая 86 публикаций соискателя на 11 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В главе 1 «Металлопроизводные тетразолов (литературный обзор)» обобщены и систематизированы литературные данные по координационным соединениям тетразола и его производным, включающие методы их синтеза, особенности строения и свойств, а также сведения о их применении.

В главе 2 «Синтез тетразольных лигандов» описаны методы синтеза производных тетразола, исследованных в качестве лигандов. Ранее было показано, что алкилирование 5-R-тетразолов в среде серной кислоты спиртами и олефинами со структурой, способствующей стабилизации образующихся карбокатионов, протекает селективно с образованием N²-замещенных тетразолов. Для синтеза N-замещенных тетразолов этот метод апробирован лишь для узкого круга субстратов и алкилирующих агентов. В рамках данной работы в процесс вовлечены новые алкилирующие агенты и субстраты. Исходя из тетразолов **1** и **2**, селективно получены соединения **3** и **4** (рисунок 1).

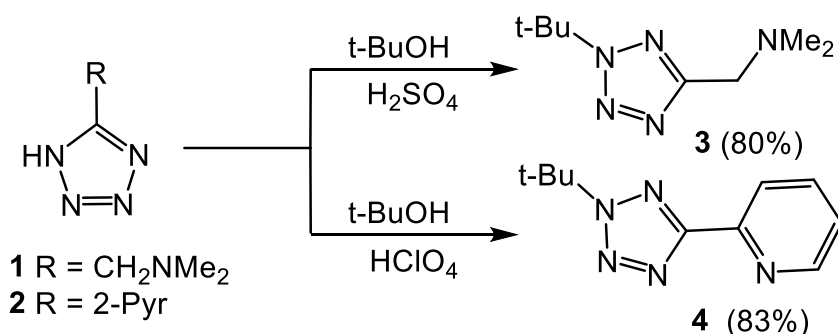


Рисунок 1 – Схемы *tert*-бутирования тетразолов **1** и **2**

Обнаружено, что N²-региоселективность сохраняется при алкилировании *бис*-тетразолов. При их взаимодействии с *tert*-бутанолом в кислотных средах с выходом 78–91 % получены тетразолы **5–7**, которые являются прекурсорами для получения метилпроизводных **8–10** в результате последовательных реакций кватернизации и деалкилирования (рисунок 2).

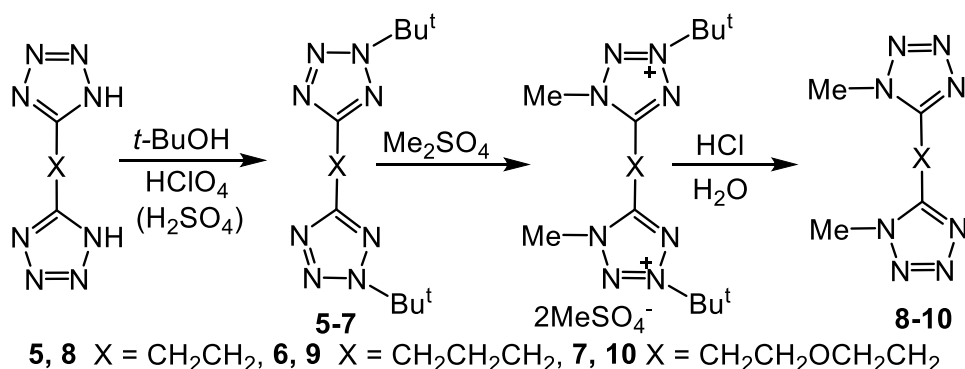


Рисунок 2 – Схемы синтеза *бидерных* N-замещенных тетразолов

При использовании в качестве алкилирующего агента 2,5-диметилгександиола-2,5 осуществлен селективный синтез *бис*-тетразолов **11**, **12** и макроциклического тетразола **13**, а при алкилировании в аналогичных условиях 5-аминотетразола получен тетразолодiazепин **14** (рисунок 3).

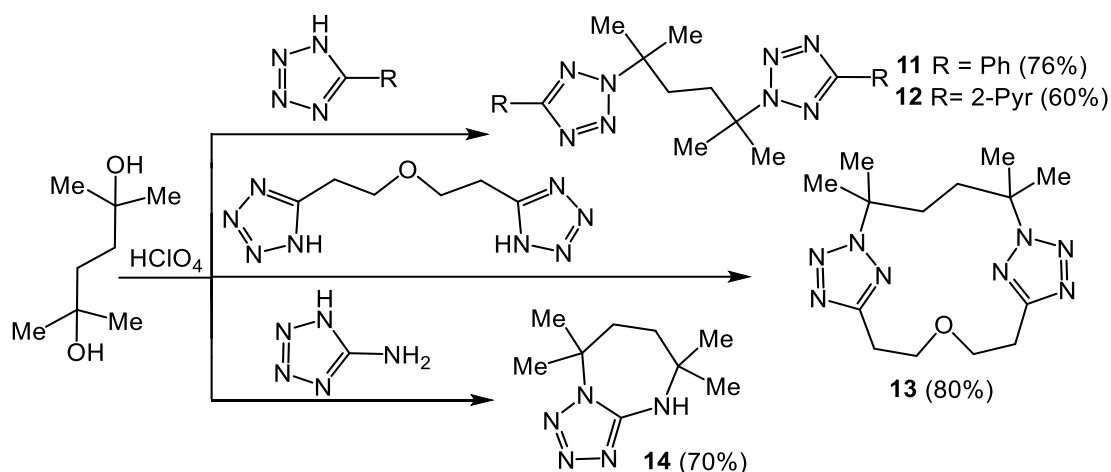


Рисунок 3 – Схемы алкилирования тетразолов 2,5-диметилгександиолом-2,5

tert-Бутилирование 5-аминотетразола, в зависимости от соотношения реагентов, приводит к образованию продуктов моно- или ди-*tert*-бутилирования **15** и **16**, соответственно (рисунок 4). Алкилирование 5-аминотетразола аллилбромидом протекает с селективным образованием соединения **17**, из которого получен 5-амино-2-изопропенилтетразол (**18**).

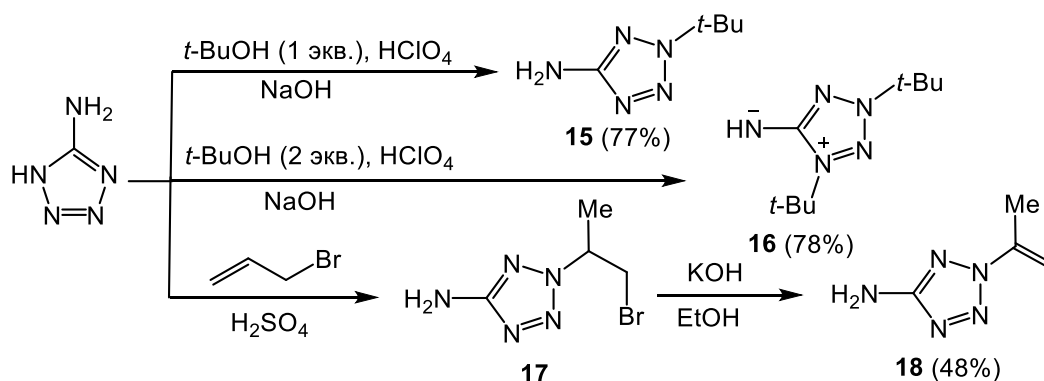


Рисунок 4 – Схемы алкилирования 5-аминотетразола

Разработаны методы синтеза 5-меркаптоалкилтетразолов **19**, **21**, **22**, а также силильного производного тетразола **20**, представленные на рисунке 5.

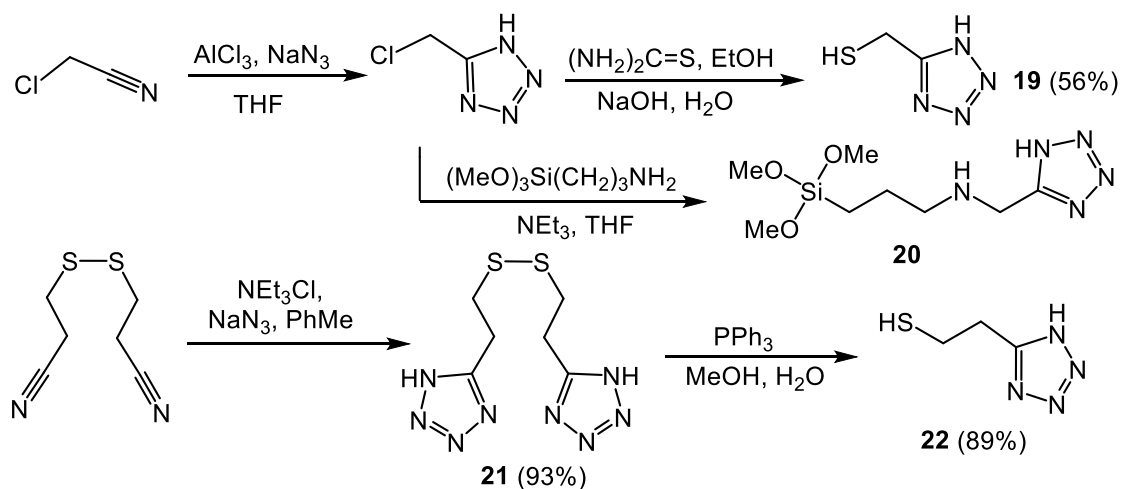


Рисунок 5 – Схемы синтеза тиольных и силильных производных тетразола

В главе 3 «Координационные соединения тетразола и его производных» описаны синтез и строение комплексов Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II) с различными классами тетразолов – моно- и дизамещенными, биядерными, функционально-замещенными и макроциклическими.

С целью выяснения влияния природы заместителя в 1-R-тетразолах на строение комплексов галогенидов Cu(II) получены ранее неописанные комплексы тетразолов **23–25**, представленные на рисунке 6.

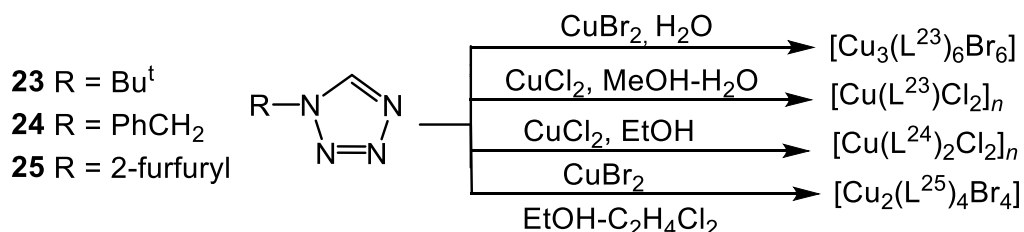


Рисунок 6 – Схемы синтеза комплексов 1-R-тетразолов

Комплексы хлорида CuCl₂ с 1-R-тетразолами **26–29** были также получены, исходя из 1-R-тетразол-5-тиолов (рисунок 7). Образование этих комплексов с выходом 40–50% может быть обусловлено протеканием медь-катализируемой десульфуризации тиолов под действием кислорода воздуха.

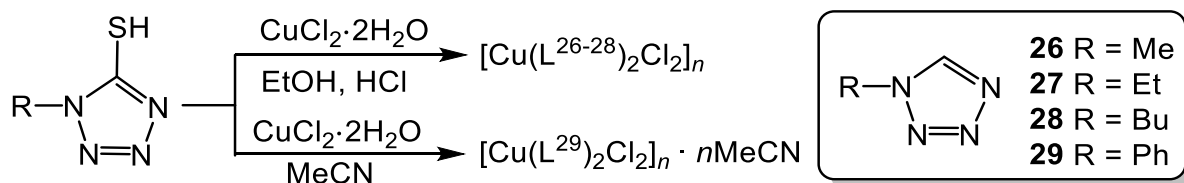


Рисунок 7 – Схема десульфуризации тетразол-5-тиолов

Использование структурных данных, полученных нами методом РСА, и из литературных источников позволило выявить закономерности формирования комплексов 1-R-тетразолов с галогенидами Cu(II), где заместители в положении N¹ не вступают в координацию. По способу координации металла эти комплексы отнесены к типам **C1–C10** (рисунок 8). 1-R-Тетразолы при взаимодействии с CuX₂ (X = Cl, Br) образуют комплексы [CuL₂X₂]_n с октаэдрической координацией Cu^{II}. Когда заместители R не разветвлены в α-положении, образуются слоистые координационные полимеры типа **C1** с *транс*-ориентацией тетразольных лигандов, тогда как в случае разветвленных заместителей – цепочечные координационные полимеры типа **C2** с *цис*-ориентацией тетразольных лигандов. На состав и строение комплексов оказывают влияние природа растворителя и соотношение реагентов. Это видно на примере тетразола **23**, образующего полимерно-цепочечные комплексы [Cu(L²³)₂Cl₂]_n (**C2**), [Cu(L²³)X₂]_n (**C3**), а также трехъядерный комплекс [Cu₃(L²³)₆Br₆] (**C4**). Во всех типах комплексов в координации участвует только атом N⁴ гетероцикла, за исключением **C5**, где реализуется N²,N⁴-мостиковая координация.

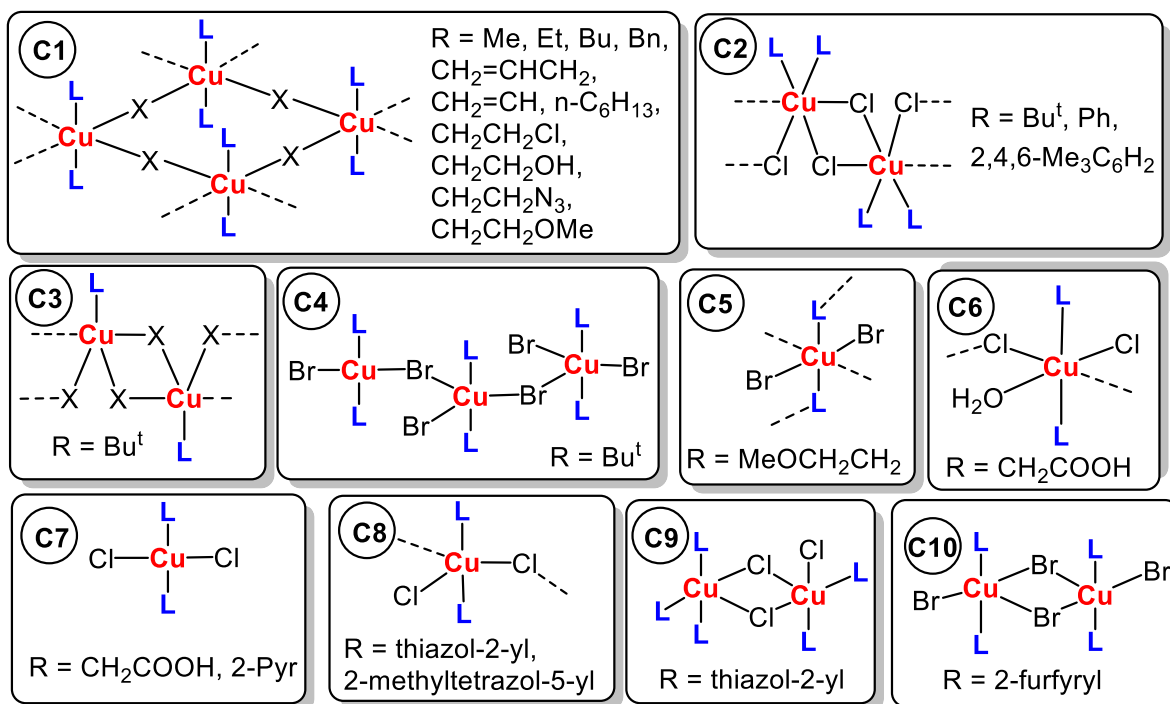


Рисунок 8 – Типы комплексов 1-R-тетразолов (L) с CuX₂ (X = Cl, Br) по способу координации металла

Ранее магнитные свойства комплексов галогенидов Cu(II) с 1-R-тетразолами были изучены лишь для слоистых координационных полимеров типа **C1**, обладающих ферромагнитными свойствами, и парамагнитного комплекса **C5**. Нами впервые исследованы магнитные свойства комплексов типов **C2–C4**. Установлено, что [Cu₃(L²³)₆Br₆] проявляет слабые антиферромагнитные взаимодействия ($J = -1,76 \text{ см}^{-1}$), тогда как [Cu(L²³)₂Cl₂]_n – ферромагнитные ($J = 0,18 \text{ см}^{-1}$). Для [Cu(L²³)Cl₂]_n обнаружен рост $\mu_{\text{эфф}}$ до 1,98 $\mu\text{В}$ при охлаждении до 7 К и последующее снижение $\mu_{\text{эфф}}$ до 1,80 $\mu\text{В}$ при охлаждении до 2 К, что может свидетельствовать о ферромагнитном взаимодействии внутри полимерной цепи и антиферромагнитном между соседними цепями. Ферромагнитное взаимодействие является преобладающим ($\theta = 0,61 \text{ К}$).

1-Метил-5-R-тетразолы **30–35** с заместителями R, различающимися электронными и пространственными характеристиками, исследованы в качестве лигандов по отношению к CuCl₂. В результате синтезированы и охарактеризованы комплексы, представленные на рисунке 9.

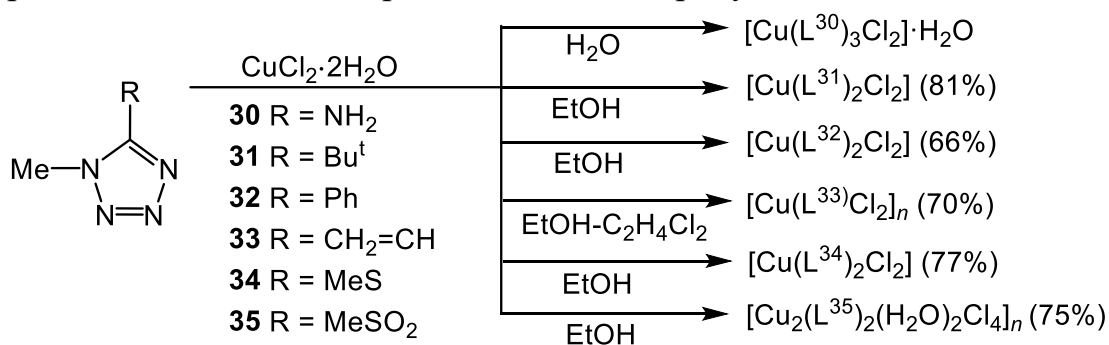


Рисунок 9 – Схемы синтеза комплексов 1-метил-5-R-тетразолов

Ранее были опубликованы структурные данные для комплексов галогенидов Cu(II) с 1,5-дизамещенными тетразолами, в которых в координации не задействованы заместители у атома C⁵ гетероцикла. Это комплекс [CuLCl₂]_n, где L = 5,5-диметил-5,6-дигидротетразоло[5,1-*a*]изохинолин, являющийся координационным полимером типа **D1**, а также 1D-координационные полимеры [CuLCl₂]_n типа **D2**, где L = 1,5-диметилтетразол и 1,5-пентаметилтетразол, проявляющие бидентатно-мостиковую N³,N⁴-координацию гетероцикла (рисунок 10). Структуру **D2** имеет также комплекс [Cu(L³³)Cl₂]_n. Комплексы [CuL₂Cl₂], где L = L³¹, L³², L³⁴, являются мооядерными плоско-квадратными комплексами типа **D3**. Комплекс [Cu(L³⁰)₃Cl₂]·H₂O имеет мооядерное строение **D4** с квадратно-пирамидальным полиэдром CuCl₂N₃. В соединениях типов **D1**, **D3**, **D4** имеет место только N⁴-координация гетероцикла. Координационный полимер [Cu₂(L³⁵)₂(H₂O)₂Cl₄]_n типа **D5** является первым примером комплекса Cu(II) с N³-координированным 1,5-дизамещенным тетразолом.

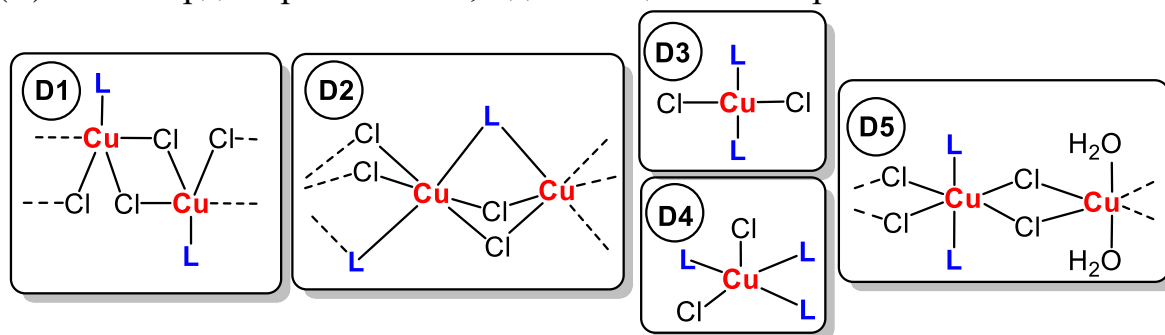


Рисунок 10 – Типы комплексов CuCl₂ с 1,5-дизамещенными тетразолами (L) по способу координации металла

Для выяснения влияния природы заместителя в положении C⁵ на координационные свойства тетразолов **30–35** проведены квантово-химические расчеты электронной структуры и основности этих соединений. Установлено, что предпочтительным местом протонирования тетразолов **30–34** является атом N⁴ гетероцикла, тогда как в лиганде **35** – атом N³. Расчет карты молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) для этого лиганда показал, что локальный минимум МЭСП вблизи атома N³ гораздо глубже чем у атомов N² и N⁴, что указывает на предпочтительную N³-координацию и согласуется с данными РСА.

Магнетохимические исследования 1D-полимеров [Cu(L³³)Cl₂]_n и [Cu₂(L³⁵)₂(H₂O)₂Cl₄]_n, интерпретированные согласно одномерной антиферромагнитной модели Гейзенберга, дали значения $J = -17,6$ и $-5,4$ см⁻¹, соответственно.

Установлено, что бис-тетразол **12** при взаимодействии с CuCl₂ образует комплекс [Cu₂(L¹²)Cl₄] (рисунок 11), в котором ионы Cu^{II} имеют искаженное квадратно-пирамидальное окружение и соединены между собой двумя хлоридными мостиками. В нем обнаружено наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий с $J = -1,04$ см⁻¹.

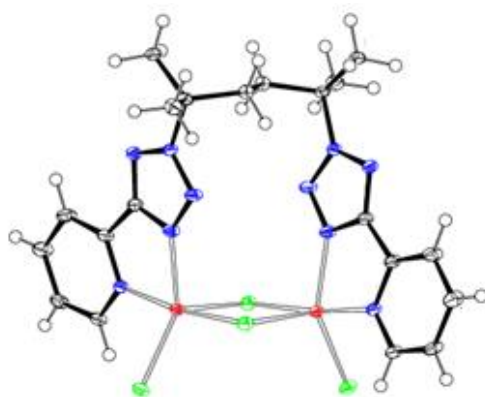


Рисунок 11 – Молекулярная структура комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^{12})\text{Cl}_4]$

бис-Тетразолы **8** и **9** с этиленовым и пропиленовым мостиками формируют комплексы $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]_n$. В случае лиганда **9** образуется смесь двух полиморфных форм комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^9)_2\text{Cl}_4]_n$, далее трансформирующихся в $[\text{Cu}_3(\text{L}^9)_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (рисунок 12). По данным РСА комплексы $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]_n$ с $\text{L} = \text{L}^8, \text{L}^9$ являются 1D-координационными полимерами. Их полимерная цепочка включает фрагменты Cu_2Cl_4 , связанные между собой молекулами лиганда за счет N^4 -координации гетероцикла.

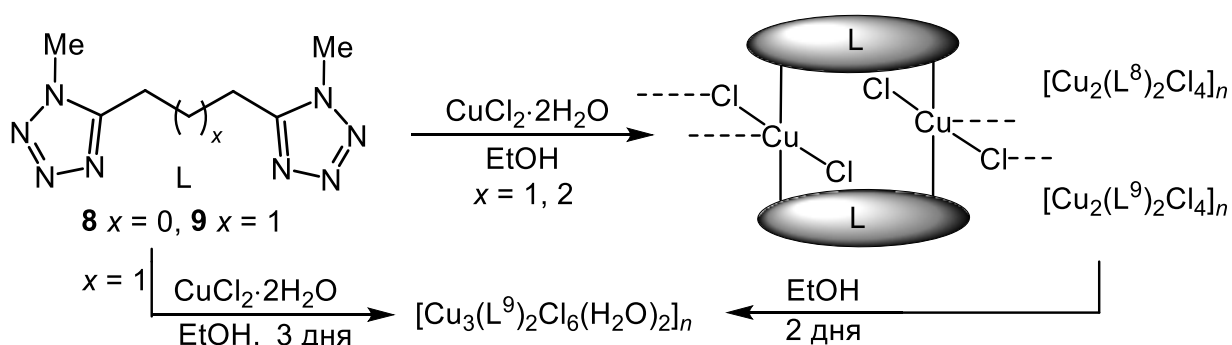


Рисунок 12 – Схемы синтеза комплексов *бис*-тетразолов

Комплекс $[\text{Cu}_3(\text{L}^9)_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ – слоистый координационный полимер с центросимметричными фрагментами Cu_3Cl_6 , связанными с четырьмя другими через молекулы L^9 (рисунок 13а).

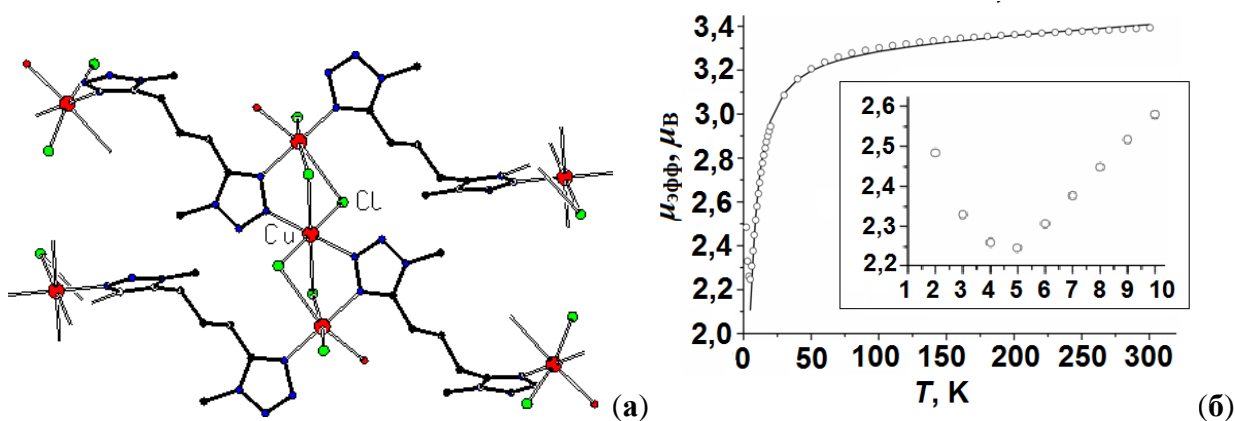


Рисунок 13 – Фрагмент полимерного слоя (а), зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ и ее теоретическое приближение (б) для $[\text{Cu}_3(\text{L}^9)_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}_3(\text{L}^9)_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (рисунок 13б) указывает на антиферромагнитное взаимодействие между Cu^{II} во фрагменте Cu_3Cl_6 ($J = -4,0 \text{ см}^{-1}$). Увеличение $\mu_{\text{эфф}}$ при охлаждении ниже 5 К (вставка на рисунке 13б) может быть связано с ферромагнитным взаимодействием между фрагментами Cu_3Cl_6 через контакт $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ $\{4,371 \text{ \AA}\}$, что подтверждается данными по изотермическому намагничиванию при 2 К.

Комплексообразование *бис*-тетразолов **7** и **10** с CuCl_2 ведет к образованию молекулярных комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^7)\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^{10})\text{Cl}_2]$ (рисунок 14).

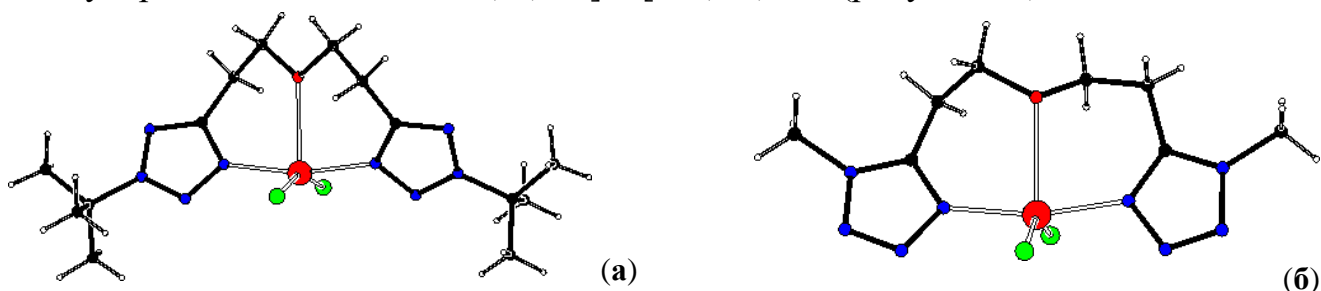


Рисунок 14 – Молекулярная структура $[\text{Cu}(\text{L}^7)\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{Cu}(\text{L}^{10})\text{Cl}_2]$ (б)

При исследовании комплексообразования 1-алкилтетразолов с тетрафторборатом и нитратом $\text{Cu}(\text{II})$ установлено, что природа заместителя у атома N^1 и условия синтеза влияют на состав и структуру комплексов (рисунок 15).

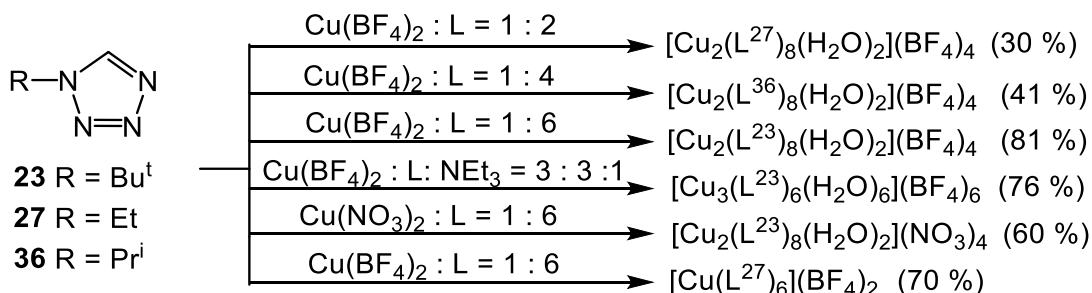


Рисунок 15 – Схемы синтеза комплексов 1-алкилтетразолов с $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Найдены условия формирования би- и трехъядерных комплексов тетразолов **23**, **27**, **36**, образованных за счет мостиковой N^3, N^4 -координации гетероцикла, структура которых продемонстрирована на рисунке 16. В биядерных комплексах длины связей $\text{Cu}-\text{N}^4$ имеют обычные значения, а связи $\text{Cu}-\text{N}^3$ значительно удлиненные $\{2,56-2,66 \text{ \AA}\}$. У них обнаружено слабое антиферромагнитное взаимодействия с $J = (-0,25 \text{ см}^{-1}) - (-0,1 \text{ см}^{-1})$, что может быть обусловлено относительно длинными расстояниями $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ $\{4,32-4,55 \text{ \AA}\}$. Соединение $[\text{Cu}_3(\text{L}^{23})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_6$ является первым представителем линейных трехъядерных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с мостиковыми тетразольными лигандами. В нем соседние ионы Cu^{II} связаны тетразольными мостиками N^3-N^4 {расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ $3,8656(6) \text{ \AA}$ }. Координационный октаэдр центрального иона Cu^{II} имеет шесть равных связей $\text{Cu}-\text{N}^4$, а терминальные ионы образуют связи $\text{Cu}-\text{N}^3$ и $\text{Cu}-\text{O}$. Данный комплекс обнаруживает слабое ферромагнитное взаимодействие ($J_1 = 2,2 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = 0,03 \text{ см}^{-1}$).

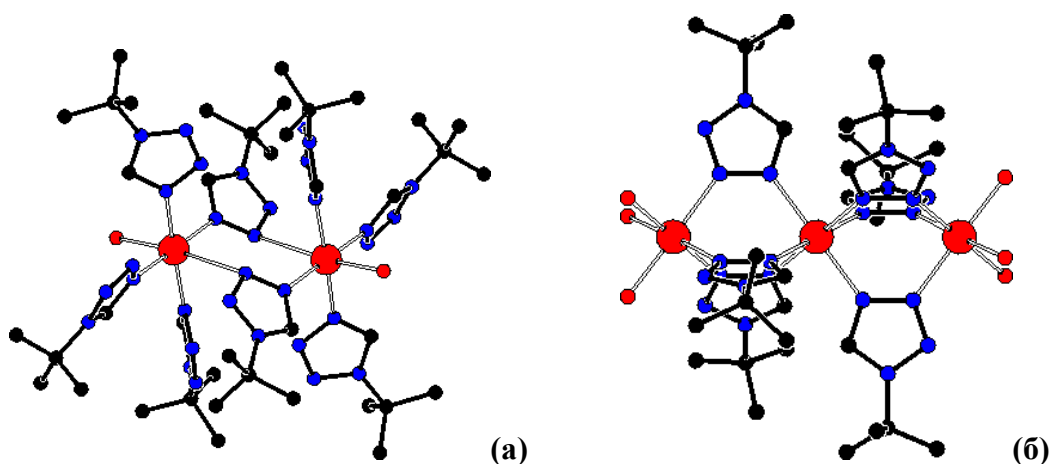


Рисунок 16 – Структура катионов $[\text{Cu}_2(\text{L}^{23})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ (а) и $[\text{Cu}_3(\text{L}^{23})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+}$ (б)

Тетрафторбораты ряда переходных металлов (М) образуют с 1-*R*-тетразолами с комплексы $[\text{ML}_6](\text{BF}_4)_2$ с монодентатной N^4 -координацией. Однако, лиганд **23** формирует $[\text{Cu}_3(\text{L}^{23})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_6$ с N^3, N^4 -координацией. Квантово-химические расчеты для тетразола **23** показывают, что атомы N^3 и N^4 имеют минимальную разницу в основности и глубине локальных минимумов на карте МЭСП, что способствует одновременной координации по атомам N^3 и N^4 .

При исследовании комплексообразования тетразола **37** найдены условия образования комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^{37})_2\text{Cl}_2]_n$, который является 2D-координационным полимером за счет мостиковой координацией лиганда с участием атома N^4 гетероцикла и атома азота аминогруппы в положении N^1 (рисунок 17). Комплекс является единственным примером мостиковой координации тетразола **37**. Он обнаруживает слабые антиферромагнитные взаимодействия, что можно объяснить большими расстояниями между ионами Cu^{II} $\{6,9622(14) \text{ \AA}\}$.

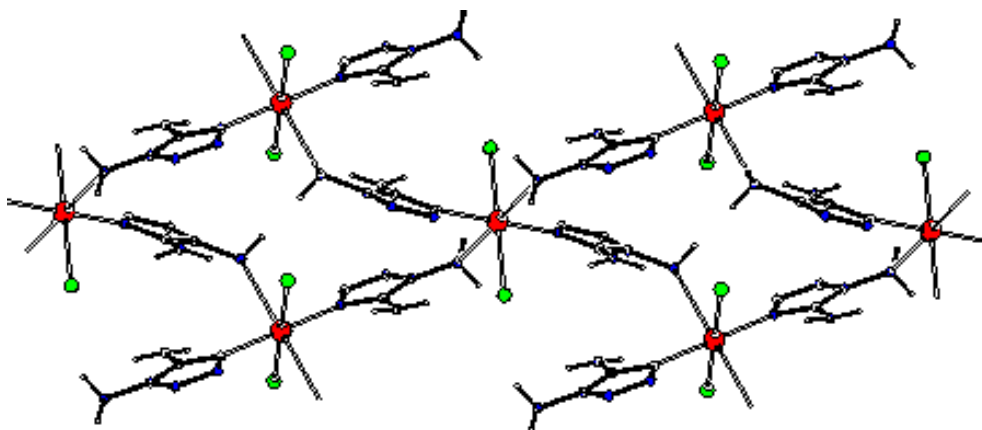


Рисунок 17 – Фрагмент полимерного слоя $[\text{Cu}(\text{L}^{37})_2\text{Cl}_2]_n$

Изучено также комплексообразование 5-амино-2-*R*-тетразолов **15** и **18** и синтезированы комплексы $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$ и $\text{Pd}(\text{II})$, представленные на рисунке 18. Комплексы $[\text{Cu}(\text{L}^{15})_3\text{Cl}_2]$ и $[\text{M}(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_2]$, ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) являются молекулярными с квадратно-пирамидальным и плоско-квадратным окружением металла, соответственно (рисунок 19). $[\text{Cu}(\text{L}^{18})_2\text{Cl}_2]_n$ – 1D-координационный полимер показывающий антиферромагнитные взаимодействия с $J = -0,96 \text{ см}^{-1}$.

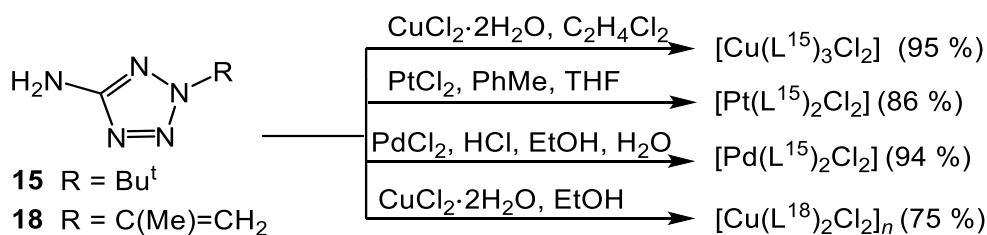


Рисунок 18 – Схемы синтеза комплексов 5-амино-2-*R*-тетразолов

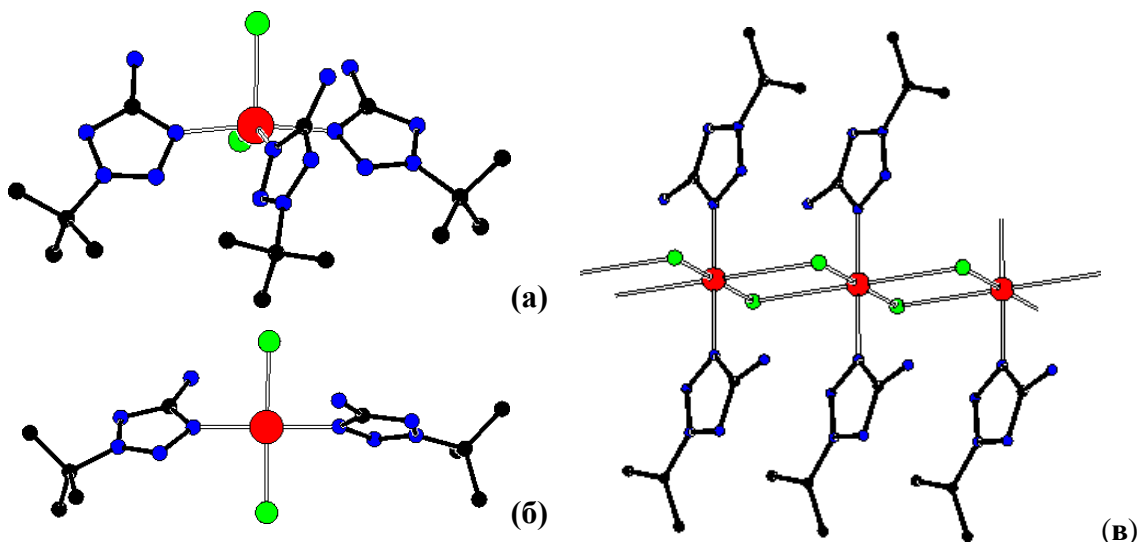


Рисунок 19 – Молекулярная структура $[\text{Cu}(\text{L}^{15})_3\text{Cl}_2]$ (а), $[\text{Pt}(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_2]$ (б) и фрагмент полимерной цепи комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^{18})_2\text{Cl}_2]_n$ (в)

Синтезированы комплексы Cu(II), Ni(II), Pt(II) и Pd(II) тетразольных оснований Манниха **3**, **4**, **38** и **39** (рисунок 20).

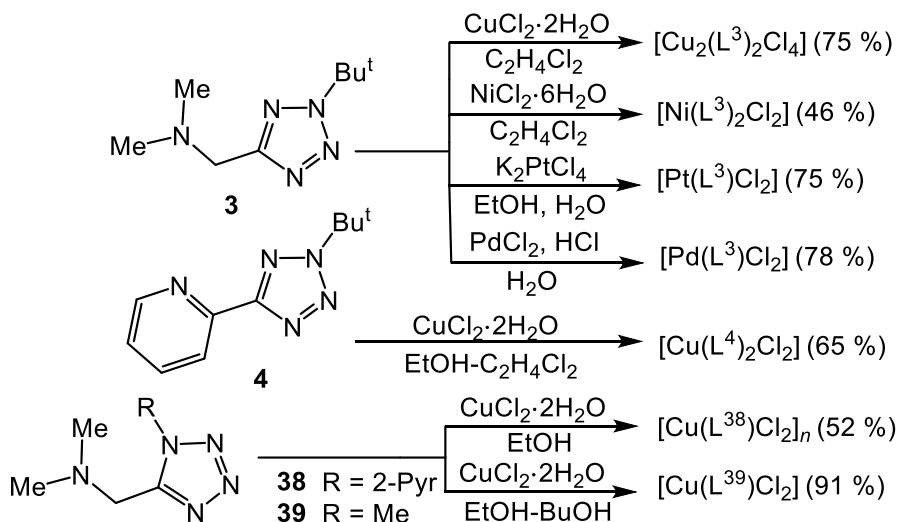


Рисунок 20 – Схемы синтеза комплексов тетразольных оснований Манниха

В этих хелатных комплексах тетразолы координированы атомами N⁴ гетероцикла и атома азота заместителя. В зависимости от природы металла и лиганда реализуются различные типы структур: моно-, би- и полиядерные (рисунки 21 и 22).

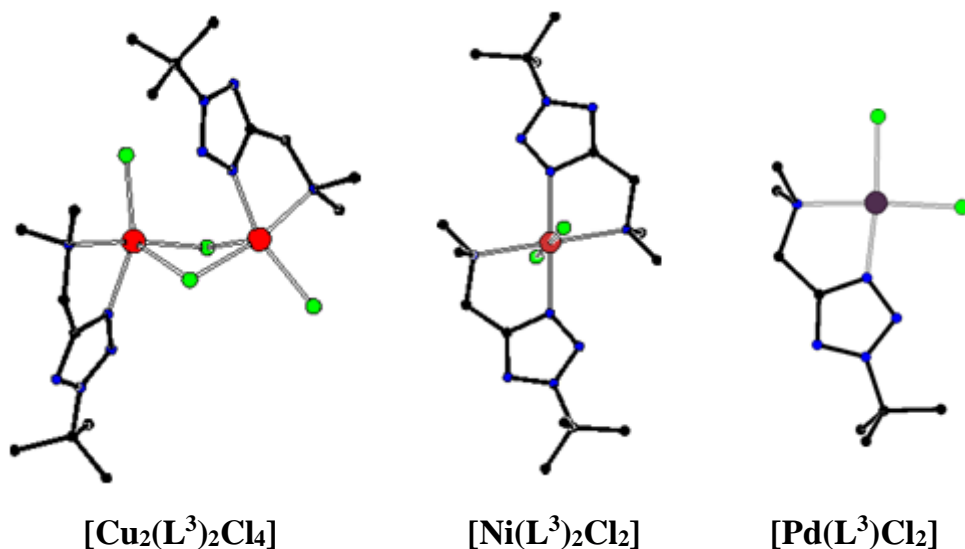


Рисунок 21 – Молекулярная структура комплексов тетразола 3

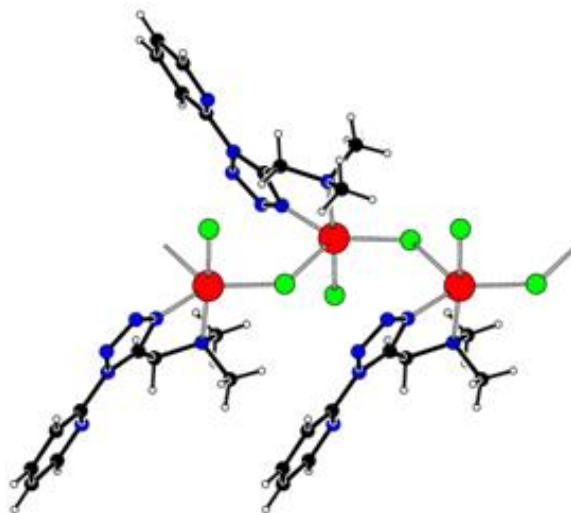


Рисунок 22 – Фрагмент полимерной цепи комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^{38})\text{Cl}_2]_n$

Комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\text{Cl}_4]$, в котором ионы Cu^{II} связаны двумя хлоридными мостиками, проявляет слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие с $J = -2,0 \text{ см}^{-1}$. В $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ атом металла образует октаэдр с удлинёнными связями $\text{Ni}-\text{Cl}$ $\{2,4302 \text{ \AA}\}$. Подобное строение имеет комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\text{Cl}_2]$ с координированным пиридиновым атомом азота. Изоструктурные комплексы $[\text{M}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$), а также комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^{39})_2\text{Cl}_2]$ являются молекулярными с плоско-квадратной геометрией координационного узла и *цис*-расположением лигандов. Будучи аналогом цисплатина, $[\text{Pt}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$ проявляет цитотоксическую активность по отношению к клеткам карциномы шейки матки человека при $IC^{50} = 3,9 \text{ мкМ}$ (промежуточное между значениями между цисплатином и карбоплатином).

$[\text{Cu}(\text{L}^{38})\text{Cl}_2]_n$ – 1D-координационный полимер (рисунок 22), образованный за счет несимметричных мостиков $\text{Cu}-\text{Cl}$ $\{2,3085 \text{ и } 2,6397 \text{ \AA}\}$. Температурная зависимость магнитной восприимчивости указывает на антиферромагнитное взаимодействие между Cu^{II} с $J = -14,2 \text{ см}^{-1}$.

При исследовании комплексообразования 1-азолилтетразолов **40–42** найдены условия образования комплексов Cu(II) (рисунок 23).

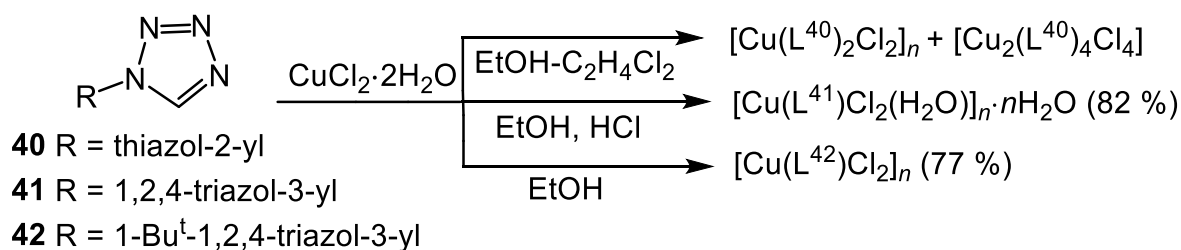


Рисунок 23 – Схема синтеза комплексов 1-азолилтетразолов

$[\text{Cu}_2(\text{L}^{40})_4\text{Cl}_4]$ – молекулярный комплекс типа **C9**, а $[\text{Cu}(\text{L}^{40})_2\text{Cl}_2]_n$ – координационный полимер типа **C8**. В них лиганд проявляет монодентатную координацию через атом N^4 тетразольного цикла. $[\text{Cu}(\text{L}^{41})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 1D-координационный полимер, в котором один гетероциклический лиганд координирован хелатно через атомы N^2 тетразольного и N^4 триазольного циклов, а другой связан монодентатно через атом N^4 тетразольного цикла (рисунок 24). $[\text{Cu}(\text{L}^{42})\text{Cl}_2]_n$ – 2D-координационный полимер за счет мостиковых лигандов **42** и атомов хлора. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для этого комплекса указывает на наличие ферромагнитных обменных взаимодействий с $J = 1,2 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что в комплексах лиганда **40** тиазольный цикл в координации не участвует, что согласуется с рассчитанной картой МЭСП для **40**.

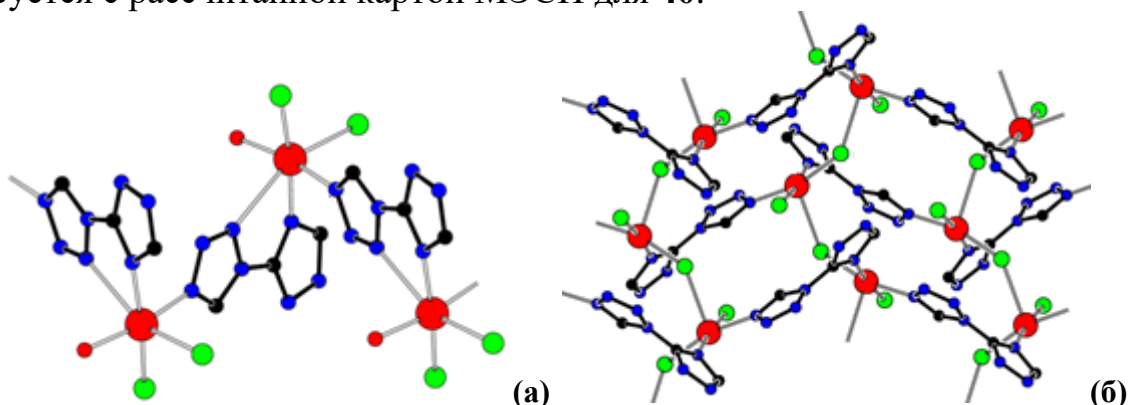


Рисунок 24 – Фрагменты полимерной цепи в $[\text{Cu}(\text{L}^{41})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (а) и полимерного слоя в $[\text{Cu}(\text{L}^{42})\text{Cl}_2]_n$ (б)

Синтезированы комплексы Cu(II) с функционально-замещенным макроциклическим лигандом **13**. Комплексы $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{L}^{13})_2]_n$ и $[\text{Cu}(\text{L}^{13})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{BF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются 1D-координационными полимерами, в которых макроцикл проявляет экзо-координацию (рисунок 25). Комплекс $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{L}^{13})_2]_n$ образован за счет связывания centrosymmetric фрагментов Cu_3Cl_6 макролигандами. Он проявляет сильное ферромагнитное взаимодействие с $J = 50,3 \text{ см}^{-1}$, что может быть обусловлено относительно коротким расстоянием $3,4795(4) \text{ \AA}$ между ионами меди. В $[\text{Cu}(\text{L}^{13})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{BF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ макромолекулы являются мостиками между соседними атомами меди полимерной цепи, координируясь атомами N^4 тетразольного цикла.

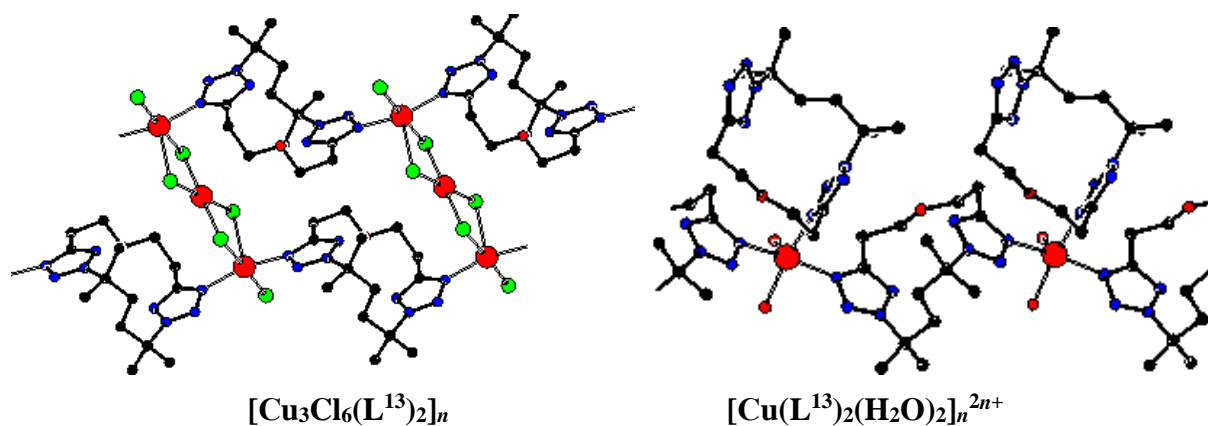


Рисунок 25 – Фрагменты координационных цепей в комплексах лиганда 13

Найдены условия формирования комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^{43})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^{43})_2]_n \cdot 2n(\text{BF}_4)$, где L^{43} – 1-(5-амино-3-азапентил)тетразол **43**, а также $[\text{Cu}_2(\text{L}^{43*})_2\text{Cl}_2]$, где L^{43*} – тетразол **43**, депротонированный в положении C^5 гетероцикла (рисунок 26).

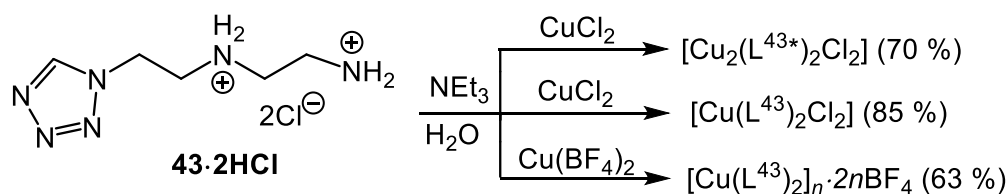


Рисунок 26 – Схемы образования комплексов тетразола **43**

$[\text{Cu}_2(\text{L}^{43*})_2\text{Cl}_2]$ является биядерным центросимметричным металлоорганическим комплексом с полиэдром CuCN_3Cl в виде квадратной пирамиды (рисунок 27а). Процесс его образования является первым примером депротометаллирования положения C^5 тетразольного цикла солью $\text{Cu}(\text{II})$. Для протекания депротометаллирования требуется присутствие основания, но 1-R-тетразолы в этих условиях, как правило, претерпевают расщепление гетероцикла. Вероятно, хелатная координация L^{43} является фактором стабилизации комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^{43*})_2\text{Cl}_2]$. Его разложение начинается при $\sim 80^\circ\text{C}$ и протекает в экзотермическом режиме (рисунок 27б).

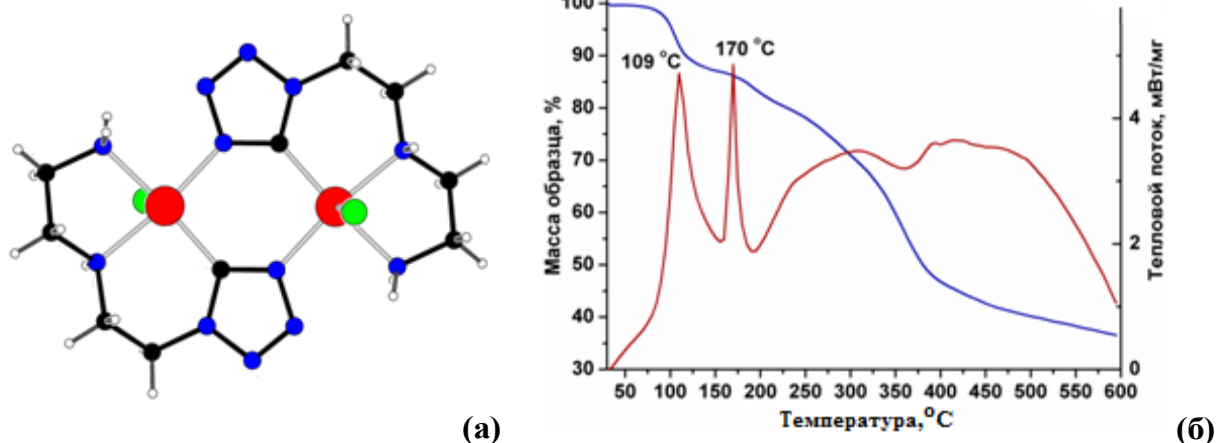


Рисунок 27 – Структура $[\text{Cu}_2(\text{L}^{43*})_2\text{Cl}_2]$ (а) и данные его термического анализа (б)

В моноядерном комплексе $[\text{Cu}(\text{L}^{43})_2\text{Cl}_2]$ гетероцикл не принимает участия в координации (рисунок 28), тогда как в слоистом полимере $[\text{Cu}(\text{L}^{43})_2]_n \cdot 2n(\text{BF}_4)$ имеет место N^3 -координация, для 1-R-тетразолов обнаруженная впервые. Связи $\text{Cu}-\text{N}^3$ в данном комплексе – удлиненные $\{2,5667(9) \text{ \AA}\}$.

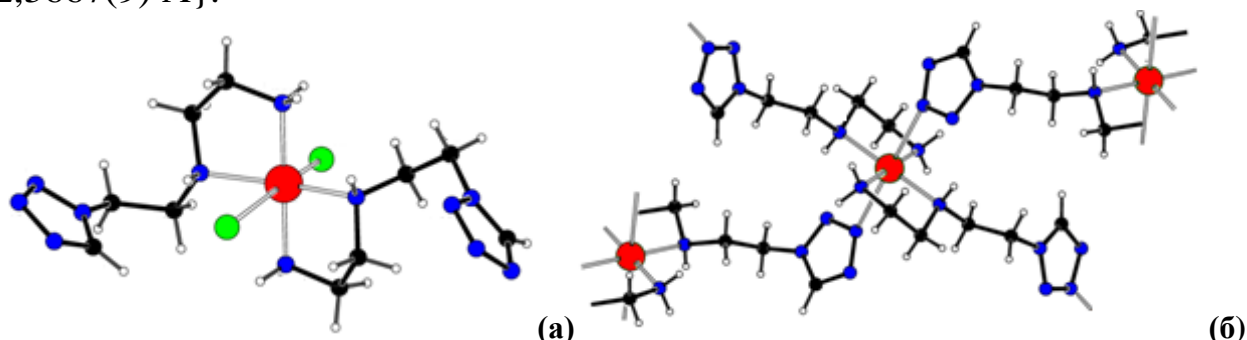


Рисунок 28 – Молекулярная структура $[\text{Cu}(\text{L}^{43})_2\text{Cl}_2]$ (а) и фрагмент 2D-полимерной структуры в $[\text{Cu}(\text{L}^{43})_2]_n \cdot 2n\text{BF}_4$ (б)

Биядерные комплексы на основе лигандов Робсоновского типа с металлоцентрами, жестко связанными в полости хелатирующего макроцикла, являются удобной моделью для тестирования возможности мостиковой координации солигандов. Комплексом этого типа является катион $[\text{Ni}_2\text{L}]^{2+}$ (рисунок 29).

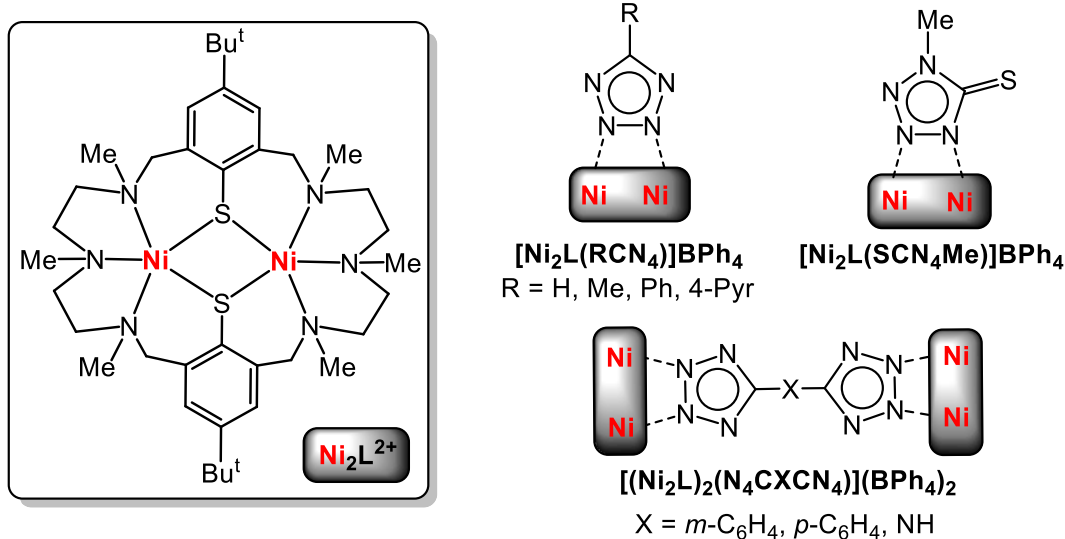


Рисунок 29 – Макроцикл $[\text{Ni}_2\text{L}]^{2+}$ и его тетразолатные комплексы

С катионом $[\text{Ni}_2\text{L}]^{2+}$ 5-R-тетразолаты формируют комплексы $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{RCN}_4)]^{2+}$, а бис-тетразолаты – комплексы $[(\text{Ni}_2\text{L})_2(\text{N}_4\text{C-X-CN}_4)]^{2+}$. В них тетразолат-анионы связаны с катионами $[\text{Ni}_2\text{L}]^{2+}$ за счет $\mu\text{-N}^2, \text{N}^3$ -координации тетразольного цикла. 1-Метилтетразол-5-тиол образует комплекс $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{SCN}_4\text{Me})]\text{BPh}_4$, в котором впервые обнаружена $\mu\text{-N}^3, \text{N}^4$ -координация тетразол-5-тиолата. По данным квантово-химических расчетов для 1-метилтетразол-5-тиолата наиболее глубокий локальный минимум МЭСП

обнаружен у атома N⁴. Расчетная полная энергия катиона [Ni₂L(SCN₄Me)]⁺ с S,N⁴-координацией тетразольного цикла на 67,6 кДж·моль⁻¹ выше, чем с N³,N⁴-координацией (последняя согласуется с полученными структурными данными). По-видимому, реализации S,N⁴-координации препятствуют стерические факторы. В полученных комплексах магнитное взаимодействие между катионами Ni^{II} в макрокатионах осуществляется через атомы S и N–N мостики тетразолатных лигандов и имеет ферромагнитный характер с $J = 13,5–20 \text{ см}^{-1}$. Близкие величины обменного взаимодействия обнаружены для комплекса [Ni₂L(SCN₄Me)]BPh₄ ($J = 19,5 \text{ см}^{-1}$), а также аналогичных комплексов пиридазина, пиразола и фталазина, описанных в литературе.

При исследовании поведения 5-R-тетразолов в условиях прямого синтеза, включающего в себя окислительное растворение металлов в присутствии этилендиамина (en), найдены условия образования тетразолатов Cu(II) и Zn(II) (рисунок 30).

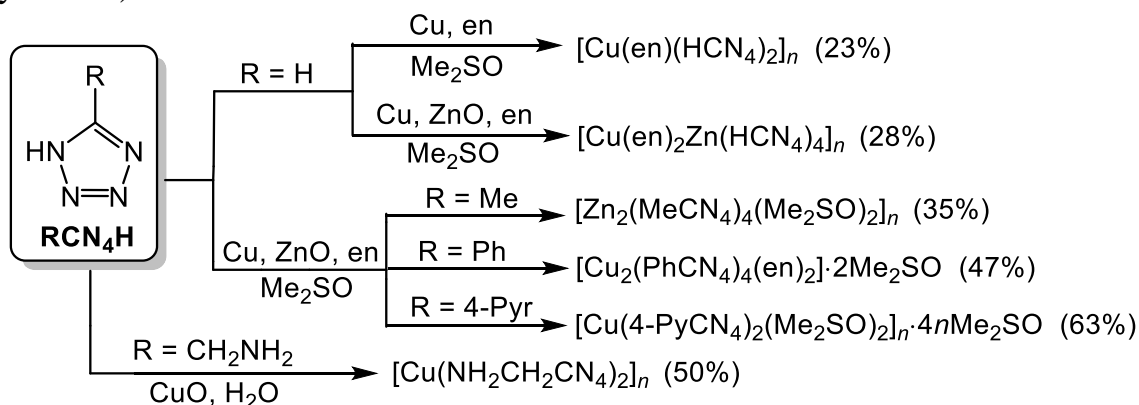
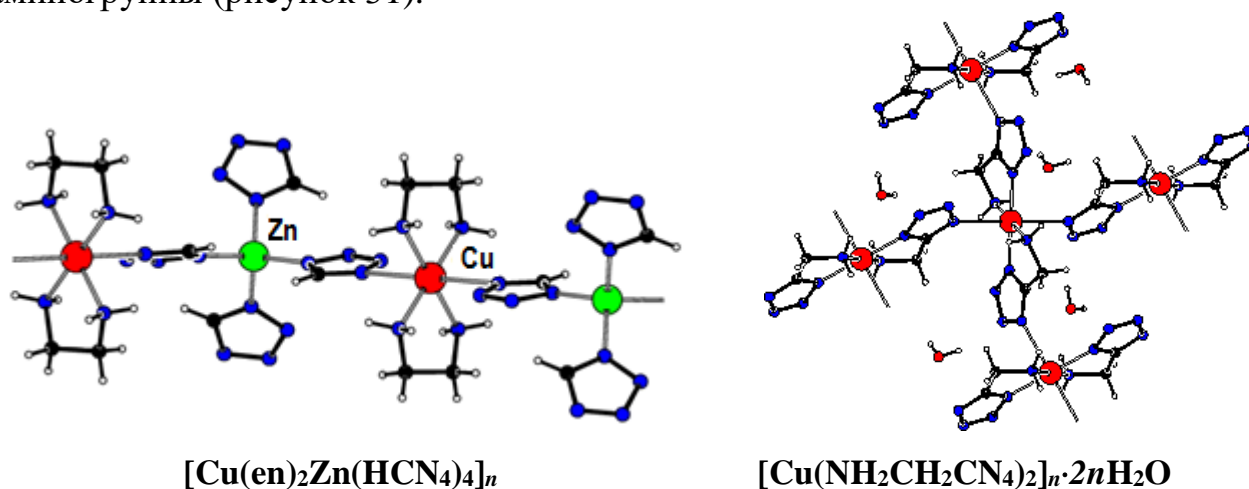


Рисунок 30 – Схемы синтеза тетразолатов Cu(II) и Zn(II)

Отметим, что [Cu(en)₂Zn(HCN₄)₄]_n – 1D-координационный полимер с μ -N¹,N⁴-координацией гетероцикла, связывающего катионы Cu^{II} и Zn^{II} в цепи. [Cu(NH₂CH₂CN₄)₂]_n·2nH₂O – слоистый координационный полимер, где координация осуществляется за счет атомов N¹ и N⁴ гетероцикла и атома азота аминогруппы (рисунок 31).



[Cu(en)₂Zn(HCN₄)₄]_n

[Cu(NH₂CH₂CN₄)₂]_n·2nH₂O

Рисунок 31 – Фрагменты полимерной структуры тетразолатов Cu(II)/Zn(II) и Cu(II)

В прямой синтез был также вовлечен 1-фенилтетразол-5-он **44**, в результате чего получены комплексы $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OCN}_4\text{Ph})_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\text{EtOH})_2(\text{OCN}_4\text{Ph})_4]$ (рисунок 32). N^3, N^4 -Координация гетероцикла в $[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\text{EtOH})_2(\text{OCN}_4\text{Ph})_4]$ является первым примером для тетразол-5-олатов.

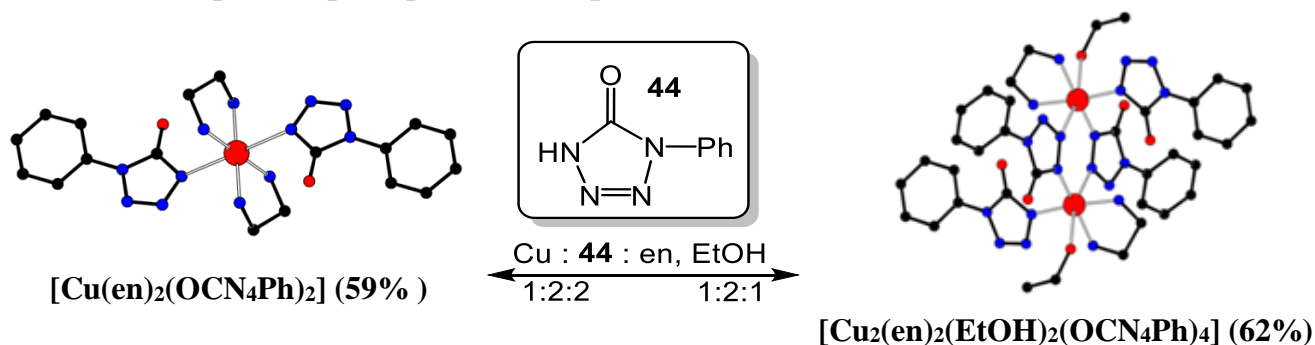


Рисунок 32 – Схемы синтеза и молекулярная структура тетразол-5-олатов $\text{Cu}(\text{II})$

В рамках данной работы синтезирован первый представитель хлорокупратов тетразолия **45** (рисунок 33). По данным РСА, в тетразольном цикле наиболее короткой является связь N^2-N^3 1,284(3) Å, что свидетельствует о преимущественной локализации положительного заряда на атоме N^3 гетероцикла. В биядерном анионе расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ составляет 3,4650(6) Å. Соединение проявляет антиферромагнетизм с $J = -48 \text{ см}^{-1}$, что коррелирует с литературными данными для анионов $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ с плоской геометрией.

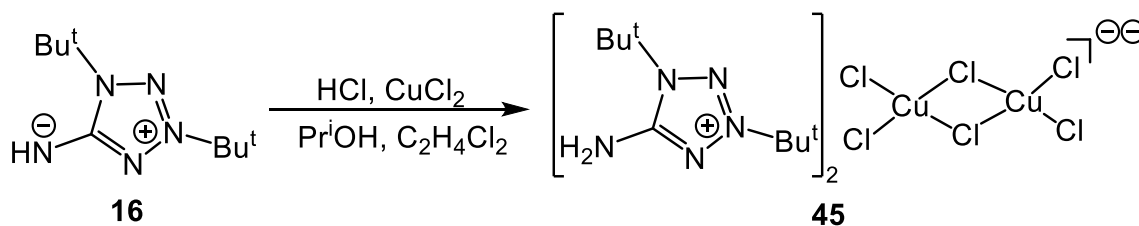


Рисунок 33 – Схема синтеза хлорокупрата тетразолия **45**

В главе 4 «Применение металлопроизводных тетразолов для получения неорганических наноматериалов» представлены результаты исследования тетразолов в качестве прекурсоров наночастиц и лигандов для их стабилизации.

Разработаны подходы для получения наночастиц CdS , стабилизированных тетразол-5-тиолами, твердофазным синтезом и синтезом в среде органического растворителя. Жидкофазный синтез включает введение тиацетамида в раствор тетразол-5-тиолатов **46** (рисунок 34).

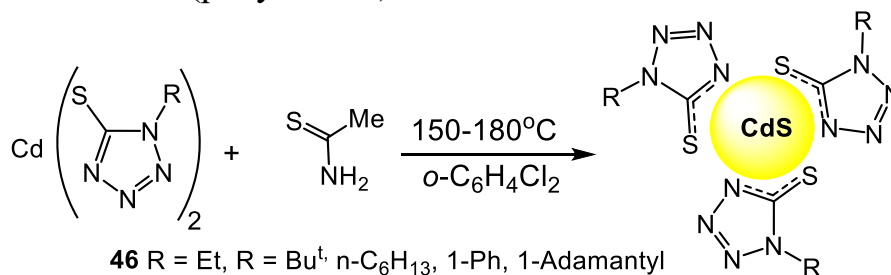


Рисунок 34 – Схема синтеза наночастиц CdS в жидкой фазе

Обнаружено, что температурный режим процесса и природа заместителя R оказывают влияние на морфологию образующихся наночастиц CdS. Так, монодисперсные сферические наночастицы CdS диаметром 3–4 нм синтезированы из 1-этилтетразол-5-тиолата кадмия при 150 °С (рисунок 35 а). В этих же условиях, используя 1-адамантилтетразол-5-тиолат кадмия, синтезированы сферические наночастицы размером ~2,9 нм, в случае 1-гексилтетразол-5-тиолата – тетраэдрические наночастицы размером ~8,5 нм (рисунок 35 б), а из 1-трет-бутилтетразол-5-тиолата получены как тетраэдрические, так и сферические наночастицы размером ~4,8 нм (рисунок 35 в). Наночастицы CdS, полученные жидкофазным синтезом, обладают слабой фотолюминесценцией в области 615–705 нм.

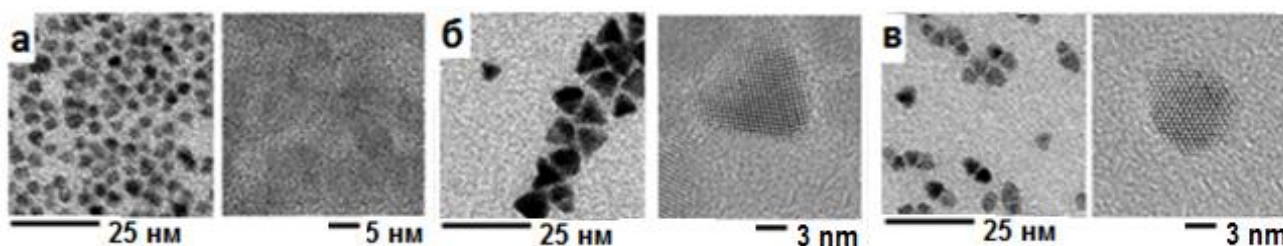


Рисунок 35 – Микрофотографии наночастиц CdS, стабилизированных 1-R-тетразол-5-тиолами: (а) R = Et; (б) R = Hex; (в) R = Bu^t

Твердофазным термолизом 1-R-тетразол-5-тиолатов **46** получены сферические наночастицы CdS размером 2,5–3 нм (рисунок 36).

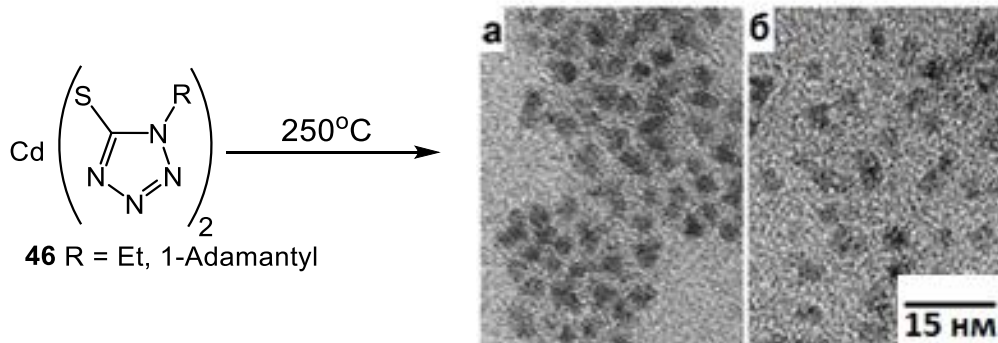


Рисунок 36 – Схема синтеза и микрофотографии наночастиц CdS, полученных термолизом 1-R-тетразол-5-тиолатов кадмия: (а) R = 1-Adamantyl, (б) R = Et

Наночастицы Au, Pd и Pt, стабилизированные 1-R-тетразол-5-тиолами, получены восстановлением металлсодержащих анионов (AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} , PtCl_4^{2-}) борогидридом натрия в двухфазной системе органический растворитель/вода. Синтез наночастиц Ag проводился в толуоле с использованием трифторацетата серебра в качестве прекурсора металла. Этим путем получены сферические наночастицы Au, Pd и Pt размером 2–5 нм.

Наличие стабилизатора на поверхности наночастиц обуславливает их стабильность и диспергируемость, но стабилизатор прочно связывается с поверхностью наночастиц, препятствуя взаимодействию между ними. Поэтому исследование термического поведения тетразол-5-тиолов на поверхности

наночастиц представляет интерес для получения наночастиц, свободных от лиганда-стабилизатора. Отсутствие слоя стабилизатора определяет каталитическую активность наночастиц в химических процессах и повышает электрическую проводимость пленок, перспективных для производства тонкопленочных транзисторов на основе полупроводниковых нанокристаллов. Специфика термолита производных тетразола делает их привлекательными для использования в качестве термически удаляемых лигандов. По данными рентгеноспектрального анализа исходное молярное соотношение Ag : S в наночастицах Ag, стабилизированных тиолом **29**, составляло 1 : 0,12, а после термолита при 300 °C – 1 : 0,02. Для наночастиц Pd, стабилизированных этим же лигандом, соотношение Pd : S изменялось от 1 : 0,22 до 1 : 0,1. Снижение содержания серы при термообработке связано с разложением лиганда. Наблюдаемое различие в термолите стабилизатора наночастиц Pd и Ag может быть обусловлено склонностью лиганда к различной координации с поверхностью частиц металла. Для термолита тетразол-5-тиолов, по аналогии с их фото- и термоиндуцируемым разложением, можно предложить два пути фрагментации тетразольного цикла (рисунок 37).

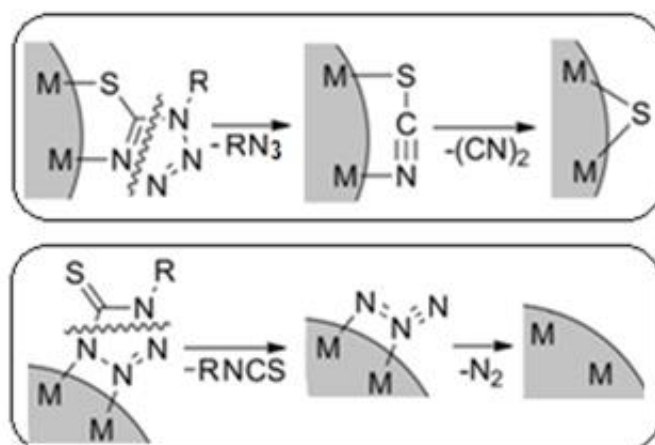


Рисунок 37 – Предполагаемые пути термолита лиганда-стабилизатора на поверхности наночастиц металлов

Наночастицы Ag, стабилизированные тиолом **29**, показали антибактериальную активность по отношению к линиям *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus saprophyticus* и *Bacillus subtilis*. Рост бактерий прекращается при концентрации серебра 7 мг/мл. Эти наночастицы проявили также фунгицидную активность по отношению к штаммам *Alternaria alternate*, *Aspergillus niger*, *Botrytis cinerea*, *Fusarium oxysporum*, *Penicillium lividum* и *Trichoderma viridae*. Диспергированные в воде наночастицы Ag, стабилизированные 5-меркаптотетразол-1-илуксусной кислотой, проявили активность по отношению к *Escherichia coli*, *Serratia marcescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pantoea agglomerans* и *Staphylococcus saprophyticus* (минимальная концентрация серебра 5 мкг/мл).

Синтез диспергированных в воде коллоидных наночастиц CdTe основан на реакции H_2Te с комплексами, образующимися *in situ* при взаимодействии тетразолов **19** и **22** с солью Cd(II) (рисунок 38). На первом этапе происходит формирование зародышей наночастиц CdTe, на втором этапе – образование и их рост (при кипячении реакционной среды).

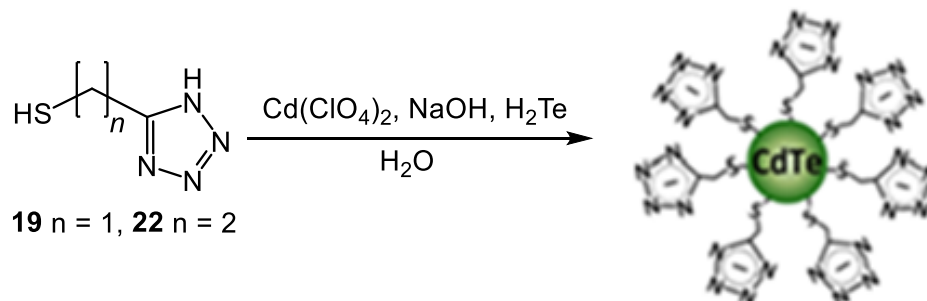


Рисунок 38 – Схема синтеза наночастиц CdTe

Сравнение поведения тетразолов **19** и **22** в синтезе наночастиц CdTe показало, что различие в строении лигандов незначительно сказывается на скорости роста наночастиц. В обоих случаях после 5 мин кипячения реакционной смеси образуются наночастицы CdTe, проявляющие в спектре поглощения максимумы при ~ 470 нм и в спектре фотолюминесценции при ~ 510 нм, которые после кипячения в течение 92 ч сдвигаются соответственно до ~ 590 нм и ~ 610 нм. Таким образом, в рамках описанного процесса можно регулировать оптические свойства наночастиц CdTe (рисунок 39). Квантовый выход фотолюминесценции наночастиц составлял $\sim 60\%$ и $\sim 77\%$ для лигандов **19** и **22**, соответственно. Полученные наночастицы имели размер 2,1–3,3 нм.

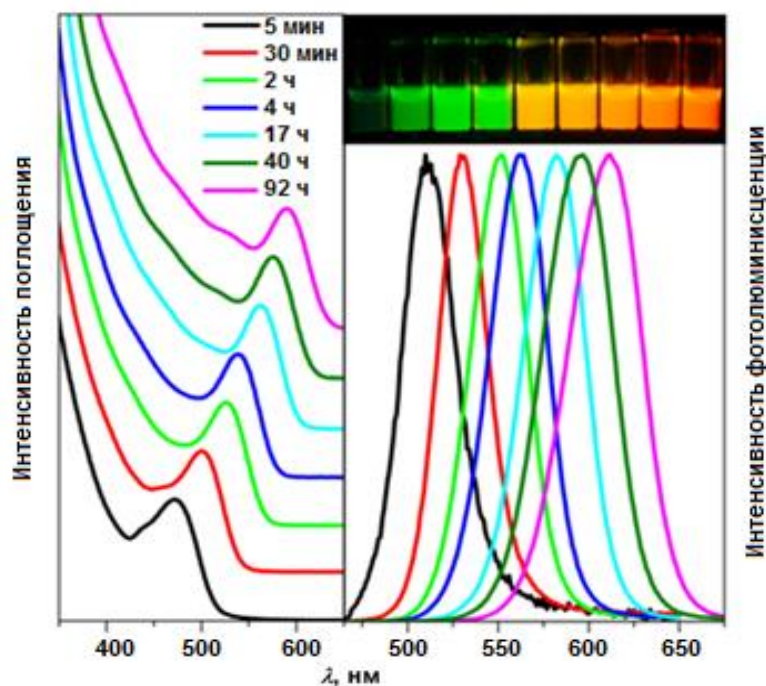


Рисунок 39 – Спектры поглощения и фотолюминесценции наночастиц CdTe, стабилизированных тетразолом 19, и фотография их растворов при УФ-облучении

Применение 5-монозамещенных тетразолов в качестве стабилизаторов наночастиц открыло новый путь к получению гелей на их основе. Обнаружено, что добавление солей кадмия к водному раствору наночастиц CdTe, стабилизированных тетразолом **19**, приводит к образованию гидрогеля, что обусловлено формированием координационных связей между катионами Cd^{II} и тетразольными фрагментами наночастиц (рисунок 40).

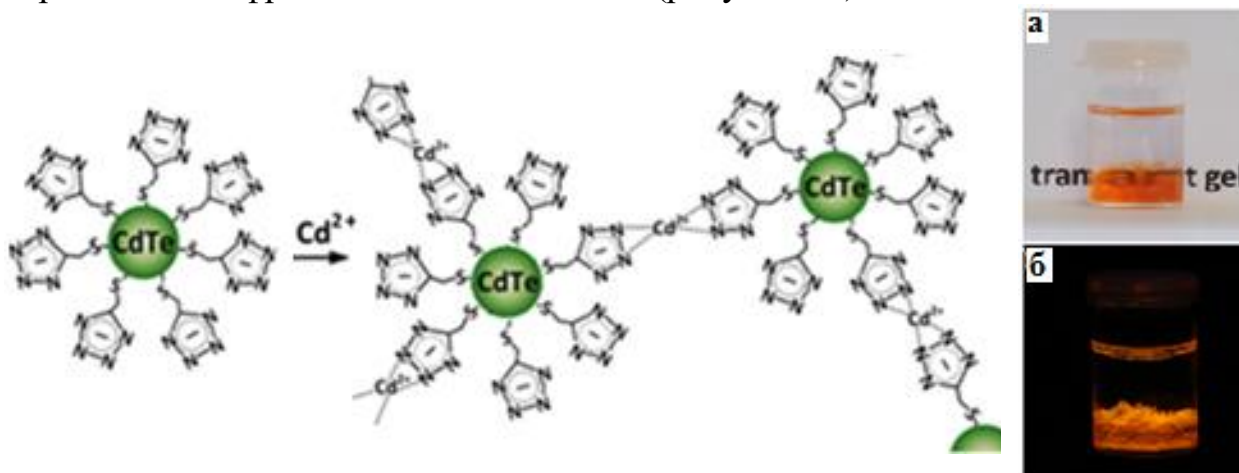


Рисунок 40 – Схема гелеобразования наночастиц CdTe, а также фотографии гидрогеля CdTe при дневном свете (а) и УФ-облучении (б)

На рисунке 41 показано изменение оптических свойств коллоидных растворов наночастиц CdTe, стабилизированных лигандом **19**, при действии ионов Cd^{II}. Добавление раствора соли Cd(II) приводит к сдвигу максимума фотолюминесценции на ~15 нм в длинноволновую область.

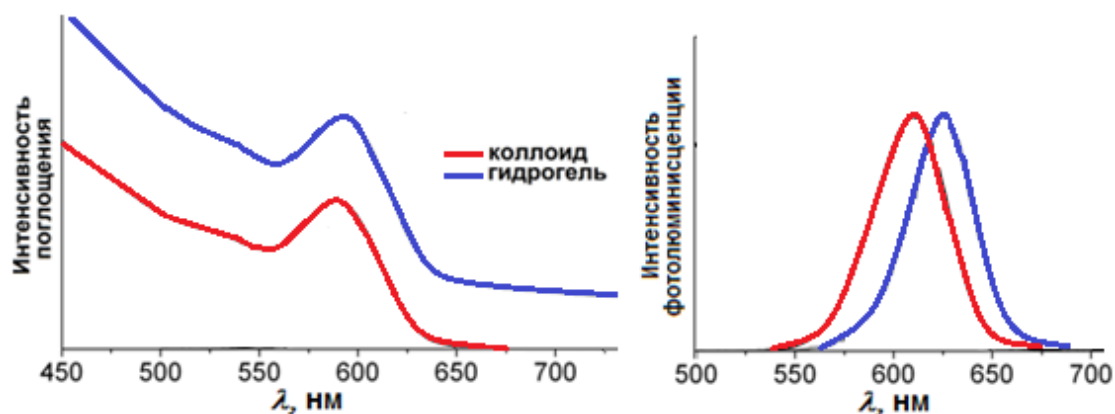


Рисунок 41 – Спектры поглощения и фотолюминесценции растворов наночастиц CdTe до (коллоид) и после (гидрогель) действия катионов Cd^{II}

Предлагаемый механизм гелеобразования (рисунок 40) подтверждается тем, что добавление ЭДТА к полученному гелю приводит к его полному растворению вследствие связывания катионов Cd^{II} молекулами ЭДТА, что приводит к разрушению координационной сети геля. При образовании геля интенсивность фотолюминесценции существенно снижается, а при регенерации коллоидного раствора происходит ее восстановление. Разработанный метод обратимого

гелирования водных растворов наночастиц CdTe использован для агломерации наночастиц Au и получения гибридных CdTe–Au структур регулируемого состава. В случае гибридных гелей наночастицы CdTe и Au распределены хаотически (рисунок 42).

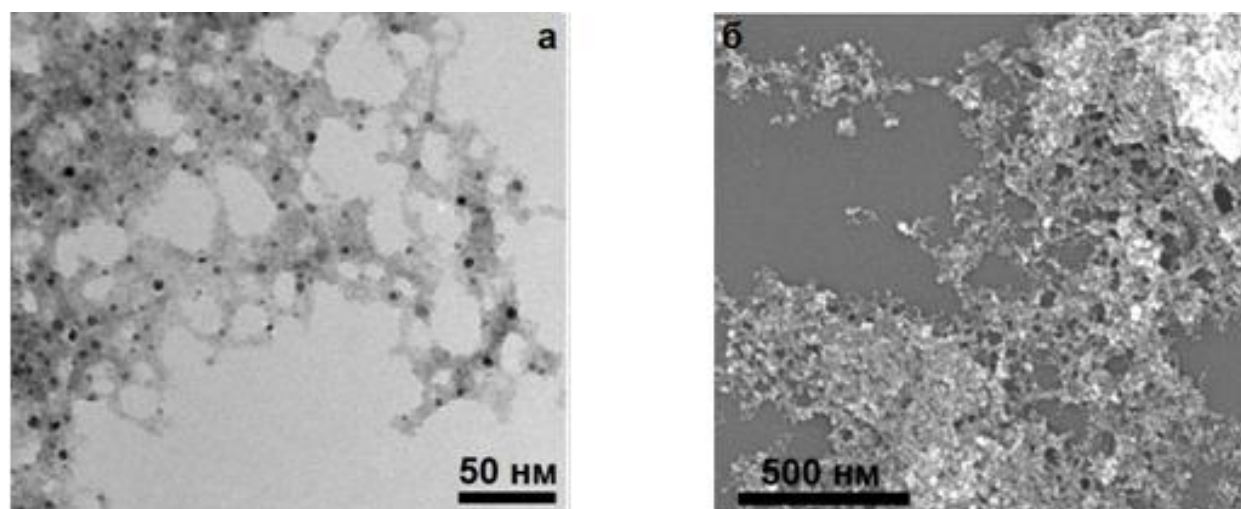


Рисунок 42 – Структура гидрогеля CdTe-Au по данным просвечивающей (а) и сканирующей (б) электронной микроскопии

Следует отметить, что полученные гидрогели превращены в пористые аэрогели путем сверхкритической сушки в среде диоксида углерода. Этим способом был получен стабилизированный лигандом **22** аэрогель наночастиц Au, который относится к типу IV с гистерезисом типа H4 (объем пор 0,85 см³/г, площади поверхности пор 195 м²/г).

Разработанный метод гелирования коллоидных наночастиц в воде может быть использован для получения гидро- и аэрогелей наночастиц покрытых SiO₂. Для этого поверхность наночастиц предварительно модифицируется конденсацией тетразола **20** с гидроксильными группами силикатной оболочки (рисунок 43). Полученные этим способом наночастицы диспергируемы в воде и обладают способностью к обратимому гелированию по схеме, аналогичной представленной на рисунке 40. Это показано на примере наночастиц CdSe/CdS/SiO₂, где наночастицы CdSe/CdS типа “ядро-оболочка” покрыты SiO₂.

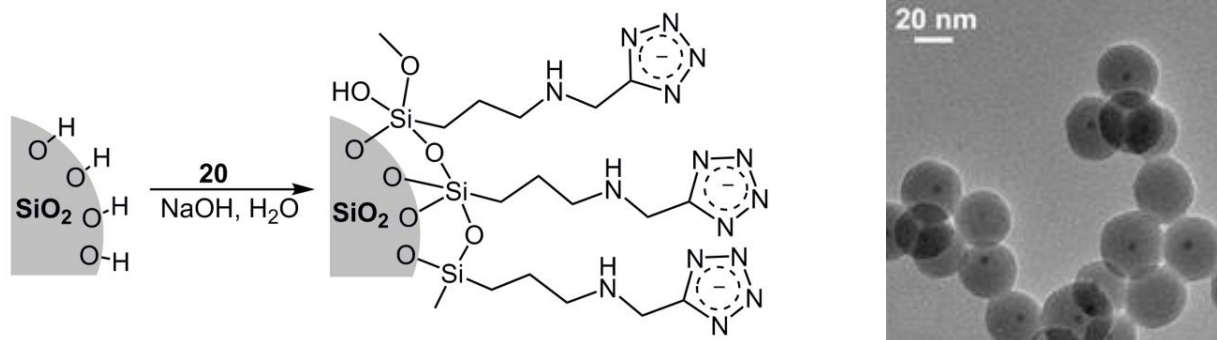


Рисунок 43 – Схема функционализации поверхности наночастиц CdSe/CdS/SiO₂ тетразолом 20 и микрофотография наночастиц

При гелировании оптические свойства наночастиц практически не изменяются, поскольку наличие силикатной оболочки препятствует взаимодействию наночастиц. Гидрогель, образующийся при действии катионов Zn^{II} , представляет собой пористую неупорядоченную сеть, а соответствующий аэрогель имеет губкоподобную микропористую структуру (рисунок 44).

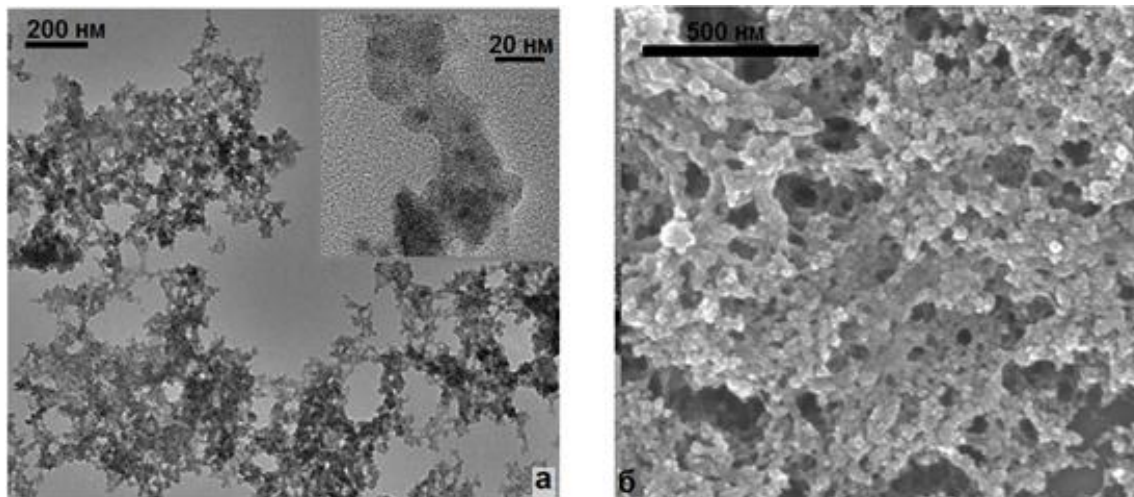


Рисунок 44 – Микрофотографии гидрогеля (а) и аэрогеля (б) наночастиц $CdSe/CdS/SiO_2$

Микропоры в силикатной оболочке проницаемы для катионов металлов, что оказывает влияние на фотолюминесценцию наночастиц. При добавлении катионов Zn^{II} еще до образования геля происходит увеличение интенсивности люминесценции, тогда как при добавлении ионов Pb^{II} наблюдается ее снижение (рисунок 45), что связано с различной природой катионов. Изменение интенсивности люминесценции зависит также от концентрации катионов металла, что имеет перспективы для определения Zn^{II} и Pb^{II} в водных растворах.

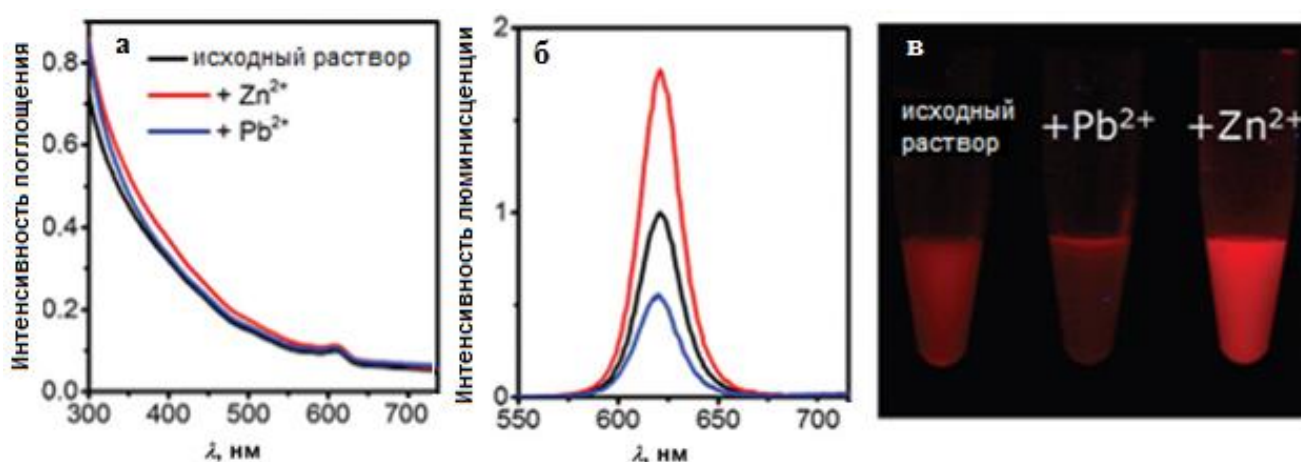


Рисунок 45 – Оптические свойства растворов наночастиц $CdSe/CdS/SiO_2$ при добавлении солей $Zn(II)$ и $Pb(II)$:

а – спектры поглощения; б – спектры фотолюминесценции; в – фотографии соответствующих растворов при УФ-облучении

Исследована каталитическая активность наночастиц Au, стабилизированных лигандом **22**, нанесенных на микрочастицы TiO₂. Испытание каталитических свойств полученного композита TiO₂/Au проводилось в трубчатом реакторе с неподвижным слоем. Обнаружено, что каталитическая активность композита в процессе окисления оксида углерода(II) появляется только после его термической обработки на воздухе при 500 °С, позволяющей удалить молекулы поверхностного лиганда. Каталитическая активность составила 59%.

Термическая обработка композита SnO₂/Au, где наночастицы Au стабилизированы тетразолом **22**, позволила получить газочувствительный материал. Его тестирование в качестве активного компонента сенсора на оксид углерода(II) и метан показало, что введение наночастиц Au приводит к значительному повышению выходных сигналов сенсоров. За счет регулирования подаваемого на сенсор электрического напряжения можно достичь селективного определения указанных газов в смесях вплоть до малых концентраций CO 0,005 об. % и CH₄ 0,5 об. %.

В главе 5 «Методы исследования и оборудование» приведена соответствующая информация. Регистрация спектров осуществлялась на спектрометрах: ЯМР – «Avance 500»; ИК – «Vertex 70» и «Equinox 55»; масс спектров – «7 Tesla APEX II»; ЭПР – «Bruker EMX Micro Jupiter»; электронных спектров поглощения – «Jasco V-670» и «Cary 50» компании «Varian»; фотolumинесценции – на спектрофлуориметрах «Fluoromax-2», «Fluoromax-3» и «Fluoromax-4». Элементный анализ проводился на анализаторах «Flash 2000» и «VARIO EL III», термический анализ – на термоанализаторах «Netzsch TG 209C», «NETZSCH STA429» и «NETZSCH STA449-F3». Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометрах «SMART APEX II», «Nicolet R3m» и «STOE IPDS-2T». Магнитная восприимчивость измерялась на SQUID магнетометре MPMS 7XL «Quantum Design» в Институте неорганической химии Лейпцигского университета (ФРГ) и на SQUID магнетометре MPMSXL в Международном томографическом центре СО РАН (г. Новосибирск, РФ). Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета программ Gaussian 09 в рамках метода DFT с функционалом плотности B3LYP. Форма и размер наночастиц определялись на просвечивающих электронных микроскопах «Philips CM-300», «JEOL JEM 1010» и «Теснаі Т20». Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и растровой электронной микроскопии получали на приборе «Zeiss DSM 982 Gemini». Рентгенодифракционные измерения выполнялись на дифрактометрах «Philips X'Pert» и «Empyrean». Изотермы физической сорбции азота и углекислого газа получены на приборе «Autosorb 1».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Обобщены и систематизированы литературные данные о металлопроизводных тетразола, включающие ионные, координационные [11–А] и металлоорганические [9–А] соединения.

2. Разработаны методики синтеза производных тетразола, в том числе реакцией региоселективного алкилирования 5-монозамещенных тетразолов в кислотных средах, позволившие получить новые N-функционально-замещенные тетразолы [1–А; 21–А; 31–А; 33–А; 35–А; 37–А; 40–А; 44–А; 48–А], включая *бис*-тетразолы [2–А; 4–А; 6–А; 20–А; 49–А; 55–А; 60–А], макроциклические [30–А] и мезоионные [13–А] производные. Для 18 синтезированных производных впервые определена молекулярная и кристаллическая структура [1–А; 10–А; 15–А; 20–А; 21–А; 30–А; 31–А; 35–А; 38–А; 39–А; 42–А; 43–А; 49–А; 50–А; 52–А; 53–А; 55–А; 59–А; 60–А].

3. В результате синтеза и рентгеноструктурного исследования 67 комплексных соединений Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II) и Pt(II) с 1-моно-, 5-моно- и 1,5-дизамещенными тетразолами установлено влияние природы заместителя у атомов N¹ и C⁵ тетразольного цикла на способ координации гетероцикла, а также молекулярную и кристаллическую структуру образуемых комплексов.

4. Показано, что условия комплексообразования, стерические и электронные характеристики заместителей в тетразольных лигандах определяют строение образуемых комплексных соединений:

1-R-тетразолы (L) формируют с CuX₂ (X = Cl, Br) комплексы [CuL₂X₂]_n с октаэдрическим координационным окружением Cu^{II}, при этом если алкильный заместитель R не разветвлен в α-положении, образуются слоистые координационные полимеры с *транс*-ориентацией N⁴-координированных тетразольных лигандов, а в случае разветвленных заместителей R (Ph, Bu^t) – цепочечные координационные полимеры с *цис*-ориентацией [38–А; 47–А; 54–А; 56–А; 75–А; 79–А; 80–А; 83–А];

1-R-тетразолы (L) при взаимодействии с Cu(BF₄)₂ образуют комплексы [CuL₆(H₂O)₆](BF₄)₆ при R = Et, [Cu₂L₈(H₂O)₂](BF₄)₄, а при R = Et, Prⁱ, [Cu₃L₆(H₂O)₆](BF₄)₆ когда R = Bu^t. Би- и трехъядерные комплексы формируются за счет мостиковой N³,N⁴-координации гетероцикла [39–А; 64–А; 65–А; 76–А];

1-метил-5-R-тетразолы образуют с CuCl₂ комплексы, в которых гетероцикл проявляет N³-моно- (в случае электроноакцепторного заместителя R = MeSO₂), N⁴-моно- (в случае электронодонорных заместителей R = NH₂, Bu^t, Ph, MeS) и N³,N⁴-бидентатную координацию при R = (CH=CH₂) [50–А];

1,5-диаминотетразол в комплексе с CuCl_2 реализует мостиковую координацию с участием атомов азота N^4 гетероцикла и аминогруппы в положении N^1 [8–А];

наличие аминотетраметильного [5–А; 17–А; 48–А; 57–А], 2-пиридинильного [35–А; 49–А], оксоэтильного [3–А; 4–А], диазенового [10–А] и триазенового [7–А] заместителей в положении C^5 тетразольного цикла ведет к образованию хелатных комплексов тетразолов за счет участия в координации указанных заместителей и атома N^4 тетразольного цикла, а строение координационного узла определяется природой катиона металла;

1,5-дизамещенные бис-тетразолы с этиленовым и пропиленовым мостиками между атомами C^5 тетразольного цикла при взаимодействии с CuCl_2 не образуют хелатные комплексы (в отличие от метиленового производного), а формируют координационные полимеры с фрагментами Cu_2Cl_4 и Cu_3Cl_6 за счет мостиковой координации тетразольного лиганда [6–А; 55–А; 63–А; 84–А];

макроциклический лиганд 2,2,5,5-тетраметил-12-окса-1,6,7,8,16,17,18,19-октаазатрицикло[13.2.1.^{16,9}]нонадека-7,9(19),15(18),16-тетраен, включающий 2,5-дизамещенный тетразольный цикл, проявляет экзо-координацию макроцикла, образуя комплекс с нейтральным фрагментом Cu_3Cl_6 , обуславливающим ферромагнетизм соединения [45–А, 73–А];

5-монозамещенные тетразолы [14–А; 22–А; 34–А; 58–А; 67–А; 72–А] и 1-метилтетразол-5-тиол [25–А; 67–А] играют роль мостиковых лигандов по отношению к комплексному катиону $[\text{Ni}_2\text{L}]^+$, где L – макроциклический лиганд Робсоновского типа. В полученных комплексах тетразолаты проявляют N^2, N^3 -координацию, а тетразол-5-тиолат – N^3, N^4 -координацию гетероцикла. Ферромагнитное взаимодействие между катионами Ni^{2+} этих комплексов описывается близкими значениями $J = 13,5\text{--}20 \text{ см}^{-1}$, что обусловлено слабым влиянием тетразольных лигандов на геометрию мостика Ni-S-Ni , являющегося основным каналом суперобменного взаимодействия;

NH-тетразолы при взаимодействии с металлом либо оксидом металла в присутствии этилендиамина формируют моно-, би- и полиядерные комплексы Cu(II) и Zn(II) , в которых тетразолатные и тетразол-5-олатные анионы выступают в качестве монодентатных (N^2 - и N^4 -координация гетероцикла) и бидентатных (N^1, N^4 -, N^2, N^3 - или N^3, N^4 -координация гетероцикла) лигандов [18–А; 32–А; 59–А; 71–А].

5. Реакцией CuCl_2 с 1-(5-амино-3-азапентил)тетразолом в присутствии триэтиламина впервые осуществлено металлизирование положения C^5 тетразольного цикла с образованием связи $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-C}^5$. Синтезировано и изучено первое медь(II)-органическое производное азолов [42–А; 78–А].

6. Синтезирован, структурно и магнитно охарактеризован первый представитель металл-содержащих солей тетразолия – гексахлородикупрат

1,3-ди-*трет*-бутилтетразолия, проявляющий антиферромагнитные взаимодействия в анионе $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ [36–А].

7. Найдены условия формирования коллоидных наночастиц в присутствии 1-*R*-тетразол-5-тиолов и 5-*R*-тетразолов в качестве стабилизирующих лигандов, что позволило:

получить сферические наночастицы благородных металлов диаметром 2–5 нм при восстановлении ионов Ag^I , Au^{III} , Pd^{II} , Pt^{II} [16–А; 19–А; 24–А; 26–А; 27–А; 29–А; 61–А; 62–А; 66–А; 68–А; 70–А; 72–А; 74–А; 77–А; 81–А; 82–А];

получить наночастицы CdS в органической среде, форма и размер которых зависят от природы заместителя в положении N¹ тетразольного цикла тетразол-5-тиола [12–А; 19–А; 66–А; 69–А; 81–А];

разработать методику синтеза сферических наночастиц CdS диаметром 2,5–3 нм термолизом 1-*R*-тетразол-5-тиолатов кадмия в твердой фазе [12–А];

установить возможность термического удаления 1-*R*-тетразол-5-тиолатов с поверхности наночастиц благородных металлов и CdS для получения наноматериалов, свободных от поверхностного лиганда [12–А; 29–А];

обнаружить антибактериальные и фунгицидные свойства наночастиц серебра, стабилизированных 1-фенилтетразол-5-тиолом [29–А] и 5-меркаптотетразол-1-илуксусной кислотой [61–А; 62–А].

8. Разработаны методики синтеза 5-меркаптометилтетразола [23–А], 5-(2-меркаптоэтил)тетразола [43–А], а также 5-(3-триметилсилилоксипропил-аминометил)тетразола [40–А] и найдены условия их использования в качестве поверхностных лигандов для синтеза коллоидных наночастиц CdTe, Au, CdSe/CdS/SiO₂ в воде. Преимуществом этих лигандов по сравнению с меркаптоалкилкарбоновыми кислотами, широко используемыми в процессах стабилизации наночастиц, является их уникальная способность к металл-индуцируемой агломерации [41–А]. Установлено, что физические свойства наночастиц CdTe, стабилизированных 5-меркаптоалкилтетразолами, определяются природой лиганда и временем кипячения реакционной среды. Наиболее высокий квантовый выход фотолюминесценции наночастиц CdTe (77%) достигнут при использовании 5-меркаптоэтилтетразола. Варьированием времени синтеза получены сферические наночастицы CdTe размером 2–3 нм, проявляющие фотолюминесценцию в области 500–620 см⁻¹ [23–А; 43–А].

9. Установлено, что наночастицы, стабилизированные 5-*R*-тетразолами, способны образовывать гидрогели при добавлении солей Cd(II), Zn(II), Pb(II) к их коллоидным растворам. Формирование гелей обусловлено связыванием наночастиц в трехмерную сеть за счет комплексообразования ионов металла с тетразольными циклами поверхностных лигандов соседних наночастиц. При действии ЭДТА наблюдается растворение гелей. Полученные результаты

положены в основу метода получения гидро- и аэрогелей контролируемого состава и с регулируемыми фотолюминесцентными свойствами на основе наночастиц CdTe и Au [23–А; 28–А], CdSe/CdS/SiO₂ [40–А].

10. Термическая обработка композитов TiO₂/Au [46–А] и SnO₂/Au [51–А; 82–А], полученных нанесением на TiO₂ и SnO₂ наночастиц Au, стабилизированных 5-(2-меркаптоэтил)тетразолом, приводит к появлению у них каталитических свойств в процессах окисления CO и CH₄.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Показана возможность использования тетразолов в качестве термически удаляемых поверхностных лигандов для получения свободных от лиганда наноматериалов, таких как наночастицы CdS, представляющих практический интерес для нанoeлектроники [12–А], а также композитов TiO₂/Au [46–А] и SnO₂/Au [51–А; 82–А], проявляющих каталитические свойства в процессах окисления и перспективных для применения в качестве компонентов сенсоров для определения CO и CH₄. Получен патент РФ [86–А] о наличии антибактериальной и фунгицидной активности у наночастиц Ag, стабилизированных тетразол-5-тиолами. Учитывая низкую токсичность тетразольных лигандов и стабильность наночастиц в воде, препараты на их основе могут найти применение в качестве бактерицидных и фунгицидных средств [29–А; 61–А; 62–А]. Данные по структурам 85 производных тетразола депозитированы в Кембриджском банке структурных данных и используются исследователями, работающими в областях структурной химии, химии гетероциклических и координационных соединений, о чем свидетельствует цитирование публикаций диссертанта (1355 цитирований, *h*-index – 19 по данным Scopus по состоянию на 01.12.2022 г).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоения ученых званий

1–А. Lyakhov A.S., Gaponik P.N., Voitekhovich S.V. 1,5-Diamino-1*H*-1,2,3,4-tetrazole // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. – 2001. – Vol. C57. – P. 185–186.

2–А. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Маруда И.И., Кулак А.А., Ивашкевич О.А. Синтез тетразолильных производных дифенилового эфира и их комплексов с хлоридом меди (II) // Известия Нац. акад. наук Беларуси. Серия хим. наук. – 2001. – № 3. – С. 62–67.

3–А. Lyakhov A.S., Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Ivashkevich D.O., Pytleva D.S., Ivashkevich L.S [1,5-Bis(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl-*kN*)]-3-oxopentane-*kO*] dichlorocopper(II) // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. – 2001. – Vol. C57. – P. 1374–1375.

4–А. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Pytleva D.S., Lyakhov A.S., Ivashkevich O.A. Regioselective Synthesis of New Chelating Bistetrazole Ligands and Study of Their Copper(II) Complexes // Polish J. Chem. – 2002. – Vol. 76, № 10. – P. 1371–1380.

5–А. Ivashkevich D.O., Lyakhov A.S., Voitekhovich S.V., Gaponik P.N. Dichloro[*N,N*-dimethyl-1-(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl-*kN*⁴)methanamine-*kN*] copper (II) // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. – 2002. – Vol. C58. – P. m563–m564.

6–А. Ivashkevich D.O., Lyakhov A.S., Pytleva D.S., Voitekhovich S.V., Gaponik P.N. *catena*-Poly-[[*bis*-[μ -1,2-*bis*-(1-methyltetrazol-5-yl)ethane-*k*²*N*⁴:*N*⁴]-*bis*-[chlorocopper(II)]]-di- μ -chloro] // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. – 2003. – Vol. C59. – P.m221–m223.

7–А. Lyakhov A.S., Gaponik P.N., Pytleva D.S., Voitekhovich S.V., Ivashkevich L.S. Bis[1,3-*bis*(2-methyltetrazol-5-yl-*kN*⁴)triazenido-*kN*²]nickel(II) // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. – 2004. – Vol. C60. – P. m421–m422.

8–А. Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Matulis V.E., Ivashkevich O.A., Quesada M., Reedijk J. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole)dichlorocopper(II) // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358, Iss. 8. – P. 2549–2557.

9–А. Войтехович С.В., Гапоник П.Н., Колдобский Г.И. Металлоорганические производные тетразолов: получение и применение в органическом синтезе // Журн. орган. химии. – 2005. – Т. 41, № 11. – С. 1599–1616.

Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Koldobskii G.I. Organometallic Tetrazole Derivatives: Preparation and Application to Organic Synthesis // Russ. J. Org. Chem. – 2005. – Vol. 41, № 11. – С. 1565–1582.

10–А. Lyakhov A.S., Serebryanskaya T.V., Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Ivashkevich L.S. Bis(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)diazene and two its copper(I) chloride complexes poly[[[μ -1,2-bis(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)diazene- $k^4N',N^4:N,N^4$]-dicopper(I)]-di- μ -chloro] and catena-poly[[chloro-copper(I)]- μ -1,2-bis(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)diazene- $k^4N',N^4:N,N^4$] // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. – 2006. – Vol. C62. – P. m223–m226.

11–А. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А. Металлопроизводные тетразолов // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 6. – С. 569–603.

Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Ivashkevich O.A. Metal derivatives of tetrazoles // Russ. Chem. Rev. – 2006. – Vol. 75, № 6. – P. 507–539.

12–А. Voitekhovich S.V., Talapin D.V., Klinke C., Kornowski A., Weller H. CdS Nanoparticles Capped with 1-Substituted 5-Thiotetrazoles: Synthesis, Characterization and Thermolysis of Surfactant // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20, Iss. 14. – P. 4545–4547.

13–А. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Lyakhov A.S., Ivashkevich O.A. Endo- and exocyclic N-alkylation of 1- and 5-aminotetrazoles with t-BuOH–HClO₄: synthesis of mono-, di- and tri-*tert*-butylsubstituted aminotetrazolium salts // Tetrahedron. – 2008. – Vol. 64, Iss. 37. – P. 8721–8725.

14–А. Lozan V., Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Kersting B. Preparation and Characterization of Macrocyclic Dinickel Complexes Coligated by Tetrazolate Ligands // Z. Naturforschung B. – 2008. – Vol. 63b. – P. 496–502.

15–А. Voitekhovich S.V., Serebryanskaya T.V., Lyakhov A.S., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. Copper(II), palladium(II) and platinum(II) chloride complexes with 5-amino-2-*tert*-butyltetrazole: Synthesis, characterization and cytotoxicity // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28, Iss. 16. – P. 3614–3620.

16–А. Ничик М.Н., Войтехович С.В., Лесникович А.И., Ивашкевич О.А. Синтез наноразмерных частиц золота в присутствии 1-монозамещенных 5-меркаптотетразолов // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: Т.Н. Воробьева [и др.]. – Минск, 2009. – Вып. 5. – С. 18–25.

17–А. Серебрянская Т.В., Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ляхов А.С., Ивашкевич О.А. Синтез, строение и цитотоксическая активность тетразолсодержащих аналогов цисплатина и их *транс*-изомеров // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: Т.Н. Воробьева [и др.]. – Минск, 2009. – Вып. 5. – С. 192–200.

18–А. Mosalkova A.P., Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Degtyarik M.M., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. Direct synthesis and characterization of novel homo- and heterometallic mixed-ligand tetrazolate complexes, Cu(en)(tz)₂ and Cu(en)₂Zn(tz)₄ [en = ethylenediamine, tz = tetrazolate] // Inorg. Chem. Comm. – 2009. – Vol. 10, Iss. 10. – P. 998–1000.

19–А. Nichick M.N., Voitekhovich S.V., Shavel A., Lesnikovich A.I.,

Ivashkevich O.A. 1-Substituted 5-thiotetrazoles as novel capping agents for stabilization of gold nanoparticles // *Polyhedron*. – 2009. – Vol. 28, Iss. 14. – P. 3138–3142.

20–A. Serebryanskaya T.V., Matulis Vad.E., Lyakhov A.S., Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. N-Substituted Bis(tetrazol-5-yl)diazenes: Synthesis, Spectra, X-ray Molecular and Crystal Structures, and Quantum-chemical DFT Calculations // *Heteroatom Chemistry*. – 2010. – Vol. 21, Iss. 1. – P. 24–35.

21–A. Lyakhov A.S., Voitekhovich S.V., Ivashkevich L.S., Gaponik P.N. A tetrazol-5-yl analogue of glycine, 5-ammoniomethyl-1*H*-tetrazolide, and its copper(II) complex // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2010. – Vol. C66. – P. m22–m25.

22–A. Lach J., Voitekhovich S.V., Lozan V., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Lincke J., Lässig D., Kersting B. Magnetic Properties of Mixed Ligand Ni^{II}₂ and Ni^{II}₄ Complexes Composed of Macrocyclic Hexaamine-Dithiophenolato and Bridging Tetrazolato Ligands // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – Vol. 636, Iss. 11. – P. 1980–1986.

23–A. Lesnyak V., Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Gaponik N., Eychmüller A. CdTe Nanocrystals Capped with a Tetrazolyl Analogue of Thioglycolic Acid: Aqueous Synthesis, Characterization, and Metal-Assisted Assembly // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, Iss. 7. – P. 4090–4096.

24–A. Ничик М.Н., Войтехович С.В., Лесникович А.И., Ивашкевич О.А. 5-Меркаптотетразолы в качестве стабилизаторов наночастиц серебра в двухфазном синтезе // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2010. – Т. 54, № 5. – С. 60–64.

25–A. Voitekhovich S.V., Syre R., Lach J., Matulis Vad.E., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Kersting B. A Novel N(3),N(4)-Bridging Coordination Mode of 1-R-Tetrazole-5-thiolates – Synthesis, X-ray Diffraction, Magnetic Properties and Quantum-Chemical Study of a Macrocyclic Dinickel Complex Coligated by 1-Methyltetrazole-5-thiolate // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Iss. 34. – P. 5387–5393.

26–A. Ziegler C., Klose M., Voitekhovich S.V., Gaponik N., Eychmüller A. Synthesis and Agglomeration of Silver Nanoparticles Stabilized with 5-R-Tetrazoles // *Z. Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 225, Iss. 3. – P. 363–371.

27–A. Ничик М.Н., Войтехович С.В., Лесникович А.И., Ивашкевич О.А. 5-Меркаптотетразолы в качестве стабилизаторов наночастиц палладия и платины // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2011. – Т. 55, № 4. – С. 60–65.

28–A. Lesnyak V., Wolf A., Dubavik A., Borchardt L., Voitekhovich S.V., Gaponik N., Kaskel S., Eychmüller A. 3D Assembly of Semiconductor and Metal Nanocrystals: Hybrid CdTe/Au Structures with Controlled Content // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133, Iss. 34. – P. 13413–13420.

29–A. Nichick M.N., Voitekhovich S.V., Lesnyak V., Matulis Vit.E.,

Zheldakova R.A., Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A. 1-Substituted Tetrazole-5-Thiol-Capped Noble Metal Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115, Iss. 34. – P. 16928–16933.

30–A. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Gaponik P.N. Facile Synthesis of Macrocyclic Tetrazoles by Regioselective Cycloalkylation of Bistetrazoles with 2,5-Dimethylhexane-2,5-diol in Perchloric Acid // Tetrahedron Lett. – 2012. – Vol. 53, Iss. 45. – P. 6111–6114.

31–A. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Gaponik P.N. Acid-mediated cycloalkylation of C-aminoazoles with 2,5-dimethylhexane-2,5-diol // Tetrahedron Lett. – 2012. – Vol. 53, Iss. 4. – P. 419–421.

32–A. Mosalkova A.P., Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. Direct Synthesis and Characterization of a New Copper(II) and Zinc(II) 5-R-Tetrazolato Complexes [R = Me, Ph, 4-Py] with Ethylenediamine and DMSO as Coligands // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2012. – Vol. 638, Iss. 1. – P. 103–110.

33–A. Войтехович С.В., Ивашкевич О.А., Гапоник П.Н. Синтез, свойства и строение тетразолов: некоторые достижения и перспективы // Журн. орган. химии. – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 655–673.

Voitekhovich S.V., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N. Synthesis, Properties, and Structure of Tetrazoles: Certain Achievements and Prospects // Russ. J. Org. Chem. – 2013. – Vol. 49, № 5. – С. 635–654.

34–A. Lach J., Mosalkova A.P., Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Kersting B. Tetranuclear complexes composed of dinickel(II) macrocyclic fragments bridged by 5,5'-(1,3-phenylene)bis-1*H*-tetrazolato and N,N-bis(tetrazol-5-ato)amine coligands: Synthesis, structures and magnetic properties // Polyhedron. – 2013. – Vol. 49, Iss. 1. – P. 183–189.

35–A. Mosalkova A.P., Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Lach J., Kersting B., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. 2-*tert*-Butyl-5-(2-pyridyl)-2*H*-tetrazole as chelating ligand in the direct synthesis of novel Cu(II) and heterobimetallic Cu(II)/Mn(II) complexes // Dalton Trans. – 2013. – Vol. 42, Iss. 8. – P. 2985–2997.

36–A. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Schleife F., Schnorr R., Kersting B., Gaponik P.N. Synthesis and characterization of 5-amino-1,3-di-*tert*-butyl-2*H*-tetrazol-1-ium bis[di- μ -chlorido-bis[dichlorido-cuprate(II)]] // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – Vol. 419. – P. 124–129.

37–A. Григорьев Ю.В., Войтехович С.В., Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А. Новые достижения в химии тетразолов // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: О.А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2014. – Вып. 10. – С. 193–205.

38–A. Andreeva T.N., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Voitekhovich S.V., Grigoriev Y.V., Ivashkevich O.A. 1-(Furan-2-ylmethyl)-1*H*-tetrazole and its

Copper(II) Complexes // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2015. – Vol. 641, Iss. 12–13. – P. 2312–2320.

39–A. Degtyarik M.M., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Matulis Vit.E., Matulis Vad.E., Gruschinski S., Voitekhovich S.V., Kersting B., Ivashkevich O.A. Copper(II) tetrafluoroborate complexes with N³,N⁴-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1*H*-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties // Dalton Trans. – 2015. – Vol. 44, Iss. 42. – P. 18518–18527.

40–A. Rengers C., Voitekhovich S.V., Kittler S., Wolf A., Adam M., Gaponik N., Kaskel S., Eychmüller A. 3D assembly of silica encapsulated semiconductor nanocrystals // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7, Iss. 29. – P. 12713–12721.

41–A. Voitekhovich S.V., Lesnyak V., Gaponik N., Eychmüller A. Tetrazoles: Unique Capping Ligands and Precursors for Nanostructured Materials // Small. – 2015. – Vol. 11, Iss. 43. – P. 5728–5739.

42–A. Voitekhovich S.V., Grigoriev Y.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Ivashkevich O.A. The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization // Dalton Trans. – 2016. – Vol. 45, Iss. 34. – P. 13406–13414.

43–A. Voitekhovich S.V., Wolf A., Guhrenz C., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Adam M., Gaponik N., Kaskel S., Eychmüller A. 5-(2-Mercaptoethyl)-1*H*-tetrazole: Facile synthesis and application for preparation of water soluble nanocrystals and their gels // Chem. Eur. J. – 2016. – Vol. 22, Iss. 41. – P. 14746–14752.

44–A. Григорьев Ю.В., Войтехович С.В., Каравай В.П., Ивашкевич О.А. Синтез тетразола и его производных гетероциклизацией первичных аминов, ортоэфиров и азидов // Химия гетероцикл. соедин. – 2017. – Т. 53, № 6/7. – С. 670–681.

Grigoriev Y.V., Voitekhovich S.V., Karavai V.P., Ivashkevich O.A. Synthesis of tetrazole and its derivatives by heterocyclization reaction involving primary amines, orthoesters, and azides // Chem. Heterocycl. Compd. – 2017. – Vol. 53, Iss. 6/7. – P. 670–681.

45–A. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Schmorl S., Kersting B., Ivashkevich O.A. The First Characterized Coordination Compounds of Macrocyclic Ligands Including Incorporated Tetrazole Rings // Cryst. Growth Design. – 2017. – Vol. 17, Iss. 4. – P. 1796–1805.

46–A. Guhrenz C., Wolf A., Adam M., Sonntag L., Voitekhovich S.V., Kaskel S., Gaponik N., Eychmüller A. Tetrazole-Stabilized Gold Nanoparticles for Catalytic Applications // Z. Phys. Chem. – 2017. – Vol. 231, Iss. 1. – P. 51–62.

47–A. Voitekhovich S.V., Degtyarik M.M., Lyakhov A. S., Ivashkevich L.S., Ivashkevich O.A. Copper(II) Halide Complexes with 1-*tert*-Butyl-1*H*-1,2,4-triazole and 1-*tert*-Butyl-1*H*-tetrazole // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2018. – Vol. 644, Iss. 2. – P. 100–108.

48–A. Grigorieva I.M., Serebrynskaya T.V., Grigoriev Y.V., Lyakhov A.S.,

Ivashkevich L.S., Bogomyakov A.S., Lavrenova L.G., Voitekhovich S.V., Ivashkevich O.A. Transition metal chelate complexes with tetrazole derived Mannich base: Metal dependent architecture and properties // *Polyhedron*. – 2018. – Vol. 151. – P. 74–81.

49–A. Voitekhovich S.V., Mosalkova A.P., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Schmorl S., Kersting B., Ivashkevich O.A. Selective Synthesis and Complexation of Novel *N,N'*-Alkylene-Bridged Bis(5-pyridyltetrazole) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2018. – Vol. 644, Iss. 23. – P. 1611–1617.

50–A. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Matulis Vad.E., Ivashkevich L.S., Ivashkevich O.A. Substituent-dependent coordination modes of 1-methyl-5-R-tetrazoles in their cupric chloride complexes // *Polyhedron*. – 2019. – Vol. 162. – P. 100–110.

51–A. Оводок Е.А., Ивановская М.И., Войтехович С.В., Гаевская Т.В., Котиков Д.А., Кормош В.В., Биланич В.С., Бабиля М.И. Структура и газочувствительные свойства нанокompозитов SnO₂-Au // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: О.А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2019. – Вып. 15. – С. 107–115.

52–A. Voitekhovich S.V., Grigoriev Y.V., Lyakhov A.S., Matulis Vad.E., Ivashkevich L.S., Ivashkevich O.A. 2-(1*H*-Tetrazol-1-yl)thiazole: Complexation and copper-assisted tetrazole ring transformation // *Polyhedron*. – 2019. – Vol. 171. – P. 423–432.

53–A. Voitekhovich S.V., Grigoriev Y.V., Lyakhov A.S., Matulis Vad.E., Ivashkevich L.S., Bogomyakov A.S., Lavrenova L.G., Ivashkevich O.A. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1*H*-tetrazoles and their complexation with copper(II) chloride // *Polyhedron*. – 2020. – Vol. 176. – 114299. – 10 p.

54–A. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Ivashkevich O.A. Copper-assisted desulfurization of 1-R-tetrazole-5-thiols under complexation // *Inorg. Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 114. – 107827. – 4 p.

55–A. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Shiman D.I., Grigoriev Y.V., Ivashkevich L.S., Klose J., Kersting B., Ivashkevich O.A. 1,3-Bis(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)propane and its coordination polymers with Cu₂Cl₄ and Cu₃Cl₆ units // *Polyhedron*. – 2020. – Vol. 190. – 114793. – 10 p.

56–A. Voitekhovich S.V., Degtyarik M.M., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Klose J., Kersting B., Ivashkevich O.A. Halido-bridged Copper(II) Complexes with 1-*tert*-Butyl-1*H*-tetrazole: Crystal Structure and Magnetic Properties // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2020. – Vol. 646. – 1331–1335.

57–A. Voitekhovich S.V., Grigoriev Y.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Klose J., Kersting B., Ivashkevich O.A. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with 1,5-disubstituted tetrazoles: Structure and magnetic properties // *Polyhedron*. – 2021. – Vol. 194. – 114907. – 8 p.

58–А. Voitekhovich S.V., Kersting B., Ivashkevich O.A. Synthesis and structure of macrocyclic dinickel(II) complex with 5-(4-pyridyl)tetrazolate as coligand // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. – 2021. – № 2. – С. 3–10.

59–А. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Lavrov A.N., Lavrenova L.G., Ivashkevich O.A. Direct Synthesis and Characterization of Copper(II) 1-Phenyltetrazol-5-olates // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2021. – Vol. 64, Iss. 16–17. – P. 1633–1638.

60–А. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Matulis Vad.E., Grigoriev Y.V., Klose J., Kersting B., Ivashkevich O.A. 5-Amino-2-isopropenyltetrazole and its Cupric Chloride Complex: Synthesis, Structure and Magnetism // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2022. – Vol. 648, Iss. 22. – e202200213. – 9 p.

Материалы конференций

61–А. Ничик М.Н., Войтехович С.В., Лесникович А.И., Желдакова Р.А. Синтез и некоторые свойства частиц серебра, стабилизированных 5-меркаптотетразол-1-илуксусной кислотой // Фундаментальные науки – медицине : материалы Междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 17 мая 2013 г.: В 2 ч. / Нац. Акад. Наук Беларуси, Ин-т физиологии; редкол.: Залуцкий И.В. [и др.]. – Минск: «Беларуская навука», 2013. – Ч. 2. – С. 99–102.

62–А. Nichick M.N., Voitekhovich S.V., Matulis Vit.E., Komsa D.N., Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A. 5-Mercaptotetrazole-1-acetic acid as a Novel Capping Ligand for Stabilization of Metal Nanoparticles in Water // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures: proceedings of International Conference “Nanomeeting–2013”, Minsk, Belarus, 28–31 May, 2013; ed.: Borisenko E.V. [et al.]: – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. – P. 282–285.

Тезисы докладов

63–А. Пытлева Д.С., Войтехович С.В., Гапоник П.Н., Ляхов А.С. Комплексы N-замещенных бистетразолов с хлоридом и перхлоратом меди(II) // XXI Междунар. Чугаевская Конференция по координационной химии : тезисы докладов, Киев, 10–13 июня 2003 г.; редкол.: Куликовский Б.Н. [и др.]. – Киев, 2003. – С. 341–342.

64–А. Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Романенко Г.В., Лавренова Л.Г., Богатиков А.Н., Войтехович С.В., Гапоник П.Н. Ферромагнитное упорядочение в слоисто-полимерных комплексах хлорида меди(II) с производными тетразола // XXI Междунар. Чугаевская Конференция по координационной химии : тезисы докладов, Киев, 10–13 июня 2003 г.; редкол.: Куликовский Б.Н. [и др.]. – Киев, 2003. – С. 416.

65–А. Ивашкевич Д.О., Войтехович С.В., Ляхов А.С. Рентгеноструктурное исследование комплекса хлорида меди(II) с 1-бензилтетразолом //

XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии : тезисы докладов, Кишинев, 20–24 июня 2005 г.; редкол.: Куликовский Б.Н. [и др.]. – Кишинев, 2005. – С. 371.

66–А. Voitekhovich S., Talapin D., Weller H. Development of Nanocrystals with Tetrazole-Based Removable Stabilizing Agents for Electronic Applications // Integrating science and technology for a sustainable and secure future: energy, environment, informatics and human health SSF–2008 : book of abstracts of Humboldt Kolleg, Minsk, 15–18 May, 2008; ed.: Weiss G. [et al.]. – Минск: Изд-во Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны, НАН Беларуси, 2008. – С. 45–47.

67–А. Voitekhovich S.V., Lozan V., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Kersting B. Synthesis and Characterization of Macrocyclic Nickel(II) Complexes Coligated by Bifunctional Tetrazoles // XXIV Междунар. Чугаевская конференция по координационной химии : тезисы докладов, Санкт-Петербург, 15–19 июня 2009 г.; редкол.: Кузнецов Н.Т. [и др.]. – Санкт-Петербург: АНО ИЦК «Русский запад», 2009. – С. 220–221.

68–А. Войтехович С.В., Ничик М.Н., Лесникович А.И., Ивашкевич О.А. 5-Меркаптотетразолы – новые лиганды для стабилизации наночастиц золота // XXIV Междунар. Чугаевская конференция по координационной химии : тезисы докладов, Санкт-Петербург, 15–19 июня 2009 г.; редкол.: Кузнецов Н.Т. [и др.]. – Санкт-Петербург: АНО ИЦК «Русский запад», 2009. – С. 521.

69–А. Voitekhovich S.V. Tetrazoles as Novel Class of Capping Agents for Semiconductor and Metal Nanoparticles // International Conference on Functional Nanocoatings : program and abstracts, Dresden, Germany, March 28–31, 2010 / ed.: Plieth W. [et al.]. – Technische Universität Dresden, 2010. – P. 106.

70–А. Nichick M.N., Voitekhovich S.V., Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A. Synthesis and Some Properties of Silver Nanoparticles Stabilized by 5-Mercaptotetrazoles // Sviridov Readings 2010 : book of abstracts of 5-th International conference on chemistry and chemical education, Minsk, 6–9 April, 2010; ed.: Vasilevskaya E.I. [et al.]. – Minsk: Krasiko-Print, 2010. – P. 18.

71–А. Mosalkova A.P., Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Gaponik P.N. A new approach to synthesis of transition metal tetrazolates // Sviridov Readings 2010 : book of abstracts of 5-th International conference on chemistry and chemical education, Minsk, 6–9 April, 2010 / ed.: Vasilevskaya E.I. [et al.]. – Minsk: Krasiko-Print, 2010. – P. 67.

72–А. Mosalkova A.P., Lach J., Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Kersting B. Polynuclear complexes composed of binuclear complex subunits and tetrazolate coligands // XXV Междунар. Чугаевская конференция по координационной химии : тезисы докладов, Суздаль, 6–11 июня 2011 г. / редкол.: Куликовский Б.Н. [и др.]. – Иваново: ОАО «Издательство «Иваново», 2011. – С. 99.

73–А. Войтехович С.В., Ляхов А.С., Ивашкевич Л.С., Григорьев Ю.В., Ивашкевич О.А. Комплексы солей меди(II) с макроциклическим 2,5-дизамещенным тетразолом // XXVI Междунар. Чугаевская конференция по координационной химии : тезисы докладов, Казань, 6–10 октября 2014 г. / редкол.: Цивадзе А.Ю. [и др.]. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2014. – С. 348.

74–А. Ничик М.Н., Матулис В.Э., Войтехович С.В., Лесникович А.И., Ивашкевич О.А. Функционально замещенные тетразол-5-тиолы в синтезе наночастиц металлов // XXVI Междунар. Чугаевская конференция по координационной химии : тезисы докладов, Казань, 6–10 октября 2014 г. / редкол.: Цивадзе А.Ю. [и др.]. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2014. – С. 408.

75–А. Григорьев Ю.В., Войтехович С.В., Ляхов А.С., Ивашкевич Л.С., Григорьева И.М., Ивашкевич О.А. 1-(Тиазол-2-ил)тетразол: комплексообразование с хлоридом меди(II), сопровождающееся разложением тетразольного цикла // XXVI Междунар. Чугаевская конференция по координационной химии : тезисы докладов, Казань, 6–10 октября 2014 г. / редкол.: Цивадзе А.Ю. [и др.]. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2014. – С. 351.

76–А. Nabebina K.A., Degtyarik M.M., Voitekhovich S.V., Ivashkevich O.A. Complexation of Cu^{2+} with 1-*tert*-butyltetrazole in the presence of triethylamine // Sviridov Readings 2015 : book of abstracts of 7-th International conference on chemistry and chemical education, Minsk, 7–11 April, 2015; ed.: Vorobyova T.N. [et al.]. – Minsk: Krasiko-Print, 2015. – P. 111–112.

77–А. Nichick M.N., Voitekhovich S.V., Lesnikovich A.I. 1-(N,N-Dimethyl)aminoethyl-5-mercaptotetrazole as novel capping ligand for stabilization of palladium nanoparticles in water // Sviridov Readings 2015 : book of abstracts of 7-th International conference on chemistry and chemical education, Minsk, 7–11 April, 2015 / ed.: Vorobyova T.N. [et al.]. – Minsk: Krasiko-Print, 2015. – P. 112–113.

78–А. Voitekhovich S.V., Grigor'ev Y.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Ivashkevich O. A. 1-(5-Amino-3-azapentyl)tetrazole and its copper(II) complexes // Sviridov Readings 2015 : book of abstracts of 7-th International conference on chemistry and chemical education, Minsk, 7–11 April, 2015 / ed.: Vorobyova T.N. [et al.]. – Minsk: Krasiko-Print, 2015. – P. 119–120.

79–А. Григорьев Ю.В., Войтехович С.В., Ляхов А.С., Григорьева И.М. Синтез и исследование комплексообразующих свойств новых функционально замещенных тетразолов // International Congress on Heterocyclic Chemistry “KOST–2015” dedicated to 100 years anniversary of professor Alexei Kost : book of abstracts, Moscow, October 18–23, 2015; ed. Lunin V.V. [et al.]. – Lomonosov Moscow State University, Moscow, 2015. – P. 142.

80–А. Voitekhovich S., Grigoriev Y., Lyakhov A., Ivashkevich L., Ivashkevich O. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)tetrazoles: complexation and copper-assisted

tetrazole ring disclosure // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School “Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds” : book of Abstracts, Nizhny Novgorod, October 2–6, 2017; Eremenko I.L. [et al.]. – Nizhny Novgorod, 2017. – P. P27.

81–А. Voitekhovich S.V. Tetrazole derivatives as capping ligands and precursors for nanostructured materials // Sviridov Readings 2018 : book of abstracts of 8-th International conference on chemistry and chemical education, Minsk, 10–13 April, 2018; ed.: Vorobyova T.N. [et al.]– Minsk: Krasiko-Print, 2018. – P. 99–100.

82–А. Nichick M.N. Voitekhovich S.V. *In situ* generated 5-(2-mercaptoethyl)tetrazole as a novel capping ligand for silver nanoparticles // Sviridov Readings 2021 : book of abstracts of 9th International conference on chemistry and chemical education, Minsk, Belarus, Apr. 13–14, 2021 / Belarusian State Univ.; ed.: T.N. Vorobyova [et al.] – Minsk: BSU, 2021. – P. 68.

83–А. Voitekhovich S.V. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with N-substituted tetrazoles: Structure and magnetic properties // Sviridov Readings 2021 : book of abstracts of 9th International conference on chemistry and chemical education, Minsk, Belarus, Apr. 13–14, 2021 / Belarusian State Univ.; ed.: T.N. Vorobyova [et al.]. – Minsk : BSU, 2021. – P. 71.

84–А. Voitekhovich S.V., Grigoriev E.Y., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Grigoriev Y.V., Ivashkevich O.A. Synthesis and complexation of 1,3-bis(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)propane // Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing: сборник тезисов пятой Международной научной конференции: в 2 ч. Москва, РУДН, 22–26 апреля 2019 г.; ed.: Voskressensky L.G. [et al.]. – Москва: РУДН, 2019. – Том. 2. – С. 70.

85–А. Оводок Е., Ивановская М., Кормош В., Войтехович С., Азарко И., Биланич В., Бабиля М. Структура и газочувствительные свойства нанокompозитов SnO–Au // VI научная конференция «Наноразмерные системы: синтез, свойства, технологии» : тезисы докладов, Киев, 4–6 декабря 2019 г., редкол.: Наумовец А.Г. [и др.]– Киев, 2019. – С. 140.

Патент

86–А. Ничик М.Н., Лесникович А.И., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А., Желдакова Р.А. Антибактериальный агент // ВУ 16485, С1, 30.10.2012.

РЕЗЮМЕ

Войтехович Сергей Владимирович

Металлопроизводные тетразолов и наноматериалы на их основе: синтез, строение и свойства

Ключевые слова: тетразолы, координационные соединения, молекулярный магнетизм, наночастицы, гидрогели, аэрогели, катализ

Цель работы: Синтез координационных соединений переходных металлов с производными тетразола, установление особенностей их строения и свойств, а также выяснение возможности использования этих соединений в практических целях, в том числе для получения неорганических наноматериалов.

Методы исследования: Рентгеноструктурный анализ, комплексный термический анализ, электронная микроскопия, ИК, ЯМР и ЭПР спектроскопия, магнетохимические, квантово-химические и микробиологические методы.

Полученные результаты и их новизна: Разработаны методы синтеза новых *N*-функционально-замещенных тетразольных лигандов, включая *бис*-тетразолы, 5-меркаптоалкилтетразолы, макроциклические и мезоионные производные. Обнаружено влияние природы заместителя у атомов тетразольного цикла на способ координации гетероцикла, а также молекулярную и кристаллическую структуру комплексов тетразолов. Впервые осуществлена реакция металлирования с образованием связи Cu–C⁵, где C⁵ – эндоциклический атом углерода тетразольного цикла и синтезировано первое медь-органическое производное тетразола. Синтезирован и охарактеризован первый представитель галокупратов тетразолия. Разработана концепция использования функционально-замещенных тетразолов в качестве стабилизирующих и термически удаляемых лигандов, позволившая осуществить синтез коллоидных наночастиц благородных металлов и халькогенидов металлов, способных к металл-индуцируемой агрегации с образованием гидро- и аэрогелей, обладающих люминесцентными, каталитическими и сенсорными свойствами.

Рекомендации по использованию: разработанные подходы могут быть использованы для создания полифункциональных материалов обладающих каталитическими, биологическими, фотофизическими и магнитными свойствами.

Область применения: химия гетероциклических и координационных соединений, фармацевтическая химия.

РЭЗІЮМЭ

Вайцеховіч Сяргей Уладзіміравіч

Металавытворныя тэтразолаў і нанаматэрыялы на іх аснове: сінтэз, будова і ўласцівасці

Ключавыя словы: тэтразолы, каардынацыйныя злучэнні, малекулярны магнетызм, наначасцінкі, гідрагелі, аэрагелі, каталіз

Мэта працы: Сінтэз каардынацыйных злучэнняў пераходных металаў з вытворнымі тэтразола, устанаўленне асаблівасцей іх будовы і ўласцівасцей, а таксама высвятленне магчымасці выкарыстання гэтых злучэнняў у практычных мэтах, у тым ліку для атрымання неарганічных нанаматэрыялаў.

Метады даследавання: Рэнтгенаструктурны аналіз, комплексны тэрмічны аналіз, электронная мікраскапія, ІЧ, ЯМР і ЭПР спектраскапія, магнетахімічныя, квантава-хімічныя і мікрабіялагічныя метады.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Распрацаваны метады сінтэзу новых N-функцыянальна-замешчаных тетразольных лігандаў, у тым ліку *bis*-тэтразолы, 5-меркаптаалкілтэтразолы, макрацыклічныя і мезаіённыя вытворныя. Выяўлены ўплыў прыроды замяшчальніка ў атамаў тэтразольнага цыклу на каардынацыю гетэрацыкла, а таксама малекулярную і крышталічную структуру комплексаў тэтразолаў. Упершыню ажыццёўлена рэакцыя металіравання з утварэннем сувязі Cu–C⁵, дзе C⁵ – эндацыклічны атам вугляроду тэтразольнага цыклу і сінтэзавана першае медзь-арганічнае вытворнае тэтразола. Сінтэзаваны і ахарактарызаваны першы прадстаўнік галакупратаў тэтразолію. Распрацавана канцэпцыя выкарыстання функцыянальна-замешчаных тэтразолаў у якасці стабілізуючых і тэрмічна выдаляемых лігандаў, якая дазваляе ажыццявіць сінтэз калоідных наначасцінак высакародных металаў і халькагенідаў металаў, здольных да метал-індукцыйнай агламерацыі з фарміраваннем гідра- і аэрагеляў, якія валодаюць люмінесцэнтнымі, каталітычнымі і сэнсарнымі ўласцівасцямі.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: распрацаваныя падыходы могуць быць скарыстаны для стварэння поліфункцыянальных матэрыялаў, якія валодаюць каталітычнымі, біялагічнымі, фотафізічнымі і магнітнымі ўласцівасцямі.

Галіна выкарыстання: хімія гетэрацыклічных і каардынацыйных злучэнняў, фармацэўтычная хімія.

SUMMARY

Voitekhovich Sergei Vladimirovich

Metal derivatives of tetrazoles and nanomaterials based on them: synthesis, structure and properties

Keywords: tetrazoles, coordination compounds, molecular magnetism, nanoparticles, hydrogels, aerogels, catalysis

Aim of the work: Synthesis of coordination compounds of transition metals with tetrazole derivatives, determination of their structural features and properties, elucidation of the possibility of using these compounds for practical purposes, including for the preparation of inorganic nanomaterials.

Methods: X-ray diffraction analysis, complex thermal analysis, electron microscopy, IR, NMR and EPR spectroscopy, magnetochemical, quantum chemical and microbiological methods.

The obtained results and their novelty: Methods for the synthesis of new N-functionally substituted tetrazole ligands, including *bis*-tetrazoles, 5-mercaptoalkyltetrazoles, macrocyclic and mesoionic derivatives, have been developed. The influence of the nature of the substituent at the atoms of the tetrazole ring on the mode of coordination of the heterocycle, as well as the molecular and crystal structure of the tetrazole complexes, was found. For the first time, a metallation reaction was carried out with the formation of a Cu–C⁵ bond, where C⁵ is the endocyclic carbon atom of the tetrazole ring, and the first organocopper derivative of tetrazole was synthesized. The first representative of tetrazolium halocuprates was synthesized and characterized. The concept of using of functionally substituted tetrazoles as stabilizing and thermally removable ligands was developed, which enabled the synthesis of colloidal nanoparticles of noble metals and metal chalcogenides capable to metal-induced agglomeration with the formation of hydrogels and aerogels possessing luminescent, catalytic, and sensory properties.

Recommendations for application: the developed approaches can be used to create polyfunctional materials with catalytic, biological, photophysical and magnetic properties.

Application area: chemistry of heterocyclic and coordination compounds, pharmaceutical chemistry.



Лист опечаток и исправлений в автореферат Войтеховича С.В.

Страница	Строка (сверху)	Напечатано	Следует читать
5	38 строка	...54...	...32...
28	20 строка	4. Показано ...	Показано ...
29	34 строка	5. Реакцией...	4. Реакцией...
29	38 строка	6. Синтезирован...	5. Синтезирован...
30	3 строка	7. Найдены...	6. Найдены...
30	20 строка	8. Разработаны...	7. Разработаны...
30	34 строка	9. Установлено...	8. Установлено...
31	4 строка	10. Термическая...	9. Термическая...

Соискатель



С.В.Войтехович

Ученый секретарь совета

Н.В.Логинова