

На правах рукописи

Кондратенко Юлия Андреевна

**Синтез, строение и свойства новых внутрикомплексных
соединений трис(2-гидроксиэтил)амин**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кочина Татьяна Александровна,
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, заведующая лабораторией кремнийорганических соединений и материалов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Малинина Елена Анатольевна
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров

доктор химических наук, профессор
Рамш Станислав Михайлович
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», заведующий кафедрой химической технологии органических красителей и фототропных соединений

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

Защита состоится 6 июня 2018 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.
Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



к.х.н. Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Внутриклеточные соединения трис(2-гидроксиэтил)амин (ТЕА) или атраны характеризуются уникальной циклической структурой и биологической активностью широкого спектра действия. После открытия академиком М. Г. Воронковым специфической биологической активности силатранов интерес к данному классу соединений резко возрос. На основе атранов созданы лекарственные препараты и средства комплексного действия (иммуномодуляторы, адаптогены и др.) [*ХФЖ*, **2004**, 38(1), 5-10; *ХФЖ*, **2007**, 41(1), 3-7; *ХФЖ*, **2007**, 41(5), 13-17; *Докл. АН.*, **2009**, 428(1), 125-129 и др.], находящие применение в медицине, фармацевтике, сельском хозяйстве и других областях. Трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли (протатраны) и комплексы ТЕА зарекомендовали себя как эффективные и селективные катализаторы в различных химических реакциях, представляющих интерес как для фундаментальной науки, так и для химической промышленности [*ChemSusChem.*, **2012**, 5(11), 2133-2138; *Angew. Chem.*, **2005**, 117(28), 4419-4423; *J. Catal.*, **2009**, 268(1), 26-38; *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691(6), 1121-1125; *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 2, 315-318 и др.]. Протатраны являются представителями многочисленного класса соединений – ионных жидкостей, обладающих огромным потенциалом применения в различных областях науки и техники. В связи с этим актуальным является поиск и разработка методов синтеза новых биологически активных веществ в ряду представителей класса атранов. Несмотря на наличие ряда отдельных публикаций, посвященных внутриклеточным соединениям ТЕА, в литературе отсутствует обобщенная информация об изучении структурных особенностей, свойств и биологической активности соединений 2-гидроксиэтиламинов с солями переходных металлов.

Цель диссертационной работы заключалась в получении и исследовании строения и свойств новых соединений ТЕА – трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот, галогенидов *тетракис*(2-гидроксиэтил)аммония и комплексов ТЕА с солями переходных биометаллов (Co(II), Cu(II) и Zn(II)).

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены **следующие основные задачи:**

1. Синтезировать ряд новых трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей карбоновых кислот (бензойная, коричная, салициловая, янтарная, малоновая, щавелевая, яблочная и лимонная), исследовать их структурные особенности и свойства комплексом физико-химических методов.

2. Разработать новые подходы к синтезу галогенидов *тетраakis*(2-гидроксиэтил)аммония, исследовать их строение, термическую устойчивость и реакционную способность.
3. Синтезировать новые координационные соединения на основе ТЕА, переходных биометаллов (Cu(II), Co(II) и Zn(II)) и анионов неорганических или карбоновых кислот (бензойная, коричная (Cin), салициловая (Sal) и янтарная (Suc)), исследовать их строение и термическое поведение.
4. Изучить влияние синтезированных трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей и комплексов ТЕА на жизнедеятельность микроорганизмов (грибов и бактерий), а также на рост и развитие сельскохозяйственных культур (на примере семян кресс-салата).

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые синтезирован и охарактеризован ряд ранее неизвестных трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей биологически активных карбоновых кислот (бензойная, коричная, салициловая, янтарная, малоновая, щавелевая, яблочная и лимонная). Методом монокристаллической рентгеновской дифракции исследована конформация трис(2-гидроксиэтил)аммониевого катиона в солях салициловой, щавелевой, малоновой и янтарной кислот. Впервые обнаружено, что в зависимости от внутри- и межмолекулярных взаимодействий конформация катиона может изменяться от трициклической (*эндо*-конформация) до редкой бициклической (*эндо-экзо*-конформация).

Разработан одностадийный способ получения галогенидов (F, Cl) *тетраakis*(2-гидроксиэтил)аммония без образования побочных продуктов, впервые установлена их кристаллическая структура и исследовано их взаимодействие с этоксисиланами $\text{RSi}(\text{OEt})_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{OEt}$) и солями переходных металлов (Cu(II), Co(II), Zn(II)).

Впервые синтезирован ряд моно- и биядерных комплексов ТЕА с солями переходных биометаллов (Cu(II), Co(II) и Zn(II)), установлена их кристаллическая структура и исследована термическая устойчивость.

Исследована биологическая активность (влияние на рост и развитие грибов и бактерий; ростовые характеристики растений) новых соединений на основе трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей и Zn(II), Cu(II), Co(II) комплексов ТЕА.

Практическая значимость. Синтезирован и широко исследован ряд новых представителей класса атранов – трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей и комплексов ТЕА с солями переходных металлов (Cu, Co и Zn). Благодаря уникальной циклической структуре соединений, а также содержанию биологически активных компонентов, атраны обладают широким спектром полезного действия. Результаты исследований биологической активности

показали, что полученные соединения могут найти широкое применение в медицине, фармацевтике, сельском хозяйстве, микробиологии и других областях. Предложены удобные подходы к синтезу новых соединений ТЕА, представляющих интерес для координационной, бионеорганической и физической химии.

Методология и методы исследования. В работе использован комплекс взаимодополняющих перечисленных ниже физико-химических методов исследования, позволяющих провести идентификацию, а также получить представление о структурных особенностях и свойствах синтезированных соединений ТЕА. Инфракрасные спектры в области $4000\text{-}500\text{ см}^{-1}$ для образцов в виде таблеток с КВг или жидких пленок были записаны на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700¹. Элементный анализ на азот, углерод и водород был выполнен на элементном анализаторе Euro EA3028-НТ методом сжигания образца в токе кислорода². Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ были сняты в растворах ДМСО-*d*₆ 2-5% на спектрометре Bruker Avance III [400.13 (^1H), 100.613 МГц (^{13}C)]³. Химические сдвиги были измерены относительно остаточных сигналов диметилсульфоксида (2.50 м.д. для ^1H and 39.52 м.д. для ^{13}C (*J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7512-7515)). Рентгеноструктурный анализ был выполнен на монокристалльном дифрактометре Supernova (Agilent Technologies, Oxford Diffraction) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и на дифрактометре Xcalibur Eos (Agilent Technologies, Oxford Diffraction) с использованием $\text{MoK}\alpha$ -излучения при 100 К⁴. Структуры кристаллов были расшифрованы В. С. Фондаменским и к.г.-м.н. А. А. Золотаревым. Масс-спектры были сняты на приборе Bruker micrOTOF, оборудованном ионным источником типа электроспрей (ESI) и записаны в диапазоне m/z от 50 до 3000². Комплексный термический анализ комплексов и *тетраки*(2-гидроксиэтил)аммониевых солей был выполнен к.т.н. В. Л. Уголковым (ИХС РАН) на установке синхронного термического анализа STA 429 CD (NETZSCH) в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 см³/мин) в интервале от 40 до 650 °С (до 400 °С для солей). Анализ (ТГА и ДСК) трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей был выполнен на приборах DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором в атмосфере азота и TG 209 F1 Libra (NETZSCH) в атмосфере аргона в температурном интервале от 30 до 400 °С⁵. Расчеты равновесной геометрии были проведены д.х.н. И.С. Игнатьевым методом B3LYP [*J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648; *Phys. Rev. (B)*, **1988**, 37, 785] с использованием базисного набора 6-31G(d) [*Int. J. Quantum Chem.*, **1975**, 9, 229] и гауссовых функций Даннинга, aug-cc-pVDZ [*J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1358; *J. Phys. Chem. (A)*, **2000**, 104, 9062], по программе Gaussian 09

¹ Регистрация спектров проводилась в РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ

² Анализ был выполнен в РЦ «Методы анализа состава вещества» СПбГУ

³ Регистрация спектров проводилась в РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования» СПбГУ

⁴ РСА был выполнен в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования»

⁵ Анализ был выполнен в РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» СПбГУ

[Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009]. Исследования влияния на рост грибов и бактерий были выполнены сотрудниками СПбГТИ(ТУ) (под руководством к.б.н. Г.Г. Няниковой) по отношению к культуре *Rhizopus oryzae* штамм F-814 и сотрудниками ПСПбГМУ им. И. П. Павлова (под руководством профессора В.В. Теца) по отношению к стандартным штаммам из коллекции кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии. Влияние соединений на ростовые характеристики семян кресс-салата сорта Ажур было исследовано совместно с сотрудниками отдела светофизиологии растений и биопродуктивности агроэкосистем АФИ РАСХН (под руководством к.б.н. Г.Г. Пановой). Определение характеристик проводилось в соответствии с ГОСТом 12038-84 и ГОСТом Р 52325-2005.

Диссертационная работа была выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) (2014-2017 гг) под руководством д.х.н., профессора Т. А. Кочиной. Исследования выполнялись в рамках тем НИР «Физико-химические основы формирования новых керамических, стеклообразных, полимерных и металлических материалов и покрытий с заданным комплексом свойств» (2013-2015 гг) и «Многофункциональные стеклообразные, стеклокерамические и органосиликатные материалы и покрытия нового поколения» (2016-2018 гг). Исследование было поддержано грантом программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (автор – руководитель проекта).

Защищаемые положения.

1. Синтез, идентификация и термическая устойчивость трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей карбоновых кислот (бензойной, коричной, салициловой, янтарной, малоновой, щавелевой, яблочной и лимонной).
2. Эндо-конформация трис(2-гидроксиэтил)аммониевого катиона в солях: салицилата, гидрооксалата, гидромалоната и гидросукцината трис(2-гидроксиэтил)аммония $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]\text{X}$, где $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2$, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$. Редкая эндо-экзо-конформация катиона в соли сукцината трис(2-гидроксиэтил)аммония $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)$.
3. Способ синтеза, кристаллическая структура, реакционная способность и термическое поведение галогенидов (F, Cl) тетракис(2-гидроксиэтил)аммония.
4. Синтез, кристаллическая структура и термическое поведение моно- и биядерных Zn(II), Cu(II) и Co(II) комплексов ТЕА.
5. Высокое противомикробное действие внутрикомплексных соединений ТЕА по отношению к бактерии *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк).

Положительное влияние растворов (конц. 0.03-0.0003 мг/л) протатранов коричной, бензойной и малоновой кислот на прорастание семян и ростовые характеристики проростков кресс-салата.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием современных и известных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью полученных данных.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных и российских конференциях в 6 устных и 9 стендовых сообщениях: XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014); V Научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки - 2015» (Санкт-Петербург, 2015); IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev- 2015” (Saint Petersburg, 2015); Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015» (Санкт-Петербург, 2015); Региональной конференции «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо–Западного Региона России» (Санкт-Петербург, 2015); Международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (Санкт-Петербург, 2015); Научной конференции «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016); II Всероссийской научно-технической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2016); XIX Молодёжной конференции-школе по органической химии (Кластер конференций «Оргхим-2016», Санкт-Петербург, 2016); VI Международном симпозиуме по металлоорганической химии с элементами научной школы (Кластер конференций «Оргхим-2016», Санкт-Петербург, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Региональной конференции «Инновационно–технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо–Западного Региона России» (Санкт-Петербург, 2016); 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Nizhny Novgorod, 2017); XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017); XVI Молодежной научной конференции ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2017).

Публикации. Основное содержание работы представлено в 23 публикациях, включая 8 статей в рецензируемых научных журналах и 15 тезисов докладов.

Личный вклад автора заключается в работе с литературными источниками; постановке эксперимента; разработке методов синтеза, получении и характеристике

большинства внутрикомплексных соединений ТЕА, выращивании кристаллов. Автор принимал непосредственное участие в анализе данных рентгеноструктурного анализа, и структур из CCDC, интерпретации экспериментальных данных (ИК, ЯМР спектроскопия, ТГ, ДСК и др.) и подготовке всех публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), изложения основных результатов работы (глава 2), описания экспериментальной части работы (глава 3), выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы, включающего 211 наименований. Общий объем работы составляет 156 страниц машинописного текста, в том числе 45 рисунков, 18 схем и 12 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** дано обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и публикации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит краткий обзор литературы по теме диссертации. **Раздел 1.1** посвящен основным представителям 2-гидроксиэтиламинов, рассмотрены способы их получения, области применения и кристаллическая структура. **Раздел 1.2** посвящен исследованиям в области внутрикомплексных соединений трис(2-гидроксиэтил)амин (атранов). Рассмотрено строение молекулы атрана (на примере металлатранов), кратко представлены основные результаты исследования биологической активности силатранов.

В **разделе 1.3** приводится обзор публикаций, посвященных трис(2-гидроксиэтил)аммониевым солям (протатранам) неорганических и органических кислот. Обобщена информация об основных способах получения, структуре и биологической активности трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей. Показана возможность образования новых соединений на основе протатранов. Рассмотрены основные свойства и аспекты применения протонных алканоламмониевых ионных жидкостей.

Раздел 1.4 посвящен комплексам ТЕА с солями переходных металлов. Обобщены литературные данные о синтезе, биологической активности и строении моноядерных катионных, моноядерных смешанно-лигандных, би- и полиядерных комплексов ТЕА. Показано, что комплексы ТЕА могут применяться как селективные катализаторы (или их прекурсоры) в различных химических реакциях, представляющих интерес для фундаментальной науки и химической промышленности.

В заключении (раздел 1.5) к главе 1 приведены основные выводы из литературного обзора, отражена актуальность проведения диссертационного исследования, и сформулирована цель работы.

Во второй главе представлены полученные результаты диссертационной работы и приведено их обсуждение.

В разделе 2.1 описано получение трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей (протатранов) биологически активных карбоновых кислот (коричной, бензойной, салициловой, щавелевой, малоновой, янтарной, яблочной и лимонной), и представлены результаты их исследования физико-химическими методами.

Раздел 2.1.1. посвящен синтезу, идентификации и реакционной способности протатранов. Впервые были синтезированы с высокими выходами трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]_n\text{X}$, **1-14** взаимодействием ТЕА с соответствующей карбоновой кислотой в среде метанола или этанола, $\text{X} = \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$ (**1**), $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (**2**); $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ (**3**); C_2O_4 (**4**); C_2HO_4 (**5**); $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$ (**6**); $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$ (**7**); $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (**8**); $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4$ (**9**); $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ (**10**); $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ (**11**); $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (**12**); $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ (**13**) и $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$ (**14**); $n=1$ для **1-3, 5, 7, 9, 11** и **14**; $n=2$ для **4, 6, 8, 10** и **13**; $n=3$ для **12**. ^1H ЯМР спектры всех синтезированных солей **1-14** характеризуются наличием двух триплетов, относящихся к сигналам протонов групп NCH_2 и OCH_2 $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^+$ катионов, в области 2.64-3.28 м.д. и 3.46-3.77 м.д., соответственно.

Взаимодействие протатранов с солями переходных металлов (Ag(I) и Cu(II)) приводило к протеканию обменных реакций и образованию соответствующих карбоксилатов серебра(I) или меди(II), что было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (РСА) (схема 1).

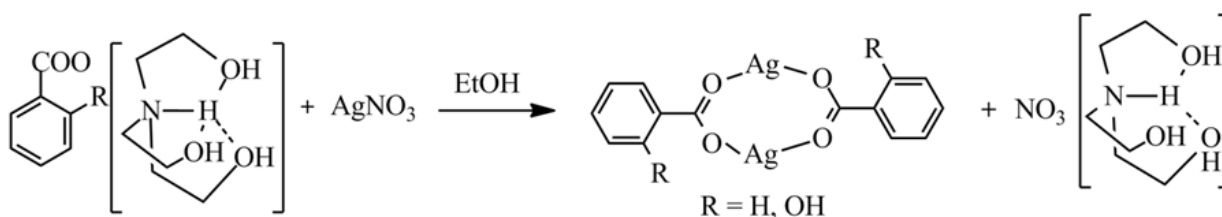


Схема 1. Взаимодействие протатранов **2, 3** с нитратом серебра (I)

В разделе 2.1.2 приведены результаты исследования строения трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей методами РСА и ИК спектроскопии. Методом РСА установлена кристаллическая структура солей **3, 5, 7-9**. Трис(2-гидроксиэтил)аммониевые катионы в солях **3, 5, 7** и **9** характеризуются трициклической *эндо*-конформацией: три атома кислорода гидроксиэтильных групп окружают аммонийный атом водорода H_N с образованием трех внутримолекулярных водородных связей (рисунок 1а, на примере **9**). В солях **5, 7** и **9** благодаря содержанию свободной карбоксильной группы анионы выстроены в

бесконечные цепи: $\cdots\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}\cdots\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}\cdots$ ($n=0-2$). При этом катионы связаны друг с другом только через анионы и непосредственно между собой не взаимодействуют.

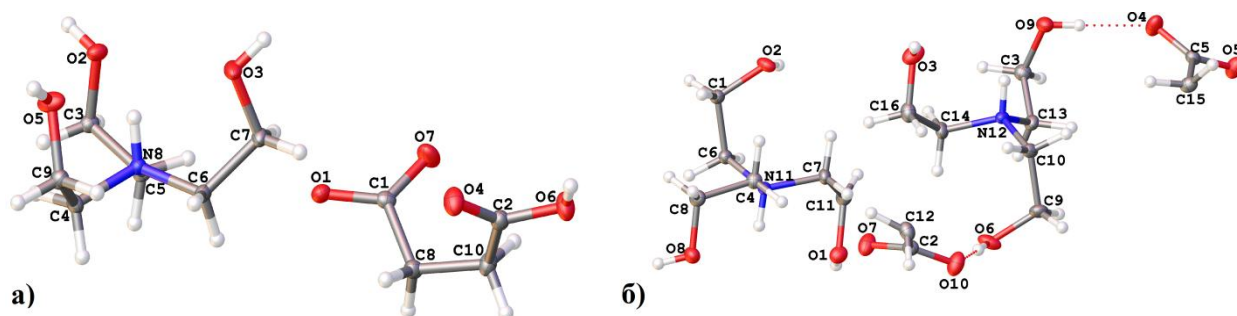


Рисунок 1. Молекулярная структура протатранов **9** (а) и **8** (б)

В отличие от протатранов **3**, **5**, **7** и **9** в катионе соли **8** только две гидроксиэтильные ветви, как и в *эндо*-конформации, окружают аммонийный атом водорода, но третья $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ветвь обращена в противоположную сторону от атома водорода N^+H группы, реализуется *эндо-экзо*-конформация (рисунок 1б). Если сравнить геометрические параметры в двух конформациях, то в катионе **8** длины связей и валентные углы отдельных гидроксиэтильных ветвей практически не отличаются от соответствующих значений в катионах **3**, **5**, **7**, **9** и других протатранов с «чистой» *эндо*-конформацией катиона (таблица 1). При этом межатомные расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{O}\cdots\text{H}_\text{N}$ (для *экзо*-ветви) значительно увеличиваются при переходе от *эндо*- к *эндо-экзо*-конформации. В отличие от протатранов **5**, **7** и **9**, анионы в **8** полностью диссоциированы ($[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]^{2-}$), и поэтому образование анионных цепочек не наблюдается. Анионы и катионы выстроены в колонки, связанные друг с другом водородными связями. Только в протатране **8** катионы внутри колонки непосредственно связаны друг с другом водородными связями, образуя бесконечные цепи, через NH группу одного катиона и OH группу *экзо*-ветви соседнего катиона. При этом катионы из разных колонок связаны друг с другом только водородными связями через анионы.

ИК спектры протатранов **1-14** характеризуются наличием широких полос с максимумами в области $3360\text{-}3190\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ групп катионов, участвующих в водородном связывании с анионами или соседними катионами, а также отдельными пиками при 3150 см^{-1} и в области $3100\text{-}2800\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям $\nu(\text{NH}^+)$ и $\nu(\text{CH}_2)$ групп. ИК спектры протатранов, анионы которых содержат свободную COOH группу, имеют полосы в области $1720\text{-}1700\text{ см}^{-1}$. Область $1650\text{-}1360\text{ см}^{-1}$ характеризуется интенсивными полосами валентных колебаний $\nu(\text{COO})$ групп и полосами средней интенсивности деформационных колебаний $\delta(\text{CH}_2)$ групп ($1490\text{-}1410\text{ см}^{-1}$).

Таблица 1. Длины связи и межатомные расстояния (Å) в трис(2-гидроксиэтил)аммониевых катионах протатранов 3, 5, 7-9 (для <i>эндо</i> -конформации приведены усредненные значения)								
Связь	3*		5*		7	8*		9*
	I _{ср.}	II _{ср.}	I _{ср.}	II _{ср.}	I _{ср.}	I	II	I _{ср.}
C-N	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.508, 1.511, 1.512	1.509, 1.514, 1.516	1.51
C-C	1.51	1.51	1.52	1.52	1.51	1.512, 1.513, 1.516	1.507, 1.509, 1.517	1.51
C-O	1.43	1.43	1.42	1.42	1.42	1.412, 1.414, 1.416	1.408, 1.419, 1.423	1.42
O···O	3.64	3.67	3.72	3.68	3.62	4.290, 4.936, 5.900	4.853, 5.050, 5.442	3.74
O···N	2.76	2.77	2.83	2.81	2.76	2.903, 2.928, 3.062	2.893, 2.947, 3.115	2.77
O···H_N	2.28	2.29	2.31	2.28	2.25	2.53, 2.55, 3.93	2.36, 2.49, 3.31	2.31

В разделе 2.1.3 представлены результаты исследования термической устойчивости синтезированных протатранов (**1-3, 5, 7-10**) в интервале 30–400 °С. ДСК кривые всех протатранов характеризуются наличием эндотермических пиков в области 41–92 °С (таблица 2), связанных с плавлением образцов. Плавление ниже 100 °С является характерным свойством любых ионных жидкостей. Процесс деструкции большинства солей происходит в одну или несколько стадий. Наиболее стабильными являются трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли коричной, бензойной и салициловой кислот **1-3** (таблица 2).

Таблица 2. Температуры плавления и начала деструкции протатранов 1-3, 5, 7-10		
Протатран	T _{пл.} °С	T _{д.} °С
1	58	174
2	92	169
3	63	182
5	70	129
7	85	122
8	75	150
9	74	142
10	41	151

Раздел 2.2 посвящен синтезу и исследованию галогенидов тетраakis(2-гидроксиэтил)аммония [N(C₂H₄OH)₄]X, где X=Cl (**15**) и F (**16**). **В разделе 2.2.1** рассмотрены методы синтеза, кристаллическая структура и ИК спектры солей **15** и **16**. Установлено, что дополнительное введение окиси этилена (мол. соотношение 0.25-0.5) в реакционную смесь, содержащую ТЕА и соответствующий 2-галогенэтанол (мол. соотношение 1:1) в безводном метаноле (схема 2), приводит к увеличению выхода целевых продуктов (> 50 %) без образования побочных продуктов (галогенпротатранов).

* в независимой части кристаллической ячейки содержится два катиона **I** и **II**

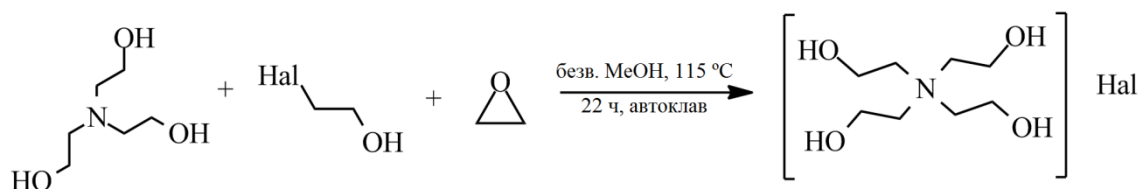


Схема 2. Синтез галогенидов *тетраakis(2-гидроксиэтил)аммония*

Методом РСА для соединения **15** обнаружены две полиморфные модификации (рисунок 2а), обе принадлежащие к моноклинной сингонии. В полиморфе I одна из гидроксиэтильных ветвей разупорядочена (частично в гош- и транс-конформации), две другие ветви находятся в гош-конформации (торсионные углы NCCO – 74.2(4) и 81.9(5)°) и четвертая ветвь – в транс-конформации (176.6(3)°). В полиморфе II содержится четыре независимых катиона и аниона. Если сравнить конформации гидроксиэтильных ветвей в полиморфах I и II, то можно предположить, что конформация катиона с разупорядоченной гидроксиэтильной ветвью в полиморфе I является суперпозицией двух конформаций катиона в модификации II. Элементарная ячейка соли **16** (рисунок 2б) содержит одну катион-анионную пару. Торсионные углы NCCO составляют -66.0(3), -73.1(3), -75.6(3) и -167.0(2)°, т.е. конформация трех гидроксиэтильных ветвей близка к гош-конформации и одной ветви – к транс-конформации.

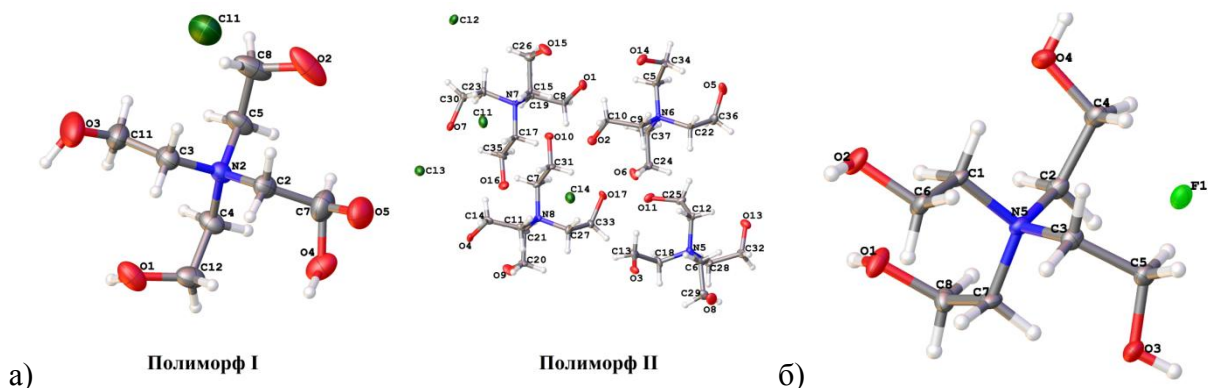


Рисунок 2. Молекулярная структура солей **15** (а) и **16** (б) с указанием нумерации атомов

В разделе 2.2.2 представлены результаты исследования термического поведения солей **15** и **16** в температурном диапазоне 40-400 °С. Деструкция галогенидов *тетраakis(2-гидроксиэтил)аммония* **15** и **16** протекает в одну заметную стадию (рисунок 3), которая начинается после 220 °С для **15** и сразу после процесса плавления, сопровождающегося эндотермическим эффектом с максимумом при 177 °С для **16**. Процессу плавления **15** соответствует эндотермический эффект с максимумом при 46 °С на кривой ДСК. Деструкции солей сопровождается сильными эндотермическими эффектами и одновременным выделением воды и углекислого газа в продуктах разложения.

В разделе 2.2.3 рассмотрено взаимодействие солей **15**, **16** с этоксисиланами $\text{RSi}(\text{OEt})_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{OEt}$) и солями переходных металлов MX_2 ($\text{Cu}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$). Можно ожидать, что реакция взаимодействия солей **15** и **16** с этоксисиланами сопровождается частичным гидролизом $\text{RSi}(\text{OEt})_3$ с образованием малорастворимых солей состава $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4][\text{SiO}_x]_n$. На образование солей указывает низкое процентное содержание углерода (менее

20 %) по данным элементного анализа во всех продуктах взаимодействия, и появление очень интенсивных полос в ИК спектрах с максимумами в области $1090\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, характерных для кремнекислородных групп. Содержание в продуктах реакции катиона $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4]^+$ подтверждается данными масс-спектрометрии.

Раздел 2.3 посвящен исследованию взаимодействия ТЕА с солями переходных биометаллов ($\text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$).

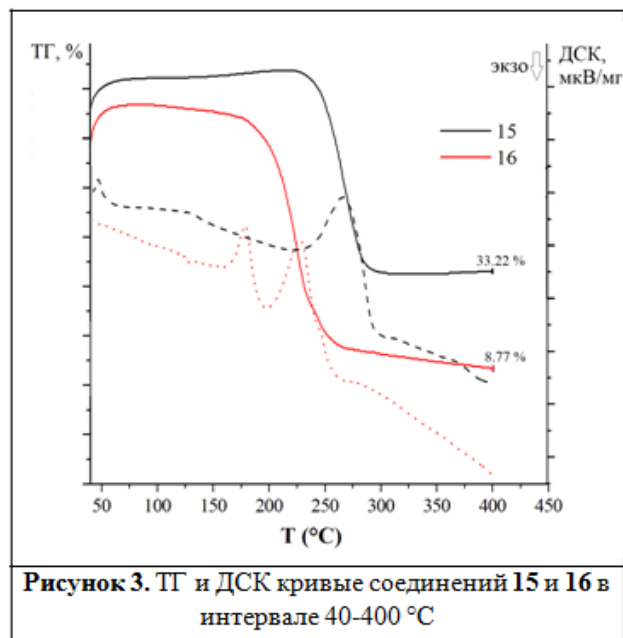


Рисунок 3. ТГ и ДСК кривые соединений **15** и **16** в интервале $40\text{--}400\text{ °C}$

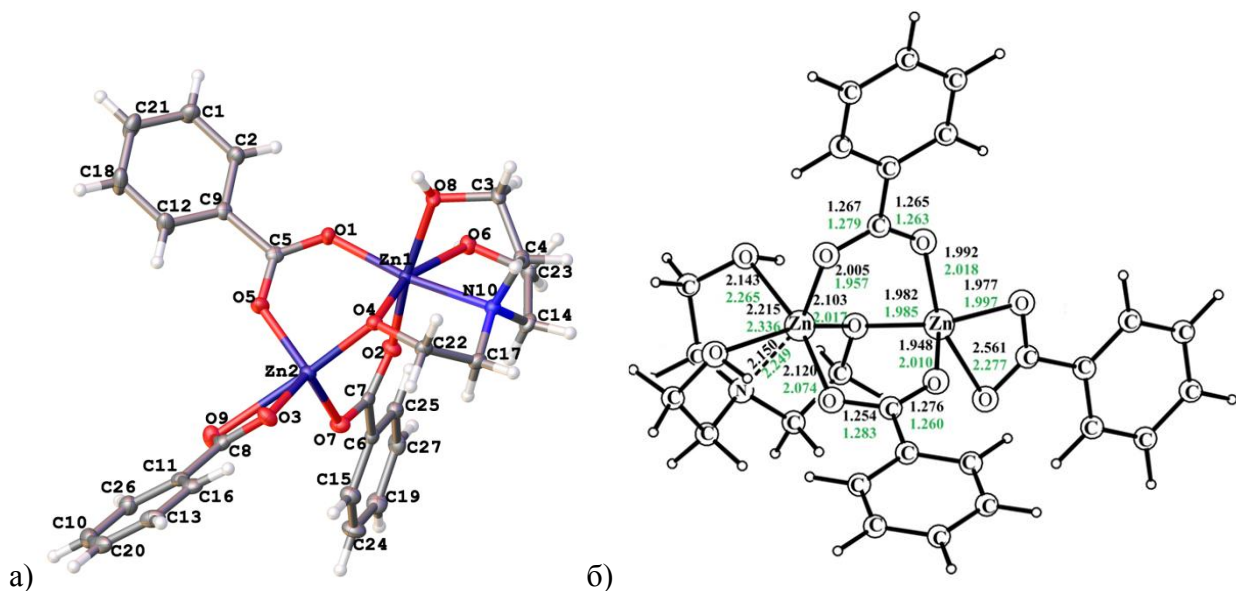


Рисунок 4. Молекулярная структура комплекса **17** с указанием нумерации атомов (а) и его равновесная геометрия (метод V3LYP/6-31(d), Å, зелен. цвет) в сравнении с данными PCA (черн. цвет) (б)

В разделе 2.3.1 представлены результаты исследования ТЕА с солями цинка. Взаимодействием ТЕА с бензоатом цинка в метаноле был получен малорастворимый биядерный комплекс **17** состава $[\text{Zn}_2(\text{TEA})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3]$ (рисунок 4а).

Образование комплекса **17** сопровождалось диссоциацией ТЕА по одной гидроксипропиловой ветви. Два атома цинка (Zn1 и Zn2) связаны через депротонированную ветвь ТЕА (O4) и две COO группы от двух бензоат-лигандов. Расстояние Zn1-Zn2 составляет 3.1850(5) Å. Два атома цинка демонстрируют разные координационные числа – пять (для Zn2) и шесть (для Zn1). Координационный полиэдр Zn1 соответствует искаженному октаэдру (ZnNO₅), а геометрия Zn2 наиболее близка к тригонально-бипирамидальной. Сравнение экспериментальной геометрии комплекса (данные PCA) с теоретической (метод B3LYP/6-31(d)) показывает, что рассчитанные длины связей хорошо согласуются с экспериментальными (рисунок 4б). Единственным исключением является длина связи Zn2-O9 (2.561(2) Å и 2.277 Å).

Кристаллическая структура катионного комплекса [Zn(TEA)(H₂O)₂]SO₄·H₂O (**18**) состоит из моноядерных [Zn(TEA)(H₂O)₂]²⁺ катионов, сульфат анионов и одной молекулы воды (рисунок 5а). Молекула воды и сульфат анионы составляют внешнюю сферу комплекса. Цинк координирован атомом азота (N1) и тремя атомами кислорода (O1, O6 и O9) тетрадентатного ТЕА и двумя атомами кислорода (O3 и O7) двух молекул воды. Координационный полиэдр атома цинка соответствует искаженному октаэдру ZnNO₅-типа.

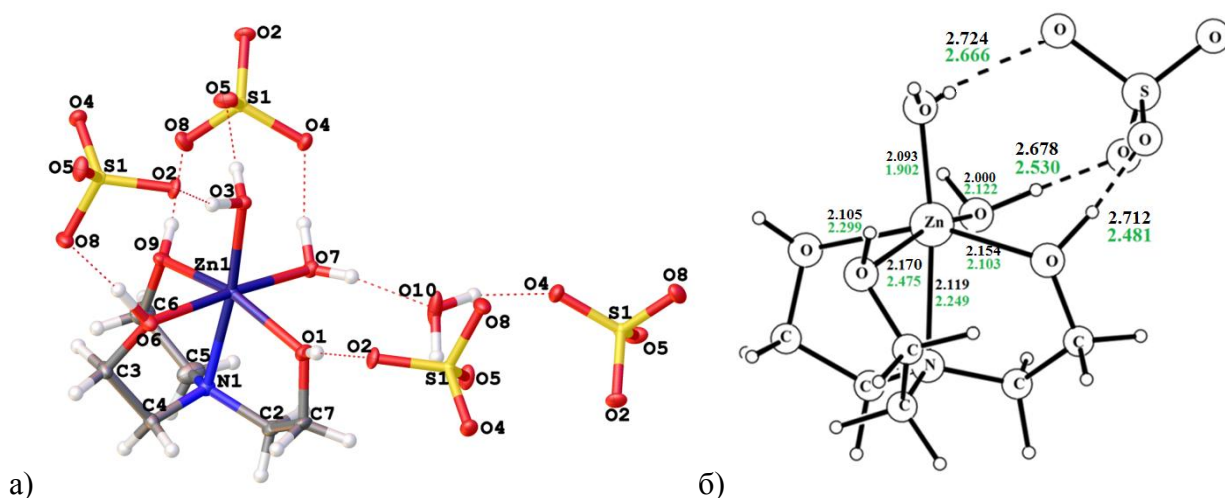


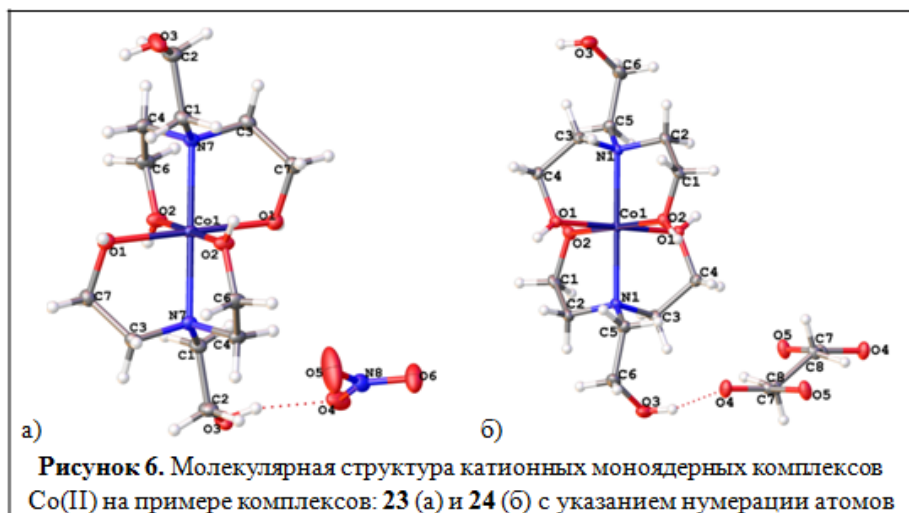
Рисунок 5. Строение комплекса **18** с указанием нумерации атомов (а); равновесная геометрия и водородные связи, рассчитанные методом B3LYP/aug-cc-pVDZ (зелен. цвет) в сравнении с данными PCA (черн. цвет) (б)

Методом B3LYP/aug-cc-pVDZ рассчитана равновесная структура модели [Zn(TEA)(H₂O)₂] SO₄ с тремя водородными связями между катионом и анионом (рисунок 5б). Рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными длинами связей за исключением длины связи Zn1-O6 (эксп. – 2.170(3) Å, теор. – 2.475 Å) и водородной связи O8...O9 (эксп. – 2.712(3) Å, теор. – 2.481 Å).

Взаимодействием ТЕА с циннатом цинка при соотношении 1:1 и 2:1 были получены и выделены Zn(II) комплексы с общей формулой $Zn_n(TEA)(Cin)_m$ (**19**) и $Zn_n(TEA)_2(Cin)_m$ (**20**), соответственно. Образование комплексов различного строения **19** и **20** было подтверждено данными ИК спектроскопии, ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

Раздел 2.3.2 посвящен рассмотрению взаимодействия ТЕА с солями Co(II). Взаимодействием ТЕА с солями кобальта (II) был получен ряд катионных моноядерных комплексов $[Co(TEA)_2](Sal)_2$ (**21**), $[Co(TEA)_2](Cin)_2$ (**22**), $[Co(TEA)_2](NO_3)_2$ (**23**) и $[Co(TEA)_2](Suc)$ (**24**),

состоящих из $[Co(TEA)_2]^{2+}$ катионов и анионов соответствующих кислот. Во всех комплексах **21-24** катионы образованы металлом, связанным с двумя лигандами



тридентатного ТЕА (рисунок 6).

Координационный полиэдр металла соответствует искаженному октаэдру (MN_2O_4).

Методом UB3LYP/aug-cc-pVDZ рассчитана равновесная геометрия квартетного (а) и дублетного (б) электронного состояния $[Co(TEA)_2]^{2+}$ катиона для комплекса **24** (рисунок 7). Экспериментальная геометрия (РСА) октаэдра CoN_2O_4 наиболее близка к теоретическим расчетам для квартетного состояния.

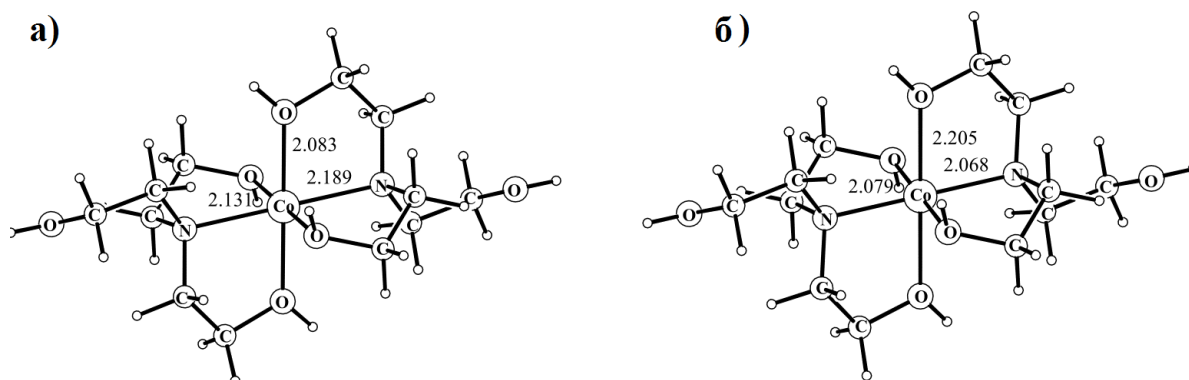


Рисунок 7. Равновесные структуры (UB3LYP/aug-cc-pVDZ) 4A_g квартетного (а) и 2A_g дублетного (б) электронного состояния катионов $[Co(TEA)_2]^{2+}$ (Å)

С целью получения новых комплексов ТЕА было исследовано взаимодействие двух катионных Co(II) комплексов. Было обнаружено, что взаимодействие комплексов **23** и **24** приводит к образованию биядерного, смешанно-лигандного комплекса $[\text{Co}_2(\text{TEA})_2(\text{NO}_3)_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)]$, **25** (схема 3), кристаллическая структура которого была установлена методом РСА.

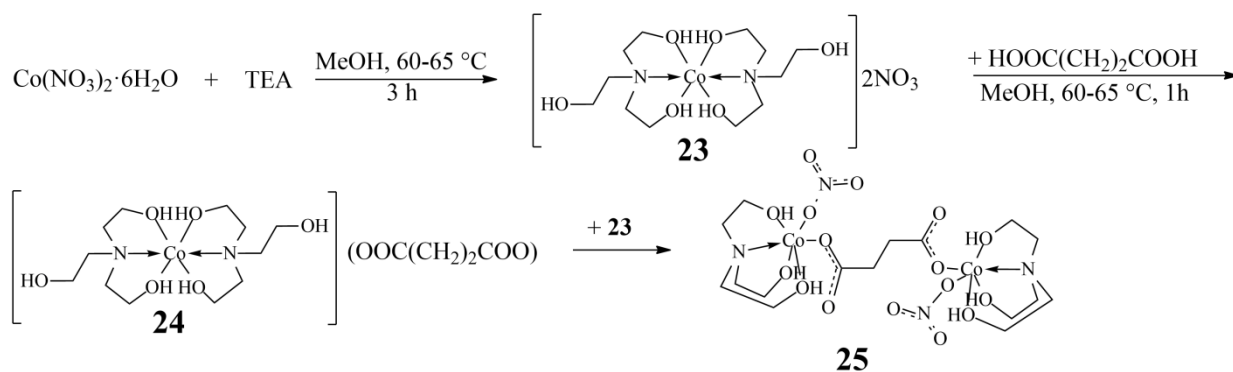


Схема 3. Получение комплексов **23**, **24** и **25**.

Взаимодействием ТЕА с хлоридом кобальта (II) в метаноле был получен и выделен комплекс $[\text{Co}_2(\text{TEA})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (**26**), молекулярная структура которого состоит из $[\text{Co}_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ катионов и двух Cl^- анионов (рисунок 8). Координационный полиэдр атомов Co(II) соответствует искаженному октаэдру (CoNO_3Cl_2). Расстояние между атомами Co1 и Co2 эквивалентно 3.5326(5) Å. Наличие водородных связей между OH-группами ТЕА и Cl^- анионами (рисунок 8) дополнительно стабилизируют структуру комплексного катиона.

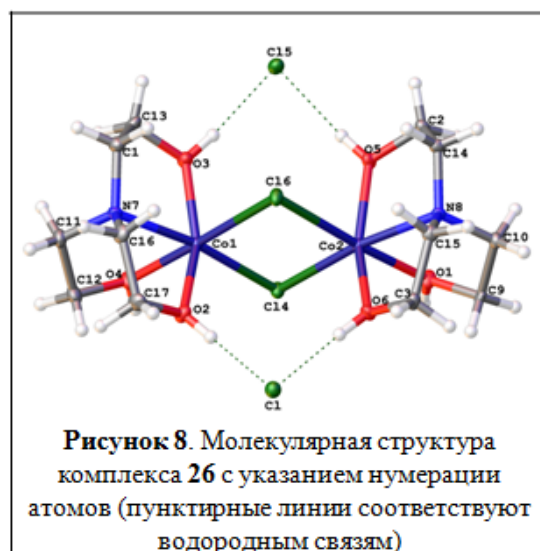


Рисунок 8. Молекулярная структура комплекса **26** с указанием нумерации атомов (пунктирные линии соответствуют водородным связям)

В разделе 2.3.3 рассмотрены комплексы ТЕА с солями меди (II). Взаимодействием ТЕА с сукцинатом Cu(II) был получен катионный комплекс **27**, состоящий из $[\text{Cu}(\text{TEA})_2]^{2+}$ катионов и $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]^{2-}$ анионов. Молекулярная структура комплекса **27** аналогична строению катионных комплексов Co(II) **21-24**, в которых центральный металл координирован двумя лигандами тридентатного ТЕА. Взаимодействие ТЕА с салицилатом и циннаматом меди (II) в водно-метанольной смеси привело к образованию комплексов $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2)_2](\text{H}_2\text{O})$ (**28**) и $[\text{Cu}_2(\text{TEA})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCO}_2)_2](\text{H}_2\text{O})$ (**29**). Кристаллическая структура комплексов содержит димерный биядерный комплекс и одну

молекулу кристаллизационной воды (рисунок 9а). В обоих комплексах ТЕА диссоциирован по одной гидроксиэтильной ветви и действует как тетрадентатный лиганд через атом азота (N1), депротонированный кислород (O7) и два гидроксиэтильных атома кислорода (O2 и O4). Депротонированные атомы кислорода (O7) двух лигандов ТЕА действуют мостиковыми лигандами, образуя координационные связи Cu1-O7 длиной 1.955(3) и 1.936(3) Å. Расстояние Cu-Cu составило 2.8998(8) Å, а угол Cu1-O7-Cu1 равен 96.4(1)°. Координационная геометрия Cu(II) соответствует искаженному октаэдру (CuNO₅). Рассчитанные длины связей (метод B3LYP/6-31(d)) для комплекса **28** хорошо согласуются с данными РСА (рисунок 9б).

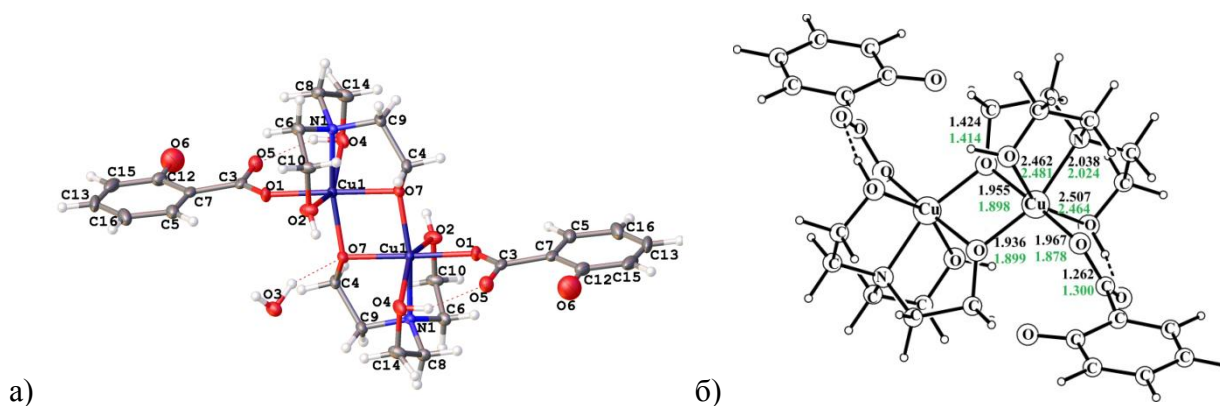


Рисунок 9. Молекулярная структура комплекса **28** с указанием нумерации атомов (а) и его равновесная геометрия (метод B3LYP/6-31(d), Å, зелен. цвет) в сравнении с данными РСА (черн. цвет) (б)

Раздел 2.3.4. посвящен исследованию термической устойчивости Co(II), Cu(II) и Zn(II) комплексов ТЕА в интервале 40–600 °С в динамической атмосфере воздуха (рисунок 10). Деструкция большинства исследуемых комплексов начинается в интервале 150-190 °С и протекает через несколько заметных ступеней потерь массы.

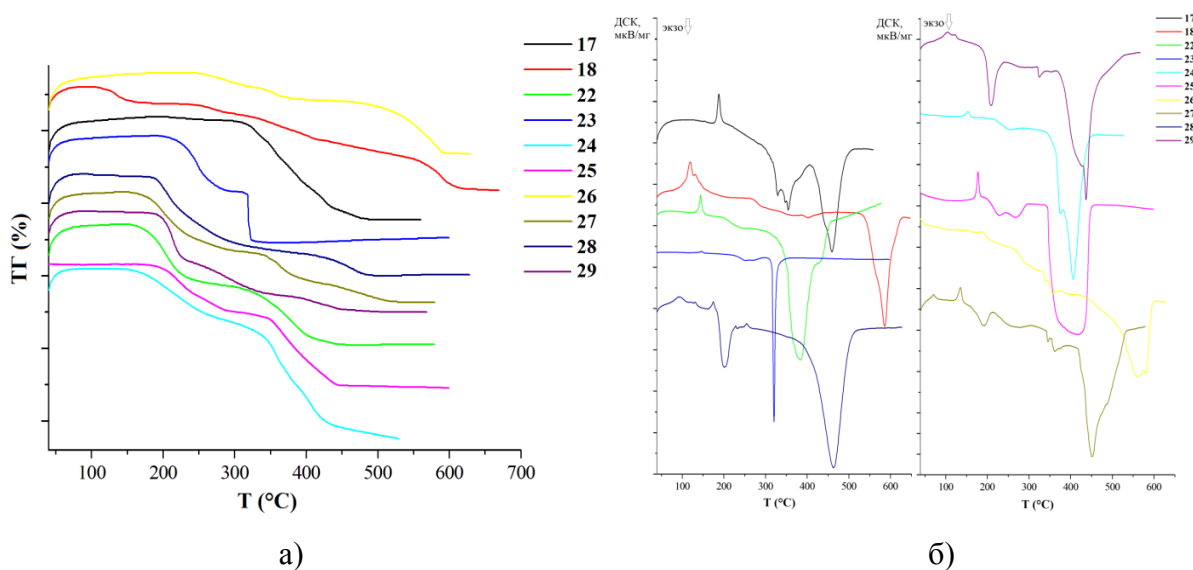


Рисунок 10. ТГ (а) и ДСК (б) кривые комплексов **17**, **18**, **22-29** в интервале 40–650 °С.

Комплекс **18** наименее устойчив к термическому воздействию, его деструкция наступает сразу после плавления (122 °С). Наиболее термически устойчивыми комплексами являются комплексы **17** и **26** с температурами начала деструкции 289 и 265 °С, соответственно. Можно предположить, что на устойчивость комплексов ТЕА влияет их структура и природа лигандов, участвующих в образовании координационных связей с металлом.

Раздел 2.4 посвящен исследованию биологической активности синтезированных трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей и Со(II), Cu(II) и Zn(II) комплексов ТЕА. **В разделе 2.4.1** представлены исследования влияния синтезированных протатранов **1-3, 5, 7, 8, 10, 14** на ростовые свойства

гриба *Rhizopus oryzae* (*R. oryzae*). Из таблицы 3 видно, что наиболее заметным ростостимулирующим действием по отношению к грибу *R. oryzae* F-814 обладают

Концентрация соли, %	Количество биомассы гриба, г/л							
	1	2	3	5	7	8	10	14
0.01	3.5	3.4	2.9	3.7	3.6	3.7	3.7	4.6
0.001	3.7	4.1	3.5	3.8	3.6	3.3	3.8	4.0
0.0001	4.4	3.1	3.8	4.0	4.2	3.3	3.6	3.2

соли коричной (конц. 0.0001 %) и лимонной кислоты (конц. 0.01 %). Прирост биомассы гриба по сравнению с контролем увеличился на 19% и 24 %, соответственно.

В разделе 2.4.2 рассмотрены результаты исследования противомикробной активности некоторых синтезированных протатранов (**1-3, 5, 7, 8-11, 13, 14**) и комплексов ТЕА (**18-20, 22, 27-29**) по отношению к бактериям *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium smegmatis*, грибам *Candida albicans* и *Aspergillus niger*. Практически все исследованные соединения проявили заметную активность по отношению к бактерии *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк), наиболее высокую активность показали протатран **13** (12.5 мкг/мл) и комплексы **18** (12.5 мкг/мл) и **28** (6.2 мкг/мл). Соединения **8** (25 мкг/мл), **13** и **18** (12.5 мкг/мл) также проявили активность к бактерии *Mycobacterium smegmatis*.

В разделе 2.4.3 приведены результаты влияния растворов синтезированных протатранов (**1-3, 5, 7-10, 13**) на ростовые характеристики семян кресс-салата сорта Ажур. Среди исследованных протатранов выявлены соединения (**1, 2** и **7**), оказывающие положительное влияние на прорастание семян и ростовые характеристики проростков кресс-салата. Наиболее комплексное положительное влияние на оцениваемые показатели прорастания семян и ростка проростков оказал протатран коричной кислоты **1** в концентрациях 0.03 и 0.003 мг/л. Протатран салициловой кислоты **3** (конц. 0.03 мг/л) проявил значимое ингибирующее действие на длину корней проростков. Следует

отметить, что более значительно на обработку растворами протатранов реагировали корни проростков.

В третьей главе представлено описание основных методов исследования и методик экспериментов (**раздел 3.1**), приведено описание методов синтеза исследуемых соединений ТЕА и их прекурсоров, а также описана их идентификация (**раздел 3.2**).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Взаимодействием трис(2-гидроксиэтил)амин с биологически активными карбоновыми кислотами впервые синтезирован и идентифицирован ряд трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей (протатранов) $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]_n\text{X}$ ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$; $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2$; $\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})$; $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2(\text{H})$, $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2(\text{H})$; $\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{H})$; $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2(\text{H}))\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{H})$). Показано, что исследуемые протатраны характеризуются температурами плавления до 100 °С и температурами начала деструкции в интервале 122-182 °С.
2. Установлена кристаллическая структура салицилата, гидрооксалата, гидромалоната, гидросукцината и сукцината трис(2-гидроксиэтил)аммония. Показана возможность реализации *эндо*- и *эндо-экзо*-конформации трис(2-гидроксиэтил)аммониевого катиона в зависимости от характера внутри- и межмолекулярных взаимодействий.
3. Разработан одностадийный метод синтеза галогенидов *тетра*трис(2-гидроксиэтил)аммония. Установлена кристаллическая структура солей $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4]\text{Cl}$ и $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4]\text{F}$. Показано, что деструкция солей – одностадийный процесс, который начинается после 220 °С для $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4]\text{Cl}$ и 177 °С для $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4]\text{F}$.
4. Разработаны методы синтеза моно- и биядерных Zn(II), Cu(II) и Co(II) комплексов ТЕА, установлена их кристаллическая структура. Показано, что деструкция большинства исследуемых комплексов ТЕА начинается в интервале 150-190 °С.
5. Впервые методом UB3LYP/aug-cc-pVDZ рассчитана равновесная геометрия квартетного и дублетного электронного состояния $[\text{Co}(\text{TEA})_2]^{2+}$ катиона. Показано, что экспериментальная геометрия октаэдра CoN_2O_4 наиболее близка к теоретическим расчетам для квартетного состояния.
6. Впервые исследовано влияние протатранов на ростовые свойства гриба *Rhizopus oryzae* (F-814). Наиболее заметным ростостимулирующим действием по отношению к грибу обладают соли коричной (конц. 0.0001 %) и лимонной кислоты (конц. 0.01 %).

7. Обнаружено, что большинство синтезированных протатранов и комплексов ТЕА обладают заметной активностью по отношению к бактерии *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк).
8. Впервые среди исследованных протатранов выявлены соединения (протатраны коричной, бензойной и малоновой кислот), оказывающие положительное влияние на прорастание семян и ростовые характеристики проростков кресс-салата сорта Ажур.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.х.н. Кочиной Т.А. за руководство данной работой, д.х.н. Игнатьеву И.С., Фундаменскому В.С. и к.т.н. Уголкову В.Л. за ценные консультации и помощь при выполнении диссертационной работы. Автор также благодарит коллектив сотрудников отдела светофизиологии растений и биопродуктивности агроэкосистем АФИ РАСХН (под руководством к.б.н. Г.Г. Пановой), кафедры технологии микробиологического синтеза СПбГТИ(ТУ) (под руководством к.б.н. Г.Г. Няниковой), кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова (под руководством профессора В.В. Теца) за помощь в исследовании биологической активности синтезированных соединений. Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования», за что автор выражает благодарность сотрудникам данных РЦ и отдельную благодарность к.г.-м.н. А.А. Золотареву, Т.Л. Паникоровскому и В.В. Суслонову.

Автор благодарит Фонд содействия инновациям за предоставленную финансовую поддержку.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. **Кондратенко, Ю. А.** Триэтаноламмониевые соли биологически активных карбоновых кислот / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина, В. С. Фундаменский, Ю. Г. Власов // ЖОХ. – 2015. – Т. 85. – №12. – С. 1978-1983.
2. **Kondratenko, Y.** Triethanolammonium salicylate – protic alkanolammonium ionic liquid / Y. Kondratenko, T. Kochina, V. Fundamensky, I. Ignatyev, T. Panikorovskii, G. Nyanikova // J. Mol. Liq. – 2016. – Vol. 221. – P. 1218-1224.
3. **Кондратенко, Ю. А.** Протонные алканоламмониевые ионные жидкости на основе триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина, В. С. Фундаменский // ФХС. – 2016. – Т. 42. – №6. – С. 807-814.

4. Fundamensky, V. S. Ionic liquids based on triethanolammonium salts of dicarboxylic acids (oxalic, malonic, succinic). Crystal structure and cation-anion interaction / V. S. Fundamensky, T. A. Kochina, **Y. A. Kondratenko**, A. A. Zolotarev, Yu. G. Vlasov, I. S. Ignatyev // *J. Mol. Liq.* – 2017. – Vol. 230. – P. 113–120.
5. **Кондратенко, Ю. А.** Синтез, строение и термическое поведение комплекса $\{Co_2[N(CH_2CH_2OH)_3]_2Cl_2\}Cl_2$ / Ю. А. Кондратенко // *ЖОХ.* – 2017. – Т. 87. – №4. – С. 698–700.
6. **Kondratenko, Y.** Synthesis and crystal structure of two zinc-containing complexes of triethanolamine / Y. Kondratenko, V. Fundamensky, I. Ignatyev, A. Zolotarev, T. Kochina, V. Ugolkov // *Polyhedron.* – 2017. – Vol. 130. – P. 176–183.
7. **Кондратенко, Ю. А.** Характеристика протонных ионных жидкостей на основе триэтаноламмониевых солей биологически активных карбоновых кислот и их влияние на ростовые свойства гриба *Rhizopus oryzae* / Ю. А. Кондратенко, Г. Г. Няникова, К. В. Молчанова, Т. А. Кочина // *ФХС.* – 2017. – Т. 43. – №5. – С. 496–503.
8. Ignatyev, I. Synthesis and characterization of cobalt(II) complexes with triethanolamine and succinate and/or nitrate anions / I. Ignatyev, **Y. Kondratenko**, V. Fundamensky, T. Kochina // *Transition Metal Chemistry.* – 2018. – Vol. 43. – No. 2. – P. 127–136.

Тезисы докладов

9. **Кондратенко, Ю. А.** Хлорид тетраакис(2-гидроксиэтил)аммония и новые соединения гипервалентного кремния на его основе / Ю. А. Кондратенко // Сборник тезисов XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (10–12 декабря 2014 г. Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во «Лема», 2014. – С. 129–130.
10. **Кондратенко, Ю. А.** Триэтаноламмониевые соли карбоновых кислот / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина, В. С. Фундаменский // Сборник тезисов V научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки - 2015» (25–27 марта 2015 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2014. – С. 55.
11. **Kondratenko, J. A.** New compounds based on (2-hydroxyethyl)amine / J. A. Kondratenko, T. A. Kochina // Book of abstracts of IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev-2015” (7–10 of April 2015, Saint Petersburg). – Spb. – P. 245–246.
12. **Кондратенко, Ю. А.** Триэтаноламмониевые соли карбоновых кислот. Молекулярное строение и взаимодействие с солями Ag(I) / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина // Сборник материалов научного форума «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015» (20–22 октября 2015 г., Санкт-Петербург). – М.: ООО «Буки Веди», 2015. – С. 91–94.
13. **Кондратенко, Ю. А.** Дизайн соединений атрановой структуры – перспективный путь создания новых материалов / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Тучина, Т. А. Кочина // Сборник тезисов Региональной конференции «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (22–23 октября 2015, Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во «Лема», 2015. – С. 34.
14. **Кондратенко, Ю. А.** Триэтаноламмониевые соли карбоновых кислот: синтез, исследование и дизайн новых соединений / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина // Сборник тезисов Международного симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (24–26 ноября 2015 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ИХС РАН, 2015. – С. 143–144.
15. **Кондратенко, Ю. А.** Молекулярная и кристаллическая структура металлоорганических производных триэтанолamina / Ю. А. Кондратенко, Е. О. Атепалихина, Т. А. Тучина, Т. А. Кочина // Материалы научной конференции «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (4–5 марта 2016 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во «Лема», 2016. – С. 96–99.
16. **Кондратенко, Ю. А.** Материалы биоцидного действия на основе производных триэтанолamina / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина // Тезисы докладов II Всероссийской

научно-технической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (24, 25 марта 2016 г., Санкт-Петербург). – СПб.: СПбГИКиТ, 2016. - С. 50-52.

17. **Кондратенко, Ю. А.** Синтез и строение металлоорганических производных триэтаноламина / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016» (27 июня – 1 июля 2016 г., Санкт-Петербург (пос. Репино)). – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – С. 758-759.

18. **Кондратенко, Ю. А.** Строение $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ катиона в триэтаноламмониевых солях двухосновных кислот / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016» (27 июня – 1 июля 2016 г., Санкт-Петербург (пос. Репино)). – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – С. 125-126.

19. **Кондратенко, Ю. А.** Синтез и строение комплекса $[\text{Zn}_2(\text{TEA})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3]$ / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Тучина, Т. А. Кочина // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (26-30 сентября 2016 г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – Т. 1. – С. 227.

20. **Кондратенко, Ю. А.** Синтез, строение и свойства внутрикомплексных Co(II) -содержащих производных триэтаноламина / Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина // Тезисы докладов Региональной конференции «Инновационно - технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России». (5-7 октября 2016 г., Санкт-Петербург). – СПб: Изд-во «Лема», 2016. – С. 62.

21. **Kondratenko, Y. A.** Synthesis, structure and properties of complexes based on the tris(2-hydroxyethyl)amine, biogenic metals and carboxylic acids / Y. A. Kondratenko, I. S. Ignatyev, T. A. Kochina // Book of Abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. (October 2-6, 2017, Nizhny Novgorod). – P. Y34.

22. **Кондратенко, Ю. А.** Внутрикомплексные соединения трис(2-гидроксиэтил)амин – перспективные компоненты в составе композиционных материалов биоцидного действия / Ю. А. Кондратенко // Сборник трудов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (17-20 октября 2017 г, Москва). – М.: ИМЕТ РАН, 2017. – С. 36.

23. **Кондратенко, Ю. А.** Синтез, строение и свойства координационных соединений на основе трис(2-гидроксиэтил)амин, переходных биометаллов и карбоновых кислот / Ю. А. Кондратенко // Сборник тезисов XVI Молодежной научной конференции ИХС РАН (5-6 декабря 2017 г, Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во «Лема», 2017. - С. 26.