

**Российский фонд фундаментальных исследований
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ООО «БРУКЕР»**

**СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**Тезисы докладов
XII Международной конференции
г. Туапсе, 13–19 сентября 2015 г.**

**Краснодар
2015**

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344
С 714

Редакционная коллегия:
доктор химических наук
В.Т. Панюшкин,
кандидат химических наук
Ф.А. Колоколов,
кандидат химических наук
М.Е. Соколов

С 714 Спектроскопия координационных соединений: тез. докл.
XII Междунар. конф. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2015. – 324 с.
– 500 экз.
ISBN 978-5-8209-1128-6

Настоящее издание содержит тезисы докладов XI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», посвященной актуальным проблемам развития спектроскопических методов исследования координационных соединений. Рассматриваются методы и технические средства спектральных исследований процессов комплексообразования в растворе, вопросы строения и свойств комплексных соединений, использования практически важных свойств комплексных соединений в электронике, экологии, медицине, фармакологии и других областях науки и техники.

Адресуется специалистам в области координационной химии и спектральных методов исследования, а также магистрантам и аспирантам высших учебных заведений.

Мероприятие проведено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 15-03-20415.

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344

ISBN 978-5-8209-1128-6

© Кубанский государственный
университет, 2015

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
XII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ»**

В.Т. Панюшкин	<i>председатель</i> , д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Н.Н. Буков	<i>зам. председателя</i> , д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Ф.А. Колоколов	<i>ученый секретарь</i> , канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
G. Jonusauskas	Cand. Sci. (Phys.-Math.), Bordeaux University (Talence)
V.I. Kharisov	Dr. Sci. (Chem.), Universidad Autonoma de Nuevo Leon (Mexico)
В.П. Анаников	член-корреспондент РАН, ИОХ РАН (Москва)
В.К. Бельский	д-р хим. наук, РФФИ (Москва)
В.А. Варнек	канд. хим. наук, ИНХ СО РАН (Новосибирск)
В.К. Воронов	д-р хим. наук, ИрГТУ (Иркутск)
Г.А. Душенко	д-р хим. наук, ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону)
И.Л. Еременко	академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)
В.В. Минин	д-р хим. наук, ИОНХ РАН (Москва)
В.И. Минкин	академик РАН, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
И.Е. Михайлов	д-р хим. наук, ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону)
В.М. Новоторцев	академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)
А.Д. Помогайло	д-р хим. наук, ИПХФ РАН (Черноголовка)
О.А. Райтман	канд. хим. наук, ИФХЭ РАН (Москва)
А.В. Ротов	канд. хим. наук, ИОНХ РАН (Москва)
Н.М. Сергеев	д-р хим. наук, химический факультет МГУ (Москва)
А.А. Сидоров	д-р хим. наук, ИОНХ РАН (Москва)
М.Е. Соколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.И. Чижик	д-р физ.-мат. наук, СПбГУ (Санкт-Петербург)

РАБОЧАЯ ГРУППА ОРГКОМИТЕТА

С.А. Аванесов	инженер, КубГУ (Краснодар)
А.Н. Кулясов	студент, КубГУ (Краснодар)
М.А. Назаренко	инженер, КубГУ (Краснодар)
А.А. Николаев	студент, КубГУ (Краснодар)
Е.В. Шкуропат	студент, КубГУ (Краснодар)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТРИЦЫ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

В.Т. Панюшкин

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
panyshkin@chem.kubsu.ru*

При изучении методом ЯМР реакции комплексообразования

$$M + L \leftrightarrow ML, \quad (1)$$

где M – парамагнитный ион; L – лиганд, обычно используют классическое описание формы спектра с помощью уравнения ГМС – Мак Коннела [1], представляющего собой уравнения Блоха для макроскопической намагниченности, модифицированные добавлением обменного члена. Такое описание оправдывает себя при исследовании достаточно простых систем, дающих спектры ЯМР первого порядка. При описании более сложных систем, в спектрах которых проявляется спин-спиновая связь, этот подход затруднен, хотя на практике именно этот случай наиболее распространен и интересен.

Нами [2, 3] было предложено использовать для описания спектра системы (1) квантовомеханического формализма спиновой матрицы плотности. Состояние молекулы лиганда в первой координационной сфере парамагнитного иона было описано матрицей плотности ρ_m , а состояние свободной молекулы в растворе – матрицей плотности ρ . При столкновении окруженного сольватной оболочкой иона с молекулой лиганда последняя внедряется во внутреннюю координационную сферу иона-комплексообразователя, что приводит к изменению матрицы плотности $\rho \rightarrow \rho_m$. При диссоциации комплекса происходит обратный переход $\rho_m \rightarrow \rho$. Таким образом, реакция (1) сопровождается двумя процессами, которые можно охарактеризовать временами корреляции τ и τ_m соответственно. Тогда уравнения движения для матриц плотности можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \left(\rho_m - \frac{\rho}{\tau} - \rho T_2 + i[\rho, H] \right), \\ \frac{d\rho_m}{dt} &= \left(\rho - \rho_m \right) \tau_m - \frac{\rho_m}{T_{2m}} + i[\rho_m, H_m], \end{aligned} \quad (2)$$

где T_2 и T_{2M} – времена поперечной релаксации для ядер в молекулах лиганда в диссоциированном и закомплексованном состояниях соответственно; H и H_M – спин-гамельтонианы во вращающейся системе координат. В общем случае в уравнении (2) вместо $\frac{1}{T_{2M}}$ следует иметь в виду некоторый релаксационный оператор H , поскольку для ядер молекулы в комплексе время релаксации может сильно зависеть от расстояния до иона-комплексообразователя и поэтому T_{2M} может быть неодинаковым для разных ядер. Это обстоятельство необходимо учитывать при состоянии уравнений (2) для матричных элементов ρ_M . T_2 во всех уравнениях одно и то же, так как предполагается, что время поперечной релаксации определяется неоднородностью внешнего магнитного поля.

В качестве примера практического использования предложенной феномологической теории можно рассмотреть реакцию (1), где α содержит два взаимодействующих спина A и B . Тогда гамильтониан этой системы будет

$$H = (\omega - \omega_{0L})(I_Z^A + I_Z^B) + \delta(I_Z^A - I_Z^B) + \zeta(\vec{I}_A \cdot \vec{I}_B) + \omega_1(I_X^A + I_X^B), \quad (3)$$

где ω_{0L} – резонансная частота; δ – половина химического сдвига ядер A и B ; ζ – константа спин-спиновой связи; $\omega_1 = \gamma H_1$ – амплитуда разночастотного поля. Все параметры в уравнении (3) выражены в рад·с⁻¹. Аналогичное уравнение можно записать и для спин-гамильтониана ядер молекулы в комплексе с металлом. Вклад в матрицу последнего члена уравнения (3) при достаточно малой амплитуде разночастотного поля равен

$$\omega_1(\rho^{ii} - \rho^{jj}) = C_{ij} = C. \quad (4)$$

При этом константа C может быть равной нулю для отдельных так называемых комбинационных переходов. Как показано в наших работах [2–4], для построения теоретического спектра необходимы лишь диагональные элементы матрицы ρ или ρ_M и матрицы понижающего оператора:

$$I^- = \sum(I_X^\delta - iI_Y^\delta). \quad (5)$$

Тогда в экспериментальных наблюдениях спектр ЯМР есть мнимая часть комплексной поперечной намагниченности:

$$G = S_v(\rho \cdot I^-). \quad (6)$$

Предложенный теоретический подход нашел практическое приложение при решении различных физико-химических задач (изменение спиновой системы при комплексообразовании, определение стереометрии молекул, термодинамических и кинетических параметров и др.) [4, 5].

В последнее время [6] нами проведены квантово-химические расчеты спиновых систем радиочастотных импульсных экспериментов (2М) ЯМР, которые показали, что наиболее строгое описание достигается на основе матрицы спиновой плотности.

1. Панюшкин В.Т. Спектроскопия координационных соединений РЗЭ. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 1984. 128 с.

2. Панюшкин В.Т., Шумкин А.М. Изучение динамической системы парамагнитный ион-органический субстрат методом полного анализа формы спектра ЯМР // Коорд. химия. 1980. Т. 6, № 11. С. 1626–1630.

3. Панюшкин В.Т., Шумкин А.М. Определение времен релаксации и предельных парамагнитных сдвигов по полной форме линии в спектрах ЯМР // Теор. и exper. химия. 1983. Т. 19, № 2. С. 252–255.

4. Panyushkin V.T., Khachatryan A.S. Mixed-ligand complexes of three valent lanthanide ions with acetyl-acetone and some organic unsaturated acids // Polyhedron. 1998. Vol. 17, № 18. P. 3053–3058.

5. Панюшкин В.Т., Волинкин В.А. О возможности определения параметров реакции комплексообразования методом спиновой системы лиганда // Журнал структурной химии. 2000. Т. 43, № 3. С. 660–664.

6. Бородкин Г.С., Черныш Ю.Е., Волинкин В.А., Панюшкин В.Т. Применение селективной двумерной обменной спектроскопии ЯМР к изучению молекулярных динамических процессов // Химическая физика. 2015. Т. 34, № 4. С. 6–19¹.

¹ В конце каждого тезиса приводится список использованной литературы.

ULTRAFAST ELECTRONIC PROCESSES IN (SUPRA)MOLECULAR SYSTEMS

G. Jonusauskas

*Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux University, 351
cours de la Libération, 33405 Talence, France
gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr*

Since the invention of pulsed lasers, time resolved spectroscopic methods observed tremendous developments. The research around the world in different fields from physics and chemistry to biology, medicine and material science, widely utilize ultrafast optical spectroscopies nowadays.

With pulse duration of 100 fs or less, it is possible to access most of the dynamics occurring in the excited electronic states: internal conversion, vibrational relaxation, intersystem crossing and many other processes leading to reactive pathways. The interplay between different electronic states often corresponding to different molecular geometries can be revealed and these studies can be profitable for the conception of new intelligent materials.

In this report, I will present numerous applications of practical value we continue to develop exploiting photoinitiated electronic processes in molecular and supramolecular systems. Since molecular association affects the energies of electronic levels, chemical recognition is among the most natural applications exploiting the energy and electron transfer in these supramolecular compounds [1]. As well as chemical sensing when energy or electron transfer is present but also photocatalytic processes can be initiated [2], singlet oxygen generation can be obtained [3], excited state lifetime can be spectacularly increased [4], etc.

1. P. A. Panchenko et al, *Dyes and Pigments*. 2013. T. 98. P. 347.
2. L. Harmand et al, , *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. Vol. 51. P. 7137.
3. P. Batat et al, *Journal of Physical Chemistry A*. 2011. Vol. 115. P. 14034.
4. Y. Leydet et al, *Journal of the American Chemical Society*. 2007. Vol. 129. P. 8688.

АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПО СПЕКТРАМ ЯМР, ИЗМЕНЕННЫХ ПАРАМАГНИТНЫМИ МЕТКАМИ

В.К. Воронов, И.А. Ушаков, С.Н. Адамович²

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия

voronov@istu.edu

Довольно быстро после открытия явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах стало ясно, что оно ляжет в основу мощного метода исследования строения вещества и его свойств. Многочисленные публикации, описывающие применение ЯМР в различных областях исследований, подтвердили это. Высокая эффективность использования ЯМР для решения самых разнообразных задач, связанных с исследованием строения и поведения многоэлектронных (молекулярных) систем, обусловлена прогрессом как техники спектроскопии ЯМР, так и достижениями в изучении самого явления. Что касается последнего, то подтверждением тому служит раздел исследований, основанный на анализе спектров ЯМР, трансформированных электронно-ядерным или сверхтонким взаимодействием между нескомпенсированным электронным спином (неспаренными электронами) и резонирующими ядрами. Как правило, имеются в виду комплексы, специфика которых определяется электронами на *d*- или *f*-орбиталях. В частности, было показано, что использование спектров ЯМР высокого разрешения, трансформированных парамагнитными комплексами (**парамагнитными метками**), позволяет получать ценную информацию о строении молекул.

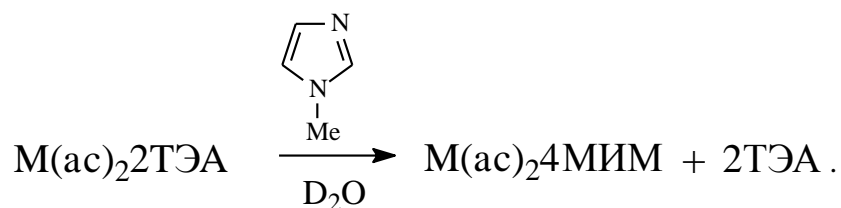
В докладе будут проиллюстрированы современные возможности использования специфики явления ЯМР высокого

² Здесь и далее первым в коллективе авторов указывается докладчик.

разрешения в парамагнитных системах для изучения строения и внутримолекулярной динамики координационных соединений.

Обнаруженный нами ранее механизм лигандного обмена в растворах металлизированных алканоламмониевых ионных жидкостей с триэтанололамином (ТЭА) [1] побудил исследовать возможность конкурентной координации ТЭА с другими лигандами ряда азолов.

На примере комплексов $\text{Cd}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{ТЭА}$, $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{ТЭА}$, $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{ТЭА}$ и $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{ТЭА}$ методами спектроскопии ЯМР высокого разрешения нами продемонстрировано замещение в них ТЭА лиганда 1-метилимидазолом (МИМ). Образование комплексов $\text{Cd}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{МИМ}$ и $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{МИМ}$ подтверждается изменением ХС сигналов протонов H_2 и H_4 по сравнению с сигналами свободного 1-метилимидазола. Кроме того, анализ изменения ХС атома азота N_3 позволяет надежно установить наличие координации $\text{M} \leftarrow \text{N}_3$.



Наиболее яркое проявление конкурентного замещения ТЭА 1-метилимидазолом наблюдается при ЯМР ^1H мониторинге лигандного обмена в парамагнитных представителях ряда ($\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{ТЭА}$ и $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{ТЭА}$). Характерной особенностью этих спектров является слабopольное смещение резонансов протонов гетероцикла в район 30–40 м.д. при образовании комплексов состава $\text{M}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{МИМ}$ [2].

1. Ушаков И.А., Воронов В.К., Гришмановский Д.С., Адамович С. Н., Мирсков Р. Г., Мирскова А.Н. Спектры ЯМР металлизированных алканоламмониевых ионных жидкостей // Изв АН. Сер. Хим. 2015. №1. С. 58–61.

2. Воронов В.К., Ушаков И.А. Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения в парамагнитных комплексах // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 10. С. 915–928.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

В.И. Чижик, П.А. Куприянов

Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, Россия

chizhik@nmr.phys.spbu.ru

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяется для качественного и количественного анализа. Анализ основывается на регистрации ЯМР-спектров, а также на измерении времен релаксации и коэффициентов диффузии. Наиболее четко выраженной тенденцией в ЯМР-спектроскопии являются эксперименты в сильных магнитных полях. Но даже в самом современном ЯМР-спектрометре инструментальное уширение линий – около 100 мГц, и это значение хуже, чем естественная ширина линий в большинстве жидкостей (по крайней мере, для протонного резонанса). В последнее десятилетие внимание ученых было обращено к ЯМР-спектроскопии в слабых полях (см., например, [1] и ссылки в ней), особенно в магнитном поле Земли. Выяснилось, что спектры ЯМР в слабых полях могут быть довольно сложными, несмотря на отсутствие расщеплений из-за влияния электронного экранирования (химических сдвигов).

Интересные особенности имеет ЯМР-релаксометрия с использованием быстрого циклирования магнитного поля. Этот метод, использующий относительно слабые магнитные поля, особенно перспективен для исследования медленных движений в жидких средах и межмолекулярного вклада в релаксацию.

Развито много приложений ядерного магнитного резонанса в поле Земли, но долгое время ЯМР в геомагнитном поле использовался в основном в магнитометрии. Сейчас большое значение приобрела проблема безопасности в общественных местах. Обычно для этих целей используют рентгеновские лучи и индукционные датчики. Однако эти методы не могут обеспечить для надёжного обнаружения жидких взрывчатых и других опасных соединений. Поэтому развитие методов оперативного определения типов жидкостей без повреждения

упаковки является насущной задачей. Метод ЯМР в поле Земли позволяет анализировать жидкости как в малых, так и больших ёмкостях, причём без вскрытия и даже в тонких диамагнитных металлических банках. Метод может значительно усилить позиции магнитного резонанса в аспекте дистанционного обнаружения запрещенных веществ (в дополнение к ЯКР).

Основным недостатком ЯМР в слабых магнитных полях является низкая чувствительность из-за малой ядерной намагниченности и резонансной частоты (около 2 кГц). Компенсировать уменьшение интенсивности ЯМР-сигнала в слабых магнитных полях, включая поле Земли, позволяют различные приемы. В самом удобном и универсальном подходе, предложенном в одной из первых работ в этой области [2], используется предварительная поляризация ядер с помощью дополнительного относительно сильного магнитного поля, создаваемого обычно приёмной катушкой датчика ЯМР. Однако создание сильного поляризующего поля предъявляет жесткие требования к источникам питания. Поэтому очень важно увеличить эффективность методов предварительной поляризации ядер.

В работе рассмотрено несколько оригинальных подходов к проблеме повышения эффективности метода ЯМР в магнитном поле Земли:

- 1) поляризация ядер переменным полем низкой частоты ($F \ll 1/T_1$);
- 2) оптимизация времени поляризации ядер;
- 3) селективное воздействие на спектральные линии.

Различные аспекты работы были поддержаны грантами РФФИ (13-03-91372 СТ-а) и Санкт-Петербургского государственного университета (тема 11.0.63.2010).

1. F. Dalitz, M. Cudaj, M. Maiwald, G. Guthausen. Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy // Progr. in Nucl. Magn. Reson. Spectroscopy. 2012. Vol. 60. P. 52–70.
2. M. Packard, R. Varian. Bull. Amer. Phys. Soc. 1953. Vol. 28. P. 7.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ В ПАРАМАГНИТНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

В.В. Минин

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
minin@igic.ras.ru*

На протяжении последних пятидесяти лет электронный парамагнитный резонанс остается одним из ведущих методов исследования в химии координационных соединений, содержащих парамагнитные ионы переходных металлов. Причины столь устойчивой популярности понятны. Типичный спектр ЭПР жидкого или замороженного раствора комплекса представляет собой набор линий сверхтонкой структуры от ионов металла и лигандов. При этом по числу линий, их относительной интенсивности и положениям часто удается сделать вполне определенные выводы о составе и строении координационной сферы металла, степени ковалентности связи металл–лиганд. Наблюдая изменения в спектрах при введении в систему каких-либо реагентов или вариации внешних условий, можно судить о характере протекающих процессов и идентифицировать продукты без их выделения из реакционной среды.

С развитием вычислительной техники и расширением библиотеки программ чрезвычайно плодотворным становится методика решения эффективного спинового гамильтониана (СГ), отвечающего выбранной модели электронного и геометрического строения исследуемой системы многократным построением теоретических спектров при последовательно уточняемых значениях параметров модели до достижения наилучшего согласия теории с экспериментом.

Исходя из реальных потребностей, наибольшее внимание уделено комплексам со спином $S = 1/2$, к числу которых относятся все моноядерные соединения, имеющие конфигурации d^1 или d^9 , а также низкоспиновые комплексы с конфигурациями d^5 и d^7 .

Всё многообразие спектров ЭПР, включая агрегатное состояние изучаемой системы, индивидуальные особенности центрального атома металла, число и природу лигандов, можно описать одним из приведенных далее спиновых гамильтонианов. Спиновый гамильтониан – это оператор энергии взаимодействия спина неспаренного электрона с ядерными спинами (если они не равны 0) самого металла и лигандов, входящих в состав комплекса.

$$\text{Изотропный СГ:} \quad \hat{H} = g\beta H \hat{S} + A^0 \hat{I} \hat{S},$$

где g – усредненная компонента g -тензора мономера; A^0 – усредненная компонента СТС-тензора; $S = 1/2$, I – ядерный спин. Этим СГ описываются спектры ЭПР в растворах или газах.

Ромбически-искаженный СГ со сверхтонким взаимодействием:

$$\hat{H}_{solid} = g_z \beta H_z \hat{S}_z + g_x \beta H_x \hat{S}_x + g_y \beta H_y \hat{S}_y + A \hat{I}_z \hat{S}_z + B \hat{I}_x \hat{S}_x + C \hat{I}_y \hat{S}_y,$$

где g_z, g_x, g_y – z, x, y компоненты g -тензора; A, B, C – компоненты СТС-тензора; $\hat{S}_z, \hat{S}_x, \hat{S}_y$ – проекции оператора спина «мономера» на координатные оси; $S = 1/2$, O_z, O_x, O_y – проекции оператора ядерного спина центрального атома мономера на координатные оси; I – спин ядра. Этим СГ описываются все спектры поликристаллических или замороженных образцов комплексов.

Ромбически-искаженный СГ «димера» со спином $S = 1$, с зеемановским, сверхтонким и тонким взаимодействием:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{solid} = & g_z \beta H_z \hat{S}_z + g_x \beta H_x \hat{S}_x + g_y \beta H_y \hat{S}_y + A \hat{I}_z \hat{S}_z + B \hat{I}_x \hat{S}_x + C \hat{I}_y \hat{S}_y + \\ & + D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}(\hat{S} + 1)) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \end{aligned}$$

где g_z, g_x, g_y – z, x, y -компоненты g -тензора; A, B, C – z, x, y -компоненты тензора СТС; $\hat{S}_z, \hat{S}_x, \hat{S}_y$ – проекции оператора спина на координатные оси; $S = 1$; O_z, O_x, O_y – проекции оператора ядерного спина на координатные оси; $I = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, причем концентрации комплексов с различными ядерными спинами одинаковы; D, E – компоненты тензора тонкой структуры – расщепления в нулевом поле и ромбического искажения соответственно.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И УПРАВЛЕНИЕ ФОТО- И МЕХАНОСТИМУЛИРОВАННЫМИ ПРОЦЕССАМИ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РЗЭ И p-ЭЛЕМЕНТОВ

*А.Г. Мирочник, И.В. Калиновская, П.А. Жихарева,
Т.В. Седакова, Е.В. Федоренко, Б.В. Буквецкий, А.С. Шишов,
Г.О. Третьякова, Н.В. Петроченкова*

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской
академии наук, г. Владивосток, Россия
mirochnik@ich.dvo.ru*

В докладе представлены данные о взаимосвязи строения, люминесцентных, механолюминесцентных, термохромных, оптических хемосенсорных и фотохимических свойств координационных соединений РЗЭ и полимерных композиций на их основе; соединений галогенидов Te(IV) и Sb(III) с внешнесферными азотсодержащими катионами; β -дикетонатов дифторида бора.

Методами стационарной и времяразрешенной спектроскопии исследованы процессы агрегации ряда β -дикетонатов дифторида бора в растворах и кристаллах.

Полученные данные могут быть использованы при разработке оптических хемосенсорных материалов для детектирования паров химических соединений, включая газы-метаболиты, в частности, паров полярных растворителей, аммиака, ацетона и моноциклических ароматических углеводородов. Приведены примеры нано- и микроструктурированных функциональных оптических материалов на основе комплексных соединений лантаноидов и бора. Показаны примеры оптических материалов перспективных для разработки устройств для преобразования и обработки оптических сигналов, записи как статических, так и динамических оптических элементов хранения и обработки оптической информации, для голографии, устройств интегральной оптики. Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники.

СПИНОВЫЕ ИЗОМЕРЫ ВОДЫ. МИФ ИЛИ РЕАЛЬНОСТЬ?

Н.М. Сергеев

Химический факультет МГУ, г. Москва, Россия

sergeyev2010@.yandex.ru

Явление спиновой изомерии известно с 1930-х гг. Оно возникло как следствие введения понятия спина частицы. Было показано, что и электрон, и протон имеет спин $1/2$. Таким образом, системы, имеющие пару протонов (например H_2) могут иметь суммарный спин, равный 1 (параллельная ориентация спинов) или 0 (антипараллельная ориентация).

Ядерные спиновые изомеры были открыты в конце 1920-х гг., когда *орто*- и *пара*-формы водорода были разделены с помощью техники глубокого охлаждения газа. Эта техника оказалась успешной из-за очень существенного различия в колебательных подуровнях для *орто*- и *пара*-состояний молекулы H_2 . Причем *пара*-изомер имеет более глубокую систему уровней, поэтому этот изомер более предпочтителен при низких температурах (до 20К). Исследования более тяжелых соединений были затруднены до недавнего времени из-за отсутствия методов разделения спиновых изомеров. Первое разделение для тяжелых молекул (CH_3F) было достигнуто с помощью техники, основанной на Light-Induce Drift effect (эффект стимулированного светом дрейфа, или LID effect). Позже были обогащены изомеры H_2O , H_2CO , Li_2 , and C_2H_4 . Уже известно несколько практических приложений спиновых изомеров. Например, изомеры могут влиять на химические реакции, могут существенно увеличивать сигналы ЯМР и использоваться как спиновые метки в техниках ЯМР-спектроскопии.

Поэтому был естественен интерес к публикации в журнале Science статьи Тихонова и Волкова, посвященной хроматографическому разделению спиновых изомеров воды. Для регистрации изомеров авторы использовали специальную технику, основанную на лампе обратной волны. Авторам удалось найти два близко расположенных колебания – линии при

36,605 см⁻¹ (*орто*-вода) и линия при 37,137 см⁻¹ (*пара*-вода). Было показано, что отношение О/Р существенно зависит от времени. Ведущий фронт рабочего импульса в начале обогащался *орто*-молекулами, а его хвост после 4–5 часов – *пара*-молекулами.

Однако многочисленные проверки этого открытия не подтвердили результаты работы Тихонова и Волкова (см. например, работу Вебера и др.[3]. Поэтому интерес представляет анализ истинного состояния дел с разделением спиновых изомеров воды и выяснении вопросов: что же тут миф и есть ли тут реальность?

1. Chapovsky P.L. Enrichment of nuclear spin isomers by molecular coherent control // RIKEN Review. 2002. № 44. P. 30–33.

2. Tikhonov V.I., Volkov A.A. Separation of Water in Its Ortho and Para Isomers // Science. 2002. Vol. 296, № 5577. P. 2363.

3. Вебер С.Л., Багрянская Е.Г., Чаповский П.Л. О возможности обогащения ядерных спиновых изомеров молекул Н₂О при помощи адсорбции // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2006. Т. 129, №1. С. 86–95.

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИМЕТИЛАЦЕТАТОВ Cd И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: УСЛОВИЯ СИНТЕЗА, ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, ТЕРМОРАСПАД

*А.А. Сидоров, Н.В. Гоголева, М.А. Шмелев, М.А. Кискин,
Ж.В. Доброхотова, Г.Г. Александров, В.М. Новоторцев,
И.Л. Еременко*

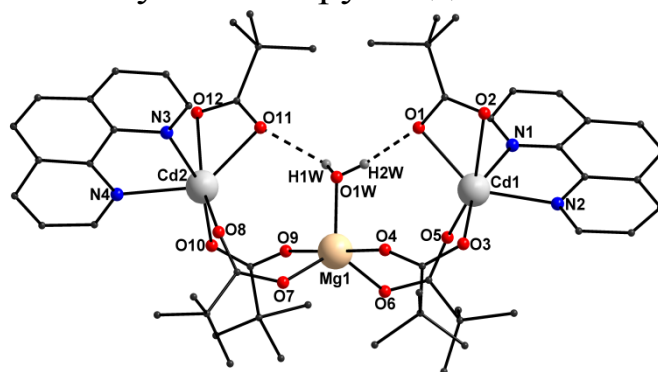
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
gogolevanv@inbox.ru*

Синтезирована серия комплексов кадмия с анионами триметилуксусной кислоты (H piv). Обнаружено, что в зависимости от условий при взаимодействии Cd piv_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и N-донорного лиганда (лутидина (lut) или 1,10-фенантролина (phen)) в ацетонитриле (MeCN) возможна кристаллизация продуктов различного строения. При введении lut был выделен трехъядерный комплекс $[\text{Cd}_2\text{Mg}(\text{piv})_6(\text{lut})_2]$ (**1**) с центральным атомом Mg , связанным с концевыми атомами Cd одним мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми анионами piv . В случае же phen в прямой реакции выделяется гомометаллическое соединение $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]$ (**2**). При проведении реакции через промежуточную стадию образования соединения **1** посредством введения lut в раствор смеси триметилацетатов Cd и Mg с последующим воздействием phen , упариванием досуха и последующей быстрой (12 часов) перекристаллизацией удастся выделить гетерометаллический комплекс $[\text{Cd}_2\text{Mg}(\text{piv})_6(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**3**) (см. рисунок). В случае же медленного испарения реакционной массы на воздухе (3 суток) кристаллизуется гомометаллическое соединение **2**. По аналогичным методикам получена серия гетерометаллических комплексов $[\text{Cd}_2\text{M}(\text{piv})_6(\text{lut})_2]$ и $[\text{Cd}_2\text{M}(\text{piv})_6(\text{phen})_2]$ с атомами Ca и Sr (M). Отметим, что структуры Ca и Sr -содержащих аналогов сходны с **1**, в то время как **3** имеет координированную молекулу воды и два piv связаны исключительно хелатно.

Было изучено термическое разложение **3** по данным ТГА и ДСК. Оказалось, что комплекс устойчив вплоть до 135°C , после

чего происходит отщепление координированной молекулы H_2O , сопровождающееся поглощением теплоты ($Q=101$ кДж/моль). Вероятно, в процессе дегидратации происходит структурная перестройка соединения.

Данные ИК-спектроскопии также свидетельствуют о произошедших изменениях – сильная полоса при частоте 1570 см^{-1} в **3**, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$, а также $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$, смещается до 1550 см^{-1} при обезвоживании, а полоса при 3330 см^{-1} валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ группы воды пропадает. Частоты колебаний в ИК-спектре обезвоженного продукта **3** соответствуют спектру соединения **1**.



Строение комплекса **3** (атомы водорода *priv*, *phen* не показаны)

Комплексы изучены методом спектроскопии UV–Vis. Оказалось, что в спектрах растворов некоординированных лигандов 2,4-лутидина ($C = 10^{-3}$ М) и 1,10-фенантролина ($C = 10^{-4}$ М) в MeCN проявляются полосы при частоте 260, 230 и 263 см^{-1} соответственно. В спектрах охарактеризованных гетерометаллических lut-содержащих комплексов наблюдаются две полосы поглощения при 260 и 267 см^{-1} , а в случае phen-содержащих – три, при 230, 267 и 291 см^{-1} .

Выделенные соединения охарактеризованы по данным РСА, ИК-спектроскопии, СНN-анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-01116, 14-03-31292, 13-03-12430, 13-03-00682, 14-03-90423, 14-03-31580), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3), Президиума Российской академии наук и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук.

НОВЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ДИФИЛЬНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Ф.А. Колоколов¹, И.Е. Михайлов², Г.А. Душенко²

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

kolokolov@chem.kubsu.ru

Люминесцентные тонкопленочные материалы на основе координационных соединений лантаноидов в настоящее время относятся к наиболее перспективным для создания электролюминесцентных устройств, сорбционных и хемосенсорных систем, а также светотрансформирующих покрытий. Первоначальной задачей при этом является получение новых химических соединений, обладающих практически важными свойствами (люминесцентные, оптические, устойчивость, комплексообразующая способность и пр.), а также установление закономерностей между строением лигандов и свойствами получаемых комплексов. Но не менее важно и получение тонкопленочных материалов на основе синтезированных соединений, так как при этом могут возникать некоторые трудности, например: низкая растворимость комплексов, отсутствие способности возгоняться, кристаллизация в составе пленки. Один из способов решения данных проблем – использование в качестве лигандов ароматических карбоновых кислот, содержащих алкильные заместители, что в перспективе должно повысить растворимость комплексов в неполярных органических растворителях и вероятность образования аморфной пленки, а дифильная природа в случае «длинных» заместителей открывает перспективу получения молекулярных пленок по технологии Ленгмюра–Блоджетт.

В связи с этим нами в качестве лигандов были выбраны алкилоксибензойные кислоты, которые относительно легко синтезируются в одну или две стадии, обладают высокой

устойчивостью, а комплексы лантаноидов с ними способны люминесцировать.

Нами получен ряд алкилоксибензойных кислот: *пара*- и *орто*-этоксibenзойные, *пара*- и *орто*-додецилоксибензойные, *пара*-октадецилоксибензойная кислоты, а также была использована готовая *пара*-октилоксибензойная кислота. Получение данных кислот производилось несколькими методиками, суть которых сводится к взаимодействию *пара*- или *орто*-оксibenзойной кислоты (или альдегида с последующим окислением) с алкилбромидом. Продукты идентифицировали методами хромато-масс-, ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Кислоты получают достаточно чистые и с высокими выходами.

Взаимодействием анионов кислот (L^-) с хлоридами лантаноидов получены комплексные соединения состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} , Tb^{3+} ; $n=0-3$), обладающие хорошей растворимостью в хлороформе.

По спектрам фосфоресценции (при 77 К) комплексных соединений гадолиния(III) определены энергии возбужденных триплетных состояний (T_1) лигандов, что необходимо для предсказания эффективности внутримолекулярного переноса энергии от лиганда к иону лантаноида и соответственно эффективности люминесценции комплекса. Согласно полученным данным интенсивность люминесценции этих соединений недостаточно высока, поэтому нами были синтезированы смешаннолигандные комплексные соединения с 1,10-фенантролином, для которых интенсивность люминесценции возрастает в несколько раз.

Нами также были установлены наиболее оптимальные условия получения тонкопленочных материалов методом Spin Coating, определены толщины пленок методом интерференционной микроскопии и качество поверхности методом атомно-силовой микроскопии.

Для комплексного соединения тербия(III) с *пара*-октилоксибензойной кислотой были изучены изотермы сжатия на поверхности водной субфазы и осуществлен перенос трех монослоев на кварцевую подложку.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНОВ

В.Ю. Бузько^{1,2}, Г.Ю. Чуйко¹, М.Е. Соколов¹

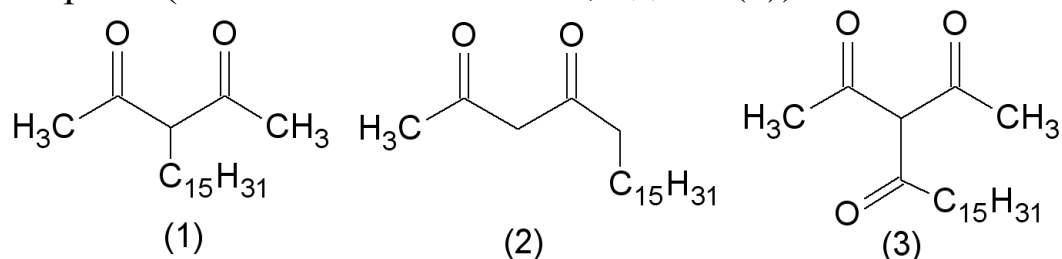
¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

²*Лаборатория молекулярного моделирования
химических процессов и соединений, РМЦ «Югтехинформ»,
г. Краснодар, Россия
BuzkoNMR@mail.ru*

Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) на основе β -дикетоннов с длинными углеводородными заместителями ($C_n > 14$), а также их комплексных соединений с ионами лантаноидов (III) являются достаточно интересными объектами для исследований с точки зрения фундаментальной и прикладной науки. Это связано с возможностью использования подхода молекулярного дизайна β -дикетоннов для формирования желаемых химических, фотофизических, электрохимических и др. свойств у таких пленок при разработке тонкопленочных хемосенсорных и электролюминесцентных устройств, а также устройств молекулярной электроники. Однако пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе β -дикетоннов с протяженными алифатическими заместителями и их комплексных соединений с ионами лантаноидов (III) до настоящего времени практически не изучались. Так как процесс комплексообразования β -дикетоннов с ионами лантаноидов (III) сам по себе зависит от большого количества факторов, а при его протекании на границе раздела фаз (водная фаза / ПЛБ) он еще больше усложняется, для изучения подобных систем экспериментально требуется большое количество временных затрат. В связи с этим привлечение к решению таких задач методов математического моделирования позволит значительно упростить и ускорить данные исследования.

Методом молекулярной механики (ММ+) на поверхности водной фазы нами было проведено моделирование структуры монослоев β -дикетоннов на основе ацетилацетона, имеющих пентадецильный заместитель в α - и γ -положении (нонадекан-2,4-

дион (1) и 3-пентадецил-2,4-пентандион (2) соответственно), а также трион (3-пальметоилпентан-2,4-дион (3)).



При моделировании нами рассматривались суперкластеры $(L)_{25}(H_2O)_n$, состоящие из 25 молекул соответствующего соединения (L) и переменного числа молекул воды водной фазы n ($n = 125, 150, 175, 250, 300, 400$). Молекулы соединения L7 располагались на подслое молекул воды разной площади, но постоянной толщины, равной 8Å. Варьирование количества молекул воды в подслое при постоянной его толщине позволило смоделировать эффекты сжатия молекулярной пленки.

Анализ полученных данных показал, что с уменьшением площади водного подслоя степень взаимной структурной организации молекул β -дикетон в монослое непрерывно возрастает. Рассчитанные предельные площади поверхности изученных соединений в монослое на поверхности водной фазы составляют $26 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения (1), $24 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения (2), $26 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения (3). Энергетика образования монослоя Ленгмюра на основе изученных соединений в расчете на одну структурную единицу дикетона составляет $-148,7 \text{ кДж/моль}$ для (1), $-80,8 \text{ кДж/моль}$ для (2) и $-114,7 \text{ кДж/моль}$ для соединения (3). Рассчитанные величины предельного поверхностного давления позволяют сделать вывод, что наибольшие характеристики сжатия (12–14 мН/м) достигаются для обоих изученных дикетон. Изученный трикетон, как показало дальнейшее моделирование монослоев его комплексов с акваионом La(III), обладает недостаточной длиной гидрофобного пентадецильного заместителя для образования устойчивых монослоев и соответствующих пленок Ленгмюра–Блоджетт.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-32008 мол_а и 14-03-00830 А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ СТЕАРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Gd (III)

В.Ю. Бузько^{1,2}, Г.Ю. Чуйко¹, М.Е. Соколов¹

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

²Лаборатория молекулярного моделирования химических
процессов и соединений, РМЦ «Югтехинформ»,

г. Краснодар, Россия

BuzkoNMR@mail.ru

Пленки Ленгмюра (ПЛ) на основе стеаратных аквакомплексов гадолиния ранее широко изучались по причине наличия у них уникальных магнитных характеристик, однако до настоящего времени нет согласованного мнения о их составе.

Нами методом молекулярной механики (ММ+) были изучены характеристики кластеров размером 6×6 на основе стеаратных аквакомплексов Gd(III) состава $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_1]^{2+}$, $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_2]^+$ и $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_3]^0$, сформированных в виде монослоев на поверхности водной фазы. Некоторые полученные характеристики ПЛ указанных соединений приведены в таблице.

Значения предельной площади молекул в монослое и энергия образования монослоя стеаратных аквакомплексов Gd(III)

№ п/п	Состав аквакомплекса Gd(III)	Предельная площадь молекулы, Å ² /молекулу	Энергия образования ПЛ, кДж/моль
1	$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_1]^{2+}$	21±1	-186,8
2	$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_2]^+$	36±1	-195,9
3	$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_3]^0$	56±1	-255,8

Сравнение результатов проведенных расчетов с известными литературными данными показало, что монослои Ленгмюра и пленки Ленгмюра–Блоджетт на их основе образуются преимущественно аквакомплексами Gd(III) с одним и реже двумя стеарат-анионами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-32008 мол_а и 14-03-00830 А.

AGGREGATION AND SELF-ASSEMBLY OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES THROUGH BINDING OF NOVEL EARTH ABUNDANT METAL COORDINATION COMPLEXES

J.C. Poler¹, I.N. Shcherbakov², D.J. Banks¹, C.X. McNeill¹, J.B. Mitchell¹

¹ *Chemistry, UNC Charlotte, Charlotte, USA*

² *Chair of Physical and Colloid Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

jcpoler@uncc.edu

SWNT's have suitable mechanical and electrical properties which make them ideal for energy storage applications such as supercapacitors and battery electrodes. To facilitate the design of these new materials we must fully understand dispersion stability, and supraparticle assemblage of SWNTs with various coagulants. We have previously reported Ruthenium coordination complexes which have led to recent advances in our understanding of these interactions. However the high cost and low natural abundance of ruthenium has led to similar pursuits, with earth abundant metal complexes specifically 4-(tert-butyl)-2,6-bis((2-(phthalazin-1-yl)hydrazono)-Dear methyl)phenol (μ^2 -methoxo) dizinc(II) (+2Zn2 hydrazone). Binding studies yield a Langmuir isotherm with all possible binding sites being filled 1.36 $\mu\text{Mol/mg}$ SWNT. Dispersion stability and the onset of aggregation occur at 15 μM whereas similarly charged ruthenium complexes induce aggregates at 1.98 μM . Zeta potential measurements show expected changes in the SWNT's zeta potential. The repulsive barrier of the SWNTs collapses over time, initial zeta potentials of -38 mV switches to +28 mV, thus kinetic stability of the dispersion will be presented. Structural determination and morphology of these SWNT assemblies by SEM and light scattering will be presented. Electrochemical and spectroscopic data will be presented. Experimental data will be compared to computational analysis of SWNT assemblies. These computational models can be used to understand morphology and method by which self-assemblage occurs. Understanding dispersion interactions with the solvent and coagulants

is the next step in the manipulation of SWNTs for their impressive properties.

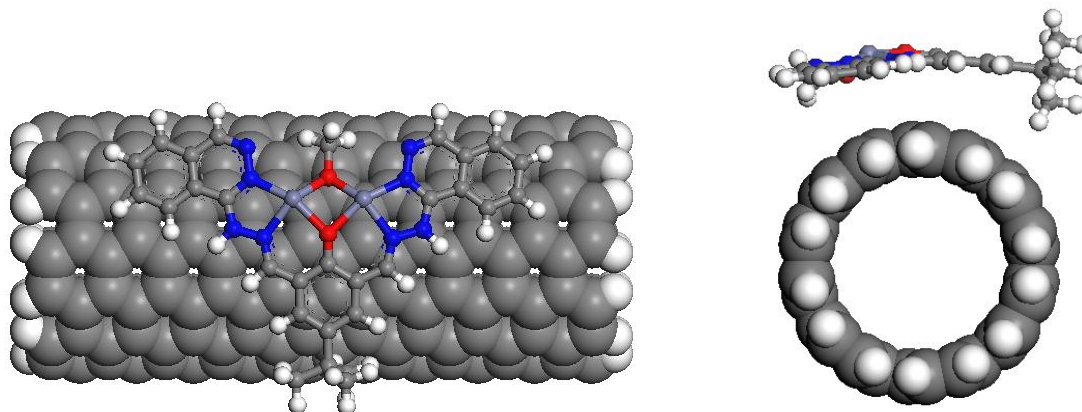


Fig. 1. DFT optimization of +2Zn2 hydrazone bound to a (7,7) SWCNT

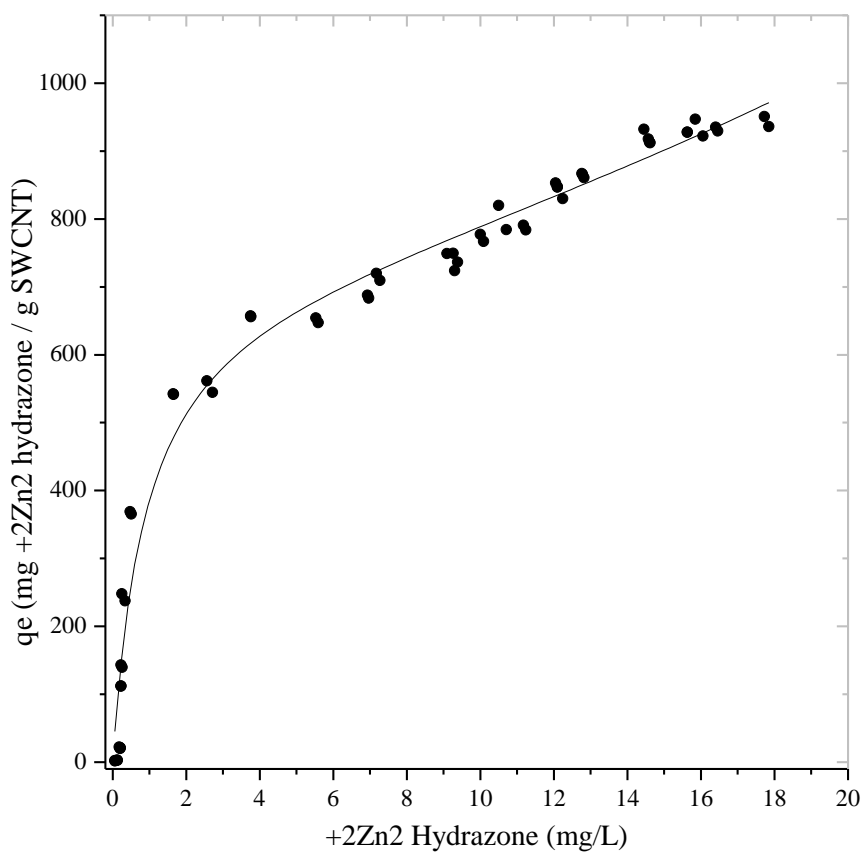


Fig. 2. Adsorption isotherm of +2Zn2 hydrazone bound to SWCNT dispersions.
Fit with BET model: $q_m = 1057$ mg/g

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭКСТРАГИРУЮЩИХСЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ
С 1, 2, 4, 5 – БЕНЗОЛТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ
И НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

Н.И. Стеблевская

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

steblevskaya@ich.dvo.ru

Исследование новых экстракционных систем с органическими кислотами приобретает особое значение в последнее время в связи с возможностью их использования в качестве прекурсоров различного рода функциональных материалов в экстракционно-пиролитическом методе [1, 2]. Кроме того, весьма эффективным может стать экстракционный метод синтеза смешаннолигандных люминесцирующих комплексных соединений РЗЭ, используемых в качестве активных добавок оптических полимерных материалов. Настоящее сообщение посвящено исследованию комплексообразования европия с 1,2,4,5-бензолтетракарбонической (пиромеллитовой) (ПМ) кислотой и нейтральными лигандами: 1, 10-фенантролином (ФЕН), акриламидом, 2,2'-дипиридилем (ДП), трифенилфосфиноксидом (ТФФО), дифенилгуанидином (ДФГА), метилгексилкетон и трис-(гидроксиметил)-аминометаном (ТГАМ) в экстракционных системах, а также полученных из экстрактов индивидуальных кристаллических комплексов, методами ИК и люминесцентной спектроскопии.

Увеличение концентрации ПМ в водной фазе, как и увеличение рН до 6,5, приводит к росту коэффициентов распределения, что свидетельствует об образовании экстрагирующихся комплексов. При добавлении нейтральных лигандов экстракционным методом установлено образование смешаннолигандных комплексов европия с ПМ. Так, например, тангенс угла наклона зависимости $\lg D$ от $\lg L$ для ТФФО, ДП и ДФГА приближается к 0,5; 0,5 и 1,0 соответственно. Дополнительные данные о комплексообразовании европия с перечисленными лигандами были получены при изучении

спектрально-люминесцентных свойств иона Eu^{3+} в экстрактах, а также их ИК-спектров.

Спектры люминесценции экстрактов при 77 К отличаются незначительной диффузностью, обусловленной влиянием растворителя, что позволяет корректно использовать их для интерпретации состава экстрактов. Для всех экстрактов с ПМ регистрируется характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ -переходов ($j = 0,1,2$), максимум которой приходится на ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ переход. Причем характер расщепления штарковских компонент – единичная линия ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ -перехода и три компоненты перехода ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ -, свидетельствует об извлечении в органическую фазу индивидуальных комплексных соединений. Для экстрактов с нейтральными лигандами – ФЕН,ДФГА, ТФФО, ДП, ТГМАМ наблюдается увеличение квантового выхода люминесценции.

Из экстрактов выделены по данным элементного анализа, ИК и люминесцентной спектроскопии полиядерные комплексы следующего состава: $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{L})_m$, где L – ФЕН или ТГМАМ; $m = 1; 2; 3$. Сравнительный анализ спектральных характеристик экстрактов при 77 К, полученных при экстракции европия бензолом и бензольными растворами нейтральных лигандов из водных растворов в присутствии ПМ, и кристаллических образцов соответствующих комплексов показывает значительное сходство в характере расщепления полос переходов ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ и интенсивности линий по переходам и внутри переходов ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$.

Таким образом, для получения индивидуальных люминесцирующих разнолигандных комплексных соединений европия с органическими кислотами и нейтральными лигандами может быть с успехом использован экстракционный метод синтеза.

1. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М., 2006. 288 с.

2. Steblevskaya N. I. Composites Based on REE: The Extraction-Pyrolytic Synthesis // Theor. Found. Chem. Engineering. 2010. Vol. 44, № 5. P. 861–866.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ПЯТИ- И ШЕСТИАТОМНЫХ СПИРТОВ

Г.Г. Александров, С.А. Николаевский, И.Г. Фомина

Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

aleks@igic.ras.ru

Полиатомные спирты (моносахара), являющиеся производными соответствующих углеводов, привлекают своей доступностью и энантиомерной чистотой продажных препаратов. Хиральность атомов углерода в них обусловлена возможностью существования четырех разных заместителей у внутренних атомов углеродной цепи $R''(R')-C-(OH)H$. При действии на пивалатные комплексы кобальта сорбита и маннита возможен переход их в анионную форму с формированием весьма устойчивых полиядерных комплексов даже в ацетонитриле, содержащем несколько процентов воды. Изучено комплексообразование при действии сорбита на пивалаты кобальта, марганца и никеля в растворе ацетонитрила. В ряде случаев был использован сольвотермальный синтез. Показано, что в отличие от ранее изученных моно- и биядерных комплексов с полиатомными спиртами были получены комплексы существенно более высокой ядерности. Так, в реакции $\{Co(piv)_2\}_n$ и сорбита (1:2) в тгф при при нагревании ($70^\circ C$) получен фиолетовый раствор, из которого после добавления ацетонитрила были выделены с высоким выходом фиолетовые кристаллы комплекса $Co_8(Hpiv)_4(piv)_8(C_6H_{13}O_6)_2(H_2O)$. Аналогичными реакциями были получены восьмиядерные комплексы состава $[M_8(Hpiv)_4(piv)_8(C_6H_{13}O_6)_2(H_2O)]$ ($M = Mn, Co, Ni$). Все три комплекса имеют близкое строение и кристаллизуются в виде сольвата состава $[M_8(Hpiv)_4(piv)_8(C_6H_{13}O_6)_2(H_2O)] 2(Hpiv) CH_3CN$ (рис.1, показано строение металлоостова). Использование в этой же реакции маннита привело к получению комплекса иного и состава, и строения: $[M_4(piv)_5(Hpiv)_2(C_6H_{15}O_6)]$ ($M = Mn, Co$). Оба комплекса кристаллизуются в виде сольватов $[M_4(piv)_5(Hpiv)_2(C_6H_{15}O_6)]$ с 2 молекулами ацетонитрила и 3 молекулами воды (рис. 2).

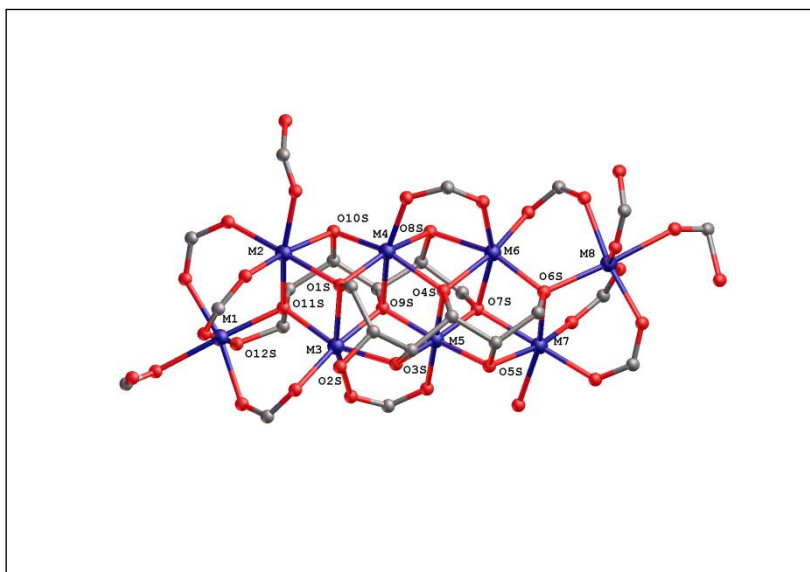


Рис. 1. Строение металлоостова в $M_8(Hpiv)_4(piv)_8(C_6H_{13}O_6)_2(H_2O)$

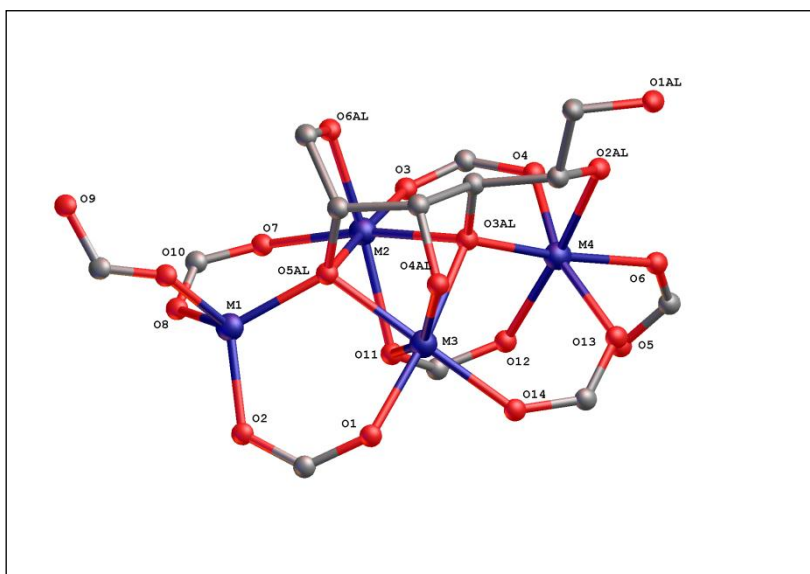


Рис. 2. Строение металлоостова в $[M_4(piv)_5(Hpiv)_2(C_6H_{15}O_6)]$

Причем в каждой структуре два кристаллографически независимых комплекса $[M_4(m-piv)_5(Hpiv)_2(C_6H_{15}O_6)]$, имеющие близкое строение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-03-00682).

СТРОЕНИЕ, КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ БАЛАНС И ТЕРМОДИНАМИКА КОНФОРМАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНИДОВ С EDTA- И DOTA-ПОДОБНЫМИ ЛИГАНДАМИ ПО ДАННЫМ ЯМР В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

С.П. Бабайлов, Е.Н. Заполоцкий, А.С. Бабайлова
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
СО РАН, г. Новосибирск, Россия
babajlov@niic.nsc.ru

Благодаря использованию линейки приборов с различной напряженностью постоянного магнитного поля (7.05, 11.74, 14.1 и 18.79 Тесла) удалось провести полное отнесение сигналов в комплексах лантанидов (Ln) с несколькими EDTA- и DOTA-подобными лигандами в водных средах. Путем исследования линейности анаморфозы $\delta_{LIS}(Ln)/\langle S_z \rangle$ в зависимости от $C_j/\langle S_z \rangle$ для лантаноидов (где $Ln = Eu, Yb$ и Ho) в комплексах с DOTA была установлена изоструктурность этого ряда соединений (где параметры $\langle S_z \rangle$ и C_j зависят только от катиона лантаноида, F и G являются константами для исследуемого резонирующего ядра, $\delta_{LIS}(Ln)$ – парамагнитные лантанид-индуцированные сдвиги (ЛИС) в спектрах ЯМР). Анализом интегральных интенсивностей сигналов в комплексах Ho найдено, что доля минорного конформера увеличивается (а мажорного уменьшается) с ростом температуры. В комплексах Er с EDTA значение стандартной энергии Гиббса, характеризующее равновесие между двумя конформерами, равно $\Delta G^\circ = 0,28$ кДж/моль. Путем решения взаимосвязанных задач по анализу парамагнитных свойств, молекулярного строения и динамики комплексов Ln с EDTA и DOTA (по данным ЛИС и скоростей релаксации) дополнительно удастся определять локальную температуру и pH в водных системах, используя ЯМР как детектирующий метод.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00386-а).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРИДНЫХ ЛИГАНДОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ГЕКСАХЛОРОРОДИАТА (III) КАЛИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

С.Н. Бердюгин, Д.Б. Васильченко

Новосибирский государственный университет,

г. Новосибирск, Россия

ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

snberdyugin@gmail.com

Хлорокомплексы родия (III) претерпевают аномально быстрое замещение хлоридных лигандов на гидроксидные в щелочах при комнатной температуре. Это связано с тем, что введение гидроксид-аниона во внутреннюю координационную сферу активирует комплексы для дальнейшего замещения. Для описания процессов, происходящих в системе $K_3RhCl_6 - NaOH$, была предложена математическая модель (см. схему), согласно которой реакцию можно рассматривать как двухстадийное превращение с константами скоростей k_1 и k_2 , причем $k_2 > k_1$.



Схема превращений в системе $K_3RhCl_6 - NaOH$.

Были получены кривые зависимости оптической плотности на длине волны 523 нм от времени, которые обрабатывались в приближении квазипервого порядка (реакция проводилась в присутствии избытка щелочи). Кинетические параметры определялись двумя методами.

1. С помощью полнопрофильной аппроксимации экспериментальных данных были определены константы скоростей k_1 и k_2 , причем $k_2 > k_1$ в 15–20 раз (табл. 1).

2. С помощью квазистационарного приближения по концентрации $[RhCl_5(OH)]^{2-}$ определены значения константы k_1 , сходящиеся с высокой точностью со значениями, полученными первым методом (табл. 2).

Таблица 1

Константы скорости 1 и 2 стадии реакции замещения

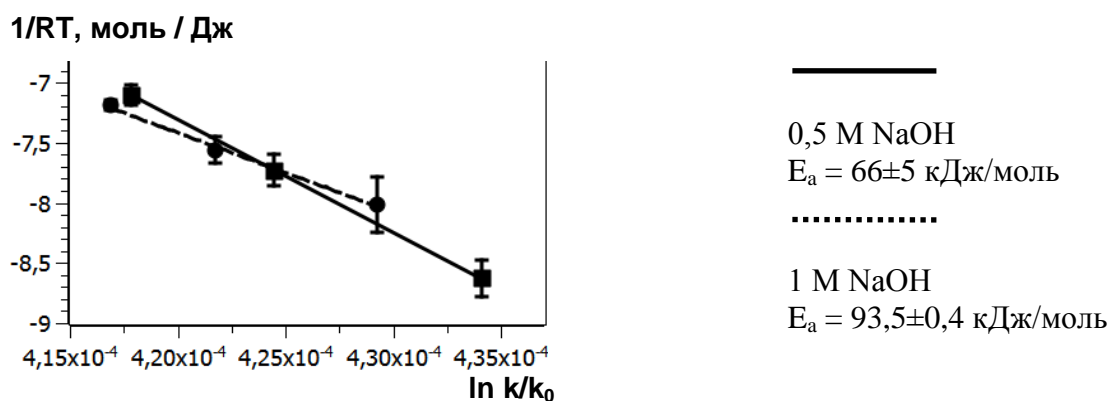
Концентрация NaOH	t, К	k_1, c^{-1}	k_2, c^{-1}
0,5 М	283,0	$4,03 \cdot 10^{-4}$	$5,91 \cdot 10^{-3}$
	280,0	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$
	288,5	$6,87 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$
1 М	286,5	$6,94 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
	280,5	$3,47 \cdot 10^{-4}$	$5,48 \cdot 10^{-3}$
	277,0	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Константы скорости k_1 , определенные в квазистационарном приближении

Концентрация NaOH	t, К	k_1, c^{-1}
0,5 М	283,0	$5,14 \cdot 10^{-4}$
	280,0	$3,30 \cdot 10^{-4}$
	288,5	$7,53 \cdot 10^{-4}$
1 М	286,5	$8,22 \cdot 10^{-4}$
	280,5	$4,40 \cdot 10^{-4}$
	277,0	$1,79 \cdot 10^{-4}$

Данные, полученные при помощи последнего метода, были использованы для определения энергии активации первой (лимитирующей) стадии (см. рисунок). При этом было установлено, что значения энергии активации данной реакции зависят от концентрации щелочи в растворе.



Определение энергии активации 1-го этапа замещения

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

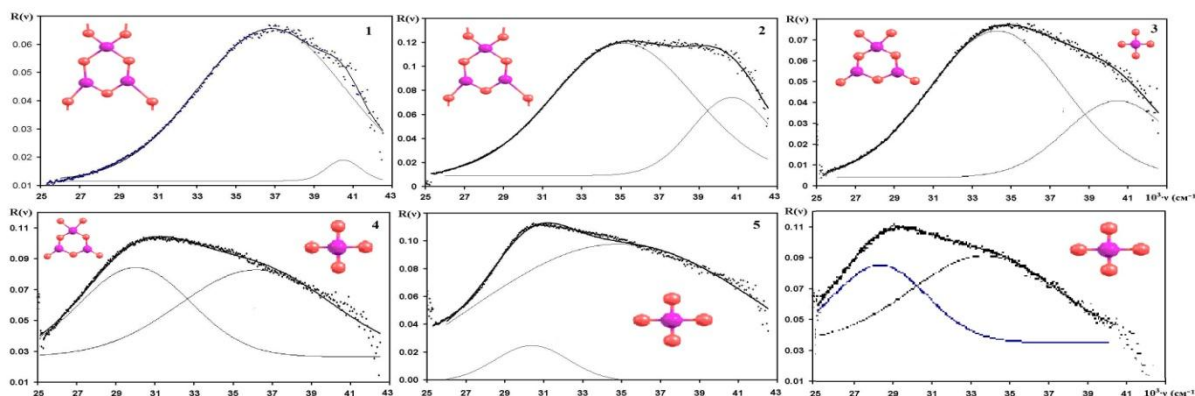
*С.Н. Бонарь¹, А.О. Вершинин², А.С. Пайвин², В.В. Рябов²,
А.В. Иванов²*

¹УрФУ, г. Екатеринбург, Россия

²ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

svetabonar@gmail.com

В настоящей работе методом электронной спектроскопии изучены спектральные свойства расплавленных смесей $B_2O_3-Na_2O$ при концентрации Na_2O от 0 до 30 масс.% их спектры представлены на рисунке. Полоса в области $35-40 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ отнесена к первому разрешенному переходу $A \rightarrow T_2$ в тетраэдрических группировках B_4O^- . Расщепление на 2 гауссовские компоненты этого перехода связано с разной координацией комплексов.



Электронные спектры поглощения расплавленных систем:

*1 – $B_2O_3-2\%Na_2O$; 2 – $B_2O_3-6\%Na_2O$; 3 – $B_2O_3-8\%Na_2O$;
4 – $B_2O_3-15\%Na_2O$; 5 – $B_2O_3-22\%Na_2O$; 6 – $B_2O_3-30\%Na_2O$; $T = 1275 \text{ K}$.*

В расплавах $B_2O_3-Na_2O$ с концентрацией Na_2O до 15 масс.% преобладают такие структуры, как B_3O_7 , где четырёх-координированный бор связан с кислородами, входящими в неупорядоченную сетку борного ангидрида. С возрастанием содержания Na_2O возрастает и содержание свободных тетраэдрических групп B_4O^- .

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2013-0003 на оборудовании ЦКП «Урал-М».

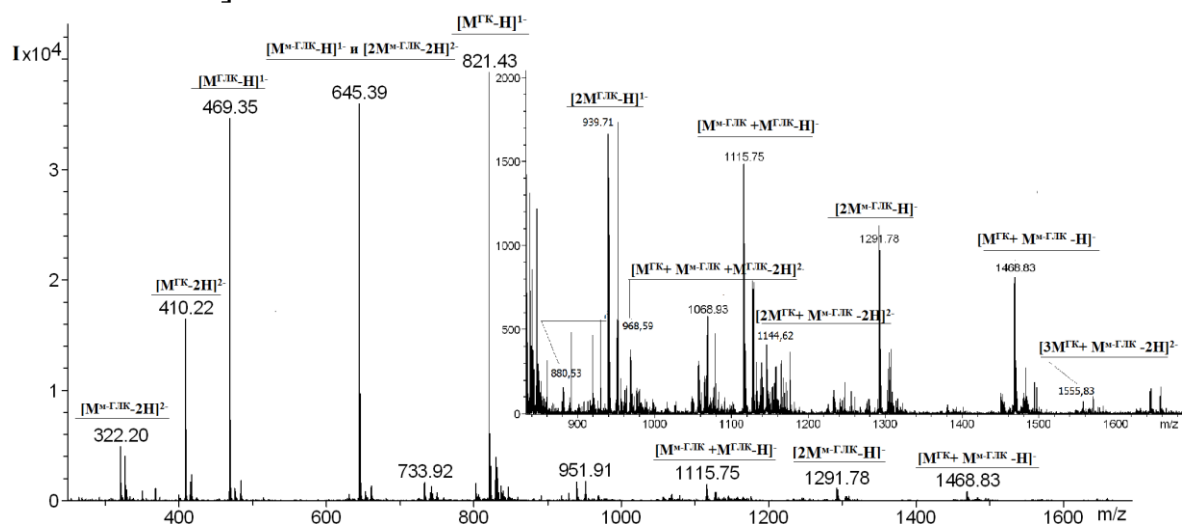
НЕКОВАЛЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ ГЛИЦИРАМА В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

*Е.В. Ветрова, А.В. Лекарь, О.В. Филонова, Е.В. Максименко,
Н.И. Борисенко*

*НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия
boni@ipoc.rsu.ru*

Использование субкритической воды (СБВ) для получения «спроектированных» смесей за счет гидролитической трансформации глицирризиновой кислоты (ГК) получило широкое применение для синтеза глицирретиновой кислоты (ГЛК) и ее моногликозида (м-ГЛК) [1]. Известно, что м-ГЛК обладает рядом фармацевтических преимуществ перед ГК, отличается и спектр биологической активности ГЛК. Поэтому получение новых фармсубстанций, содержащих ГК и ее производные, приводит к появлению новых мультимодальных эффектов за счет многокомпонентного состава и является новым и актуальным направлением исследований. Как было показано ранее, выход продуктов гидролитической трансформации ГК зависит от температуры СБВ [2]. В данной работе с использованием масс-спектрометрии с ИЭР проведен подробный анализ состава продуктов трансформации ГК, полученных в СБВ при 160 °С. Известно, что при этих условиях в образце образуется наибольшее количество м-ГЛК. В масс-спектрах отрицательных ионов зарегистрированы пики m/z 821.41, m/z 645.39 и m/z 469.35 депротонированных ионов ГК, м-ГЛК и ГЛК, их димеров (m/z 1643.83 - $[2M^{ГК}-H]^-$; 1291.78 - $[2M^{м-ГЛК}-H]^-$; 939.71 - $[2M^{ГЛК}-H]^-$), в случае ГК и тримеров (m/z 1232.62 - $[3M^{ГК}-2H]^{2-}$) (см. рисунок). Впервые зарегистрировано взаимодействие ГК, м-ГЛК и ГЛК с образованием гетерогенных нековалентных комплексов различного состава. Так, пик m/z 968.59 соответствует комплексу всех компонентов $[M^{ГК}+M^{м-ГЛК}+M^{ГЛК}-2H]^{2-}$. Наиболее широко в масс-спектрах представлено взаимодействие ГК с м-ГЛК. Установлено, что ГК может связывать как мономер (m/z 1467.77- $[M^{ГК}+M^{м-ГЛК}-H]^-$), так и димер м-ГЛК (m/z 1056.61 - $[M^{ГК}+2M^{м-}$

ГЛК⁻-2H]²⁻). Самоассоциаты (димеры и тримеры) ГК также связывают одну молекулу м-ГЛК. Взаимодействие ГК с ГЛК представлено слабоинтенсивным пиком m/z 880.53 $[M^{ГК} + 2M^{ГЛК} - 2H]^{2-}$. При этом взаимодействие ГЛК с м-ГЛК представлено более интенсивным пиком m/z 1115.75 (~ 4%) однозарядного иона $[M^{М-ГЛК} + M^{ГЛК} - H]^{-}$.



Масс-спектр отрицательных ионов продуктов гидролитической трансформации ГК, полученных в СБВ при 160 °С

Активность компонентов «спроектированных» смесей в процессах формирования нековалентных связей с образованием супрамолекулярных структур позволяет перейти к «дизайну» новых фармсубстанций, содержащих ГК и ее производные.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ офи_м № 13-03-12271.

1. Fan R., Li N., Xu H., Xiang J., Wang L., Gao Y. The mechanism of hydrothermal hydrolysis for glycyrrhizic acid into glycyrrhetic acid and glycyrrhetic acid 3-O-mono-b-D-glucuronide in subcritical water // Food Chemistry. 2016. № 190. P. 912–921.

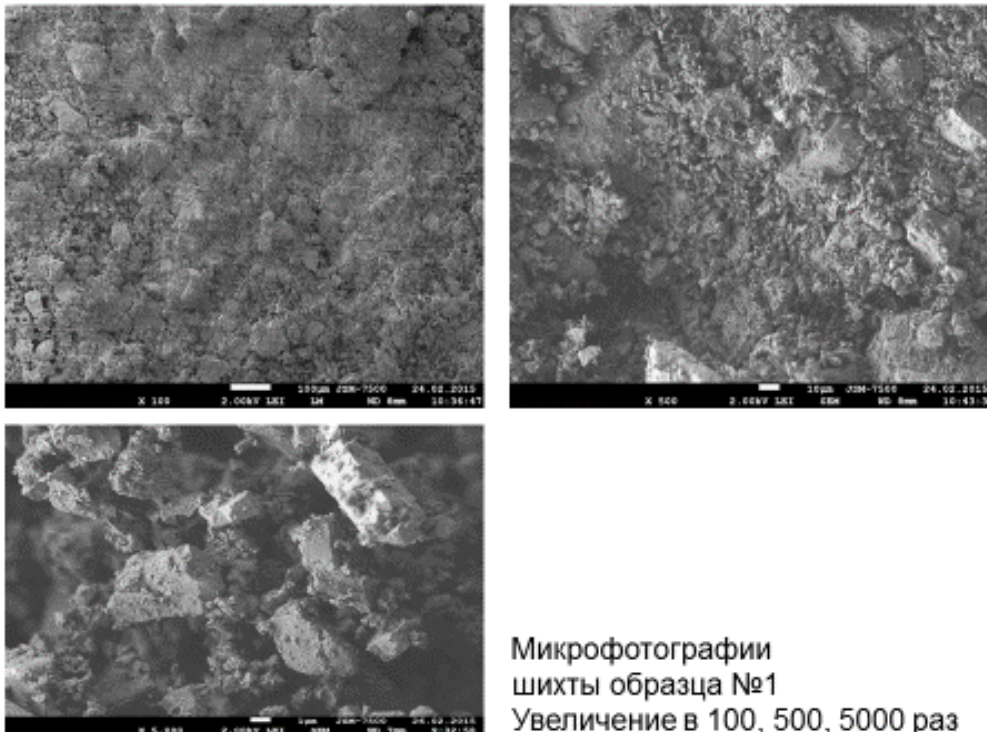
2. Филонова О.В., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. Получение моногликозида глицирретиновой кислоты гидролизом глицирризиновой кислоты в субкритической воде // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2015. Т. 10, № 1. С. 3–8.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ И СТЕКЛОВАНИЯ «СТОМАТОЛОГИЧЕСКОЙ» ШИХТЫ

Н.Н. Буков

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
bukov@mail.ru*

Проведено комплексное (микрофотографирование, спектрометрия, термический анализ и пр.) изучение процессов спекания и стеклования образцов «стоматологической» шихты, содержащей полевые шпаты, кварц и каолин в различных пропорциях.



Выявлены эффекты влияния на общие и различающиеся процессы при спекании и последующем стекловании материалов от линейных размеров компонентов шихты, температурных режимов и внешних условий. Показана связь между наличием пузырьков газа в стекле и пустот в керамике с основными структурными элементами образующегося материала.

По результатам спектрометрических исследований проведена корреляция размеров частиц шихты с цветностью полученных керамических материалов.

ОКСИМАТНЫЙ И ОКСИМАТО-ГИДРОКСИЛАМИННЫЙ КЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА(II) – СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

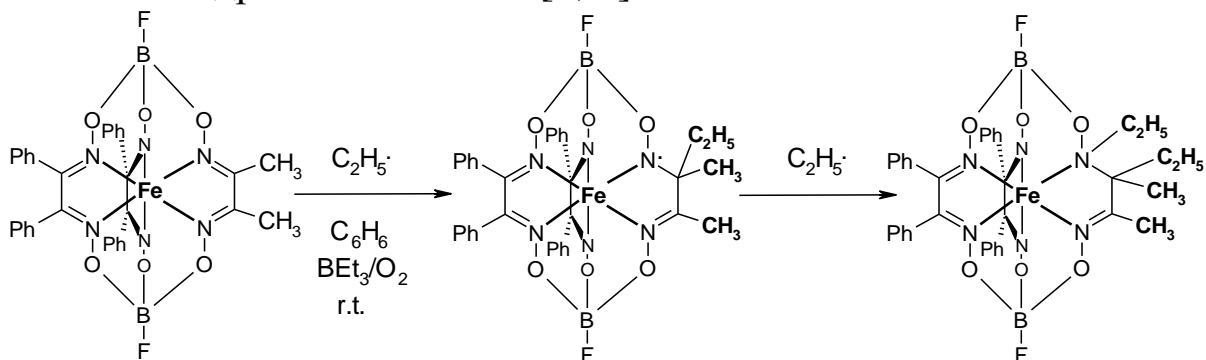
А.Б. Бурдуков¹, М.А. Вершинин¹, П.Е. Плюснин¹, И.В. Ельцов²,
А.В. Шокуров³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия

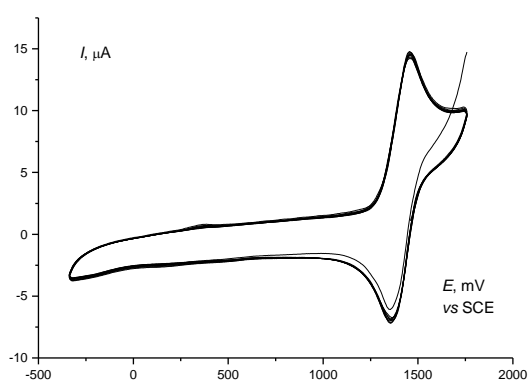
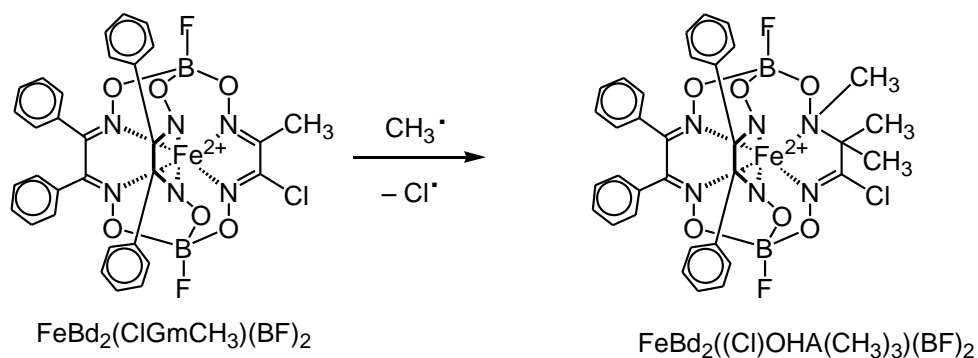
³Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н.Фrumкина РАН, г. Москва, Россия

Бор-сшитые трис-диоксиматные клеточные комплексы металлов (клатрохелаты) являются специфическим типом координационных соединений, одной из особенностей которых является существенная стабилизация конкретной степени окисления центрального атома комплекса. В частности, для пары Fe(II)/Fe(III) типичная величина стандартного потенциала составляет 1300–1500 мВ. Недавно нами была обнаружена реакция восстановительного алкилирования оксимной группы в составе клатрохелата, приводящая к превращению каркаса в оксимно-гидроксиламинный [1, 2].

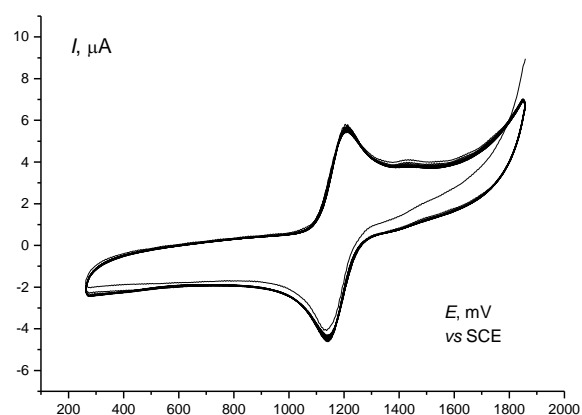


Можно ожидать, что сопутствующее уменьшение силы поля лигандов и увеличение гибкости клеточного каркаса должны приводить к изменениям в электрохимических и оптических свойствах комплексов. В докладе будут обсуждаться синтез клатрохелата, содержащего хлорметилглиоксальный фрагмент, и его превращение в соответствующий оксимно-гидроксиламинный аналог, а также их сравнительная

характеризация с использованием методов ЯМР, ЦВА, электронной спектроскопии.



ЦВА $\text{FeBd}_2(\text{ClGmCH}_3)(\text{BF}_2)$



ЦВА $\text{FeBd}_2((\text{Cl})\text{OHA}(\text{CH}_3)_3)(\text{BF}_2)$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-03-00403, 12-03-00702, 15-33-51081)

1. Burdukov A.B., Vershinin M.A., Boguslavsky E.G, Eltsov I.V., Romanenko G.V., Belov A.S., Voloshin Y.Z. New hydroxylamine-containing macrobicyclic encapsulating ligand: Unexpected double addition of ethyl radicals to the azomethine fragment of a boron-capped iron(II) clathrochelate dioximate // *Inorg. Chem. Comm.* 2013. Vol. 36. P. 117–121.

2. Burdukov A.B., Vershinin M.A., Pervukhina N.V., Eltsov I.V., Voloshin Y.Z. Reactivity of Coordinated α -dioximate Ribbed Fragments of the Iron(II) Clathrochelate Framework in the System $\text{DMSO-H}_2\text{O-Fe(II)-H}_2\text{O}_2$ // *Curr. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 5. P. 71–76.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

А.С. Вашурин, С.Г. Пуховская, О.А. Голубчиков

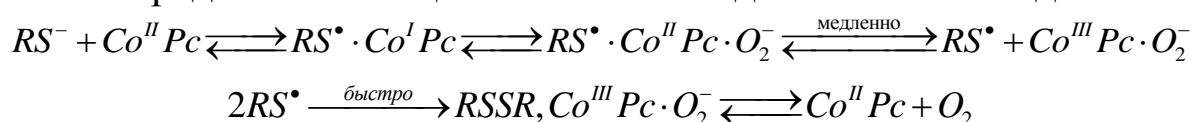
*Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
asvashurin@mail.ru*

Комплексы фталоцианинов с металлами и материалы на их основе проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления меркаптанов (RSH) в дисульфиды [1, 2]. Использование кислорода воздуха в данном процессе позволяет создать мягкие условия, что приводит к повышению качества конечного продукта.

Для повышения эффективности и расширения круга каталитических процессов необходимы сведения о механизмах каталитического действия металлофталоцианинов. В настоящее время известно несколько механизмов процесса окисления RSH с участием фталоцианиновых катализаторов [3]. Все они включают в себя стадии, связанные с координационным взаимодействием катализатора, субстрата и окислителя, различия заключаются лишь в лимитирующей стадии процесса.

В данной работе авторами рассмотрен вопрос взаимосвязи влияния природы периферического замещения металлофталоцианинов на формирование упорядоченных структур в растворе и процесс образования тройного комплекса, являющегося стадией реакции окисления RSH.

Процесс окисления RSH с участием металлофталоцианинов можно представить общей схемой последовательных стадий:



Очевидно, что на лимитирующую стадию данного процесса будет значительно влиять устойчивость тройного координационного комплекса. Известно, что фталоцианины и их производные в растворах склонны к самоассоциации [4]. Значительное влияние на ассоциативные процессы оказывают периферические заместители макроцикла. С применением

электронной спектроскопии поглощения и спектроскопии ЯМР установлено, что сульфированные производные фталоцианина кобальта в водно-щелочных средах формируют H- и J-агрегаты. В работе показано, что удаление ионогенной группы от макроцикла с помощью нафталиновых фрагментов приводит к снижению электронной плотности на центральном катионе металла, что отражается на его координационной способности.

Константы устойчивости молекулярных комплексов исследованных фталоцианинов с азот- и серосодержащими лигандами коррелируют с размером периферического заместителя. Эти данные в совокупности с первым кинетическим порядком по субстрату реакции окисления RSH в присутствии катализаторов, а также зависимостью каталитической активности от строения периферии макроцикла подтверждают, что образование тройного комплекса является лимитирующей стадией процесса окисления меркаптанов в присутствии сульфированных производных фталоцианина кобальта.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 2293).

1. Bricker J.C., Laricchia L. Advances in Merox™ process and catalysis for thiol oxidation // Topics Catal. 2012. Vol. 55. Iss. 19–20. P. 1315–1323.

2. Joseph J.K., Jain S. L., Sain B. Covalently anchored polymer immobilized Co(II) phthalocyanine as efficient catalyst for oxidation of mercaptans using molecular oxygen as oxidant // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2010. Vol. 49. P. 6674–6677.

3. Tyapochkin E.M., Kozliak E.I. Kinetic and binding studies of the thiolate–cobalt tetrasulfophthalocyanine anaerobic reaction as a subset of the Merox process // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. Vol. 242. P. 1–17.

4. Voronina A.A., Kuzmin I.A., Vashurin A.S., Shaposhnikov G.P., Pukhovskaya S.G., Golubchikov O.A. Self-association of sulfo derivatives of cobalt phthalocyanine in aqueous solution // Russian Journal of General Chemistry. 2014. Vol. 84. Iss. 9. P. 1777–1781.

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЫ
CeF₃-MF (M=Li, Na, K, Cs)**

*А.О. Вершинин, А.А. Хохряков, А.С. Пайвин
ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
atm0n@ya.ru*

Методом электронной спектроскопии поглощения [1] измерены электронные спектры растворов трифторида церия в расплавленных фторидах щелочных металлов. Было установлено, что все полосы поглощения ионов Ce(III) в растворах CeF₃-MF (M=Li, Na, K, Cs) имеют асимметричную форму. Их разложение на гаусовские компоненты позволило выделить две полосы поглощения. Положения полос поглощения приведены в таблице.

Расплав	Максимумы полос поглощения, см ⁻¹		Δν
LiF	33165	29645	3520
NaF	28509	27420	1089
KF	31259	25555	5704
CsF	31650	27666	3984
NaF-CsF	27215		0

В работе [2] было показано образование в расплавах LnF₆-KF (Ln=La, Ce, Nd, Sm, Dy) октаэдрических группировок LnF₆³⁻. Наблюдаемое расщепление в электронных спектрах f→d полосы поглощения вызвано понижением симметрии группировок CeF₆³⁻.

Высокочастотный сдвиг центра тяжести f→d полос поглощения и увеличение их параметров расщепления при переходе от расплава NaF к KF объяснено усилением действия электрического поля ионов фтора на электронные термы ионов церия. Усиление происходит из-за уменьшения числа катионов во второй координационной сфере комплексных группировок CeF₆³⁻. Действительно, электрические поля катионов калия и цезия притягивают электронную плотность ионов фтора в меньшей степени, чем катионы лития и натрия. Это приводит к меньшему

смещению отрицательного заряда к поверхности координационной сферы комплексной группировки CeF_6^{3-} . При этом смещении усиливается взаимоотталкивающее действие электронов, в результате чего увеличиваются параметры расщепления полос поглощения и наблюдается их высокочастотный сдвиг.

Необходимо отметить, что в расплавленной эвтектике NaF-CeF_3 регистрируется только одна симметричная полоса поглощения. Таким образом, в расплавленной эвтектике образуются группировки CeF_6^{3-} только симметрией O_h . Центры тяжести $f \rightarrow d$ полос поглощения иона Ce(III) в рядах расплавов $\text{LiF} \rightarrow \text{NaF}$ и $\text{CsF} \rightarrow \text{KF}$ смещаются в низкочастотную область (нефелоксетический эффект). Соответственно в этом же направлении увеличивается ковалентность связей в группировках CeF_6^{3-} .

В концентрированных растворах $\text{CeF}_3\text{-KF}$ полоса поглощения $f \rightarrow d$ электронного перехода расщепляется на три компонента. Это расщепление вызвано взаимодействием комплексных группировок CeF_6^{3-} и образованием связей Ce-F-Ce . В расплавах при этом образуются двухядерные группировки $\text{Ce}_2\text{F}_{11}^{5-}$, в которых координационное число ионов церия остается равным 6.

Таким образом, электронные характеристики ионов Ce(III) сильно зависят от катионного состава фторидного растворителя, который оказывает влияние как на локальную симметрию, так и на ковалентность связей в комплексных группировках CeF_6^{3-} .

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2013-0003 на оборудовании ЦКП «Урал-М».

1. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицин С.И. Спектрально-аналитический комплекс для регистрации электронных спектров высокотемпературных расплавов и границы его применимости // Расплавы. 2014. № 1. С. 62–70.

2. Dracopoulos V. Gilbert B. and Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of fluoride-potassium fluoride binary melts $\text{LnF}_3\text{-KF}$ ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb}$) // J. Chem.Soc., Faraday Trans. 1998. Vol. 94(17). P. 2601–2604.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНТРАЦЕНОИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Н.А. Гельфанд¹, Е.В. Федоренко^{1,2}, В.И. Вовна¹, А.Г. Мирочник²

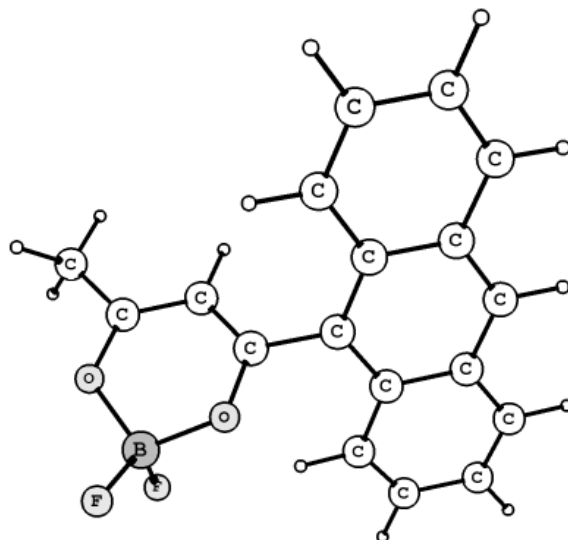
¹Дальневосточный федеральный университет,

г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

gelfand.na@gmail.com

Антраценоилацетонат дифторида бора (AntAcBF_2) (см. рисунок) – β -дикетонатный комплекс, интенсивно люминесцирующий как в растворе, так и в кристалле [1]. На основе полиметилметакрилата, допированного AntAcBF_2 , создан новый фоточувствительный полимерный материал, в котором возможна лазерная запись как толстых фазовых голограмм [2], так и интегрально-оптических элементов [3]. Таким образом, изучение свойств данного комплекса представляет не только фундаментальный, но и практический интерес.



Нами было выявлено, что для AntAcBF_2 наблюдается люминесцентный сольватохромизм: в зависимости от природы растворителя меняется характер полос в спектрах поглощения и люминесценции соединения. С целью изучения влияния растворителя на электронное строение и оптические свойства AntAcBF_2 были проведены квантово-химические расчеты и

спектрально-люминесцентный анализ сольватов комплекса с этанолом, хлороформом и гексаном.

Расчеты спектров поглощения с учетом растворителя подтвердили специфичность взаимодействия AntAcBF_2 с молекулами этанола. При образовании аддукта комплекса с молекулой спирта, стабилизированного межмолекулярными водородными связями, длинноволновая полоса в спектре поглощения сдвигается гипсохромно относительно полос в спектрах аддуктов с хлороформом и гексаном.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием ресурсов ВЦ ДВО РАН (г. Хабаровск) и ЦКП «Дальневосточный вычислительный ресурс» ИАПУ ДВО РАН (г. Владивосток) с помощью программы Firefly [4] методом PBE0/6-311(d,p). Вертикальные электронные переходы рассчитаны методом TD-PBE0/6-311(d,p). Экспериментальные спектры возбуждения и люминесценции записаны на спектрометре Shimadzu-RF5301, спектры поглощения – на спектрометре Shimadzu-UV2550 в кювете 10×10 мм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного фонда ДВФУ (проект № 14-08-3/6-31_и).

1. Fedorenko E.V., Bukvetskii V.V., Mirochnik A.G. Luminescence and crystal structure of 2,2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1,3,2-dioxaborine // *Journal of Luminescence*. 2010. Vol. 130. P. 756–761.

2. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Жижченко А.Ю. и др. Оптические свойства нового полимерного фоторегистрирующего материала на основе 2,2-дифтор-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина // *Оптика и спектроскопия*. 2012. Т. 112, № 4. С. 562–567.

3. Zhizhchenko A.Yu., Vitrik O.B., Kulchin Yu.N., et al Photoinduced record of waveguide structures in films of polymethylmethacrylate doped with beta-diketoneboron difluorides // *Optics Communications*. 2013. Vol. 311. P. 364–367.

4. Alex A. Granovsky, Firefly version 8. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

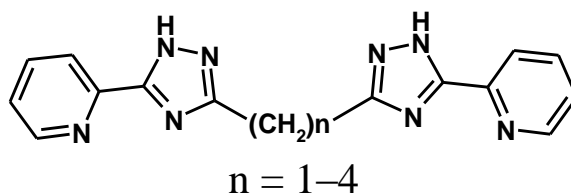
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ

А.Н. Гусев, Г.А. Нищименко, В.Ф. Шульгин

*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия
galex0330@rambler.ru*

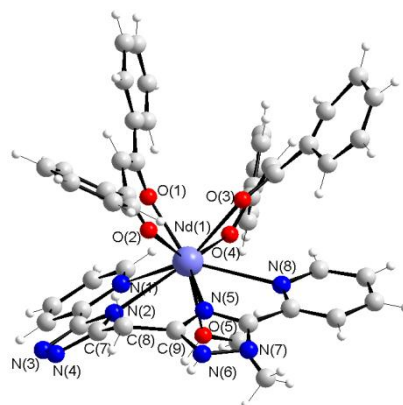
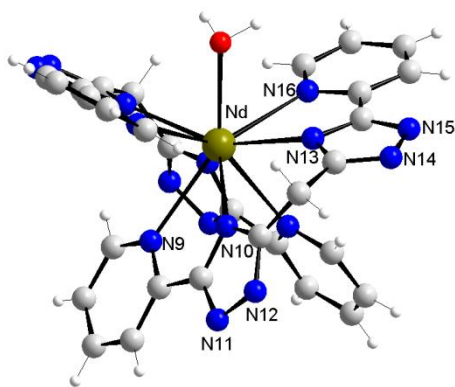
Поиск новых органических лигандов, пригодных для получения люминесцентных комплексов лантанидов, в последнее время привлекает внимание большого круга исследователей благодаря широкому спектру областей практического применения таких люминофоров.

В работе представлены результаты исследования фото- и электролюминесцентных свойств координационных соединений лантанидов ($\text{Ln(III)} = \text{Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er}$ и Yb) с новым типом хелатирующих лигандов – биспиридилтриазиолилаканами (H_2L^n).



Были синтезированы комплексы трех типов: гомолигандные молекулярные комплексы $[\text{LnL}^1(\text{HL}^1)\text{H}_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; гетеролигандные молекулярные комплексы $\text{Ln}(\text{diket})_2\text{HL}^n$; гетеролигандные катионные комплексы $[\text{Ln}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{L}^3]\text{Cl}$.

Синтезированные соединения охарактеризованы методами элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. Строение комплексов установлено по данным РСА (см. рисунок). Для твердых образцов изучены фотофизические свойства. Установлено, что исследуемые координационные соединения проявляют интенсивную ионную люминесценцию при возбуждении УФ-излучением, растирании и пропускании электрического тока. Максимальное значение квантового выхода люминесценции достигает 54–58 % для комплексов Eu(III) и Tb(III) .



Строение гомо- и гетеролигандного комплексов неодима с биспиридилтриазолами - $[\text{NdL}^1(\text{HL}^1)\text{H}_2\text{O}]$ и $\text{Nd}(\text{DBM})_2\text{HL}^2$.

Высокий сенсibiliзирующий эффект биспиридилтриазилил-алканов определяется сочетанием нескольких факторов:

- высоких экранирующих свойств спейсерированных гетероциклических лигандов;
- понижения локальной симметрии ближайшего окружения иона лантанида;
- эффективного переноса энергии от лиганда на металл.

Сочетание высокой термической стабильности и эффективной фотолюминесценции позволяет использовать исследованные соединения в качестве эмиттеров OLED-устройств. Электролюминесцентные свойства были изучены для гетеролигандных молекулярных комплексов европия. Установлено, что показатели яркости определяются качеством тонких пленок в устройстве, которое повышается с увеличением длины спейсера. Наличие пиридилтриазольных фрагментов в комплексах улучшает транспортные свойства пленок и позволяет уменьшить количество слоев электролюминесцентной ячеек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема 2015/701-15) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-03-02769).

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА
В АДДУКТАХ 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТОВ РЗЭ
С N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛФЕНИЛЕНДИАМИНОМ**

*Н.Н. Ефимов, П.С. Коротеев, Ж.В. Доброхотова, А.Б. Илюхин,
В.В. Минин, В.М. Новоторцев*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
nnefimov@narod.ru*

Поиск новых путей модификации магнитных свойств комплексов лантаноидов через повышение плотности электронных спинов в молекулярном материале не теряет своей актуальности. Превращение магнитно неактивных лигандов в магнитоактивные фрагменты возможно при образовании комплекса с переносом заряда (СТС) между лигандом и молекулой. Придание органическим лигандам парамагнитных свойств за счет переноса заряда является удобным способом получения новых гетероспиновых комплексов. Ранее нами были получены аддукты динитробензоатов лантаноидов с *N,N*-диметиланилином [1].

При кристаллизации из ацетонитрила продуктов реакции обмена $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и калийной соли 3,5-динитробензойной кислоты в присутствии *N,N,N',N'*-тетраметилфенилендиамина (TMPD) и ДМСО получены аддукты $[\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)_6(\text{DMSO})_3] \cdot 1,4-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (1), Dy (2), Y (3)) и $[\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)_6(\text{DMSO})_4] \cdot 3(1,4-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4)$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ (4), Er (5)). Благодаря переносу заряда между молекулами аминов и биядерными динитробензоатными фрагментами реализуются стекинг-взаимодействия, определяющие супрамолекулярную структуру полученных комплексов.

Для порошка иттриевого комплекса **3** при комнатной температуре зарегистрирован спектр ЭПР ($g = 2.00$, $A = 7$ Гс), состоящий из 9 линий СТС от взаимодействия неспаренного электрона с ядрами четырех атомов азота (рис. 1).

УФ-спектры растворов комплексов **1–5** аналогичны, ион лантаноида не оказывает на их вид заметного влияния. При

длинах волн менее ≈ 370 нм наблюдается интенсивный рост поглощения, максимум поглощения ($\lambda_{\text{max}} \approx 260$ нм) связан с переходами ароматических фрагментов. В спектре присутствуют слабые полосы с $\lambda_{\text{max}} = 566$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 617$ нм. Положение и форма полос типичны для ион-радикала $\text{TMPD}^{\bullet+}$.

По результатам измерения динамической магнитной восприимчивости диспрозиевый комплекс **2** обнаруживает свойства, характерные для молекулярных магнетиков (рис. 2). Оцененное значение потенциального барьера изменения спина редкоземельного иона составляет $\Delta E/k_B = 52$ К.

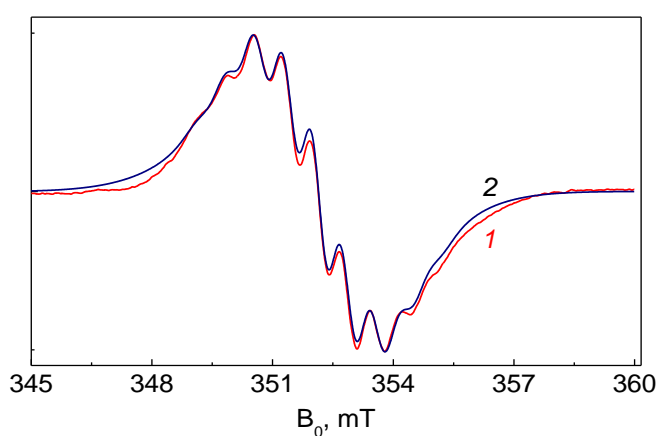


Рис. 1. Спектр ЭПР порошка иттриевого комплекса **3**: 1 – экспериментальный, 2 – теоретический

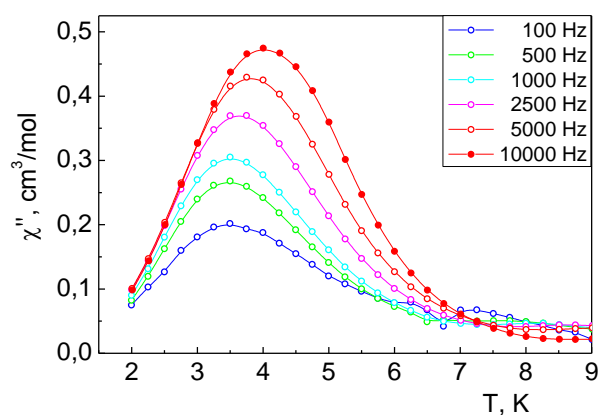


Рис. 2. Мнимая часть динамической магнитной восприимчивости комплекса диспрозия **2** во внешнем магнитном поле $H = 5$ кЭ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-12428, 14-03-00463), Совета по грантам президента РФ (НШ-1712.2014.3) и Президиума РАН.

1. P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, N.N. Efimov, V.V. Minin, A.V. Tyurin, Zh.V. Dobrokhotova, V.M. Novotortsev. Charge transfer adducts of binuclear rare earth 3,5-dinitrobenzoates with N,N-dimethylaniline and toluene // Polyhedron. 2015. Vol. 89 P. 238–249.

FEATURES OF COORDINATION OF *o*-IODOBENZOIC ACID IN SUPRAMOLECULAR COMPLEXES WITH β -GLYCYRRHIZIC ACID ACCORDING TO SPECTROSCOPIC DATA

*I.G. Konkina¹, O.V. Shitikova², S.P. Ivanov¹, N.G Yarkieva²,
O.V. Zakiryanova¹, Yu.I. Murinov¹*

¹*Ufa Institute of Chemistry RAS, Ufa, Russia*

²*Ufa State University of Economics and Service, Ufa, Russia*
irkonk@anrb.ru

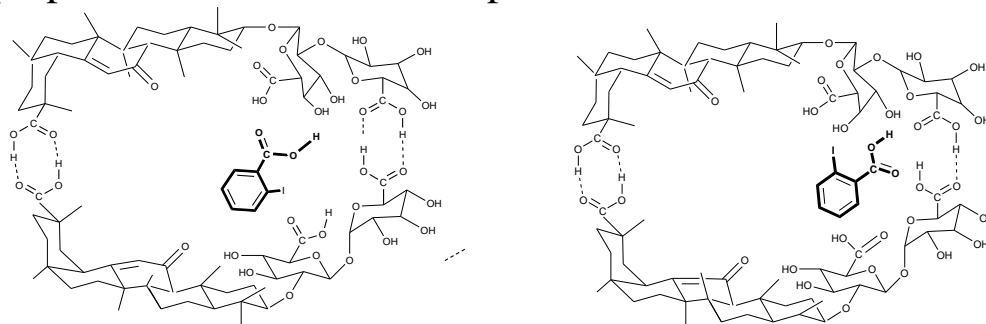
Supramolecular complexes with iodine-containing compounds are of interest as demanded by the biologically active substances. In this paper the study of coordination of *o*-iodobenzoic acid (*o*-BAI) with natural podand β -glycyrrhizic acid (GA) was continued [1]. The stoichiometry composition of the complex was determined by spectrophotometry. It corresponds to the interaction of one molecule of *o*-BAI with two molecules of GA.

The compound of the following composition (*o*-BAI:GA = 1:2) was isolated preparatively and was characterized by elemental analysis and IR spectroscopy.

The method described previously was used to study the structure of this complex [2]. Full assignment of signals in the ¹H and ¹³C NMR spectra of *o*-BAI and GA in MeOD-d₄ for individual components and for different ratios *o*-BAI : GA was conducted. DEPT methods were used to establish the multiplicity of signals in the NMR spectra of ¹³C, a two-dimensional techniques of homo (¹H-¹H COSY) and hetero (¹H-¹³C HSQC, HMBC) nuclear correlations - for the complete classification of the signals in the spectra. According to the results it was revealed that the "guest" molecule in contact with GA, -"host" molecule, - in the solution mixture of components by ratio *o*-BAI:GA 2:1, 1:1, 1:2 and 1:4 interacts through conjugated bonds C=C-C=O of GA triterpene fragment and through all three carboxyl groups of GA molecule. In isolated product [*o*-BAI·(GA)₂] *o*-BAI molecule interacts with GA through the glucuronic acids residues in carbohydrate part of GA.

Based on the ¹H and ¹³C NMR spectra analysis, as well as the temperature dependence of the configuration signals, it was

concluded that the *o*-BAI molecules in isolated product may be oriented differently relative GA functional groups. Since it is known that GA exists in the solution preferably in the form of dimers [3,4], the proposed structures can be represented as follows.



This variants are in agreement with the results obtained.

IR, UV and NMR spectra were recorded on equipment at the Center for the Collective Use “Chemistry” of the Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

1. Patent RU № 2551072. Date: 20.05.2015. Bull. 14. Nanodispersed iodine-containing dietary supplement and the way it is received. Mamtsev A.N., Kamilov F.H., Egorova N.N., Murinov Y.I., Konkina I.G., Dautov L.L, Ivanov S.P., Solovieva E.A., Danilenko A.L., Kozlov V.N., Ponomareva L.F.

2. Konkina I.G., Shitikova O.V., Lobov A.N., Bachurin S.O., Murinov Yu.I. “Host-guest” complexation between β -glycyrrhizic acid and 2,8-dimethyl-5-[2-(6-methylpyridin-3-yl)-ethyl]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-pyrido[4,3-*b*]indole // Russ. Chem. Bull. 2015. № 6. P. 1385.

3. Vavilin V.A., Salakhutdinov N.F., Ragino Yu.I., Polyakov N.E., Taraban N.E., Leshina T.V., Stakhneva E.M., Nikitin Yu.P., Tolstikov G.A. The Cholesterol Lowering Properties of the Complex Compound of Simvastatin with Glycyrrhizic acid in experimental models // Biochemistry (Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry. 2008. Vol. 2, № 4. P. 301.

4. Polyakov N.E., Khan V.K., Taraban N.E., Leshina T.V., Salakhutdinov N.F., Tolstikov G.A. Complexation of Lappaconitine with Glycyrrhizic acid // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 24526.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СЖАТЫХ ПРОПИЛЕНА И ГЕКСЕНА

Д.В. Косенков, В.В. Сагадеев, В.А. Аляев
Казанский национальный исследовательский
технологический университет, г. Казань, Россия
dmi-kosenkov@yandex.ru

Рациональное использование энергоресурсов в работе современных промышленных аппаратов возможно в случаях точных расчетов процессов переноса тепла [1, 2].

При наличии радиационного и радиационно-кондуктивного теплообмена точность расчетов во многом будет определяться надежностью радиационных характеристик сред – спектральных коэффициентов поглощения.

Информация по спектрам пропускания углеводородов при повышенных параметрах состояния имеются в ограниченном количестве, что затрудняет их использование для расчета радиационных свойств углеводородов.

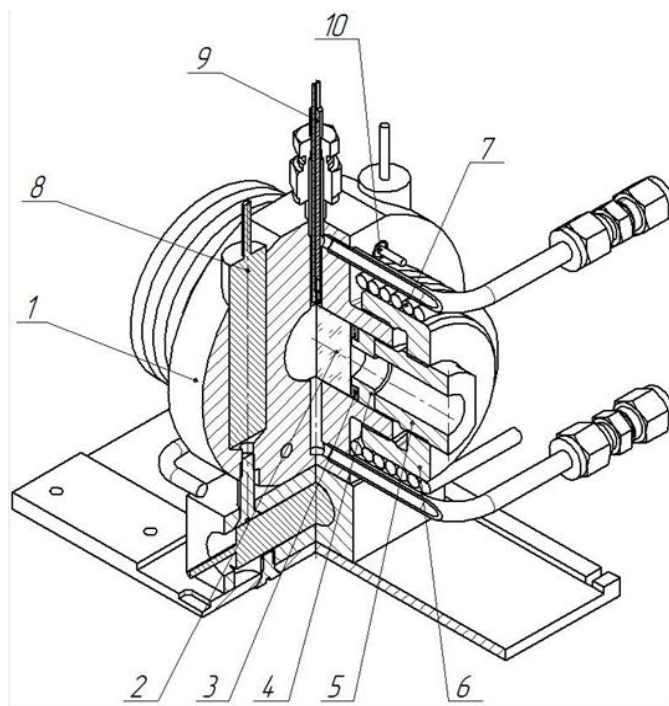
Разработана экспериментальная установка для измерения оптической постоянной – коэффициента поглощения в жидких и газообразных средах в инфракрасной области при различных термодинамических параметрах состояния. Экспериментальная установка позволяет измерять пропускание газов и жидкостей при давлениях 0,1÷10 МПа и температуре до 500 К (спектральный диапазон – 4000...400 см⁻¹) в специально разработанной кювете (см. рисунок).

Объектом исследования является пропилен и гексен, широко используемые в химической промышленности.

Апробирована зависимость спектральных коэффициентов поглощения газообразного пропилена и гексена от оптического пути ρl . Оказалось, что все данные для каждого волнового числа укладываются на одну линию. Каждая линия описывается уравнением

$$T = \exp(-\chi(\rho l)^n),$$

где $\chi = k/\rho$ – массовый спектральный коэффициент поглощения;
 $n = 0,5$.



Измерительная кювета:

1 – корпус; 2 – кристалл; 3 – кольцо резиновое; 4, 5 – втулка;
6 – гайка; 7, 8 – ТЭН; 9, 10 – датчик температуры

Показатель степени n сохраняется постоянным для любого значения волнового числа и при любой температуре.

Данная зависимость спектральных коэффициентов поглощения от оптического пути позволяет рассчитать значения спектральных коэффициентов поглощения при промежуточных значениях давления для конкретного волнового числа.

1. Аляев В.А., Панфилович К.Б. Радиационно-кондуктивный теплообмен в полупрозрачных органических жидкостях. Казань, 2003. 195 с.

2. Сагадеев В.В. Тепловое излучение жидких металлов и сплавов. Казань, 2008. 294 с.

3. Пальцев А.В., Косенков Д.В., Панфилович К.Б. Экспериментальная установка для измерения ИК-спектров поглощения в околокритической области // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 8. С. 260–261.

МОДЕЛИ БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА ГАДОЛИНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ИЗ ДАННЫХ ПО ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

И.Л. Критский¹, П.Р. Смирнов¹, О.В. Гречин²

¹ИХР РАН, г. Иваново, Россия

²ИГХТУ, г. Иваново, Россия

axon92@list.ru

Работа посвящена исследованию структуры водных растворов ключевого иона серии лантаноидов — иона гадолиния.

Рассмотрены наиболее вероятные структуры первой координационной сферы иона гадолиния в водном растворе. Предполагаемые структуры были рассчитаны в виде декартовых координат атомов и внесены в оптимизированную модель раствора хлорида гадолиния мольного соотношения 1:80, полученную в предыдущей работе. Наиболее вероятная структура ближнего окружения выбиралась на основании принципа наилучшего соответствия между расчетными данными и данными, полученными в ходе рентгенодифракционного эксперимента.

Для сравнения были выбраны следующие модели: 1) тригональной антипризмы; 2) трехшапочной тригональной призмы (ТТП) (рис. 1); 3) тетрагональной призмы; 4) тетрагональной антипризмы. Также была предпринята попытка смоделировать равновесную конфигурацию между моделями 2 и 3, 2 и 4, отражающую равновесие между структурами с координационными числами, равными девяти и восьми.

В результате установлено, что наилучшим образом экспериментальную функцию радиального распределения описывает модель трехшапочной тригональной призмы (рис. 2). Сопоставление равновесной конфигурации моделей 2 и 3 (рис. 3) также выявило относительно неплохое соответствие между расчетными и экспериментальными кривыми, что дает право предположить присутствие в растворе обеих конфигураций координационной оболочки иона гадолиния, причем модель 2 является доминирующей.

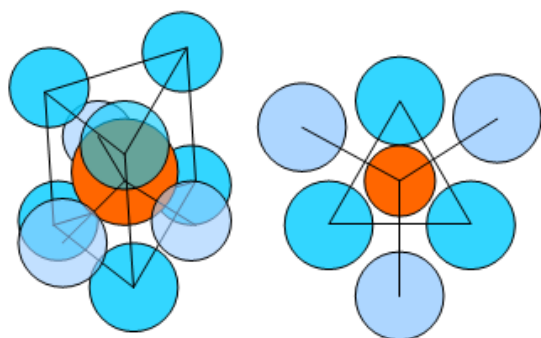


Рис. 1. Первая координационная сфера иона гадолиния и ее вертикальная проекция

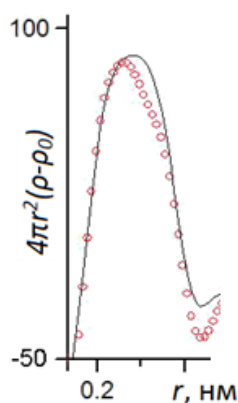


Рис. 2. Сравнение расчетных (линия) и экспериментальных (точка) параметров модели 2

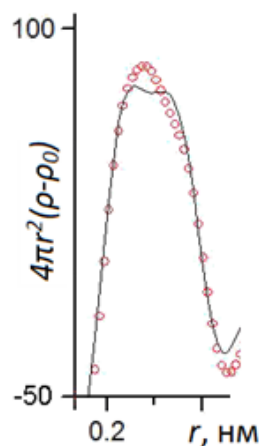


Рис. 3. Равновесие между моделями 2 и 3. Точка — эксперимент; линия — модель

Таким образом, гидратная сфера иона гадолиния имеет структуру ТТП: шесть молекул воды, расположенные в вершинах призмы, находятся на более близком расстоянии к координационному центру, чем молекулы воды в шапочных положениях, и соответственно сильнее с ним связаны. Большая прочность связи между ионом гадолиния и молекулами воды, расположенными в вершинах призмы, проявляется во влиянии концентрации. При увеличении концентрации вплоть до насыщенного раствора молекулы воды в шапочных положениях покидают свои места из-за значительного дефицита растворителя, включаясь в координационные сферы других ионов. Иными словами, в растворе устанавливается равновесие между 6 и 9 координированным аквакомплексом иона гадолиния, причем координационное число, равное девяти, не достигается даже в сильно разбавленных системах.

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ САМОАССОЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Н.Л. Лаврик, Н.У. Муллоев

Институт химической кинетики и горения СО РАН,

г. Новосибирск, Россия

lavrik@kinetics.nsc.ru

Гуминовые кислоты (ГК) относятся к важнейшим компонентам окружающей среды. Они содержатся в почве, воде и воздухе. ГК, будучи по происхождению органическим материалом, синтезируются при окислении сложных природных органических молекул, таких как белки, лигнины, и содержатся в остатках неживых растений и организмов. ГК играют важную роль в химии, биоактивности, транспорте гидрофобных органических молекул и поддержании рН поверхностных вод. В структуру макромолекул ГК входят многочисленные функционально разные химические группы (катехины, хиноны, фталаты, феноламины, салицилаты и т.д.), которые способны к комплексообразованию с различными лигандами. Благодаря этому свойству ГК влияют на концентрацию растворённых поллютантов.

Получение констант комплексообразования K_{Me} методом флуоресценции основано на наблюдении тушения интенсивности флуоресценции ГК ионами металлов. Формально величины K_{Me} определяются из уравнения Штерна – Фольмера (ШФ):

$$I_0 / I = 1 + K_{ШФ}[Q].$$

Здесь I_0 и I – значения интенсивностей флуоресценции (интегральной или на определённой длине волны) при $[Q] = 0$ и $[Q] \neq 0$ соответственно; $K_{ШФ}$ – константа тушения ШФ, определяющая эффективность тушения; $[Q]$ – концентрация ионов металла или органических молекул. Следует особо подчеркнуть, что $K_{ШФ}$ численно равна константам комплексообразования K_{Me} только в том случае, если тушение

имеет статическую (концентрационную) природу, а не динамическую.

Изучению констант комплексообразования ГК с помощью метода ШФ посвящено значительное количество работ, в которых было надёжно установлено, что имеет место концентрационное тушение. Однако во всех имеющихся работах отсутствовала информация о том, какова эффективность комплексообразования отдельных сайтов ГК. Для решения этого вопроса мы предлагаем подход, заключающийся в анализе спектральной зависимости эффективности тушения.

В настоящей работе это сделано на примере тушения флуоресценции образца ГК ИСС ионами Cu^{2+} и Cd^{2+} . В спектре флуоресценции ГК выделены две спектральные компоненты с максимумами 455 нм (синяя компонента) и 505 нм (красная компонента), для которых были определены ШФ константы. Установлено, что эффективность тушения ионом Cd^{2+} коротковолновой и длинноволновой компонент различаются на 20%, в то время как для иона Cu^{2+} это различие составляет более 3,5 раз. Это означает, что комплексообразующая способность сайтов ГК с ионами металлов значительно различается. Одной из возможных причин наблюдаемого различия может быть размер радиуса иона: для ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} они составляют 0,08 и 0,103 нм. Размер иона может определять доступность ионов к комплексообразующему сайту, а различие в эффективности синей и красной компонент флуоресценции для ионов может означать, что ионы Cd^{2+} не всегда достигают комплексообразующих сайтов, в то время как ионы Cu^{2+} такую возможность имеют.

Аналогичный подход (изучение спектральной зависимости эффективности тушения флуоресценции) был использован при исследовании процессов, имеющих место при увеличении концентрации макромолекул ГК. Установлено, что эффективность самотушения флуоресценции длинноволновой компоненты заметно выше, чем коротковолновой. На основании полученных данных предложена альтернативная интерпретация: при увеличении концентрации ГК имеет место либо скручивание исходной макромолекулы, либо самоассоциация.

РОЛЬ КИСЛОРОДА В УФ-МОДИФИКАЦИИ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНКИ β-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ(III)

*Д.В. Лапаев¹, В.Г. Никифоров¹, Г.М. Сафиуллин¹, В.С. Лобков¹,
А.А. Князев², А.С. Крупин², Ю.Г. Галяметдинов^{1,2}*

*¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
КазНЦ РАН, г. Казань, Россия*

*²Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, Россия
d_lapaev@mail.ru*

Интерес к исследованию фотофизических свойств β-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) обусловлен перспективностью их использования в различных оптоэлектронных устройствах. Например, способность некоторых β-дикетонатных комплексов тербия(III) к обратимому тушению люминесценции в присутствии кислорода может быть использована для создания оптических кислородных сенсоров. Однако деградация немодифицированных β-дикетонатных комплексов тербия(III) при длительном УФ-облучении в присутствии кислорода служит серьезным препятствием для их использования в коммерческих устройствах. Поэтому актуальной задачей является повышение фотоустойчивости указанных соединений к деструктивному воздействию кислорода.

Данная работа посвящена спектроскопическому исследованию влияния кислорода на модификацию под действием лазерного УФ-облучения фотофизических свойств открытой застеклованной пленки, приготовленной из синтезированного нами β-дикетонатного комплекса Tb(CPDK₃₋₇)₃phen [CPDK₃₋₇ – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион, phen – 1,10-фенантролин]. Пленка получена путем нагревания поликристаллического порошка комплекса между двумя кварцевыми подложками до температуры перехода в изотропный расплав (~380 К), разъединения подложек и последующего их охлаждения до комнатной температуры. Проведена серия экспериментов при T = 300 К по изучению фотоустойчивости

пленки Tb(CPDK₃₋₇)₃phen к длительному облучению импульсным азотным лазером (длина волны – 337 нм, длительность импульса – 10 нс, частота повторения – 50 Гц, средняя мощность – 1,5 мВт) в бескислородной атмосфере и в присутствии кислорода. Показано, что в отсутствие кислорода облучение образца в течение двух часов приводит к уменьшению интенсивности и сокращению времени затухания люминесценции иона Tb³⁺ на длине волны 545 нм в 1,5 раза. В присутствии кислорода образец демонстрирует уникальное для β-дикетонатных комплексов тербия(III) 6-кратное увеличение интенсивности люминесценции без дальнейшей фотодеградации вместе с увеличением времени затухания люминесценции.

Для изучения влияния кислорода на УФ-модификацию фотофизических свойств лигандного окружения комплекса Tb(CPDK₃₋₇)₃phen была использована открытая застеклованная пленка Gd(CPDK₃₋₇)₃phen. В данном образце из-за невозможности передачи энергии от лигандов к иону Gd³⁺ наблюдается только фосфоресценция с триплетного уровня лигандов. Было обнаружено, что облучение образца в бескислородной атмосфере приводит к сдвигу максимума спектра фосфоресценции в длинноволновую область, а в присутствии кислорода – в коротковолновую область.

Анализ данных спектроскопического исследования пленок Tb(CPDK₃₋₇)₃phen и Gd(CPDK₃₋₇)₃phen до и после УФ-модификации (спектры люминесценции, поглощения, возбуждения, кинетики люминесценции) показал, что наличие кислорода при УФ-модификации влияет на перераспределение энергий триплетных уровней лигандов, а именно: после УФ-модификации в присутствии кислорода положения триплетных уровней лигандов становятся преимущественно выше, а в отсутствие кислорода положения триплетных уровней опускаются. Это оказывает влияние на величину безызлучательных потерь и соответственно на интенсивность люминесценции иона Tb³⁺ в образце.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-03-00136-а и 15-03-02544-а.

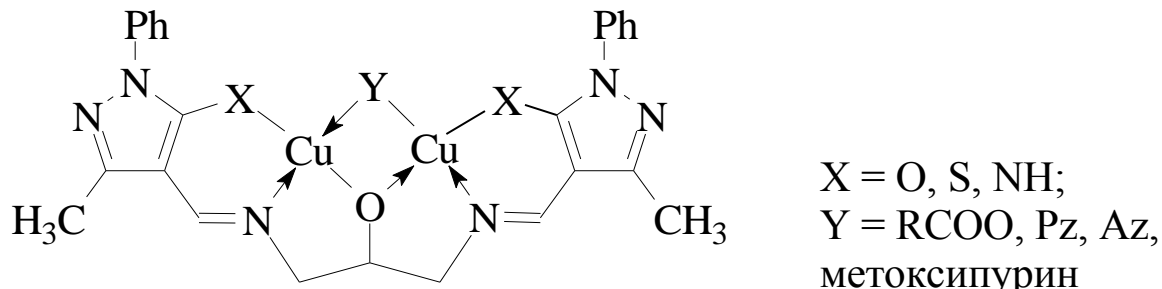
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НЕМОСТИКОВЫХ ДОНОРНЫХ АТОМОВ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С N₄O-, N₂O₃- И N₂OS₂-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

С.И. Левченков^{1,2}, Л.Д. Попов², И.Н. Щербаков², А.И. Ураев²,
Д.А. Гарновский¹, В.А. Козан²

¹ Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
physchem@yandex.ru

Синтезированы, структурно охарактеризованы и изучены методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной магнетохимии, РСА и рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES/EXAFS) биядерные комплексы меди(II) с N₄O-, N₂O₃- и N₂OS₂-донорными азометиновыми лигандами – продуктами конденсации 1,3-диаминопропанола с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолоном-5, 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолтионом-5 и 1-фенил-3-метил-4-формил-5-аминопиразолом.



Исследовано магнитное поведение биядерных комплексов и установлены магнетоструктурные корреляции, описывающие влияние природы экзогенных мостиковых групп и немостиковых донорных атомов X на обменное взаимодействие между парамагнитными центрами. Выполнен квантово-химический расчет параметров магнитного обмена методом DFT в приближении «нарушенной симметрии», результаты которого сопоставлены с данными магнетохимических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00383).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛА И ПИРИДИНА

Е.В. Лидер^{1,2}

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия*

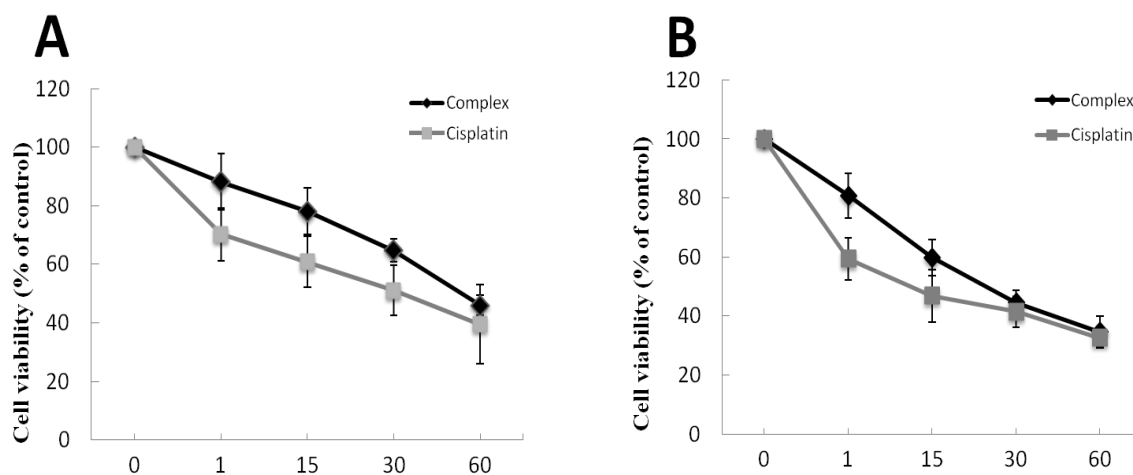
lisalider@ngs.ru

В настоящее время интерес к комплексам меди(II) с азотсодержащими гетероциклами вызван активно исследуемой биологической активностью этих лигандов. Неизменный интерес к производным пиразола и пиридина определяется тем, что среди них найдено много физиологически активных соединений. Особое место в химии пиридина занимают 2-ациламинопиридины, поскольку проведенные исследования доказали эффективность их действия на рост и деление клеток [1]. Данная работа посвящена новым координационным соединениям меди(II) с производными пиразола и пиридина, изучению их кристаллической структуры и цитотоксической активности.

В качестве биологически активных лигандов были выбраны производные 2-ациламинопиридина и бис(пиразолил)метана. Полученные соединения изучены с помощью элементного, термогравиметрического и рентгенофазового анализа, электронной и ИК-спектроскопии, для ряда комплексов исследована зависимость эффективного магнитного момента от температуры в диапазоне 5–300 К. Методом рентгеноструктурного анализа изучены молекулярные и кристаллические структуры всех комплексов. Показано, что во всех случаях лиганды координируются к меди(II) по бидентатно-циклическому типу с образованием шестичленного металлоцикла.

Была изучена цитотоксичность некоторых комплексов в сравнении с цисплатином на клеточных линиях НЕК 293 (эмбриональные клетки почек человека) и U937 (гистиоцитарная

лимфома). Результаты показали, что цисплатин и комплексы ингибируют НЕК 293, токсичность комплексов сопоставима с таковой для цисплатина (данные для одного из комплексов представлены на рисунке).



Процент жизнеспособных клеток в клеточной линии НЕК293 в зависимости от концентрации комплекса и цисплатина в диапазоне 1–60 μМ

Клетки U937 были значительно менее чувствительны к комплексам по сравнению с цисплатином. Таким образом, отмечена специфичная чувствительность к различным клеточным линиям, что может предполагать свойства селективности к различным опухолям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-31539 мол_а, № 14-03-90006 Бел_а, № 15-03-00878_а).

1. Li C., Rittmann L.S., Tsiftoglou A.S., Bhargava K.K., Sartorelli A.C. Pyridine derivatives as potent inducers of erythroid differentiation in Friend leukemia cells // J. Med. Chem. 1978. Vol. 21. I. 9. P. 874.

**ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО ОБМЕНА
В БИ- И ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II)
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ
1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛА-2**

*В.В. Луков¹, И.Н. Щербаков¹, С.И. Левченков^{1,2}, Л.Д. Попов¹,
И.В. Панков¹*

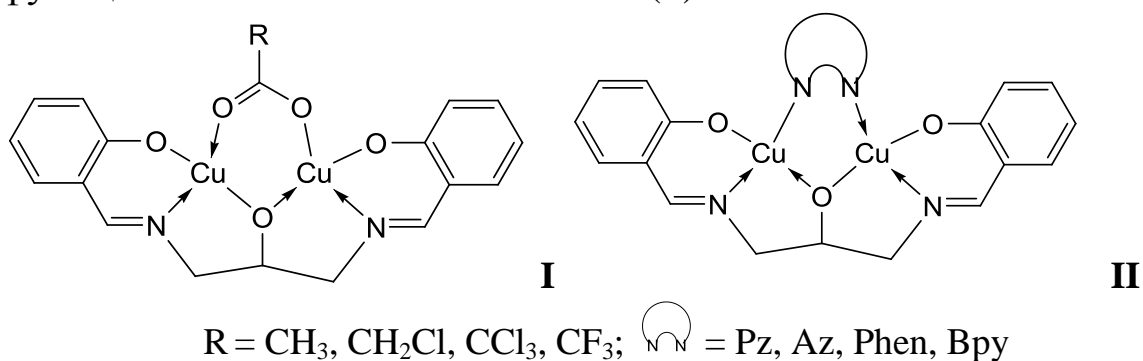
¹ Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

vlukov@mail.ru

Выявление взаимосвязи параметров обменного взаимодействия с особенностями строения полиядерных комплексов играет ключевую роль для понимания магнитных свойств подобных систем и составляет теоретическую основу для синтеза кластеров с заданными магнитными характеристиками и в конечном счете для направленной модификации магнитоактивных материалов. Направленный выбор лигандной системы, обуславливающий возможность получения систематических рядов обменно-связанных комплексов прогнозируемого строения с широким варьированием природы и геометрии обменных фрагментов, представляет собой один из основных подходов к решению обозначенной проблемы. Подходящими в этом смысле системами являются *бис*-азометины на основе 1,3-диаминопропан-2-ола и замещенных салициловых альдегидов или их аналогов. Данные лиганды потенциально способны к координации двух ионов переходных металлов с мостиковым атомом кислорода изопропанольного фрагмента и возможностью координировать второй (экзогенный) мостик, природа которого из-за взаимного расположения ионов металла, заданного лигандом, и гибкости изопропанольного фрагмента может широко варьироваться среди моно- и бидентатных молекул (или анионов) с различным расстоянием между донорными атомами. Для моделирования влияния природы мостиковой группы в несимметричном обменном фрагменте и оценки взаимовлияния двух каналов обменного взаимодействия нами были синтезированы биядерные комплексы *бис*-азометиновых производных 1,3-диаминопропанола-2 типа **I** и **II** с

рядом бидентатных диазо-гетероциклических обменных мостиков, изучены их магнитные свойства и проведен теоретический анализ обменного взаимодействия в рамках теории DFT с применением обменно-корреляционного функционала BP86 в базисе 6-311G(d).



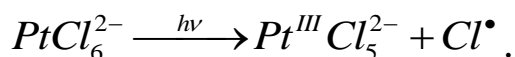
Показано, что для ряда комплексов с галогенацетатными мостиками в рамках метода «нарушенной симметрии» удастся объяснить наблюдаемую последовательность изменения $2J$ и с высокой точностью вычислить параметры обмена при условии, что в случае ацетатного мостика дополнительной координации растворителя не наблюдается, а в случае монохлор- и трифторацетатного координируется одна молекула метанола; переход от карбоксилатного мостика к пиразолат-аниону приводит к существенному увеличению антиферромагнитного обменного взаимодействия, что обусловлено как аддитивным (комплементарным) взаимодействием каналов обмена, так и уплощением молекулы биядерного комплекса в сравнении с ацетатно-связанным комплексом. Проанализировано и интерпретировано влияние орбитальных и геометрических факторов на магнитный обмен в биядерных комплексах типа II со всеми указанными гетероциклическими мостиками и выявленные корреляционные соотношения сопоставлены с широким набором известных литературных данных.

ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТА (IV) В АЦЕТОНИТРИЛЕ

С.Г. Матвеева, Е.М.Глебов, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин
Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского,
г. Новосибирск, Россия
svetlana.matveeva@kinetics.nsc.ru

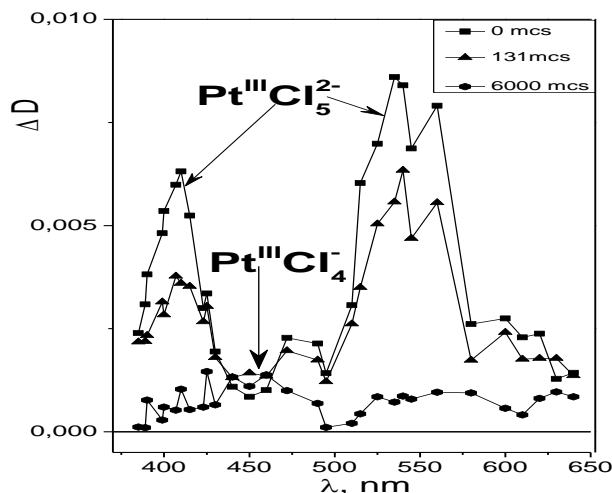
Фотохимия галогенидных комплексов платиновых металлов активно развивается в последнее время. Это обусловлено двумя практическими задачами. Первой задачей является расширение спектра поглощения полупроводников (TiO_2 , CdS) в видимый спектральный диапазон, один из способов решения которой – фотохимическое допирование поверхности катализаторов металлической платиной. Исходным комплексом для этого процесса служит гексахлороплатинат(IV). Вторая задача связана с фотодинамической терапией (ФДТ) злокачественных опухолей. Для ее успешного решения необходимо детальное знание механизмов фотохимических реакций, начиная с простейших.

Фотохимические процессы для комплекса PtCl_6^{2-} зависят от природы растворителя. В водных растворах единственным процессом является фотоакватация с образованием комплекса $\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, ее механизм включает окислительно-восстановительные стадии. В спиртовых растворах наблюдается единственный процесс – фотовосстановление посредством переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс. Наконец, в ацетонитриле в единственной имеющейся в литературе работе [1] был сделан вывод о фотосольватации с образованием комплекса $\text{PtCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})^-$, однако в качестве первичного процесса предполагался гомолитический разрыв связи Pt-Cl с выходом атома хлора в объем растворителя:



В данной работе фотохимия PtCl_6^{2-} исследована методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза. Предполагалось решить вопрос о возможности реализации представленного механизма.

В результате экспериментов были зарегистрированы спектры промежуточного поглощения, принадлежащие двум интермедиатам, идентифицированным как комплексы $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ [2]:



При проведении экспериментов в растворах с добавлением свободных хлорид-ионов (до 2mM) не наблюдалось появления характерного спектра анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, что было бы неизбежно в случае реализации указанного первичного процесса. На основании полученных данных механизм гомолитического разрыва связи может быть отвергнут.

В результате экспериментов предложен цепной механизм фотолиза, первичным процессом в котором является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 15-13-10012).

1. Балашев К.П., Блинов И.И., Шагисултанова Г.А. Кинетика и механизм реакции фотозамещения $[\text{PtCl}(\text{6})]^{2-}$ -иона в ацетонитриле // Кинет. Катал. 1987. Т. 28, № 4. С. 801–804.

2. Goursot A., Chermette H., Waltz W.L., Lillie J. Theoretical study by the X.alpha. method of platinum(III) complex ions containing aquo and chloro ligands // Inorg. Chem. 1989. Vol. 28. P. 2241–2247.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОКОМПЛЕКСА ЦИС-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)] В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

А.Н. Махиня^{1,2}, М.А. Ильин^{1,2}, С.В. Ткачёв¹

¹ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²НГУ, г. Новосибирск, Россия

sas.fen@mail.ru

Интерес к нитрозокомплексам рутения связан с открытием способности к обратимому фотоиндуцированному переходу фрагмента (RuNO) в долгоживущие метастабильные состояния, отличающиеся типом координации нитрозогруппы. Это открытие предоставляет новые возможности для синтеза гибридных материалов, сочетающих фотоактивность с такими физическими свойствами, как проводимость, магнетизм, особые оптические свойства. Объекты, в которых магнитные свойства могут обратимо меняться под действием света, представляют большой научный и практический интерес, в частности, в качестве материалов для записи информации [1].

Второй важной особенностью нитрозокомплексов является способность высвобождать биологически активную молекулу NO и участвовать в регуляции ее концентрации в плазме. Нитрозокомплексы рутения рассматриваются как перспективные препараты для быстрого снижения кровяного давления и в борьбе с раковыми заболеваниями [2]. Однако информация о методах синтеза и превращениях соединений, потенциально обладающих заданными свойствами – аминок комплексов нитрозорутения, немногочисленна.

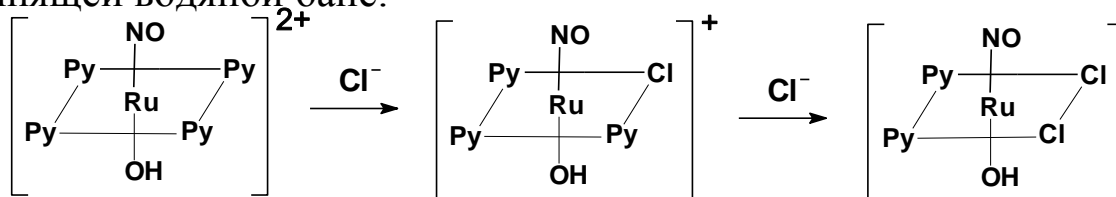
Настоящая работа посвящена синтезу *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)] и исследованию превращений этого соединения в растворах кислот с целью получения новых комплексных форм.

Тетрапиридиновый комплекс [Ru(NO)Py₄(OH)]²⁺ был получен нами при кипячении разбавленного водного раствора K₂[Ru(NO)Cl₅] (C_{Ru} ~ 10⁻³ M) с пиридином:



С целью получения *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)] мы изучили взаимодействие *транс*-[Ru(NO)Py₄(OH)]²⁺ с хлоридом калия в

водном растворе. Для этого к раствору тетрааминокомплекса добавляли KCl и концентрировали раствор упариванием на кипящей водяной бане:



Вследствие более высокого *транс*-влияния пиридина по сравнению с хлорид-ионом, замещение пиридина происходит с образованием *цис*-дипиридинового гидроксокомплекса. При нагревании твердого вещества происходит его изомеризация с образованием менее растворимого *транс*-изомера.

При обработке *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)] кислотами образуется аквакомплекс. Нагревание с концентрированной соляной кислотой приводит к образованию *гран*-[Ru(NO)Py₂Cl₃], нагревание которого сопровождается изомеризацией в *ос*-[Ru(NO)Py₂Cl₃].

Нагревание *цис*-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)] в фосфорнокислом растворе помимо протонирования сопровождается также замещением молекул пиридина и хлорид-ионов. *Ос*- и *гран*-[Ru(NO)Py₂Cl₃] в концентрированной азотной кислоте растворяются и окисляются, о чем свидетельствуют данные ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H и ³¹P.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-03-31314).

1. Coppens P, Novozhilova I, Kovalevsky A. Photoinduced linkage isomers of transition-metal nitrosyl compounds and related complexes // Chem. Rev. 2002. Vol. 102, № 4. P. 861883.

2. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A. et al. Biological activity of ruthenium nitrosyl complexes // Nitric Oxide. 2012. № 26. P. 38–53.

ФОТОХРОМИЗМ БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.В. Метелица

НИИ физической и органической химии

Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

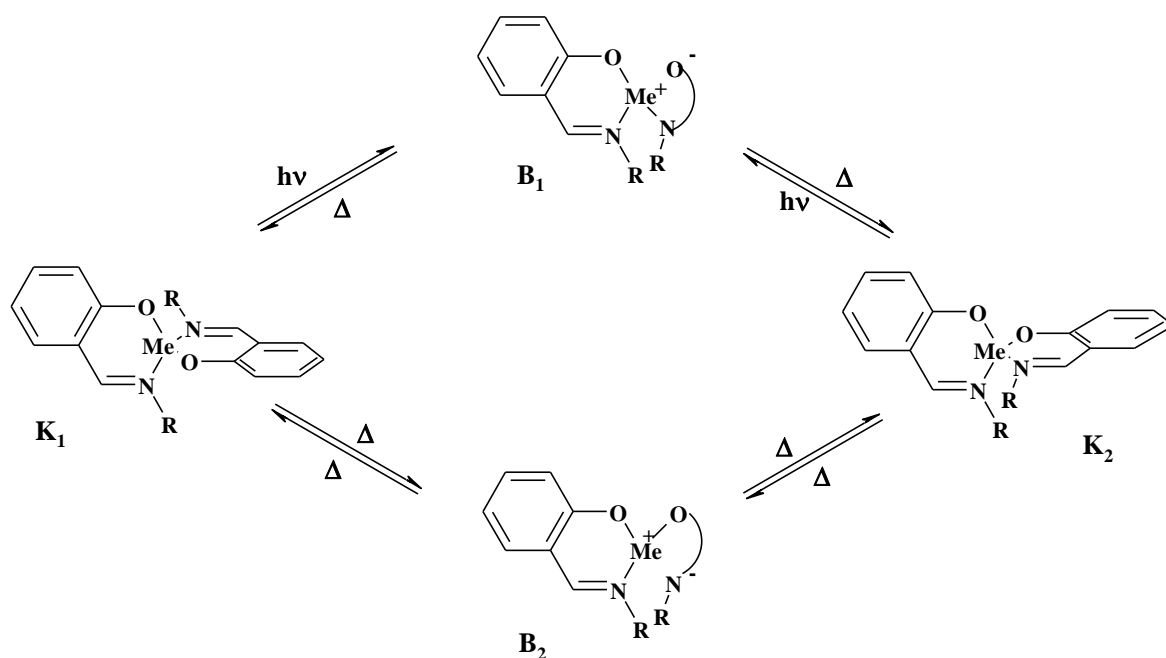
met@ipoc.sfedu.ru

Интерес к химическим соединениям и ансамблям, которые могут существовать в двух термодинамически устойчивых состояниях и обладают способностью к взаимопревращению под действием различных внешних факторов, в частности облучения светом, мотивирован тем, что бистабильные молекулы и молекулярные системы представляют собой двухбитные наноразмерные логические элементы и имеют различные потенциальные применения в области молекулярной электроники, фотоники и компьютеринга [1, 2].

Семейство фотохромных спироциклических соединений представляет особый интерес с этой точки зрения. При всех мыслимых структурных модификациях спироциклических соединений одно оставалось неизменным – спироуглеродный атом. Впервые в НИИ физической и органической химии Ростовского госуниверситета были изучены новые фотохромные спироциклические соединения, в которых в качестве спироатома выступают ионы металлов – бис-(N-салицилальдиминаты) [3].

В период, предвещающий наши исследования, проблема выяснения природы фотохромизма бис-хелатных комплексов была далека от своего разрешения. В пользу того, что окрашивание вызывается фотодиссоциацией связей $\text{Met}_{\text{спиро}}\text{-O}$, говорило сходство фотоиндуцированных фотоизомеров спиропиранов с 2N-хроменами, а также со спектрами сольватно-разделенных ионных пар салицилальдиминатов щелочных металлов в полярных растворителях. В то же время фотодиссоциация связей $\text{Met}_{\text{спиро}}\text{-N}$ как причина фотоокрашивания представлялась маловероятной. Термическая диссоциация этих связей, являющаяся одним из наиболее важных механизмов термической рацемизации хиральных тетраэдрических комплексов непереходных и переходных металлов, была подробно изучена. В

этих реакциях, однако, ни в одном случае не наблюдалось образования окрашенной формы.



Настоящее сообщение посвящено обсуждению новых аспектов фотоиницированных процессов в бис-хелатных комплексах.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 13-03-00901).

1. Feringa B.L. Molecular Switches. Wiley-VCH : Weinheim, 2001.

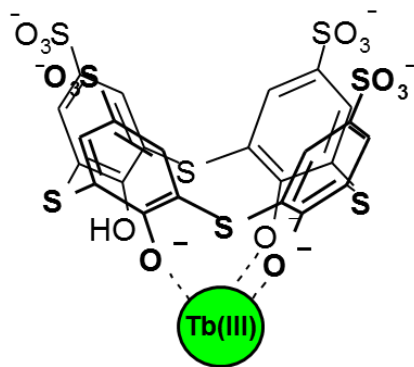
2. Minkin V.I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds // Chem. Rev. 2004. Vol.104. P. 2751–2776.

3. Minkin V.I., Volbushko N.V., Korobov M.S., Nivorozhkin L.E. Photochromic behavior of non-transition metal chelate complexes of salicylaldimines // Mendeleev Commun. 1993. №3. P. 102–104.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ДОПИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАМИ ТЕРБИЯ(III)

А.Р. Мухаметшина^{1,2}, А.Р. Мустафина¹, В.В. Горбачук²
*¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
г. Казань, Россия*
*²Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
alsu_mukhamet@mail.ru*

В настоящее время люминесцентные силикатные наночастицы представляют огромный интерес для исследователей и открывают широкие возможности их применения в биохимических анализах в качестве биомаркеров и биосенсоров. Существует множество люминофоров, которые могут быть введены в силикатные наночастицы. Особое внимание уделяется лантанидным комплексам, так как они обладают интенсивной люминесценцией и длительным временем жизни возбужденного состояния, что позволяет получать сигнал в биологических системах с хорошим соотношением сигнал : шум. Введение люминесцирующих комплексов лантанидов в силикатную матрицу приводит к увеличению фотостабильности люминофора, обеспечивает низкую токсичность, высокую устойчивость и интенсивную люминесценцию по сравнению с водными растворами комплексов. В качестве люминофоров для введения в силикатную матрицу были выбраны комплексы тербия (III) с *para*-сульфонатотиакаликс[4]ареном (TCAS) (см. рисунок).



Настоящая работа посвящена созданию субстрат-чувствительных коллоидных систем на основе люминесцентных силикатных наночастиц. Нами были получены силикатные наночастицы с распределением комплексов тербия (III) по всему объему в силикатной матрице («core-shell»), в зонах ядра («core») и оболочки («shell»). Изучена зависимость степени и

механизма тушения люминесценции тербия (III) различными тушителями (мероцианин 540, хелатирующие лиганды и катионы меди(II)) от морфологии наночастиц. Показано, что люминесцентный отклик силикатных наночастиц с локализацией комплексов тербия (III) в области ядра остается практически неизменным в присутствии тушителей. В случае равномерного распределения комплексов тербия (III) по всему объёму в силикатной матрице и в области оболочки наблюдается значительное тушение люминесценции по динамическому механизму. Это связано с тем, что достаточное количество молекул люминесцирующего комплекса находится вблизи от молекул тушителя, что обеспечивает эффективный перенос энергии между ними. Тушение по статическому механизму наиболее эффективно в случае частиц с равномерным распределением комплексов тербия (III) вследствие большего содержания люминесцирующих комплексов на границе раздела силикатная наночастица/вода. Таким образом, силикатные наночастицы с распределением комплексов тербия (III) в области ядра характеризуются стабильной во времени люминесценцией, что позволяет их использовать в качестве биомаркеров. Другой тип силикатных наночастиц, напротив, проявляет высокую чувствительность к внешнему окружению в растворе, т.е. обладает сенсорной функцией [1,2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00045-а.

1. Mukhametshina A.R., Mustafina A.R., Davydov N.A., Fedorenko S.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Gorbachuk V.V., Konovalov A.I. Tb(III)-Doped Silica Nanoparticles for Sensing: Effect of Interfacial Interactions on Substrate-Induced Luminescent Response // *Langmuir*. 2015. Vol. 31. P. 611–619.

2. Mukhametshina A.R., Mustafina A.R., Davydov N.A., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Gorbachuk V.V., Konovalov A.I. The energy transfer based fluorescent approach to detect the formation of silica supported phosphatidylcholine and phosphatidylserine containing bilayers // *Colloids Surf., B*. 2014. Vol. 115. P. 93–99.

АНОДНЫЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С 2,3-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ КООРДИНИРУЮЩЕГО РАСТВОРИТЕЛЯ

М.А. Назаренко, А.И. Офлиди, Ю.Д. Каракай

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
lantan-100@yandex.ru*

В настоящее время анодный синтез является эффективным методом получения координационных соединений, позволяющим синтезировать комплексы лантаноидов, обладающие люминесцентными свойствами. Проведение синтеза в присутствии координирующих растворителей позволяет избежать координации воды ввиду получения координационно насыщенных соединений, обладающих эффективной люминесценцией.

Для получения комплексов Tb(III) и Gd(III) с 2,3-диметоксибензойной кислотой анодный синтез проводили в стеклянной бездиафрагменной ячейке в растворе ацетонитрила с добавлением расчетного количества координирующего растворителя – диметилсульфоксида. Для устранения пассивации анода электрохимическая ячейка подвергалась в ходе синтезов ультразвуковой обработке.

Согласно данным ИК-спектров, лиганд координируется с ионом лантаноида бидентатно. Установлена координация молекул ДМСО через атомы серы. При анализе термических свойств выявлено, что полученные вещества термостабильны до 240°C.

Анализ спектров люминесценции показал, что полученное комплексное соединение тербия(III) с 2,3-диметоксибензойной кислотой, содержащее ДМСО, имеет интенсивность зеленого свечения люминесценции в 1,5 раза большую, чем у ранее полученного аналогичного комплекса без координирующего растворителя.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЬ³⁺ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

М.А. Назаренко, А.И. Офлиди, А.В. Москвич

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
lantan-100@yandex.ru*

Использование электрохимического синтеза в неводных средах для получения люминесцирующих координационных соединений лантаноидов приводит к образованию безводных комплексов, не содержащих посторонних молекул или ионов. Однако в данном случае могут образовываться координационно ненасыщенные соединения с высокой гигроскопичностью, что уменьшает эффективность люминесценции. Для решения указанных проблем целесообразно использовать дополнительный лиганд – 1,10-фенантролин, что позволяет снизить число молекул воды в координационной сфере комплексных соединений, а также повысить яркость и улучшить процесс переноса энергии.

Был проведен электрохимический синтез координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с феноксибензойной, 3,5-диметоксибензойной кислотами и 1,10-фенантролином в качестве дополнительного лиганда в среде ацетонитрила по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке при непрерывном перемешивании.

Анализ ИК-спектров показал, что карбоновая кислота присутствует в комплексе в ионизированном виде и бидентатно координирует с ионом металла. Также установлена координация 1,10-фенантролина с комплексообразователем через атомы азота.

На основании записанных спектров люминесценции сделан вывод о том, что комплексные соединения, имеющие в своей координационной сфере молекулы координированного 1,10-фенантролина, обладают более эффективной люминесценцией, чем ранее полученные аналогичные соединения без 1,10-фенантролина.

МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПЛЕНКЕ β -ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ(III) ПРИ УФ-МОДИФИКАЦИИ

*В.Г. Никифоров¹, Д.В. Лапаев¹, К.А. Романова²,
В.С. Лобков¹, А.А. Князев², Ю.Г. Галяметдинов^{1,2}*

¹*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
КазНЦ РАН, г. Казань, Россия*

²*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, Россия
vgnik@mail.ru*

Интенсивная люминесценция β -дикетонатных комплексов лантаноидов(III) обуславливает повышенный интерес к этим соединениям с точки зрения создания новых материалов оптоэлектроники. Одним из важных факторов для люминесцентного устройства является фотостабильность в процессе длительного облучения УФ-светом, которая не характерна для известных β -дикетонатных комплексов. Известен лишь единственный пример незначительного увеличения интенсивности люминесценции иона Tb^{3+} в пленке $Tb(btfa)_3phen$ в течение короткого периода времени под действием УФ-облучения. Нами впервые был обнаружен эффект существенного увеличения интенсивности люминесценции без дальнейшей фотодеградации в застелованной пленке β -дикетонатного комплекса $Tb(CPDK_{3-7})_3phen$ (где $CPDK_{3-7}$ – β -дикетон 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион, а $phen$ – 1,10-фенантролин) после лазерного УФ-облучения [1]. Пленка была получена путем нагревания поликристаллического порошка комплекса между двумя кварцевыми подложками до температуры перехода в изотропный расплав и последующего охлаждения до комнатной температуры. При нагреве до температуры, близкой к температуре плавления порошка комплекса (~353 К), и дальнейшем охлаждении образец возвращается к исходной интенсивности люминесценции. Данные свойства материала открыли новые перспективы в области создания фотостабильных оптоэлектронных устройств с лазерным управлением интенсивностью люминесценции.

В настоящей работе на основе спектроскопических исследований (спектры люминесценции, поглощения, возбуждения, кинетики люминесценции) и квантово-химических расчетов обсуждаются механизмы, приводящие к изменению интенсивности люминесценции застеклованной пленки Tb(CPDK₃₋₇)₃phen. Показано, что основным каналом тушения люминесценции иона Tb(III) является обратный перенос энергии на триплетный уровень лигандов и последующая безызлучательная релаксация. Нами оцениваются два возможных сценария изменения геометрии комплекса в процессе УФ-модификации, в результате которых происходит изменение положения триплетного уровня лигандов и, как следствие, изменение вероятности обратного переноса энергии от иона Tb(III) к лигандам. В первом случае рассматривается поворот плоскости фенильного кольца относительно плоскости хелатного кольца, влияющего на степень π -сопряжения колец. Второй случай связан с изменением геометрии хелатного кольца.

В ходе проведенного нами анализа безызлучательной релаксации триплетного уровня лигандов выявлено, что данный процесс сопровождается внутримолекулярными вращениями. Экспериментальные данные показывают, что процесс УФ-модификации пленки Tb(CPDK₃₋₇)₃phen сопровождается изменением её структуры. Рассматривая значение межмолекулярного взаимодействия, препятствующего внутримолекулярным вращениям в процессе безызлучательной релаксации триплетного уровня лигандов, мы делаем акцент на особой роли агрегатов в усилении люминесценции модифицированной пленки Tb(CPDK₃₋₇)₃phen.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №14-03-00136-а и 15-03-02544-а.

1. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al. Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) beta-diketonate complex // Opt. Mater. 2014. Vol. 37. P. 593–597.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С БЕНЗОИЛБЕНЗОЙНОЙ И ПАРАЭТИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ

А.А. Николаев, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
map_kompass@mail.ru*

В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на поиск новых менее энергоемких источников освещения и средств отображения информации. Возможным решением данной проблемы может стать получение органических светоизлучающих диодов (OLED – organic light emitting diode).

OLED представляет собой сложную структуру, состоящую из нескольких слоев толщиной до 100 нм. В качестве основного, электролюминесцентного слоя могут применяться различные материалы, в том числе комплексные соединения лантаноидов.

Нами были получены органические светодиоды на основе комплексов тербия(III) с параэтилоксибензойной кислотой (ПРЕВ) и бензоилбензойной кислотой (НВBenz), допированных в полимерную матрицу PVK (поли(N-винилкарбазола)).

Была отработана методика нанесения тонких пленок полимера с допированным комплексом, используемых в качестве люминесцентного слоя, и полиэтиленадиоксифена (PEDOT), используемого в качестве дырочно проводящего слоя. Нанесение производилось на поверхность стеклянной подложки, покрытой оксидом индия олова методом центрифужного полива. Качество поверхности пленок контролировалось с помощью атомно-силовой микроскопии.

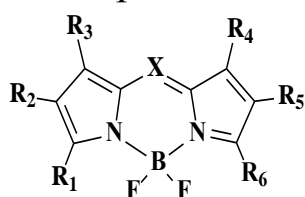
Нами были получены диоды следующего строения: ITO/PVK:Tb(BBenz)₃/Al, ITO/PVK:Tb(ПРЕВ)₃/Al и ITO/PEDOT/PVK:Tb(BBenz)₃/Al. Изучены их вольтамперные характеристики, определены напряжения открытия и пробоя, а также диапазон рабочих напряжений.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ BF₂-ДИПИРРИНОВ

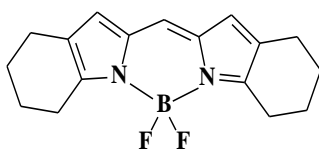
А.Ю. Никонова, Е.В. Антина, Н.А. Дудина
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук, г. Иваново, Россия
AUNikonova@mail.ru

Химия дипирриновых красителей и люминофоров – одно из лидирующих направлений развития современной науки. Наибольший интерес представляют координационные соединения бора(III) с дипирринами (BODIPY). Преимущества BODIPY заключаются в том, что они наделены спектром практически значимых свойств: интенсивным поглощением и флуоресценцией, высокими фото- и термостабильностью, благодаря которым представляют значительный практический интерес в качестве хромофорных и люминесцентных меток, сенсоров, лазерных красителей, интеркаляторов ДНК, агентов в ФДТ.

Цель работы заключалась в установлении особенностей влияния алкил-, галоген-, арилзамещения в пиррольных циклах и азамещения по *мезо*-спейсеру на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства серии BODIPY люминофоров.



1, 2, 4, 5



3

1: R₁=R₆=Br; R₂=R₅=CH₃; R₃=R₄=C₇H₁₅; X=CH

2: R₁=R₃=R₄=R₆=CH₃; R₂=R₅=CH₂Ph; X=CH

4: R₁=R₃=R₄=R₆=CH₃; R₂=R₅=C₅H₁₁; X=CH

5: R₁=R₃=R₄=R₆=Ph; R₂=R₅=Cl; X=N

Установлено, что, как и для большинства известных BODIPY люминофоров, квантовые выходы флуоресценции алкил-арилзамещенных комплексов **1**, **2** и **3** максимальны и достигают 100% как в полярных, так и в неполярных растворителях (этанол, циклогексан). Вследствие проявления эффекта тяжелого атома значения квантовых

выходов флуоресценции галогензамещенных комплексов **4** и **5** в 2,5–4 раза меньше.

Исходя из приведенных значений квантовых выходов флуоресценции, ожидалось, что генерировать лазерное излучение способны лишь соединения **1**, **2** и **3** с квантовыми выходами флуоресценции выше 60%. Однако возбуждение лазерным излучением (532 нм) галогензамещенных BODIPY **4** и **5** с квантовым выходом меньше 40% показало эффективную генерацию вынужденного излучения для соединения **4** с достаточно высоким КПД и менее эффективную генерацию для соединения **5**, зато в длинноволновой области, интересной для практического использования в ФДТ. Соотношение интенсивностей полос в двухполосных спектрах генерации BODIPY **3** и **4** зависит от плотности мощности накачки и порога генерации. Это обусловлено особенностями структуры, а значит, и фотофизики, проявляющейся в изменении соотношения интенсивности в спектрах флуоресценции.

Анализ КПД генерации в зависимости от интенсивности накачки показал, что наиболее эффективно соединение **2** (КПД = 54% при 20 МВт/см²), наименее – BODIPY **5** (КПД = 1,3% при 20 МВт/см²). Отмечена относительно высокая генерационная фотостабильность (ресурс) изученных под лазерным возбуждением соединений. Например, для BODIPY **3** в растворе бутанола после 37 850 импульсов накачки (поглощенная энергия составляет 1150 Дж/см³) начальный КПД увеличивается от 12 до 18%. Наиболее фотостабильным является дихлорзамещенный тетрафенил-аза-BODIPY **5**, наименее – дибромзамещенный алкил-BODIPY **4**.

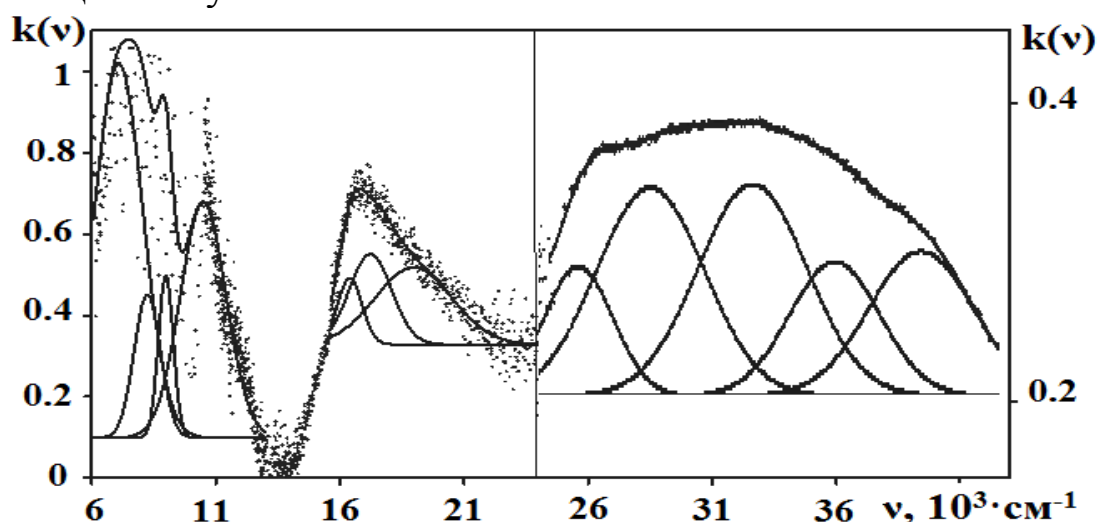
Таким образом, растворы BODIPY **1–5** в органических растворителях могут быть предложены в качестве новых лазерно-активных сред, генерирующих в области от 540 до 690 нм при возбуждении второй (532 нм) и третьей (355 нм) гармониками Nd:YAG-лазера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №14-33-50148-мол_нр.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ РАСПЛАВА CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Fe₂O₃

*А.С. Пайвин, Д.К. Егизарьян, А.О. Вершинин,
А.А. Хохряков, О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов
ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
9221717036@mail.ru*

Для оптимизации сталеплавильных процессов важно знание структурных составляющих комплексных группировок и валентной формы ионов железа в шлаке. Существующие методы в основном изучают шлак в твердом, уже кристаллизованном и охлажденном состоянии при комнатных температурах. Нами предложена методика исследования высокотемпературных шлаков (температура плавления – 1450°C, температура размягчения – 1350°C) методом электронной спектроскопии отражения. Известная методика, хорошо описанная в работе [1], была адаптирована для измерения при более высоких температурах, все внесенные изменения коснулись конструкции совмещенной установки «печь-оптическая ячейка».



Электронные спектры отражения расплавленных систем: CaO(50%)
SiO₂(15%)–Al₂O₃(25%)–MgO(9%)–Fe₂O₃ (1%). T = 1450°C

Спектрограмма системы CaO(50%)–SiO₂(15%)–Al₂O₃(25%)–MgO(9%)–Fe₂O₃ (1%) (см. рисунок) указывает на присутствие в расплаве нескольких комплексных группировок: б-координированные комплексы FeO₆⁹⁻ и FeO₆¹⁰⁻. Отнесение полос сделано в соответствии с диаграммой квартетных

энергетических уровней [2]. Отметим, что все *d-d*-переходы запрещены по мультиплетности, и по правилу Лапорта их интенсивности должны быть малы, однако полосы отражения комплексных ионов FeO_6^{9-} в расплавленной системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ могут быть выделены с помощью разложения на гауссовские компоненты. Из-за присутствия в расплаве небольшого процента углерода происходит частичное восстановление ионов железа.

В инфракрасной области наблюдаются четыре полосы поглощения, которые были отнесены к 6-координированным комплексам 2-валентного железа FeO_6^{10-} . Наблюдаемая интенсивность электронных переходов в расплаве $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3$ не характерна для групп симметрии с центром инверсии. Поле катионов алюминия и кремния, кальция и магния, неравномерно окружающее группировки FeO_6^{9-} , приводит к несимметричным смещениям лигандов кислорода. Число спектральных полос превышает число кватерных термов конфигурации $3d^5$ в кубических полях [3], что обусловлено низкой симметрией комплексов FeO_6^{9-} .

Научные исследования проводятся при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.604.21.0097 о предоставлении субсидии от 08.07.2014 (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60414X0097) на оборудовании ЦКП «Урал-М».

1. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицин С.И. Спектрально-аналитический комплекс для регистрации электронных спектров высокотемпературных расплавов и границы его применимости // Расплавы. 2014. №1. С. 62–70.

2. Дружинин В.В. К расчету энергетического спектра ионов с конфигурацией $3d^n$ в кристаллическом поле кубической симметрии // Физика твердого тела. 1965. Т. 7, №12. С. 3490–3497.

3. Свиридов Д.Е., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М, 1976. 267 с.

О ПРОБЛЕМЕ УСТАНОВЛЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДИСУЛЬФИДНОЙ СВЯЗИ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.И. Петров, И.Д. Дергачёв

*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
sfupetrov@gmail.com*

В процессе работы, посвященной исследованию взаимодействий PdCl_4^{2-} с L-цистином, DL-гомоцистином, цистамином и 3,3'-дитиодипропионовой кислотой, возникла проблема установления состояния дисульфидной связи в конечных продуктах. Ограниченное количество подобных работ обусловлено тем, что химия дисульфидов осложнена редокс-реакциями и, как следствие, широким набором возможных продуктов реакций взаимодействий с металлами. Кроме того, образующиеся комплексы имеют очень близкие спектральные характеристики.

В настоящий момент не существует единого эффективного подхода к решению этой проблемы. Особенно много трудностей возникает при исследовании реакций в растворах и при отсутствии монокристаллических данных. Основопологающей задачей исследования является разработка стратегии использования методов и подходов молекулярной спектроскопии для установления состояния дисульфидной связи. Предлагаемая стратегия заключается в применении максимально широкого набора методов молекулярной спектроскопии в совокупности с подходом встречного синтеза, который заключается в знании структуры и спектральных характеристик для наиболее вероятных продуктов разрыва связи и их комплексов.

Проблему идентификации серосодержащих органических соединений можно было бы элегантно решать, используя ^{33}S ЯМР, однако на практике это малоприменимо за счет уширения полос и их слабой чувствительности. Методы ^{13}C ЯМР, КР и UV-Vis спектроскопии являются наиболее эффективны при анализе серосодержащих органических лигандов и их комплексных соединений. Остальные методы молекулярной

спектроскопии, такие как ЭПР, EXAFS, масс-спектрометрия и ^1H ЯМР, необходимы для дополнительной верификации.

В случае комплексообразования с сохранением дисульфидной и без участия атомов серы установление состояния дисульфидной связи является тривиальной задачей. В противном случае возникает вопрос: произошел разрыв или нет? При разрыве образуются сульфокислоты и тиолы. Исследование свойств как самих сульфокислот, так и их комплексов затруднительно, поскольку они в свободном виде малоустойчивы.

Использование систематизированных нами закономерностей изменений спектральных характеристик в комбинации с данными о стехиометрии по результатам UV–Vis спектроскопии дает возможность устанавливать тип реакции и структуры образующихся соединений. Интерпретация ^{13}C ЯМР-спектров сводится к анализу химических сдвигов C^α относительно серы. Так, при переходе от тиола к дисульфиду наблюдается увеличение сдвига C^α на 10 м.д., от дисульфида к сульфениковой кислоте – на 5 м.д., от сульфениковой к сульфениковой или сульфониновой кислотам – на 15 м.д. При комплексообразовании соответствующего лиганда появляется дополнительный химический сдвиг C^α на 5–10 м.д. относительно свободного лиганда. В КР-спектрах важными являются полосы, относящиеся к $\nu_s(\text{S}=\text{O})$, $\nu_s(\text{S}-\text{S})$, $\nu(\text{M}-\text{S})$ и находящиеся в диапазонах 1000–1200, 500–550 и 300–400 cm^{-1} соответственно. Максимум поглощения в УФ-вид спектрах в комплексах с дисульфидной связью сдвинут в длинноволновую область на 5–10 нм относительно тиольных комплексов.

Стоит отметить недостаток количества спектральных данных для систем дисульфид – ион металла, поэтому для надежной интерпретации результатов необходимо знание спектральных характеристик, как минимум для тиола и его комплекса, т.е. использование подхода встречного синтеза. Перспективным является подход, сочетающий экспериментальное изучение с *ab initio* расчетами, которые позволяют иметь альтернативу в случае невозможности проведения эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке – Г/Б № 3049.

МЕХАНИЗМ УФ-ФОТОЛИЗА КОМПЛЕКСОВ Fe(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

И.П. Поздняков, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин

ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

pozdneyak@kinetics.nsc.ru

Фотохимия комплексов Fe(III) с ароматическими кислотами может существенно влиять на баланс органического вещества и протекание реакций типа фото-Фентона в природными водных системах и в ходе водоподготовки. В данной работе методами оптической спектроскопии, стационарного (ртутная лампа, линия 365 нм) и импульсного (неодимовый лазер, 355 нм) фотолиза была изучена фотохимия комплексов Fe(III) с рядом производных салициловой кислоты (ПСК), а именно: салициловой (SA), 4-гидроксиSA, 6-гидроксиSA, 5-нитроSA и 4-нитроSA кислотами. Исследуемые ПСК являются природными метаболитами и соединениями, активно применяемыми в химической промышленности.

Показано, что все ПСК при pH 3 образуют стабильные 1:1 комплексы с ионами Fe(III), которые демонстрируют ПЗЛМ с максимумом в области 500–550 нм. В импульсных экспериментах с УФ-возбуждением обнаружено слабое просветление в полосе ПЗЛМ и образование соответствующего феноксильного радикала, что указывает на протекание процесса внутрисферного переноса электрона [1]. Квантовый выход фотолиза как ПСК, так и комплексов довольно мал (10^{-3} – 10^{-2}), что согласуется с данными для ранее изученных комплексов Fe(III) с 5-сульфоSA [2]. Таким образом, прямой фотолиз под действием солнечного света, по-видимому, не может служить эффективным каналом деградации ПСК в природных водных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 14-03-00692, 14-03-31003_мол_а).

1. Pozdneyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Oliveros E. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2015. Vol. 307. P. 9–15.

2. Pozdneyakov I.P., Plyusnin V.F., Tkachenko N., Lemmetyinen H. // Chem. Phys. Lett. 2007. Vol. 445. P. 203.

ТРИБОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МАСЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОПОРОШКИ МЕДИ И НИКЕЛЯ

*А.Г. Пономаренко, М.В. Бойко, А.Г. Калмыкова, Т.Г. Боженко,
Т.А. Ширяева, В.А. Четверикова, С.Б. Зайченко, А.С. Бурлов
НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
inves@mail.ru*

Известно, что введение координационных соединений в смазочные масла может существенно улучшать их антифрикционные свойства за счет формирования трибополимерных пленок на поверхностях трения [1]. При этом для соединений никеля обнаружено образование наночастиц и нанокомпозитов в смазочных слоях [2]. В настоящей работе предпринята попытка получить аналогичный эффект введением заранее полученных нанопорошков меди и никеля в минеральное масло. Используются нанопорошки меди размером 135 ± 15 нм и никеля размером 70 ± 5 нм. Трибометрические испытания проводили на машине торцевого трения типа АЕ-5 при скоростях скольжения 0,8 м/с.

Результаты трибологических испытаний приведены в таблице. Вопреки ожиданиям, введение наночастиц меди и никеля значительно повышает коэффициент трения. При этом нагрузочные характеристики масла существенно ухудшаются.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлено наличие металлических пленок меди и никеля на поверхностях трения, однако трибополимерной пленки, которая снижает коэффициент трения, не образуется.

Смазочные свойства существенно улучшаются, если в смазочные композиции ввести дополнительно лиганд, способный образовывать координационные соединения с переходными металлами (см. таблицу).

В результате трибохимических процессов формируется трибополимерная пленка, которая исследована нами методами оптической, растровой электронной микроскопии и ИКС НПВО.

Результаты трибометрических испытаний присадок
наноразмерных порошков переходных металлов
в минеральном масле

Присадка	Нагрузочная характеристика Р, МПа	Коэффициент трения, $f_{тр}$
–	68	0,083
Нанопорошок меди	26	0,210
Нанопорошок никеля	39	0,160
Нанопорошок меди + лиганд	156	0,010
Нанопорошок никеля + лиганд	156	0,010

Изучена морфология пленки и её ориентировочный химический состав.

Таким образом, исследованы смазочные композиции, содержащие наноразмерные порошки меди и никеля. Показано, что введением комплексообразующих соединений можно регулировать трибохимические процессы, влияющие на смазочные характеристики масла.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ЮФУ № 213.01-2014/005ВГ с использованием ЦКП «Молекулярная спектроскопия» и ЦКП «Высокие технологии» ЮФУ.

1. Пономаренко А.Г., Чигаренко Г.Г., Бурлов А.С., Бичеров А.В., Ширяева Т.А., Коноплев Б.Г., Агеев О.А., Колосийцев А.С., Зайченко С.Б., Четверикова В.А., Гарновский А.Д., Минкин В.И. Исследование смазочных композиций на основе полиорганосилоксанов, содержащих азометиновые металлокомплексы // Трение и износ. 2010. Т. 31, № 5. С. 353–363.

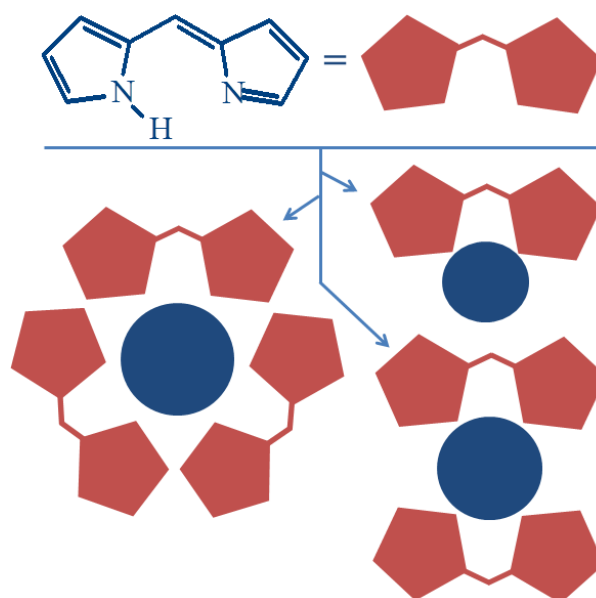
2. Ponomarenko A.G., Burlov A.S., Boiko M.V., Shiryaeva T.A., Kalmykova A.G., Zaichenko S.B., Milutka M.S. Investigation of tribochemical processes in lubricating compositions that contain coordination compounds of transition metals // Journal of friction and wear. 2015. Vol. 36, № 1. P. 15–22.

ВАРИАЦИИ СТРУКТУРЫ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ОКРУЖЕНИЯ КАК СПОСОБЫ ВЛИЯНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНОВ

Е.В. Румянцев, Ю.С. Марфин

*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия
evr@isuct.ru*

Базовой структурной единицей билирубина – природного желчного пигмента, предопределяющей структурные и физико-химические особенности практически всех его родственных соединений, является молекула дипиррина. Ее способность к формированию устойчивых хелатных узлов с различными металлами (см. рисунок), а также ковалентных борфторидных комплексов (Bodipy) предопределила стремительное развитие координационной химии линейных олигопирролов. Сочетание легко поляризуемой π -электронной системы лиганда и атома-комплексообразователя приводит к появлению внутримолекулярного переноса заряда, вследствие чего они обладают набором спектральных и фотофизических характеристик, удовлетворяющих потребности современных направлений лазерной техники, молекулярной сенсорики и фотовольтаики. Широкое разнообразие типов металлокомплексных структур дипирринов, их бис- и трис-производных (гомо- и гетеролигандные, гомо- и полиядерные комплексы, двух- и многодоменные геликаты) обеспечивают



Схема, иллюстрирующая координационные возможности дипиррина – образование моно-, бис- и трис-дипирриновых комплексов

и фотофизических характеристик, удовлетворяющих потребности современных направлений лазерной техники, молекулярной сенсорики и фотовольтаики. Широкое разнообразие типов металлокомплексных структур дипирринов, их бис- и трис-производных (гомо- и гетеролигандные, гомо- и полиядерные комплексы, двух- и многодоменные геликаты) обеспечивают

легкость программируемой самосборки таких молекул в супрамолекулярные трехмерные ансамбли (спирали, решетки, сетки), в полимерные пленки и наночастицы регулярного строения. В этой связи диапазон исследовательских возможностей для развития новых направлений в области супрамолекулярной химии и дизайна новых функциональных материалов на основе комплексов дипирринов и их производных существенно расширяется.

В докладе на основе результатов собственных исследований с привлечением необходимых литературных данных обсуждаются закономерности и сопутствующие эффекты влияния вариаций структуры и супрамолекулярного окружения на спектральные и фотофизические характеристики комплексов дипирринов различного строения. К важнейшим выводам, сформулированным по итогам исследований, можно отнести следующие: 1) на основании данных по спектральным, термодинамическим и кинетическим (последние получены впервые) характеристикам реакций образования комплексов дипирринов с солями *d*- и *f*-элементов установлены ключевые закономерности влияния природы металлов и лигандов на стабилизацию комплексов и обнаружена взаимосвязь между их устойчивостью и силой поляризующего действия иона комплексообразователя на π -систему лиганда, что позволяет отнести дипиррины к своеобразным маркерам, однозначно указывающим на преобладание ионного или ковалентного вкладов в координационную связь; 2) показано, что изменения спектральных свойств комплексов дипирринов в растворах в значительной степени определяются природой сольватирующей среды с проявлением отрицательного сольватохромного эффекта и доминирующим влиянием специфических взаимодействий; 3) выявлено, что иммобилизация комплексов дипирринов в неорганические и органические полимерные матрицы позволяет при сохранении присущих индивидуальным соединениям спектральных и фотофизических характеристик значительно увеличить их термическую и фотохимическую устойчивость.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-33-20002 мол_а_вед, 14-03-31888 мол_а).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ(IV) С МНОГООСНОВНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

В.С. Сергиенко, А.В. Чураков

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
Sergienko@igic.ras.ru*

Изучено комплексообразование устойчивых в водных растворах соединений Ge(IV) с комплексонами – аминокполикарбонными, гидроксикарбонными и оксиэтилидендифосфоновой (H_4Oedph) кислотами. Синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и термического анализа (И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, ОдГУ, Украина). Кристаллическая и молекулярная структура более 40 соединений указанных классов охарактеризована методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа.

Структурно изученные соединения демонстрируют многообразие типов структур – гомо- и гетерометаллические, олигомерные (моно-, би-, три-, гексаядерные) и полимерные 1D-цепочечные, 2D-слоистые, 3D-каркасные.

В зависимости от условий синтеза (рН, температура) полученные комплексы различаются комплексообразующей формулой: Ge^{4+} , а также гидролизованые $GeOH^{3+}$ и $Ge(OH)_2^{2+}$. Атомы Ge(IV), как правило, имеют искаженную октаэдрическую координацию атомами кислорода концевых и мостиковых гидроксогрупп, карбонных (L^1), аминокарбонных (L^2) и H_4Oedph -лигандов, а также атомов азота лигандов L^2 . Не характерное для германия координационное число, равное пяти, координационный полиэдр – тетрагональная пирамида ($4O_{Tart} + OH$) или тригональная бипирамида ($4O_{Cit} + OH$; $4O_{Tog} + OH$), реализуется в биядерных комплексах германия(IV) соответственно с анионами винной (H_4Tart), лимонной (H_4Cit) и триоксиглутаровой (H_4Tog) кислот.

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА) КОБАЛЬТА

Ю.Ю. Титова, Л.Б. Белых, Ф.К. Шмидт

*Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия
ytitova60@gmail.com*

Актуальность исследования процессов формирования циглеровских систем на основе комплексов кобальта обусловлена тем, что именно подобные системы используются для промышленного гидрирования сополимеров стирола и бутадиена. Однако, несмотря на проведенные более чем полувековые исследования, до настоящего времени не сформулированы научно обоснованные критерии, позволяющие целенаправленно формировать эффективные катализаторы.

Цель работы – установление влияния различных параметров на характеристики ЭПР-спектров комплексов $\text{Co}(0)$, образующихся в системах на основе $\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{Red}$ ($\text{Red} = \text{AlEt}_3$, $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$, $\text{Li}(n\text{-Bu})$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{MgCl}$) в присутствии различных аренов и являющихся прекурсорами при формировании каталитически активных в гидрировании частиц.

При взаимодействии безводного $\text{Co}(\text{acac})_2$ с AlEt_3 в толуоле/бензоле при $T = 77 \text{ K}$ наблюдается двухосноанизотропный сигнал ($g_{\perp} = 2,050$, $g_{\parallel} = 2,355$) комплекса $\text{Co}(0)$, интенсивность которого соответствует $\approx 77 \%$ от исходного $\text{Co}(\text{acac})_2$. Установлено, что интенсивность ЭПР-спектра существенно зависит и от отношения аренов/ Co , и от природы самого арена. Кроме того, молярное отношение, при котором наблюдается максимальная концентрация комплексов $\text{Co}(0)$, зависит от природы восстановителя (AlEt_3 , $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$, $\text{Li}(n\text{-Bu})$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{MgCl}$). Показана высокая чувствительность параметров ЭПР-спектра аренового комплекса $\text{Co}(0)$ к наличию воды в кобальтовом прекурсор. Так, использование в качестве прекурсора $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ приводит к появлению в ЭПР-спектре трехосноанизотропного сигнала аренового комплекса $\text{Co}(0)$ ($g_{\perp} = 2,0185$, $g_{\perp} = 2,051$, $g_{\parallel} = 2,332$), концентрация которого составляет $\approx 70 \%$. Использование $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$ в

качестве прекурсора вызывает резкое снижение интенсивности трехосноанизотропного сигнала $\text{Co}(0)$ и его искажение.

Впервые удалось получить ЭПР-спектр комплекса $\text{Co}(0)$, образующегося в системе $\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{AlEt}_3$, при комнатной температуре. Детальный анализ и симуляция данного спектра показали, что он, вероятно, обусловлен суперпозицией сигналов от атома кобальта, атома алюминия и атомов водорода. Такой спектр ЭПР можно интерпретировать как координацию $\text{AlEt}_2(\text{acac})$ к $\text{Co}(0)$. Необходимо отметить, что при $T = 293 \text{ K}$ спектр комплекса $\text{Co}(0)$ можно наблюдать не более 1–2 мин, причем его стабильность зависит от типа арена и увеличивается в ряду бензол < толуол < *n*-ксилол < мезитилен < дурол < гексаметилбензол. Если в качестве восстановителя использовать не AlEt_3 , а $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$ или $\text{Li}(n\text{-Bu})$, то сигнал от аренового комплекса $\text{Co}(0)$ при $T = 293 \text{ K}$ не регистрируется.

При взаимодействии компонентов системы $\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{AlEt}_3$ в атмосфере водорода наблюдается более чем двухкратное уменьшение начальной интенсивности сигнала ЭПР от комплекса $\text{Co}(0)$ $T = 77 \text{ K}$ и его полное исчезновение уже через 4 мин. Данный факт не является неожиданным, поскольку промежуточные комплексы $\text{Co}(0)$ относятся к весьма реакционным соединениям. Протекание реакций гидрогенолиза LCoEt ($\text{L} = \text{арен}, \text{AlEt}_3, \text{AlEt}_2(\text{acac})$) или окислительного присоединения молекулы водорода к $\text{Co}(0)$ обуславливает быструю потерю парамагнетизма в условиях гидрогенизационного катализа.

При этом в ходе гидрирования наблюдается появление и рост широкого сигнала, относящегося к ферромагнитным нанокластерам кобальта ($g = 2,1-2,2$, ширина линии – 150,0 мТл), которые и являются носителями каталитической активности. Образование нанокластеров кобальта со средним размером частиц $2,5 \pm 0,5 \text{ нм}$ подтверждено методом ТЕМ.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания № 2014/51 Минобрнауки России (код проекта – 627).

УСТАНОВЛЕНИЕ РОЛИ ФОСФИНОВЫХ И 1,2-ДИИМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ В СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ 0, +1, +2 В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ ДИ-, ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ю.Ю. Титова, Л.Б. Белых, Ф.К.Шмидт

*Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия
ytitova60@gmail.com*

За последние 50 лет собран богатейший экспериментальный материал, описывающий катализаторы димеризации пропилена/этилена на основе комплексов Ni(0, I, II) в сочетании с Al(Et)Cl_{3-n} (n = 1, 2), причем такие характеристики, как ТОН и селективность, практически у всех систем оказались примерно одинаковыми. Вопрос о механизме формирования фактически одинаковых по составу и структуре активных комплексов никеля при использовании в качестве прекурсоров комплексов Ni(0, I, II) остается открытым.

В докладе представлены результаты исследований роли каталитически активных комплексов никеля, сформированных на основе соединений Ni (0, I, II), алюминий- и борсодержащих компонентов (AlEt₂Cl, AlEtCl₂, AlEt₃, BF₃·OEt₂, B(C₆F₅)₃), в процессах ди-, олиго- и полимеризации этилена, полученные спектральными методами.

В качестве прекурсоров были использованы такие фосфиновые комплексы, как Ni(PPh₃)₂(C₂H₄), Ni(PPh₃)₃Cl, Ni(PPh₃)₂Cl, Ni(PPh₃)₂Cl₂ и Ni(PPh₃)₄ и α-дииминовые комплексы никеля (NiBr₂(DAD-R) (R = -C₃H₇ или -CH₃), NiBr(DAD-CH₃) и Ni(DAD-CH₃)₂, где DAD(-C₃H₇) = 1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен, DAD(-CH₃) = 1,4-бис(2,6-диметилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен).

Методом ЭПР-, ИК- и УФ-спектроскопий изучены восемнадцать систем на основе трифенилфосфиновых и 1,4-диазо-1,3-бутадиеновых комплексов никеля в формальных степенях окисления 0, +1, +2 в инертной среде и в условиях олиго- и полимеризации низших алкенов.

Экспериментально было показано, что основными функциями алюминий- и борсодержащих сокатализаторов в процессе превращения этилена являются: алкилирование и восстановление переходного металла до более низких степеней окисления; окисление комплексов Ni(0) до Ni(I); элиминирование лигандов (фосфинов, α -дииминов), аниона (Cl^-) из координационной сферы переходного металла, обеспечивающее образование координационно-ненасыщенных комплексов и ускоряющее процесс диспропорционирования Ni(I) до Ni(II) и Ni(0); стабилизация активных в катализе гидридных комплексов путем координации с никелем через дихлоридный или гидридхлоридный мостик (в случае $\text{AlEt}_{3-n}\text{Cl}_n$ или AlEt_3).

Установлено, что субстрат (этилен) участвует в формировании каталитически активных в реакциях превращения этилена никельсодержащих комплексов.

Получены дополнительные доказательства того, что в системах типа Циглера–Натта активными являются гидридные комплексы Ni(II) [1]. Одновременно с этим происходит восстановление части комплексов Ni(II) до Ni(I), последний подвергается диспропорционированию, тем самым регенерируя комплекс Ni(II). Образующийся Ni(0) в присутствии олефина может стабилизироваться и вновь окисляться до Ni(I), снова возвращаясь в цикл.

Показано, что превращение этилена может быть описано как цепной процесс, в котором носителями кинетической цепи служат гидридные комплексы Ni(II). Предложены основные реакции формирования, гибели и регенерации каталитически активных гидридных комплексов никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-32037 мол_а.

1. Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Рохин А.В., Сорока О.Г., Шмидт Ф.К. Катализ реакций ди- и олигомеризации низших алкенов системами на основе $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)$ и $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_n\text{Cl}$ ($n = 2$ или 3) // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55, № 1. С. 37–49.

ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ КЕТОИМИНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

*Г.О. Третьякова^{1,2}, А.В. Трифонов¹, Е.В. Федоренко²,
А.Г. Мирочник², В.Г. Курявый², Л.А. Лим¹, В.А. Реутов¹*

*¹Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, Россия*

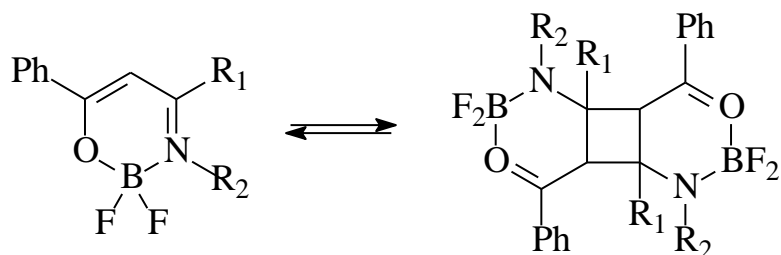
*² Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
tretyakova_galin@list.ru*

В последнее время усиливается интерес к изучению люминесцентных свойств азотсодержащих аналогов β-дикетонатов дифторида бора [1–3]. Кетоиминаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией в кристаллическом состоянии и перспективны для разработки полимерных функциональных материалов.

В докладе представлены результаты изучения твердофазной реакции фотодимеризации ряда кетоиминатов дифторида бора (см. схему, **I–IV**) методами люминесцентной, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Показано, что при УФ-облучении кристаллов соединений **I–IV** увеличивается интенсивность люминесценции в 2–3 раза. При этом наблюдаются изменения в спектрах люминесценции, характер которых зависит от особенностей кристаллической упаковки соединений **I–IV**. У соединений (**I**, **III** и **IV**), склонных к образованию эксимеров, помимо возрастания интенсивности люминесценции происходит гипсохромное смещение максимумов полос. В случае кристаллов (**II**), в которых степень перекрытия молекул невелика, смещения максимумов полосы люминесценции не наблюдается. Указанные спектральные изменения связаны с процессом фотодимеризации молекул люминофора на поверхности кристаллов **I–IV**. Выдерживание облученных образцов в темновых условиях приводит к дальнейшему увеличению интенсивности люминесценции в 2–3 раза.

По данным электронной микроскопии, для **I** при УФ-облучении происходит растрескивание кристаллов, обусловленное образованием фотодимеров (см. схему). Во время темновой фазы протекает реакция, обратная фотодимеризации,

при этом наблюдается восстановление морфологии поверхности кристаллов.



- I $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$
 II $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{CH}_3$
 III $R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{H}$
 IV $R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{CH}_3$

Тенденция к разгоранию люминесценции прослеживается и для полиэтиленовых композиций на основе кетоиминатов дифторида бора **I–IV**. При этом, в отличие от кристаллов, при облучении полимерных композиций уменьшается интенсивность люминесценции, однако во время темновой фазы интенсивность люминесценции восстанавливается.

Обнаруженные фотохимические свойства кетоиминатов дифторида бора могут быть использованы для разработки перспективных функциональных оптических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (шифр заявки № 1517) и частично при поддержке ДВФУ, проект №14-08-3/6-31_и.

1. Kubota Y. et al. Strategy to Enhance Solid-State Fluorescence and Aggregation-Induced Emission Enhancement Effect in Pyrimidine Boron Complexes // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 3326–3341.

2. Benelhadj K. et al. Solution- and Solid-State Luminescent Borate Complexes Based on a Substituted π -Conjugated 2-(6-Hydroxy-5-benzofuryl) Scaffold // Eur. J. Org. Chem. 2014. Vol. 32. P. 7156–7164.

3. Itoh K., Fujimoto M., Hashimoto M. Photodimerization of enaminketonatoborondufluorides // New. J. Chem. 2002. Vol. 26. P. 1070–1075.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ (EXAFS/XANES)
НА ПРИМЕРЕ
НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТНОГО
КОМПЛЕКСА ЦИНКА**

А.Л. Тригуб¹, Ф.Ф. Чаусов², Я.В. Зубавичус¹

¹*НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия*

²*Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия
alexander.trigub@gmail.com*

Методы спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (EXAFS/XANES) относятся к широко используемым и востребованным методам структурного исследования. Поскольку данные методы не чувствительны к дальнему порядку в материале, они позволяют исследовать вещества в любом агрегатном состоянии, в том числе и в растворах. В данной работе методы EXAFS/XANES применены к изучению локальной атомной структуры щелочного нитрилотрисметилефосфонатного комплекса цинка (ZnNaATMP) [1] как в виде кристаллических образцов, так и их водных растворов с различными значениями рН. Цель данной работы – определение локального атомного окружения атомов металла в растворах.

Все представленные экспериментальные данные по рентгеновской спектроскопии поглощения получены на станции СТМ Курчатовского центра синхротронного излучения.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные для кристаллического образца и его растворов. В левой части рис. 1 показано сравнение спектров для растворов с разной концентрацией. Из экспериментальных данных следует, что при растворении происходит симметризация локального атомного окружения атома цинка, что проявляется в размытии особенностей В и С в спектрах; спектры не проявляют никакой зависимости от концентрации комплекса в воде. В правой части показано изменение спектров при понижении рН до 1,5.

Исследование локальной атомной геометрии растворов проведено методом EXAFS, который позволяет определять

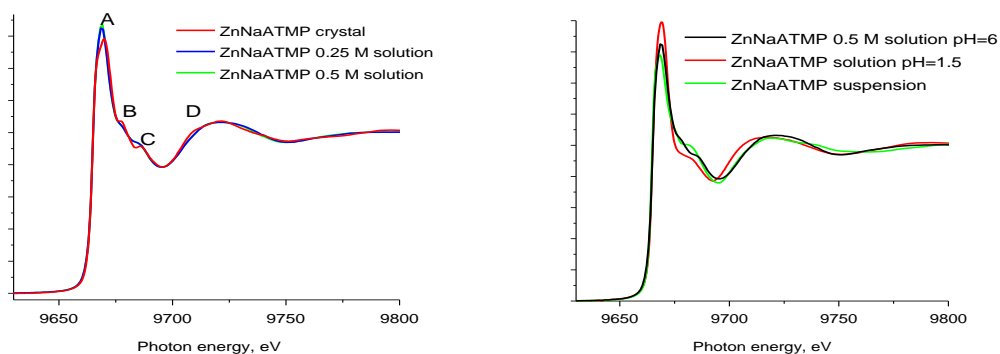


Рис.1. Экспериментальные XANES-спектры для кристаллического образца ZnNaATMP и растворов с разной концентрацией (слева) и изменение спектров XANES с изменением pH (справа)

межатомные расстояния. В качестве исходных моделей при подгонке EXAFS-спектров использовались структуры, построенные на основе кристаллографических данных [1], а также полученные в результате DFT-оптимизации геометрии комплексов в растворе (рис. 2).

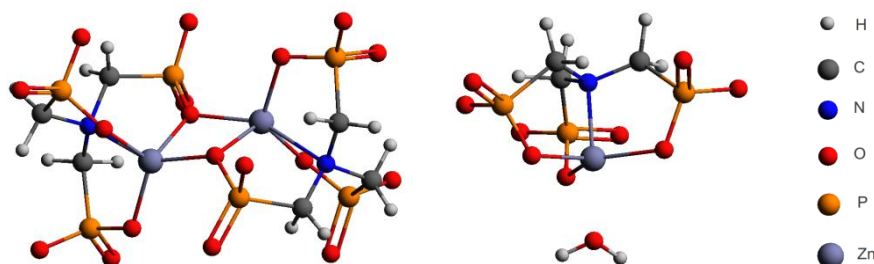


Рис. 2. Структуры комплексов цинка, использованные для подгонки EXAFS-спектров в кристаллическом образце (слева), и предполагаемая структура комплекса в водном растворе (справа)

Как показал анализ спектров EXAFS/XANES, в водных растворах с показателем pH = 6–12 происходит распад молекулы комплекса на две субъединицы (правая часть рис. 2). При понижении pH происходит распад комплекса на свободные ионы цинка и протонированные нитрилотрисметилефосфонат-ионы.

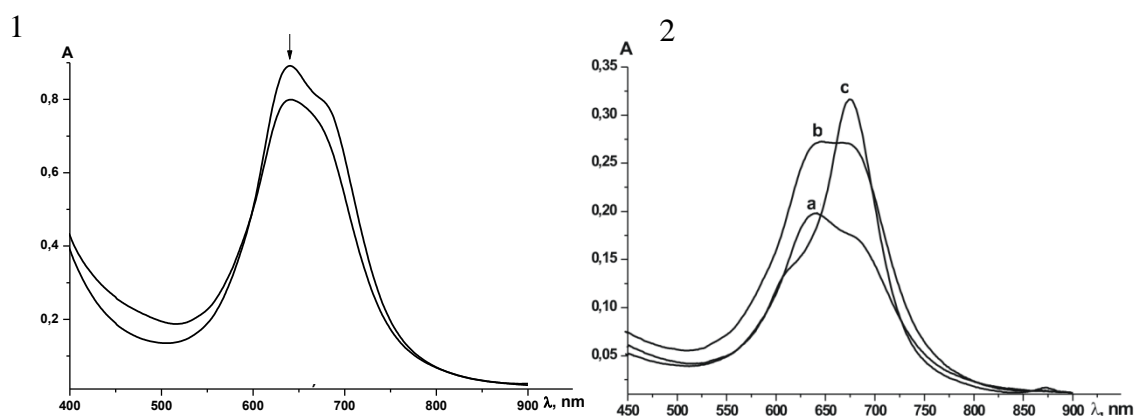
1. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. Структура ингибитора солеотложений и коррозии тридекагидрата нитрилотриметилентрифосфонатоцинката тетранатрия $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. 2014. Т. 59, № 1. С. 71.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА С ПИРАЗИНОМ И ДАВСО

А.А. Филиппова, А.А. Воронина, А.С. Вашурин
Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
anna.filippova96@gmail.com

Возможность координации аксиальных лигандов является важным свойством сульфированных производных фталоцианина кобальта. В водных растворах сульфированные производные фталоцианина кобальта димеризованы за счет перекрывания π -электронных систем двух фталоцианиновых макроциклов. Возможность управления процессом димеризации позволит создавать ассоциаты заданного строения и размера. С этой точки зрения перспективно комплексообразование с экзобидентатными лигандами, содержащими сильные электронодонорные атомы.

В настоящей работе методом электронной спектроскопии поглощения и ЯМР-спектроскопии изучен процесс формирования димеров сульфированных фталоцианинов кобальта (CoPc) с участием пиразина и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАВСО).



Изменения в ЭСП CoPc при титровании водного раствора: 1 – ДАВСО; 2 – пиразином: *a* – исходный раствор; *b* – при концентрации пиразина 0,169 М; *c* – при концентрации пиразина 1,41 М

Наличие у пиразина и ДАВСО двух атомов азота позволяет формировать димеры сэндвичевого типа с включением лиганда в

координационную полость. Изменения в ЭСП при титровании водных растворов CoPc DABCO отражают диссоциацию H-агрегатов с переходом фталоцианина в мономерную форму в виде мономолекулярного комплекса по схеме $(\text{CoPc})_2 + \text{DABCO} \rightleftharpoons \text{CoPc} \cdot \text{DABCO} + \text{CoPc}$. Далее происходит координация молекулярного комплекса мономерной фталоцианиновой молекулой с формированием димера сэндвичевого типа $\text{CoPc} \cdot \text{DABCO} + \text{CoPc} \rightleftharpoons \text{CoPc} - \text{DABCO} - \text{CoPc}$.

При комплексообразовании с пиразином наблюдается несколько иная картина, которая отражается другими изменениями в ЭСП (см. рисунок). На первом этапе титрования увеличивается интенсивность поглощения в области 635 нм, что свидетельствует об усилении ассоциации; при увеличении концентрации пиразина происходит вырождение полосы димерной формы и регистрируется узкий максимум поглощения в области 675 нм, что отражает состояние фталоцианинового хромофора в виде мономера. Вероятнее всего, на первом этапе образуется мономолекулярный комплекс фталоцианинового димера с пиразином, при этом электронной плотности пиразина, переданной в π -электронную систему ассоциата, недостаточно для его разрушения. Далее происходит координация второй пиразиновой молекулы и разрушение ассоциата и переход фталоцианинов к мономерному состоянию в виде бимолекулярных комплексов. Введение на периферию фталоцианинового макроцикла триазольного фрагмента, дающего дополнительную электронную плотность на центральный катион металла, не меняет принципиального характера спектральных изменений, что подтверждает предположение о первичном комплексообразовании с участием периферических заместителей.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-2776.2015.3).

THEORETICAL STUDY OF QUATERPYRIDINE TYPE DYES AS A PART OF SENSITIZER FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

A.A. Tsaturyan, I.N. Shcherbakov

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

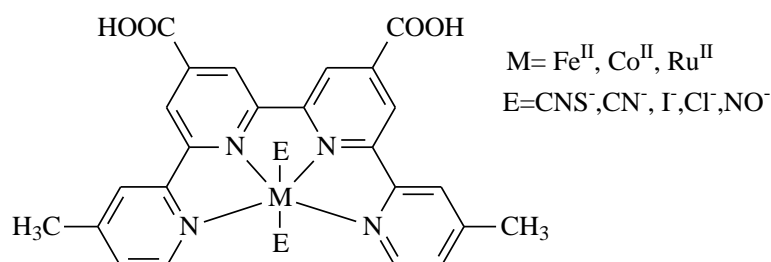
tsaturyan@sfedu.ru

DSSCs are perspective type of photovoltaic energy source [1]. Utilization of quantum-chemical modeling allows screening of a large number of promising sensitizers by studying of the influence of its composition and structure on photophysical properties.

One of the main problems in the field of polipyridine-based coordination compounds sensitizers is increase of the (photo)chemical stability. The axial thiocyanate ligands replacement can solve this problem [2]. In this context, within DFT approach we theoretically studied geometry and photophysical properties of the complexes series of type 1 see figure.

For comparison we are studied the complexes with different metals and find a relationships between structure of sensitizer, levels of the frontier orbitals, index of reactivity, dipole moments with photophysical properties.

All calculations were performed using the software package ORCA and GAUSSIAN03 (B3LYP functional).



Work was founded by the basic part of internal SFedU grant, project № 213.01-2014/005.

1. O'Regal B. et al. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // Nature. 1991. Vol. 353. P. 737.
2. Colombo A. et al A. Thiocyanate-free ruthenium(II) 2,2'-bipyridyl complexes for DSSC // Polyhedron. 2014. Vol. 82. P. 50.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) И ХРОМА(II) – ИНГРЕДИЕНТОВ ЗАЩИТНЫХ СЛОЁВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ

*Ф.Ф. Чаусов^{1,3}, Н.В. Сомов², Е.А. Наймушина³, И.Н. Шабанова¹,
А.Л. Ульянов¹, Р.М. Закирова³, И.В. Федотова³, М.А. Шумилова⁴,
В.А. Александров⁴, В.Г. Петров⁴*

¹*Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, Россия*

²*Университет им. Н. И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия*

³*Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия*

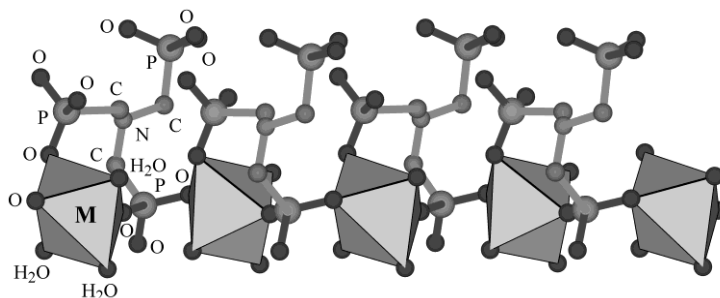
⁴*Институт механики УрО РАН, г. Ижевск, Россия
chaus@yandex.ru*

Известна способность нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты (НТР) и её комплексов с некоторыми металлами ингибировать коррозию сталей. Однако продукты взаимодействия НТР с атомами металлов поверхностного слоя сталей не были выделены и исследованы. В настоящей работе описано получение нитрилотрисметиленфосфонатотриаком-плексов железа(II) и хрома(II), исследовано их строение и причины их противокоррозионной эффективности. Использован комплекс спектроскопических методов (ИК, UV–Vis, КР, ЭСХА, ЯГР), РСА и ТГА.

Вновь полученные соединения $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3 \mu\text{-N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_4]$ (III) и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3 \mu\text{-N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_4]$ (IV) оказались изоструктурными ранее изученным комплексам (I) [1] и (II) [2]. Это полимерные цепи из групп PO_3 и атомов металла, октаэдрически окружённых атомами кислорода (см. рисунок). При этом три атома кислорода в соседних вершинах октаэдра принадлежат двум PO_3 -группам одной молекулы НТР и одной PO_3 -группе следующей молекулы НТР, входящей в главную полимерную цепь. Остальные три атома кислорода принадлежат молекулам воды.

В отличие от растворимых в воде (I) и (II), (III) и (IV) практически нерастворимы в воде. Термическое разрушение структуры (III) начинается с последовательного отщепления трёх молекул воды; разрушение полимерной цепи происходит при

225–275 °С; все стадии разрушения (III) эндотермичны. При термическом разрушении (IV) разрушение молекулы NTP в структуре происходит при 200–220 °С со слабым эндотермическим эффектом. Наибольшей прочностью обладает (III), не окисляющийся ни на воздухе, ни в насыщенной кислородом воде. Этот результат неожиданный, ибо ранее исследованные комплексы Cr(II) были малоустойчивы и быстро окислялись в воде и на воздухе.



Строение изоструктурных комплексов (I) – (IV).

Исследование молекулярной и электронной структуры показало, что стойкость (III) и (IV) и их способность формировать прочные противокоррозионные защитные слои на поверхности стали определяются их электронной структурой. Характер Ян–Теллеровского искажения координационного октаэдра металла в (III) принципиально иной, чем в (II); это приводит к повышению прочности полимерных цепей связи $(Cr-NTP)_n$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Удмуртской Республики (проект 13-02-96007).

1. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // *Inorganic Chemistry Communications*. 2005. Vol. 8. P. 254.

2. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. Структура комплексов нитрилотрисметилефосфоновой кислоты с медью $[Cu N(CH_2PO_3)_3 (H_2O)_3]$ и $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3]_2 \cdot 19H_2O$ – бактерицидов и ингибиторов солеотложений и коррозии // *Кристаллография*. 2015. Т. 60, № 2. С. 233.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ТЕРБИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРОВ НА АНТИБИОТИКИ

*Н.А. Шамсутдинова, С.Н. Судакова, С.Н. Подъячев,
А.Р. Мустафина*

*Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия
nataliyashams@gmail.com*

Люминесцентные наночастицы привлекают большое внимание исследователей благодаря возможности их потенциального применения в качестве зондов и маркеров в медицинских и биоаналитических целях. Уникальные фотофизические свойства лантанидных комплексов делают их идеальными кандидатами на роль сенсоров для определения различных субстратов. Важно отметить, что лантанид-ионы способны к образованию смешаннолигандных комплексов с различными субстратами благодаря высоким значениям координатных чисел. Наиболее склонны к образованию таких смешаннолигандных комплексов с лантанид-ионами субстраты, способные к их хелатному связыванию. Процесс комплексообразования сопровождается появлением люминесцентного отклика в присутствии субстрата, так как он может проявлять дополнительный антенный эффект. Сенсорные свойства и биосовместимость достигаются путем создания коллоидов со структурой типа «ядро-оболочка».

Ранее нашей научной группой был предложен простой и удобный синтетический способ получения люминесцентных коллоидных растворов на основе тербиевых комплексов с новым каликс[4]резорцинареном, функционализированным по верхнему ободу четырьмя β -дикетонными группами [1]. Основа этого подхода заключается в переосаждении люминесцентных комплексов из органического раствора в водный с последующей стабилизацией образующихся коллоидов за счет адсорбции полиэлектролитов на поверхности твердого темплата. Мелкодисперсная структура люминесцентного лантанидного ядра получаемых наночастиц приводит к быстрому

люминесцентному отклику на присутствие в растворе различных субстратов.

Данная работа посвящена изучению сенсорных свойств люминесцентных коллоидов на основе тербиевых комплексов с выбранным макроциклическим лигандом. Интенсивность тербий-центральной люминесценции сохраняется на стабильно высоком уровне в широком диапазоне pH. Кроме того, люминесцентные и коллоидные свойства полученных коллоидов остаются постоянными в течение месяца, что обусловлено стабильностью комплекса в составе твердого ядра и наличием мягкой полиэлектролитной оболочки. Присутствие субстратов, способных к хелатному связыванию (фторхинолоны, производные пирокатехина и тетрациклина), приводит к быстрому и воспроизводимому люминесцентному отклику без детектируемого изменения коллоидных свойств наночастиц. Наличие границы раздела фаз в ядре коллоидных частиц влияет на процесс тройного комплексообразования, вызывая селективный отклик в ряду антибиотиков фторхинолонового и тетрациклинового рядов [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК 4456.2015.3.

1. Shamsutdinova N.A., Podyachev S.N., Sudakova S.N., Mustafina A.R., Zairov R.R., Burilov V.A., Nizameev I.R., Rizvanov I.K., Syakaev V.V., Gabidullin B.M., Katsuba S.A., Gubaidullin A.T., Safiullin G.M., Dehaen W. A facile synthetic route to convert Tb(III) complexes of novel tetra-1,3-diketone calix[4]resorcinarene into hydrophilic luminescent colloids // *New Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 38. P. 4130-4140.

2. Shamsutdinova N., Zairov R., Mustafina A., Podyachev S., Sudakova S., Nizameev I., Kadirov M., Amirov R.. Interfacial complex ability of hard polyelectrolyte-stabilized colloids based on Tb(III) complexes as a reason for substrate-induced luminescent response // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. Vol. 482. P. 231–240.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАХЛОРИДОВ ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА С ГИДРАЗИДАМИ И ГИДРАЗОНАМИ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
г. Одесса, Украина
nshmatkova@ukr.net*

В работе представлены результаты систематических исследований взаимодействия тетрахлоридов германия и олова (MCl_4) с гидразидами ароматических и пиридинкарбоновых кислот и соответствующими гидразонами ароматических альдегидов в зависимости от природы и положения заместителей в их молекулах, растворителя и мольных соотношений MCl_4 : лиганд. Выявлено, что подавление сольволиза тетрахлоридов реакциями комплексообразования определяется электроноакцепторными свойствами MCl_4 , дентатностью лигандов и природой реакционной среды.

Разработаны методики синтеза примерно 100 координационных соединений, состав и строение которых определены с использованием методов элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии, масс-спектрометрии, спектроскопии ИК, электронной, 1H и ^{13}C ЯМР и квантово-химических расчетов. Установлены особенности супрамолекулярной организации ансамблей 32 координационных соединений, образующихся за счет различных типов водородных связей, π -стэкинг и диполь-дипольного взаимодействия.

Выявлены закономерности образования координационных узлов $\{GeCl_2O_2N_2, GeO_4N_2, GeCl_2O_3N, GeCl_3O_2N\}$ и $\{SnCl_4ON, SnCl_3O_2N, [SnCl_6]^{2-}\}$ и определены их структурные параметры в соединениях разного типа (внутрикомплексные для Ge(IV) и молекулярные хелаты, внутрикомплексные, ониевые и цвиттерионные в случае Sn(IV)), в том числе комплексов олова(IV) с продуктами двойной конденсации гидразидов 2-, 4-аминобензойных кислот и ароматических альдегидов.

Определена реакционная способность гидразидных комплексов Sn(IV) по отношению к ароматическим альдегидам. Установлено, что на образование гидразона либо соответствующего комплекса с определёнными таутомерной формой лиганда и узлами $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}/\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$ оказывает влияние наличие и природа заместителей в их молекулах.

Получена сравнительная характеристика комплексообразующей способности MCl_4 по отношению к указанным лигандам:

– комплексообразование GeCl_4 в CH_3OH , CH_3CN и SnCl_4 в CH_3OH с гидразидами не конкурентоспособно по отношению к сольволизу; в CH_3CN получены комплексы Sn(IV) с $\text{O}_{(\text{C}=\text{O})}/\text{O}_{(\text{C}-\text{O})} - \text{N}_{(\text{NH}_2)}$ координацией гидразида;

– тридентатная координация гидразона является необходимым условием комплексообразования GeCl_4 в CH_3OH , CH_3CN , при этом выделяются комплексы состава $\text{Ge} : \text{L} = 1 : 1$ и $1 : 2$, а для Sn(IV) – только $1 : 1$;

– в комплексах Ge(IV) реализуется только енольная форма би- $\text{O}_{(\text{C}-\text{O})} - \text{N}_{(\text{C}=\text{N})}$ или тридентатно $\text{O}_{(\text{C}-\text{O})} - \text{N}_{(\text{C}=\text{N})} - \text{O}(\text{Ph})$ координированного гидразона, а в случае Sn(IV) можно направленно получать комплексы как с кетонной, так и с енольной (при введении экзохелатного протоноакцепторного заместителя в альдегидный или гидразидный фрагменты молекул) формой би- $\text{O}_{(\text{C}=\text{O})}/\text{O}_{(\text{C}-\text{O})} - \text{N}_{(\text{C}=\text{N})}$ либо тридентатного $\text{O}_{(\text{C}=\text{O})}/\text{O}_{(\text{C}-\text{O})} - \text{N}_{(\text{C}=\text{N})} - \text{O}(\text{Ph})$ лиганда;

– *орто*-заместители (OH , NH_2 , Npy) в гидразидном фрагменте молекул не участвуют в координации с германием и оловом, при этом (NH_2 , Npy) протонируются: заряд в комплексах олова компенсируется отрицательным, сосредоточенным на атомах кислорода координационных узлов $\{\text{SnCl}_4\text{ON}, \text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$, а в случае германия – за счет хлорид-иона ($\text{L} \cdot \text{HCl}$).

Разработан метод синтеза тетрахлорометаллатов – $[\text{Ge}(\text{L} \cdot \text{H})_2][\text{MCl}_4]$, где $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$ и $[\text{Ge}(\text{L} \cdot \text{H})(\text{L} \cdot \text{HCl})][\text{FeCl}_4]$, H_2L – пиридиноил- и 2-, 4-аминобензоилгидразоны 2-ОН-арилальдегидов, строение которых подтверждено методами спектроскопии ИК, ПМР, EXAFS, Мессбауэровской и магнетохимии.

СПЕКТРЫ ЭПР БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ

В.Ф. Шульгин, О.В. Коник, Е.А. Замниус
Крымский федеральный университет
им. В.И.Вернадского, г. Симферополь, Россия
shulvic@gmail.com

Исследованы спектры ЭПР спейсерированных биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами N-замещенных аминокислот, имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот, а также ароматических дикарбоновых кислот, в которых, по данным РСА, координационные полиэдры разделены углеводородным спейсером и расположены на расстоянии порядка 9–10 Å.

В растворах исследованных спейсерированных биядерных комплексов меди могут наблюдаться спектры ЭПР двух типов в зависимости от соотношения параметра сверхтонкой структуры и параметра обменного взаимодействия. В том случае, когда $a_{Cu} \gg |J|$, наблюдается СТС из четырех линий, характерная для моноядерных комплексов меди(II). При $a_{Cu} \ll |J|$ неспаренные электроны взаимодействуют с ядрами двух эквивалентных катионов меди и в спектре ЭПР наблюдается СТС из семи линий.

В спектрах ЭПР растворов ряда исследованных комплексов при комнатной температуре наблюдается слаборазрешенный сигнал. Повышение температуры до 350–380 К увеличивает качество спектра и разрешается СТС из семи линий за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя ядрами меди ($g \approx 2,12$; $a_{Cu} \sim 36 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) (рис. 1). Спектры ЭПР растворов комплексов ацилгидразонов ацетилацетона и N-замещенных аминокислот при комнатной температуре содержат СТС из четырех линий с наложением сигналов запрещенных переходов. При увеличении температуры интенсивность последних увеличивается и в спектре начинает проявляться СТС из семи линий (рис. 2). Это свидетельствует о важной роли динамических эффектов при реализации

механизма слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) через углеводородный спейсер.

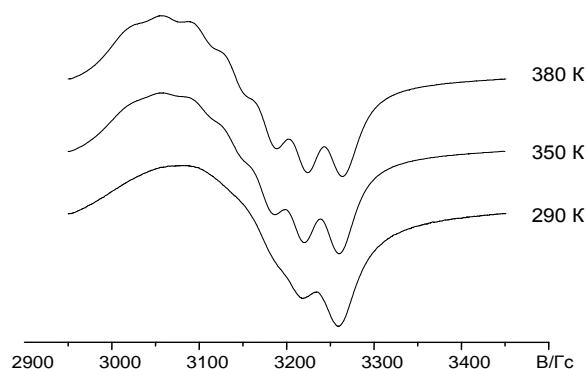


Рис. 1. Температурные вариации спектра ЭПР биядерного комплекса меди с салицилиденгидразоном N-бензоиласпарагиновой кислоты

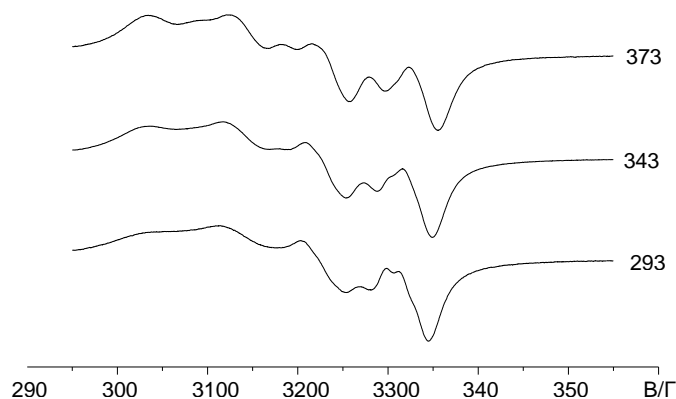


Рис. 2. Спектры ЭПР биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном ацетилацетона и N-бензоиласпарагиновой кислоты

Слабое ферромагнитное взаимодействие между катионами меди(II) в комплексах ацилдигидразонов бензолдикарбоновых кислот и ТФА ($J = 0,37 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,16$, $zj = -0,02 \text{ см}^{-1}$) указывает на организацию канала сверхобмена через углеводородный мостик за счет образования протяженных молекулярных орбиталей, включающих магнитные орбитали катионов меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема 2015/701-15) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-03-02769).

ВЗАИМОВЛИЯНИЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ d-МЕТАЛЛОВ 10-Й И 11-Й ГРУПП

И.Н. Щербаков, В.А. Коган

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
shcherbakov@sfedu.ru*

Важнейшей фундаментальной проблемой координационной химии переходных металлов является установление закономерностей влияния природы и структуры лигандов на пространственное строение и свойства получаемых координационных соединений, которое определяется не только взаимодействием металл–лиганд, но и взаимодействием лигандов между собой, проявляющемся наиболее интересно и разнообразно в комплексах полидентатных органических лигандов. Вопросы *цис*- и трансвлияния лигандов в нехелатных комплексах переходных металлов (комплексы монодентатных лигандов) и связанные с этим динамические процессы в координационной сфере стали предметом тщательного экспериментального исследования и анализа, а полученные в результате обобщения и закономерности во многом послужили основой координационной химии. В то же время аналогичные вопросы для комплексов полидентатных лигандов исследовались в значительно меньшей степени. К пионерским в этой области можно отнести работы В. А. Когана, Н. Н. Харабаева [1, 2], в которых была впервые сформулирована закономерность *цис*-строения плоских бисхелатов переходных металлов с серосодержащими азолигандами (координационный узел [2N, 2S]).

В данной работе проведен анализ экспериментальных данных о стереостроении гомолептических бис-хелатов тетракоординированных ионов Co^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} с различным составом координационного узла, звенностью металлоциклов, числом заместителей на донорных атомах, представленных в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) и результатов квантово-химического моделирования относительной устойчивости изомеров. Рассмотрены различные

виды взаимодействия между лигандами, транслируемые через ион металла-комплексообразователя (электронные факторы), через пространство (стерическое отталкивание, π - π стекинг, дисперсионное притяжение и пр.), и их вклад в относительную устойчивость изомеров. Для комплексов Cu^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} с координационным узлом типа [2O, 2S] разность полных энергий *цис*- и *транс*-изомеров определяет несвязывающая групповая σ -орбиталь лигандов, стабилизирующаяся в *цис*- и дестабилизирующаяся в *транс*-структурах. Этот эффект проявляется тем больше, чем более диффузной и асимметричной (по вкладам АО донорных атомов) будет верхняя занятая σ -МО бидентатного лиганда. Для комплексов Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} с координационным узлом [2O, 2S] установлена линейная зависимость между разностью энергий плоских изомеров и изменением длины связи металл-сера в *транс*-изомере по сравнению с *цис* ($\Delta d(\text{S})$). Увеличение трансвлияния лигандов через донорный атом серы, $\Delta d(\text{S})$, приводит к увеличению относительной устойчивости *цис*-изомера. Также показано, что величина статического *транс*-влияния бидентатных лигандов определяется не только природой донорных атомов, но и таутомерной формой лиганда.

Влияние кинетических факторов на образование стереоизомеров обсуждается на примере результатов моделирования ступенчатого механизма образования ряда бисхелатов.

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта ЮФУ № 213.01-07-2014/03ПЧВГ.

1. Коган В. А., Харабаев Н. Н., Осипов О. А., Кочин С. Г. Закономерность *цис*-строения плоских четырехкоординированных серосодержащих хелатов переходных металлов // ЖСХ. 1981. Т. 22, № 1. С. 126–148.

2. Харабаев Н. Н. Стереохимическая модель металлохелатов ML₂ // Координационная химия. 1991. Т. 17, № 5. С. 579–596.

**МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО
О-КООРДИНИРОВАННОГО МЕТАСТАБИЛЬНОГО
СОСТОЯНИЯ НИТРОЗОТЕТРААММИНОКОМПЛЕКСОВ
РУТЕНИЯ С ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫМИ
 π -СВЯЗАННЫМИ ЛИГАНДАМИ ТРАНС-[Ru(NO)(NH₃)₄X]²⁺
(X = OH, SH, Cl, F)**

Р.Д. Ямалетдинов^{1,2}, И.Л. Зильберберг³

*¹Новосибирский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия*

*²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

*³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
ruslan712@gmail.com*

Одним из наиболее интересных свойств нитрозокомплексов рутения является фотоиндуцированное изменение координации нитрозогруппы к атому рутения. При комнатной температуре стабилен изомер, координированный атомом азота (далее обозначаемый как GS). При понижении температуры появляется возможность изучения метастабильных состояний, в которых NO-группа координирована кислородом (MS1) и двумя атомами (MS2) [1]. Данное свойство подобных соединений может найти применение в создании голографических носителей данных [2]. Несмотря на значительное число работ, посвященных этим системам, механизм изменения координации NO на металле полностью не установлен.

Для ряда нитрозокомплексов рутения с отрицательно заряженными π -связанными *транс*-лигандами (*транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄X]²⁺, где X = OH, SH, Cl, F) проведено моделирование О-координированного состояния с использованием теории функционала плотности (DFT). Исходя из положения некоторых частот колебаний и анализа электронной плотности, показано, что *транс*- к NO лиганд не оказывает значительного влияния на экваториальные лиганды, однако значительно меняет распределение электронной плотности на фрагменте X-Ru-ON, что легко объясняется характером связывания Ru-ON, состоящей из σ -связи и двух π -связей [3], и симметрией атомных орбиталей Ru.

Термический распад MS1 сопровождается частичной диссоциацией связи Ru-ON [4]. На основе сравнительного анализа высших занятых и нижних свободных молекулярных орбиталей для переходного и O-координированного состояния, а также анализа возбужденных состояний делается вывод, что разрыв связи, а следовательно, и активационный барьер связаны с переносом заряда $X \rightarrow \pi^*(\text{Ru-ON})$. Данная теория хорошо соотносится с корреляцией между соответствующей энергией возбуждения E^{ex} и энергией переходного состояния E^{a} (см. таблицу). Это дает возможность оценивать термическую стабильность MS1, исходя из результатов электронной спектроскопии.

Таблица 1

Энергии активации и энергии возбуждения для MS1
ряда нитрозокомплексов

Нитрозокомплексы	E^{ex} , эВ	E^{a} , теор./ эксп., эВ
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{F}]^{2+}$	1,83	1,24
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$	1,57	1,04
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$	1,44	0,97/0,91(3) [5]
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{SH}]^{2+}$	0,96	0,66

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-03-31314)

1. Fomitchev D.V., Coppens P. X-ray Diffraction Analysis of Geometry Changes upon Excitation: The Ground-State and Metastable-State Structures of $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO})]$ // *Inorganic Chemistry*. 1996. Vol. 35, № 24.

2. Dieckmann V., Eicke S., Springfield K., Imlau M. Transition Metal Compounds Towards Holography // *Materials*. 2012. № 5. P. 1155.

3. Gorelsky S.I., Sebastião S.C., Lever A.B.P., Franco D.W. Electronic spectra of $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})\text{NO}]^{3+/2+}$ complexes // *Inorganica Chimica Acta*. 2000. T. 300–302. P. 698–708.

4. Schaniel D., Woike T., Boskovic C., Güdel H.-U. Evidence for two light-induced metastable states in $\text{Cl}_3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{H}_2\text{O}$ // *Chemical Physics Letters*. 2004. T. 390. 347–351.

5. Schaniel D., Woike T., Delley B. et al. Long-lived light-induced metastable states in $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{NO}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and related compounds // *Phys. Chem*. 2005. № 7. P. 1164.

EQUILIBRATION BETWEEN ELECTRONIC STATES AND REVERSIBLE ELECTRONIC ENERGY TRANSFER IN BICHROMOPHORIC COMPOUNDS

G. Jonusauskas, S.A. Denisov, N.D. McClenaghan

*Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Institut des Sciences
Moléculaires, Bordeaux University, Talence
gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr*

The efficient use of energy following light absorption is of extreme importance in natural photosynthetic assemblies as well as in artificial systems. Small supramolecular systems have been used successfully to absorb light energy and transfer it to a specific site, while reversible energy transfer processes in polypyridine complexes with transition metals have been reported to temporarily stock energy and prolong excited-state lifetimes.

Strategies to increase the luminescence lifetimes and quantum yields have reposed on disfavoring thermally-activated loss by increasing the energy gap between states on lowering emissive ³MLCT levels, as a result of incorporating highly electron poor terpyridine-like ligands and/or increasing steric rigidity of complexes in excited states. Additionally, coupling with an organic auxiliary with matched lowest triplet state energy led to a spectacular increasing of the metal complex centered luminescence lifetime and quantum yield.

Here we report the unique excited-state equilibration between three different excited states in a structurally simple bichromophoric Copper(I)-phenanthroline complex coupled through a short spacer with an auxiliary anthracene chromophore acting as an energy reservoir [1] as well as unprecedented increasing of luminescence lifetimes in Ruthenium(II) complexes based on tridentate polypyridine ligands linked to anthracene chromophore [2] and emissive cyclometallated Iridium(III) centre connected to pyrene [3].

1. Leydet Y. et al. // Journal of the American Chemical Society. 2007. T. 129. P. 8688.

2. Ragazzon G. et al. // Chemical Communications. 2013. T. 49. P. 9110.

3. Denisov S. A. et al. // Inorganic Chemistry. 2014. T. 53. P. 2677.

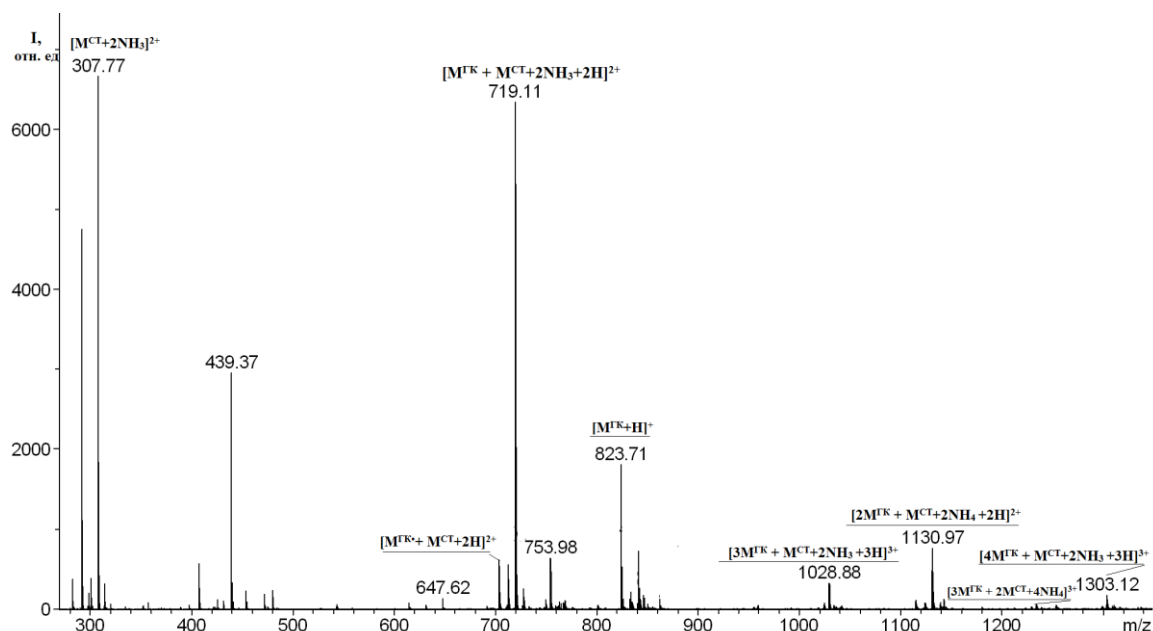
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ И АНТИМИКРОБНОГО ПРЕПАРАТА СТРЕПТОМИЦИНА

*Е.В. Ветрова, Н.И. Борисенко, А.В. Лекарь, О.В. Филонова,
Е.В. Максименко*

*НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия
vetrova@ipoc.sfedu.ru*

Стрептомицин (СТ) – широко используемый во всем мире антимикробный препарат, эффективен при лечении самых различных заболеваний, вызываемых грамположительными, грамотрицательными и кислотоустойчивыми бактериями. Особенно эффективен СТ к возбудителю туберкулеза – *Mycobacterium tuberculosis hominis*. Наряду с высокой эффективностью при лечении ряда заболеваний СТ имеет ряд существенных недостатков, к числу которых относится чрезвычайно быстрое привыкание к нему бактерий и выработка стрептомициноустойчивых форм, что приводит к необходимости повышения доз стрептомицина и вызывает токсичные явления и побочные эффекты. Выходом из сложившейся ситуации может стать создание новых лекарственных форм стрептомицина, основанных на использовании супрамолекулярных комплексов с растительными гликозидами, например глицирризиновой кислотой (ГК) [1]. В данной работе впервые с использованием масс-спектрометрии с ИЭР зарегистрировано образование супрамолекулярных структур в ГК-СТ в соотношении «хозяин–гость» 1:1, 2:1, 3:1, 3:2 и 4:1 (см. рисунок). Наибольшая интенсивность пиков зарегистрирована для комплексов 1:1. С наибольшей вероятностью происходит образование комплекса $[M^{ГК} + M^{СТ} + 2NH_3 + 2H]^+$, для него зарегистрирована наибольшая интенсивность (~95%) пика m/z 719.11 в образце с соотношением компонентов 4:1. Выявлено, что с ростом концентрации ГК увеличивается интенсивность масс-спектрометрических пиков для соответствующих гетерогенных комплексов. Возможность нековалентных взаимодействий ГК-СТ подтверждена УФ-спектроскопией. Анализ спектров поглощения СТ показал,

что в присутствии ГК происходит уменьшение оптической плотности и смещение максимума поглощения в длинноволновую область спектра ($\lambda_{\max}=198\text{нм}\rightarrow\lambda_{202\text{нм}}$), что подтверждает формирование комплексов ГК-СТ в растворе.



Масс-спектр положительных ионов для водно-метанольной смеси ГК-СТ в соотношении 4:1

Полученные результаты позволяют рассматривать ГК в качестве перспективного комплексообразующего агента при создании новых лекарственных форм стрептомицина, а масс-спектрометрию – как быстрый и надежный метод для регистрации состава супрамолекулярных комплексов при производстве новых низкодозных лекарственных форм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания по проекту № 213.01-2014/005ВГ.

1. Борисенко С.Н., Лекарь А.В., Милов А.А., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И. Масс-спектрометрия и квантово-химическое исследование процессов самоассоциации молекул глицирризиновой кислоты // Химия растительного сырья. 2013. № 2. С. 85–92.

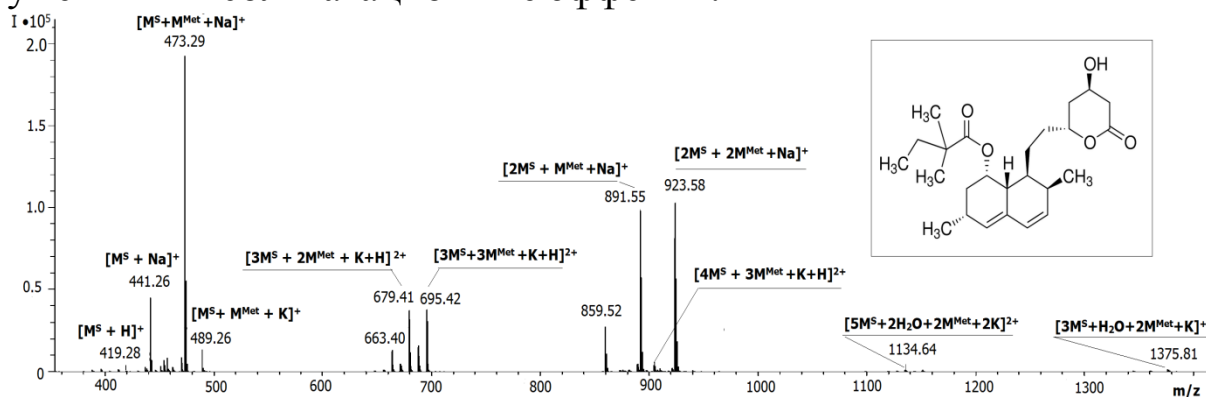
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОАССОЦИИИ СИМВАСТАТИНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Е.В. Ветрова, Н.И. Борисенко, А.В. Лекарь, Е.В. Максименко,
О.В. Филонова*

*НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия
vetrova@ipoc.sfedu.ru*

Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением (МС ИЭР) — современный метод исследования структуры фармацевтических субстанций и супрамолекулярных комплексов на их основе, используемых для решения задач целевой доставки и увеличения биодоступности лекарственных препаратов. Благодаря мягким условиям ионизации МС ИЭР имеет преимущества по сравнению с другими методами при определении качественного и количественного состава супрамолекулярных комплексов. Использование МС ИЭР открывает широкие возможности изучения процессов связывания и диссоциации лиганд-рецепторных комплексов, что позволяет разработать методы контроля лекарственных препаратов. В данной работе с использованием МС ИЭР изучены процессы самоассоциации симвастатинона — лекарственного препарата, широко используемого при лечении ишемической болезни сердца. Методом масс-спектрометрии продемонстрировано образование самоассоциатов симвастатинона в различных растворителях. Показана особая роль сольватационных эффектов в процессах формирования самоассоциатов. При исследовании 20 %-го метанольного раствора симвастатинона в масс-спектрах зарегистрировано образование самоассоциатов, содержащих от двух до пяти молекул симвастатинона (см. рисунок). Процесс образования самоассоциатов симвастатинона может создавать конкуренцию процессам комплексообразования супрамолекулярных структур при синтезе лекарственных препаратов нового поколения на основе симвастатинона [1]. На основе данных МС анализа установлено, что использование метанола или ацетонитрила в качестве растворителя

симвастатина позволяет снизить самоассоциацию симвастатина и уменьшить сольватационные эффекты.



Масс-спектр положительных ионов для 20% водно-метанольного раствора симвастатина ($C_{25}H_{38}O_5$, $M_m=418.57$) в условиях электрораспыления.

Это создает более благоприятные условия для образования гетерогенных супрамолекулярных структур при синтезе новых лекарственных форм симвастатина на основе биологически активных растительных метаболитов, например, глицирризиновой кислоты. Результаты исследований важны как для понимания процессов образования нековалентных взаимодействий с участием лекарственного препарата, так и для разработки методов анализа симвастатина и структур, образуемых им в растворах на основе самосборки за счет образования нековалентных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания по проекту № 1895.

1. Vavilin V.A., Salakhutdinov N.F., Ragino Yu.I., Polyakov N.E., Taraban M.B., Leshina T.V., Stakhneva E.M., Lyakhovich V.V., Nikitin Yu.P., Tolstikov G.A. The Cholesterol Lowering Properties of the Complex Compound Simvastatin with Glycyrrhizic Acid (Simvaglyzin) in Experimental Models // *Biochem. (Moscow) Sup. Ser. B:Biomed. Chem.* 2008. T. 2, № 4. P. 373–380.

**КОМПЛЕКСЫ Zn(II), Cu(II) И Ni(II) С НОВОЙ
ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМОЙ – ПРОДУКТОМ
КОНДЕНСАЦИИ *o*-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА
С 2-ГИДРАЗИНО-4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИНОМ:
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

*С.А. Бородкин¹, Л.Д. Попов¹, Ю.П. Туполова¹, А.С. Бурлов²,
В.А. Четверикова¹, И.Н. Щербаков¹, А.А. Цатурян¹,
О.В. Черная¹*

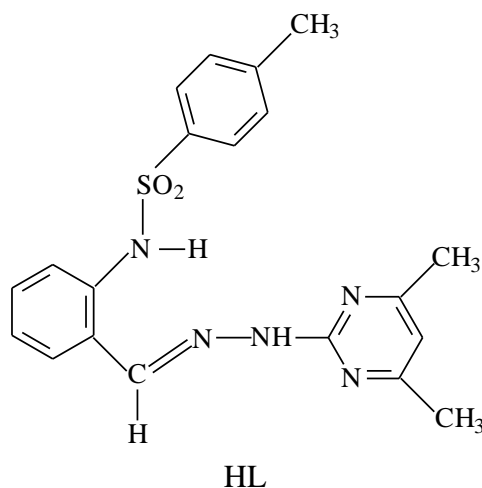
¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

saborod@list.ru

При взаимодействии *o*-тозиламинобензальдегида с 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином была выделена новая лигандная система (HL), строение которой доказано при помощи ЯМР ¹H и ИК спектроскопии. Так, в ЯМР- ¹H спектре полученного соединения в DMSO-d₆ обнаружены: синглет от CH₃ группы тозильного фрагмента при 2,27 м.д., синглет от двух CH₃ групп пиримидинового фрагмента при 2,36 м.д., синглет от протона пиримидинового кольца при 6,71 м.д., группа сигналов от восьми ароматических протонов в диапазоне 7,0–7,8 м.д., синглет от протона азометиновой группы при 8.06 м.д. и два синглета от NH-протонов в области 11,43 и 11,93 м.д. Последние два сигнала исчезают при дейтерировании, что позволяет с уверенностью отнести их к NH-протонам.



В ИК-спектре лиганда в вазелиновом масле наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний NH-групп (острый сигнал при 3330 см^{-1} и очень широкий при $2500\text{--}2900\text{ см}^{-1}$), полосы поглощения C=N и C=C групп при 1590, 1552, 1525 и 1497 см^{-1} , полосы поглощения симметричных и антисимметричных валентных колебаний SO₂ группы при 1160 и 1281 см^{-1} соответственно.

При взаимодействии полученного лиганда с ацетатами Cu(II), Ni(II) и Zn(II) с хорошими выходами были выделены металлокомплексы, элементный анализ которых показал, что они отвечают составу ML₂, где L – монодепротонированная форма лиганда. Комплексы оказались очень плохо растворимыми в обычных органических растворителях, поэтому применить для их исследования ЯМР- и электронную спектроскопию не представляется возможным.

В ИК-спектрах комплексов наблюдается только одна полоса поглощения валентных колебаний NH-группы в диапазоне $3350\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, две интенсивные полосы поглощения C=N и C=C групп в области ~ 1590 и $\sim 1540\text{ см}^{-1}$, а полосы поглощения симметричных и антисимметричных валентных колебаний SO₂ группы смещаются в низкочастотную область на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о координации атомов кислорода этой группы к иону металла. Таким образом, можно сделать предположение об октаэдрическом строении полученных комплексных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № 213.01-07-2014/03ПЧВГ) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ЦИНКА И КАДМИЯ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛ-ХИНОЛИН-СОДЕРЖАЩИХ АЗОМЕТИНОВ ПРИ ПОМОЩИ ГЕТЕРОЯДЕРНОЙ И МНОГОМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Г.С. Бородкин¹, В.В. Чесноков¹, Т.А. Кузьменко¹, А.И. Ураев¹,
Е.В. Коршунова¹, И.С. Васильченко¹, Ю.Ф. Мальцев¹,
А.С. Бурлов¹, Ю.Е. Черныш¹, R. Freeman²

¹НИИ физической и органической химии

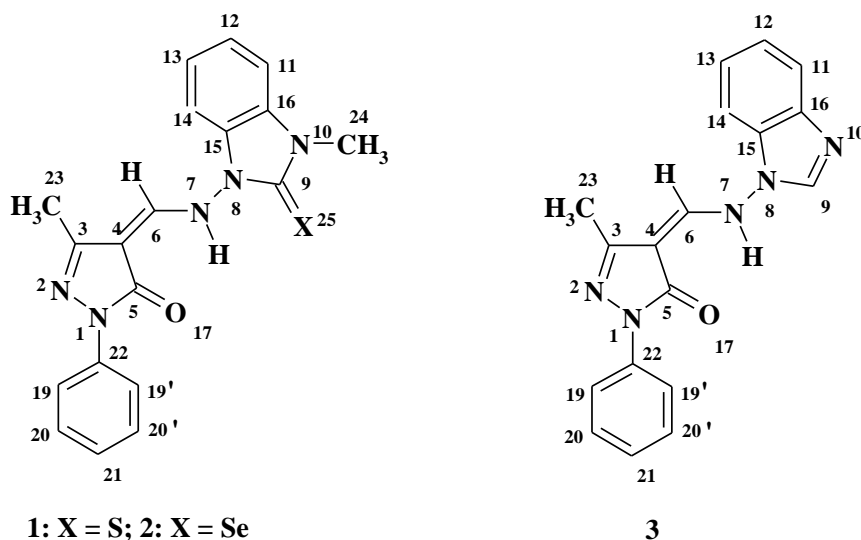
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

² United Kingdom, Cambridge

nmr@ipoc.sfedu.ru

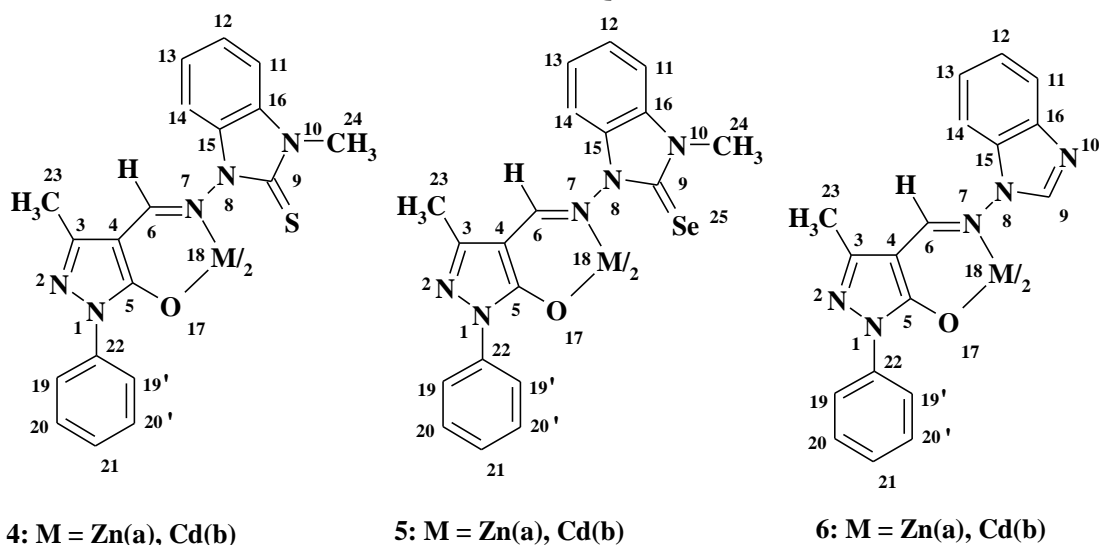
Триденатные азометиновые соединения производные 1-аминобензимидазолов представляют интерес в связи с возможностью получения на их основе как моно-, так и биядерных комплексов с различным координационным окружением металла-комплексобразователя.

Нами получены новые азометины 4-формилпиразолона-5 и 1-аминобензимидазолов (1–3), их внутрикомплексные соединения цинка и кадмия (4–6), изучены их свойства и строение при помощи гетероядерной и многомерной спектроскопии ЯМР.



Полученные соединения были исследованы при помощи спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ⁷⁷Se, ¹¹³Cd с использованием

корреляционных методик COSY, HSQC, HMBC.



Из основных результатов следует отметить то, что существование азометиновых производных **1–3** в аминокетонной форме в растворе CDCl_3 подтверждается дублетным характером сигналов протонов H(6) и H(7), тогда как в растворе $\text{DMSO}-d_6$ эти сигналы имеют диффузный характер вследствие обмена с молекулами воды.

Незначительное изменение положения сигналов атома C(5) в спектрах комплексов (**4–6**) по сравнению с их положением в спектрах иминов (**1–3**) мы связываем с взаимным противобланием процессов комплексообразования и изменения таутомерной формы лиганда на иминофенольную.

Достаточно большой сдвиг положения сигнала ^{77}Se в спектрах комплексов **4b**, **5b** (~ 40–100 м.д.) в сильное поле может служить основанием для предположения о реализации дополнительной координации атомов селена по иону кадмия, однако отсутствие константы спин-спинового взаимодействия $\text{Cd}^{113}\text{-Se}^{77}$ противоречит этому выводу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проектная часть государственного задания в сфере научной деятельности Южного федерального университета, тема № 4.967.2014/К) с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

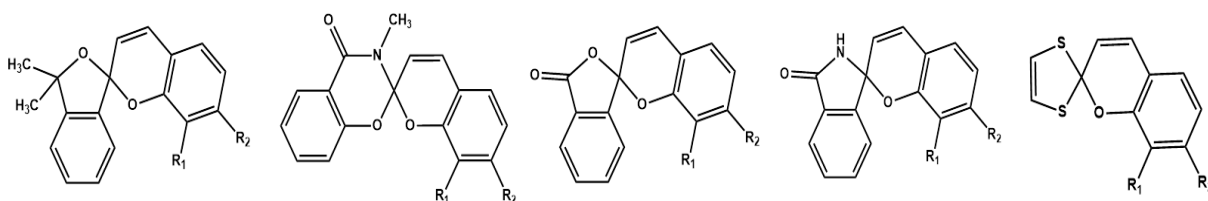
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СПИРОПИРАНОВ И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.О. Буланов, Т.В. Швыдко, А.А. Цатурян, И.Н. Щербаков,

В.А. Коган

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
bob_1999@mail.ru*

Исследования конформационно-нежестких гетероароматических молекул, в которых физические и фотохимические процессы могут быть взаимосвязаны фотоиницированными изменениями структуры в различных состояниях, активно развиваются в современной молекулярной фотохимии. Среди подобных гетероароматических систем в качестве объектов исследования были выбраны спиروبензопираны оксаинданового, бензоксазинонового, оксаинданового, азаинданового и дитиоланового рядов.



R₁= a) H; b) CHO R₂= a) H; b) OH

Нами была проведена серия квантово-химических расчетов с целью моделирования электронного и пространственного строения спиropyранов различных рядов (включая строение мероцианиновой формы) в зависимости от электронной природы заместителей в бензопирановой части молекулы. Также был выполнен расчет строения и электронных спектров поглощения комплексов спиropyранов с ионами металлов в растворе и газовой фазе и проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных для некоторых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № 213.01-07-2014/03ПЧВГ).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ БИС[2-(N-ТОЗИЛАМИНО)-БЕНЗИЛИДЕН-2'-АМИНОПИРИДИНАТО]ЦИНКА(II) И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ УСТРОЙСТВО НА ЕГО ОСНОВЕ

*А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², В.Р. Никитенко³, Е.И. Мальцев⁴,
А.В. Ванников⁴, А.В. Дмитриев⁴, Д.А. Лыпенко⁴,
Ю.С. Куринная¹, Д.А. Гарновский^{1,5}, А.В. Метелица¹*

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону

²НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ», Москва, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁵Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

Методами химического и электрохимического синтезов
получен бис[2-(N-тозиламино)-бензилиден-2'-аминопиридинато]цинк(II)-I.

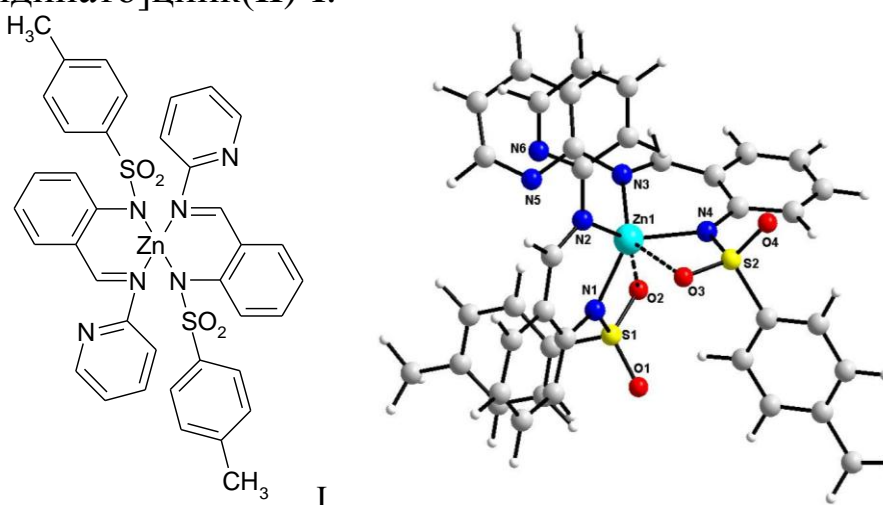


Рис. 1. Оптимизированная атомная структура молекулы комплекса I

Строение (I) изучено методами элементного анализа, ИК-, ¹H ЯМР-, УФ-, рентгеновской спектроскопии поглощения. Параметры атомной структуры молекулы I установлены методами квантовой химии в приближении теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)) (рис. 1) и рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS).

В электронном спектре поглощения I в хлороформе наблюдаются две полосы поглощения при $\lambda_{\text{abs}} = 308$ нм и $\lambda_{\text{abs}} = 394$ нм. При возбуждении I спектр фотолюминесценции имеет максимум при $\lambda_{\text{PL}} = 498$ нм и претерпевает батохромный сдвиг (на 104 нм).

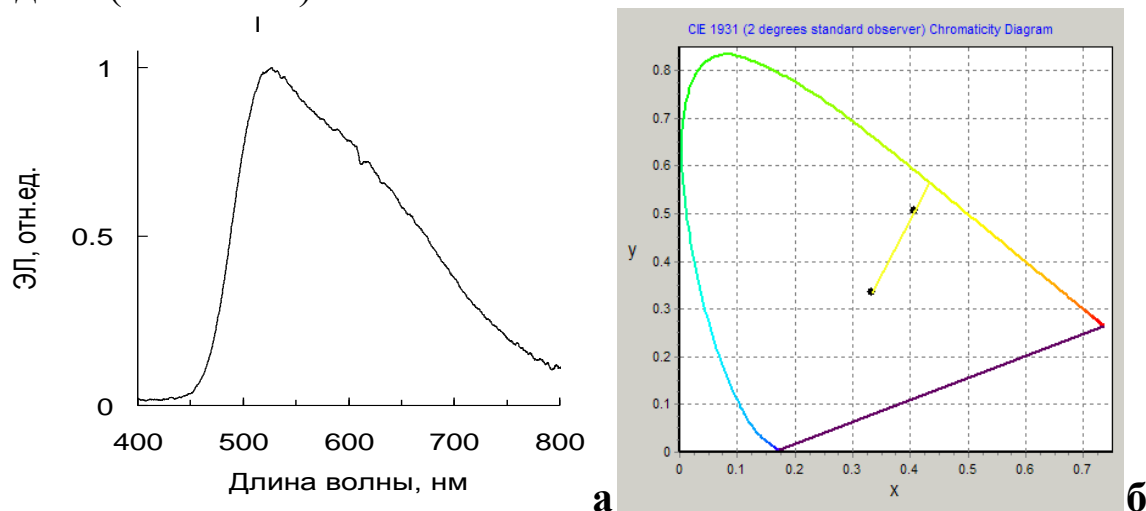


Рис. 2. Спектр электролюминесценции и цветовая диаграмма ЭЛУ

Созданное электролюминесцентное устройство (ЭЛУ) излучало в желто-зеленой области спектра и имело структуру ИТО/CuPc/2-TNATA/spiroTPD/комплекс I/BSP/Bphen/ LiF/Al. ЭЛУ обладало следующими параметрами: яркость излучения с длиной волны 525 нм (рис. 2, а) составила 220 кд/м^2 при рабочем напряжении 10 В, координаты CIE ($x = 0,409$, $y = 0,506$) (рис. 2, б). Максимальная яркость устройства превышает 1000 кд/м^2 при напряжении 16 В и плотности тока 600 mA/см^2 . Световая эффективность устройства составила около 1 Лм/Вт , пороговое напряжение ЭЛУ – 5 В.

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.742.2014/К). ИК- и ЯМР-экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНИСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЗОМЕТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С ЦИКЛОГЕКСИЛАМИННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

*А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Е.И. Мальцев³, А.В. Дмитриев³,
Д.А. Лыпенко³, Д.А. Гарновский⁴, А.И. Ураев¹,
С.А. Николаевский⁵, М.А. Кискин⁵, Т.В. Лифинцева⁶*

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

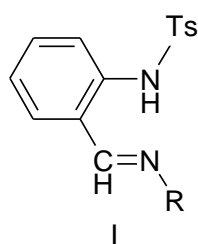
³Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁴Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

⁵ИОНХ им.Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

⁶Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

С целью получения новых высокоэффективных люминесцентных материалов для OLED-устройств синтезированы 2-(N-тозиламинобензаль)циклогексиламин (Ia) и 2-(N-тозиламинобензаль)циклогексиланилин (Iб) и комплексы цинка (IIa, б) на их основе.



R=цикло-C₆H₁₁ (а)

R= -C₆H₄-цикло-C₆H₁₁-p (б)

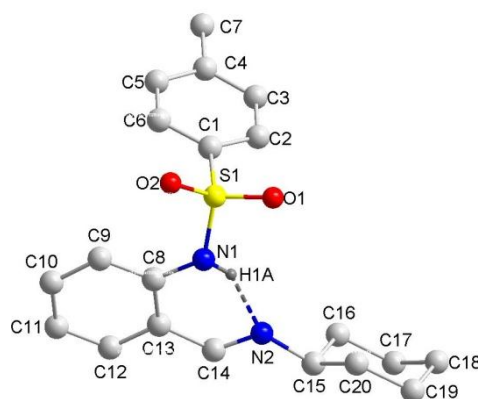
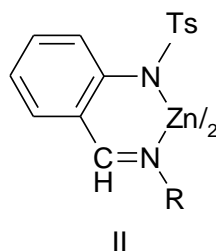


Рис. 1. Структура азометина Ia

Строение (Ia,б) и (IIa,б) изучено методами элементного анализа, ИК-, ¹H ЯМР-, УФ-, рентгеновской спектроскопии поглощения. Структура азометина Ia установлена методом РСА (рис. 1). Для комплексов IIa, б получены параметры локального атомного окружения ионов цинка из данных анализа EXAFS.

Средние расстояния Zn...N составили 2,03 Å.

В электронном спектре поглощения (ЭСП) Па в хлороформе наблюдались две полосы поглощения при $\lambda_{\text{abs}} = 320$ нм и $\lambda_{\text{abs}} = 355$ нм. В ЭСП Пб также имелось две полосы при $\lambda_{\text{abs}} = 319$ нм и $\lambda_{\text{abs}} = 365$ нм. При возбуждении Па и Пб спектры фотолюминесценции (ФЛ) имели максимумы при $\lambda_{\text{ФЛ}} = 427$ нм и $\lambda_{\text{ФЛ}} = 477$ нм соответственно.

Созданное электролюминесцентное устройство излучало в желтой Па СIE ($x = 0,493$, $y = 0,425$) и светло-зеленой Пб СIE ($x = 0,329$, $y = 0,489$) области спектра и имело структуру ITO/CuPc/2-TNATA/spiroTPD/комплекс Па или Пб/VSP/Vphen/LiF/Al. ЭЛУ с Па излучало свет с длиной волны 600 нм (рисунок 2, а), ЭЛУ с Пб излучало свет с длиной волны 530 нм (рисунок 2, б).

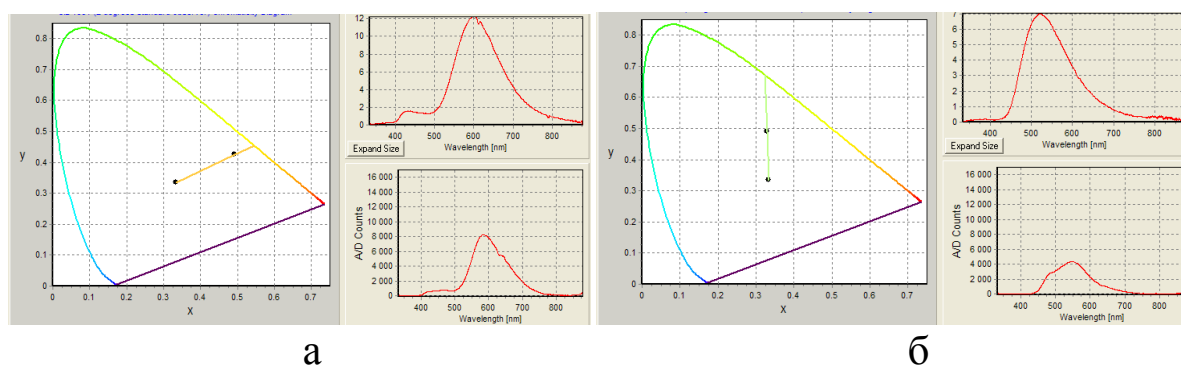
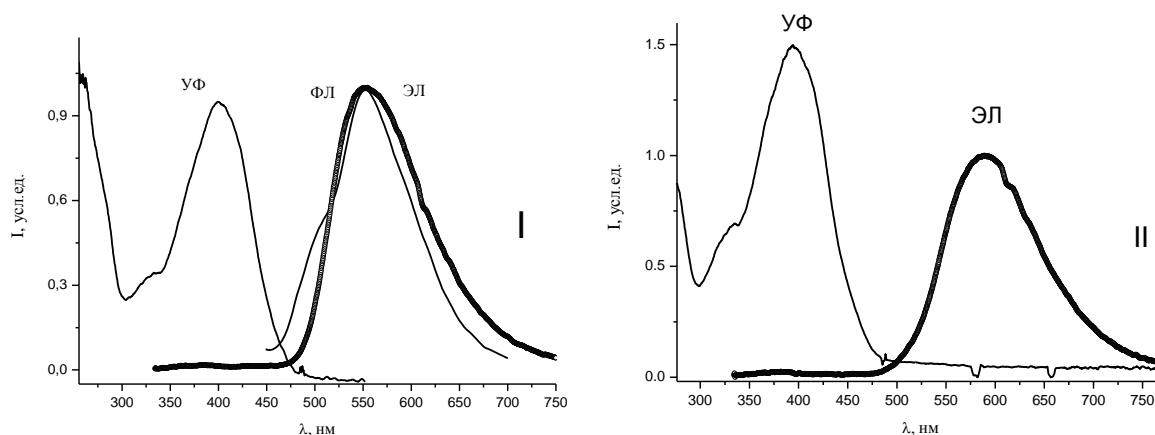


Рис. 2. Цветовые диаграммы СIE и спектры ЭЛУ с эмиссионными слоями Па (а) и Пб (б)

Таким образом, замена циклоалкильного радикала на ароматический радикал приводит к существенному гипсохромному сдвигу полос ФЛ и ЭЛ.

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.742.2014/К). ИК- и ЯМР-экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

рисунок). Максимумы поглощения УФ-спектра находятся в области около 400 (I) и 395 нм (II) (хлороформ), максимум ФЛ комплекса I находился около 552 нм (хлороформ).



Электронный спектр поглощения, спектры ФЛ и ЭЛ комплексов цинка (I и II)

Созданы электролюминесцентные устройства (ЭЛУ), которые излучали в желто-зеленой области спектра и имели структуры ITO/CuPc/2-TNATA/spiroTPD/комплекс I/BSP/Vphen/LiF/Al и ITO/PEDOT:PSS/2-TNATA(25 нм)/spiro-TPD(7 нм)/комплекс II (16 нм) /BSP(6 нм)/Vphen(15 нм)/LiF(1 нм)/Al.

Установлено, что ЭЛУ(I) в диапазоне длин волн от 500 до 750 нм показало яркость излучения 1000 кд/м^2 при рабочем напряжении 14 В с координатами CIE ($x = 0,431$, $y = 0,537$). ЭЛУ(II) имело характеристики: яркость излучения – 500 кд/м^2 при рабочем напряжении 10 В с координатами CIE ($x = 0,515$, $y = 0,471$).

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.742.2014/К). ИК- и ЯМР-экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА МЕДИ С 2-(2'-ТОЗИЛАМИНОФЕНИЛ)БЕНЗОКСАЗОЛОМ

*А.С. Бурлов¹, Ю.В. Кощненко¹, Г.Г. Александров²,
В.Г. Власенко³, С.И. Левченков⁴*

¹*НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

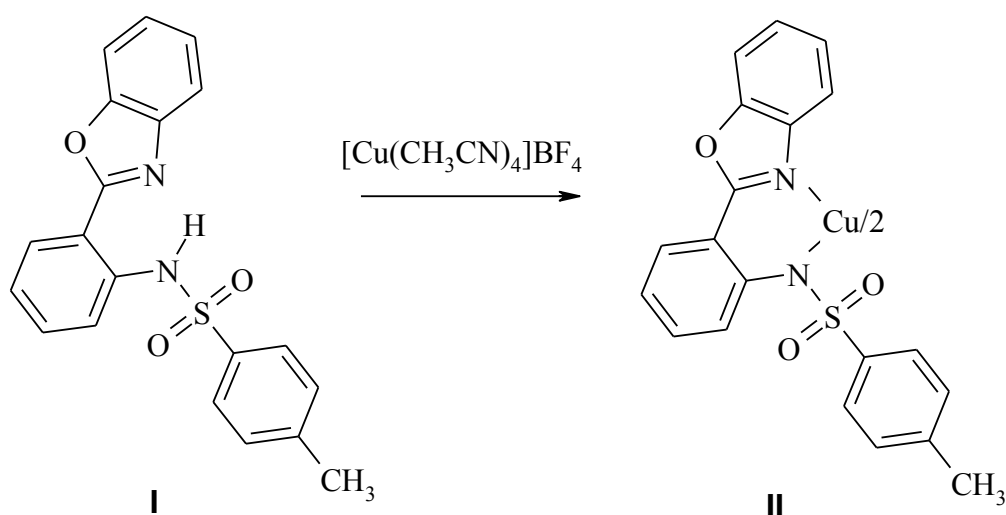
²*ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия*

³*НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия*

⁴*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru*

Как было нами показано ранее, 2-(2'-тозиламинофенил)бензоксазол (**I**) и его комплексы цинка являются эффективными люминофорами. На их основе созданы OLED-устройства, излучающие зеленый свет.

С целью расширения ассортимента люминесцирующих комплексов нами предпринята попытка получения комплекса Cu(I) с лигандом **I**. При действии соли одновалентной меди $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ на 2-(2'-тозиламинофенил)бензоксазол **I** в хлористом метиле в инертной атмосфере в присутствии карбоната натрия вместо ожидаемого комплекса с Cu(I) был получен комплекс Cu(II) **II**.

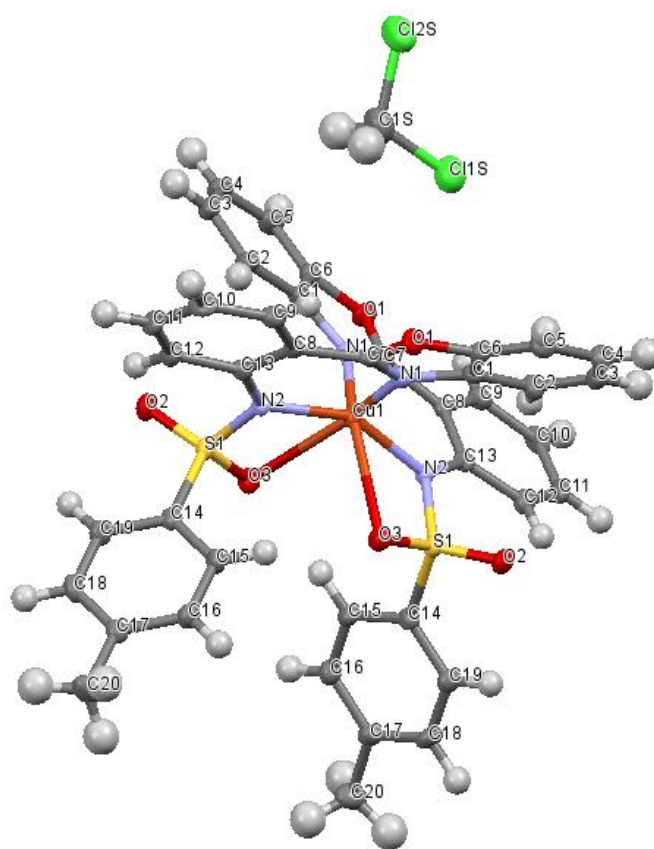


Согласно данным элементного анализа, комплекс имеет состав ML_2 . В ИК-спектре комплекса **II** наблюдаются

характерные для хелатных структур изменения. Исчезают полосы поглощения ν NH и понижаются ν_{as} и ν_s SO₂.

Изучены магнитные свойства комплекса **II**. Комплекс парамагнитен, значение $\mu_{эфф} = 1,97$ М.Б. при 298 К и не меняется с понижением температуры, что свидетельствует о его моноядерном строении.

Строение комплекса **II** доказано методом РСА (см. рисунок). В комплексе реализуется структура с двумя пятичленными металлоциклами с координацией по атому азота бензоксазольных циклов и дополнительной координацией атомов кислорода 2-тозиламинофенильного фрагмента.



Структура молекулы **II**

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.742.2014/К). ИК-экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНА Nd(III) ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

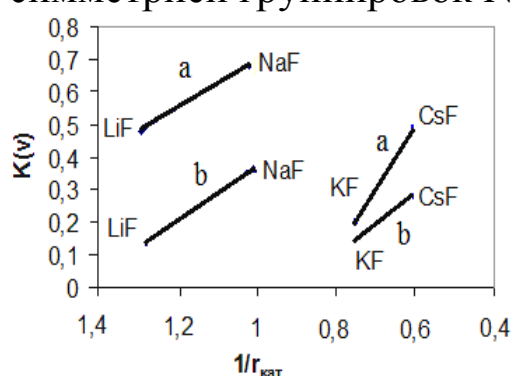
А.О. Вершинин, А.А. Хохряков, А.С. Пайвин
ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
att0n@ya.ru

В настоящей работе методом электронной спектроскопии получены спектральные свойства ионов Nd(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов и изучено комплексообразование в этих системах. Положение полос поглощения NdF₃-MF (M=Li, Na, K, Cs) приведены в таблице.

$2S+1L_J$	LiF	NaF	KF	CsF
$^4F_{3/2}$	11342	11409	11316	11837
$^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$	12466	12454	12435	12374
$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	13359	13387	13359	13489
$^4F_{9/2}$	14590	14607	14607	14607
$^2H_{11/2}$	15198	15253	15226	15216
			17170	16720
$^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	17218	17212	17206	17241
			17654	17692
$^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$	19168	19139	19109	19022
$^4G_{11/2}, ^2G_{9/2}$	21062	21169	21134	21369
$^2P_{1/2}$	23307	23286	23329	23286
$^2D_{3/2}$	26288	26205	26149	26317
$^4D_{3/2}$	28380	28380	28253	28540
$^4D_{5/2}$	28767	28735	28801	-

Все спектры поглощения фторидных расплавов, содержащих ионы Nd(III), отнесены к шестикоординированным группировкам NdF₆³⁻. Из всех спектральных переходов иона Nd(III) наиболее сильно выделяются гиперчувствительные переходы $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$ ($\Delta J \geq 2$), которые проявляют необычную чувствительность к окружению [1]. Механизмы увеличения интенсивности этих переходов объясняют увеличением ковалентности связей «ион РЗЭ – лиганд» через смешение состояний переноса заряда с fⁿ-состояниями. Центры тяжести J-мультиплетов иона Nd(III)

испытывают разное направление сдвигов и разный характер изменения интенсивностей в ряду расплавов $\text{LiF} \rightarrow \text{NaF} \rightarrow \text{KF} \rightarrow \text{CsF}$. Изменение интенсивности гиперчувствительных полос поглощения ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2}$ и ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$, ${}^2\text{G}_{7/2}$ в зависимости от обратного радиуса катиона щелочного металла показаны на рисунке. Интенсивность этих полос поглощения растет в расплавах $\text{LiF} \rightarrow \text{NaF}$ и $\text{KF} \rightarrow \text{CsF}$. Полоса поглощения ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ расщепляется в расплавах KF и CsF на три компоненты, а в расплавах LiF и NaF она описывается одной гауссовской кривой. Особенности расщепления полосы поглощения связаны с симметрией группировок NdF_6^{3-} .



Зависимость интенсивности гиперчувствительных переходов:

$a - {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$; $b - {}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2}$ от обратного ионного радиуса катиона растворителя; $[\text{NdF}_3] = 3,1$ мол.% $T = 1273\text{K}$.

утверждать, что ковалентность химических связей растет в группировках $[\text{NdF}_6\text{Li}_n] \rightarrow [\text{NdF}_6\text{Na}_n] \rightarrow [\text{NdF}_6\text{K}_{n^*}] \rightarrow [\text{NdF}_6\text{Cs}_{n^*}]$, где $n^* < n$ (n и n^* – число внешнесферных катионов во фторидных комплексах неодима).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2013-0003 на оборудовании ЦКП «Урал-М».

1. Henrie D.E., Fellows R.L., Choppin G.R. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes // Coord. Chem. Rev. 1976. Vol. 18. P. 199–224.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 2'-ГИДРОКСИФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

*Н.И. Викрищук¹, Л.Д. Попов¹, А.Д. Белдовская²,
Г.А. Душенко³, Ю.В. Ревинский³, И.Е. Михайлов^{3,4}*

¹ Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

² Институт аридных зон ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

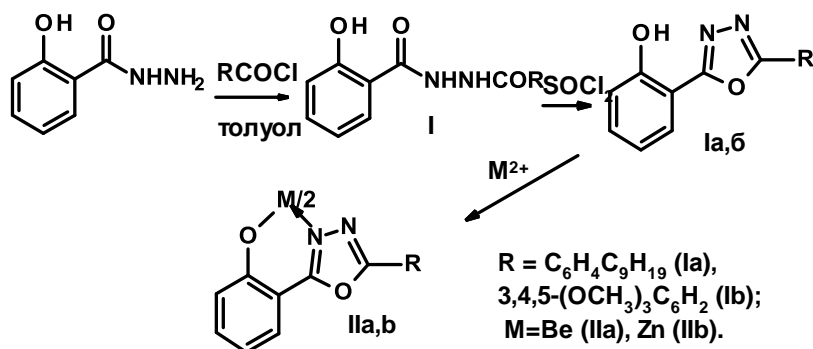
³ Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

⁴ НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

natvi2004@mail.ru

Актуальной проблемой современной органической и координационной химии неизменно остается синтез и изучение 1,3,4-оксадиазолов и их металлокомплексов, обладающих интересными фотохимическими и фотофизическими свойствами [1, 2], что позволяет их использовать при конструировании органических светоизлучающих диодов [3]. Однако, как правило, подобные металлокомплексы плохо растворимы в органических и водноорганических средах, что ограничивает использование при производстве OLEDs новых высокопроизводительных, низкзатратных печатных технологий. С целью получения хорошо растворимых органических и металлокомплексных люминофоров нами синтезированы 2-(2'-гидроксифенил)-5-R-1,3,4-оксадиазолы **Ia,b**, содержащие алкильные заместители в 5-арильном фрагменте, повышающие растворимость в органических средах, и их металлокомплексы с Be(II) и Zn(II) **IIa,b**. Синтез был осуществлен по следующей схеме:



Строение ранее неописанных соединений **I-II** установлено элементным анализом, ИК-, УФ-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопией, а также изучены их электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции.

В отличие от оксадиазолов **Ia, б** их бериллиевый **IIa** и цинковый **IIb** комплексы интенсивно излучают ($\phi = 0,13-0,32$), причем в их спектрах испускания присутствует только одна полоса ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 409-461$ нм), занимающая промежуточное положение между бензоидной и хиноидной структурами. Таким образом, получены новые оксадиазольные лиганды и хорошо растворимые в органических средах их металлокомплексы.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ(№ 4.129.2014/К).

1. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Викрищук Н.И., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. Синтез и люминесцентные свойства 2-[2'-ацил(бензоил)оксифенил]-5-(4''-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазола // ЖОХ. 2015. Т. 85, № 1. С. 159.

2. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бензоильных производных 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазола // ЖОрХ. 2013. Т. 49, № 12. С. 1876.

3. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестник ЮНЦ. 2010. Т. 6, № 4. С. 32.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ

*В.Г. Власенко¹, Д.А. Гарновский³, А.С. Анцышкина⁴,
Н.И. Макарова², Г.Г. Садиков⁴, В.С. Сергиенко⁴, А.Л. Тригуб⁵,
Я.В. Зубавичус⁵, С.И. Левченков³, А.И. Ураев², А.С. Бурлов²*

¹НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону

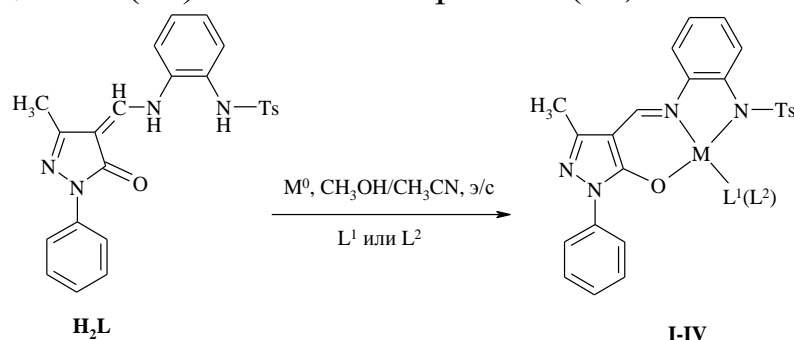
²НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

³Южный научный центр РАН, Россия, г. Ростов-на-Дону, Россия

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия

⁵Национальный исследовательский центр «Курчатовский
институт», г. Москва, Россия
garn@ipoc.sfedu.ru

Электрохимическим методом (э/с) при комнатной температуре синтезированы разнолигандные комплексы меди(II), цинка(II), кадмия (II) $[M(L)(L^1)]$, ($M=Cu(II), Cd(II)$), $[Zn(L)(L^1)(H_2O)]$ (II) и $[Cd(L)(L^2)]$ (IV) на основе N-(2-{[1-фенил-3-метил-5-оксо-1,5-дигидро-4H-пиразол-4-илиден)метил]амино}-фенил)-4-метилбензенсульфонамида (H_2L), 2-амино-1-этилбензимидазола (L^1) и 2-аминопиразина (L^2).



Ts = $-SO_2C_6H_4-CH_3-p$

I: $M = Zn, L^1 = 2\text{-амино-1-этилбензимидазол}$;

II: $M = Cu, L^1 = 2\text{-амино-1-этилбензимидазол}$;

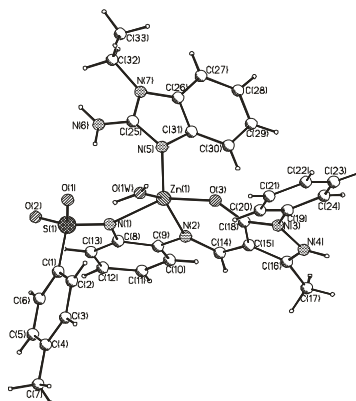
III: $M = Cd, L^1 = 2\text{-амино-1-этилбензимидазол}$;

IV: $M = Cd, L^1 = 2\text{-аминопиразин}$;

Состав и строение полученных соединений доказаны данными С, Н, N, S элементного анализа, ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопии (для II–IV), рентгеновской спектроскопии

поглощения (для **I**, **II**) и магнетохимических измерений (для **I**). Изучены фотолюминесцентные свойства комплексов **II–IV**. Все три комплекса **II–IV** при комнатной температуре люминесцируют. При этом эти максимумы испускания комплексов Cd **III**, **IV** совпадают ($\lambda_{\max} = 483$ нм), тогда как комплекс Zn **II** ($\lambda_{\max} = 492$ нм) излучает в более длинноволновой области. Таким образом, влияние лигандного окружения и природы комплексообразующего металла на спектрально-люминесцентные характеристики комплексов Zn **II** и Cd **III**, **IV** аналогично их влиянию на абсорбционные свойства.

Окончательный вывод о строении смешаннолигандных комплексов сделан на основе результатов РСА комплекса **II** (см. рисунок).



Строение молекулы комплекса **II**

Структура молекулярная, построена из отдельных практически плоских фрагментов. КЧ центрального атома Zn(1) равно 5 – тетрагональная пирамида. Основание пирамиды составляют три атома (N(1), N(2), O(3)) лиганда L и молекула воды O(1w), в аксиальной вершине расположен атом N(5) лиганда L¹.

ИК- и ЯМР-спектры получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00171.

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА И КАДМИЯ 2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬ-4'-ТРЕТ- БУТИЛАНИЛИНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

*В.Г. Власенко¹, А.С. Бурлов², Е.И. Мальцев³, А.В. Дмитриев³,
Д.А. Лыпенко³, Д.А. Гарновский⁴, А.Л. Тригуб⁵, А.И. Ураев²,
Т.В. Лифинцева⁶*

¹*НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия*

²*НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

³*Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия*

⁴*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*

⁵*Российский научный центр «Курчатовский институт»,
г. Москва, Россия*

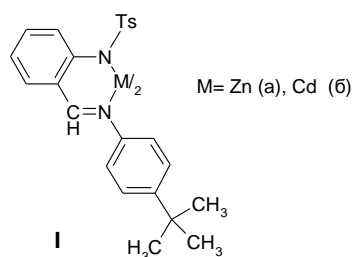
⁶*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
v_vlasenko@rambler.ru*

Комплексы цинка и кадмия бидентатных азометиновых лигандов производных 2-гидроксibenзальдегидов и ароматических аминов вызывают интерес в связи с возможностью их использования в качестве активных слоев в OLED-устройствах. Они обладают термической стабильностью, высокой температурой стеклования, легко сублимируются в условиях вакуумного напыления, показывают чистое синее излучение. Полосы фотолюминесценции (ФЛ) таких комплексов имеют тенденцию bathochromного смещения в соответствии с изменениями в электронно-донорной способности заместителей в ароматическом кольце. Вариацией этих заместителей возможно получение OLED, излучающих в широком спектральном диапазоне.

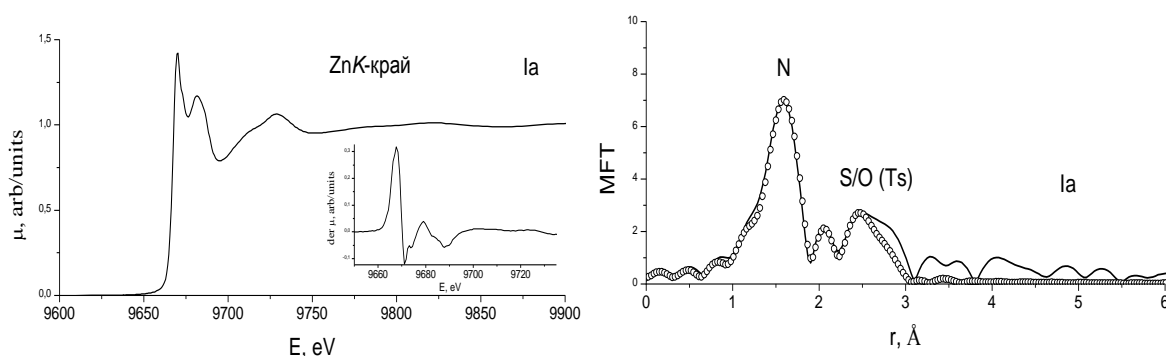
Методами химического и электрохимического синтезов получены комплексы цинка и кадмия 2-(N-тозиламино)бензаль-4'-трет-бутиланилина Ia, б.

Строение лигандов и комплексов (Ia,б) изучено методами элементного анализа, ИК-, ¹H ЯМР-, УФ-спектроскопии. Параметры атомной локальной структуры комплексов I

установлены методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ XANES и EXAFS; см. рисунок).



Показано, что в комплексе (Ia) ион цинка находится в тетраэдрическом лигандном окружении с координационным узлом ZnN_4 . Средняя длина связи $Zn \dots N$ оказались равной 2,03 Å.



XANES ZnK-краев (левая панель, на вставке показана первая производная края) и модуль Фурье-трансформанты EXAFS (правая панель) комплекса (Ia)

Проведено исследование электронных спектров поглощения (ЭСП) и ФЛ комплексов (Ia,б). ЭСП $\lambda_{\text{макс}} = 379$ нм (Ia), $\lambda_{\text{макс}} = 375$ нм (Iб). Оба комплекса показали максимум полос ФЛ: $\lambda_{\text{макс}} = 478$ нм (Ia), $\lambda_{\text{макс}} = 481$ нм (Iб). Квантовые выходы флуоресценции составили 2,2% для Ia и 3% для Iб.

Для Iб изготовлено электролюминесцентное устройство (ЭЛУ) со структурой PEDOT:PSS(80 нм)/2-TNATA(15 нм)/spiro-TPD(7 нм)/ Iб (16 нм)/BCP(6 нм)/Vphen(17 нм)/LiF/Al. Яркость ЭЛУ составила около 200 кд/м² при 8–9 В. Для Ia ЭЛУ изготовить не удалось из-за деградации пленки при вакуумном напылении.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (13-03-00171a).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА И НИКЕЛЯ С 2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬ-1'-ИМИНО-2',3'- ПРОПАНДИОЛОМ

*В.Г. Власенко¹, А.С. Бурлов², Ю.В. Кощиченко², Т.П. Лысакова²,
А.Л. Тригуб³, Е.И. Мальцев⁴, А.В. Дмитриев⁴, Д.А. Лыпенко⁴*

¹НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

³Российский научный центр «Курчатовский институт»,

г. Москва, Россия

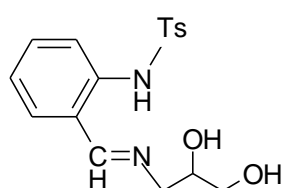
⁴Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

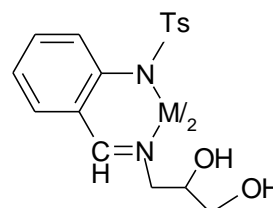
v_vlasenko@rambler.ru

Комплексы металлов тридентатных азометиновых лигандов производных 2-гидроксибензальдегидов и алифатических аминокислот вызывает интерес в связи с возможностью получения на их основе би- и полиядерных комплексов. Комплексы цинка таких азометинов обладают фотолюминесцентными свойствами и являются потенциальными эмиттерами при изготовлении OLED-устройств, излучающих в широком спектральном диапазоне.

Получены новые комплексы цинка и никеля **IIa, б** с 2-(N-тозиламино)бензаль-1'-имино-2',3'-пропандиолом **I**.



I



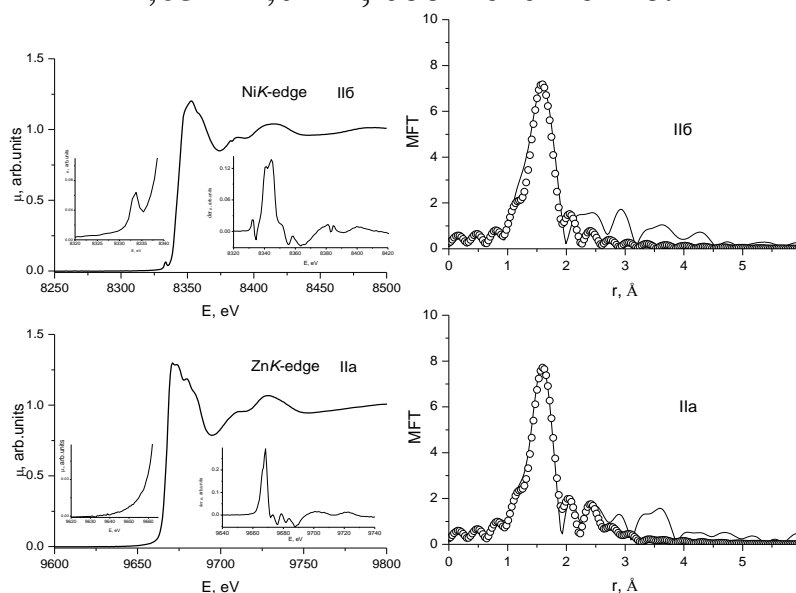
II

M=Zn (a), Ni (б)

Строение лиганда **I** и комплексов **IIa,б** изучено методами элементного анализа, ИК-, ¹H ЯМР-, УФ-спектроскопии. Согласно данным элементного анализа, комплексы **IIa, б** имеют состав M₂L₂. Наблюдаются характерные для хелатных структур изменения в ИК-спектрах.

В ^1H ЯМР-спектре **IIa** по сравнению с лигандом **I** отсутствует сигнал NH протона при 13,23 м.д., а сигнал $\text{CH}=\text{N}$ протона смещается в слабое поле и проявляется при 8,45 м.д. Сигналы OH протонов спиртовых групп сохраняются в комплексе цинка и проявляются при 4,58 и 5,05 м.д.

Параметры атомной локальной структуры комплексов **IIa, б** установлены методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ XANES и EXAFS) (см. рисунок). Показано, что в комплексах **IIa, б** ионы цинка и никеля находятся в тетраэдрическом лигандном окружении с координационным узлом ZnN_4 и NiN_4 . Средние длины связей $\text{Zn}\dots\text{N}$ и $\text{Ni}\dots\text{N}$ оказались равными 2,03 и 2,01 Å, соответственно.



XANES Zn и NiK-краев (левая панель, на вставках показана первая производная края) и модули Фурье-трансформант EXAFS (правая панель) комплексов **IIa,б**

Проведено исследование электронных спектров поглощения (ЭСП) и фотолюминесценции (ФЛ) комплекса (**IIa**). Получены широкая полоса ЭСП без явно выраженного максимума в интервале от 310 до 370 нм и максимум полосы ФЛ $\lambda_{\text{макс}} = 435$ нм. Для **IIa** не удалось изготовить OLED из-за деградации пленки при вакуумном напылении.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (13-03-00171а). В работе использовалось оборудование уникальной научной установки «Курчатовский источник синхротронного излучения», финансируемой Министерством образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI61914X0002).

ПОВЕДЕНИЕ $H_2[OsBr_6]$ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Е.В. Доброхотова, Е.К. Култышкина, О.В. Рудницкая
 Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
orudnitskaya@rambler.ru

В препаративной химии в качестве исходных соединений препаратов осмия часто используются гексахлоро- и гексабромосмиевые кислоты ввиду их хорошей растворимости в различных растворителях. Несмотря на широкое применение осмиевых кислот, их строение, спектральные свойства и состояние в растворах практически не исследованы.

В сообщении систематизированы данные о поведении гексабромосмиевой кислоты $H_2[OsBr_6]$ в различных растворителях.

ЭСП свежеприготовленных растворов $H_2[OsBr_6]$ в H_2O , растворах HBr , этаноле, ацетоне, ДМСО по форме полос достаточно близки между собой и совпадают со спектрами растворов $K_2[OsBr_6]$, следовательно, содержат $[OsBr_6]^{2-}$ -ионы.

Во всех рассмотренных растворителях происходит замещение Br^- в $[OsBr_6]^{2-}$ на молекулы растворителей с образованием на первом этапе $[OsBr_5L]^-$ -ионов, в которых осмий сохраняет с.о. +4 (см. таблицу).

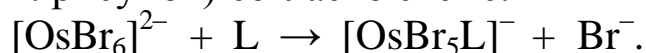
Электронные спектры поглощения $[OsBr_5L]^-$

L	Среда	λ_{max} , нм (ϵ)
H_2O	1 моль/л HBr	338 (1530), 390пл (2930), 433 (9000), 486 (4650), 526пл (2530)
dmsO-O	ДМСО	327 (2600), 356 (2370), 400 (2740), 433 (7800), 452 (7760), 498 (5450), 534пл (3130), 586пл (790)
EtOH	EtOH	346 (1980), 393пл(2850), 439 (7500), 493 (4200), 535пл (2300)
Me_2CO	Me_2CO	392 (3200), 442 (9740), 500 (7000), 545пл (2850)

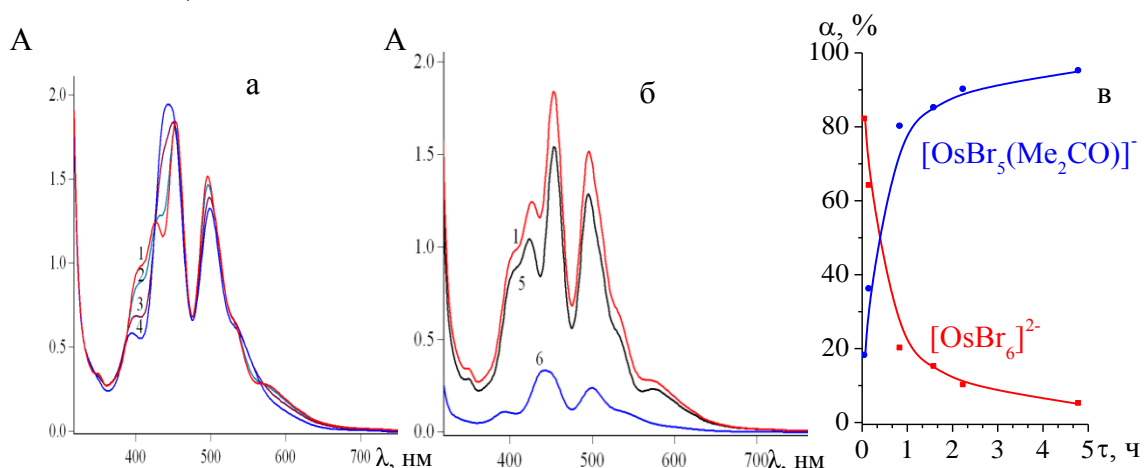
При выдержке растворов происходит дальнейшая сольватация, причем в растворах HBr и ДМСО стадии замещения перекрываются и максимальное содержание $[OsBr_5L]^-$ составляет ~25%. В

диметилсульфоксидных растворах вхождение двух и более молекул ДМСО во внутреннюю сферу сопровождается восстановлением осмия до с.о. +3 и затем до +2 [1].

В этанольных и ацетоновых растворах образование монозамещенных производных происходит практически количественно (см. рисунок) согласно схеме:



Константа скорости реакции в ацетоне составляет $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, в этаноле – $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.



Изменение ЭСП (а) раствора $\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$ в ацетоне во времени. $C_{\text{Os}} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 0,1$ см; $\tau = 4$ мин (1); 10 мин (2); 1 ч (3); 10 ч (4). Разложение кривой 1 (б) на компоненты: 82% $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ (5) и 18% $[\text{OsBr}_5(\text{Me}_2\text{CO})]^-$ (6).

Изменение состава раствора во времени (в)

Условия преимущественного образования $[\text{OsBr}_5\text{L}]^-$ химических форм осмия со слабо связанными легко замещающимися лигандами являются важной информацией для направленного синтеза комплексов осмия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-03-31766 мол_а.

1. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В. Взаимодействие гексабромосматов(IV) с ДМСО // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8, № 2. С. 74–78.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ Tb(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

П.Г. Дога

Физико-химический институт им. А.В. Богатского

НАН Украины, г. Одесса, Украина

Paveldoga@rambler.ru

Люминесценция комплексных соединений лантанидов (Ln) находит широкое применение во многих областях науки, техники, медицины и биологии. Наиболее удобными формами для их практического использования являются различные композиты и матрицы, содержащие комплексы лантанидов, пленочные материалы различной природы и стекла. Инкапсулирование комплексов Ln в гибкие полимерные пленки дает возможность их использования в областях, не доступных для других видов функциональных материалов.

Для приготовления пленок, содержащих комплексы Ln, можно также применять водорастворимые полимеры (ВРП), такие как поливиниловый спирт (ПВС), метилцеллюлоза (МЦ), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и камедь ксантана (КК). Использование водорастворимых полимеров позволяет изучать их влияние на условия комплексообразования и спектрально-люминесцентные свойства комплексов Tb(III) как в растворе полимера, так и в введенных в полимерную пленку.

С использованием характеристической 4f-люминесценции были установлены оптимальные условия комплексообразования ионов Tb(III) с амино- и гидроксипроизводными бензойной кислоты в водной среде, а также изучено, как добавление различных концентраций ВРП влияет на условия образования и люминесцентные свойства комплексов.

Добавление ВРП к растворам исследуемых комплексов Tb(III) в большинстве случаев приводит к снижению интенсивности их люминесценции ($I_{\text{люм}}$) относительно водных растворов. При этом в спектрах возбуждения комплексов в растворе ВРП происходят значительные изменения, приводящие к тому, что спектр возбуждения комплекса Tb(III) в растворе ВРП постепенно

становится похожим на спектр возбуждения акваиона Tb(III) в растворе полимера (за исключением коротковолновой области, где наблюдается поглощение лиганда). Также, в отличие от водного раствора, в растворах ВРП увеличение концентрации некоторых лигандов приводит не к увеличению $I_{\text{люм}}$ иона Tb(III), а, наоборот, к ее снижению. Если в водном растворе среднее время жизни возбужденного состояния (τ) комплексов Tb(III) находится в интервале 520–610 мкс, то при переходе к раствору ПВС оно снижается до 445 мкс, в МЦ незначительно увеличивается (до 660 мкс), а в растворе КК и КМЦ возрастает до 865 и 1040 мкс соответственно. При этом τ практически одинаково как для разных комплексов, так и для акваиона тербия в растворе полимера. Это свидетельствует об образовании одинакового центра люминесценции для комплекса, и для акваиона Tb(III) в растворе ВРП за счет дополнительной координации иона Tb(III), находящегося в составе комплекса с функциональными группами ВРП. Это приводит к передаче энергии возбуждения от комплекса Tb(III) на цепь полимера с последующей ее безызлучательной дезактивацией и к снижению $I_{\text{люм}}$ комплекса в растворе ВРП. Увеличение $I_{\text{люм}}$ в растворе ВРП наблюдается только для тех комплексов, у которых начальная $I_{\text{люм}}$ в водном растворе была ниже, чем $I_{\text{люм}}$ акваиона Tb(III) в растворе ВРП. Снижение $I_{\text{люм}}$ комплексов в растворах ВРП также вызвано эффектом экранирования за счет повышения оптической плотности раствора при увеличении концентрации полимера.

Таким образом, изменение люминесцентных свойств комплексов Tb(III) при переходе от водных растворов комплексов к растворам ВРП зависит главным образом от возможности взаимодействия ионов Ln(III) с функциональными группами ВРП и от его оптических свойств.

Полимерные пленки получали высушиванием растворов полимеров с введенными в них комплексами Tb(III). Несмотря на снижение $I_{\text{люм}}$ в растворах ВРП, в пленках ВРП интенсивность и время жизни люминесценции комплексов Tb(III) значительно выше, чем в водном растворе и растворе ВРП (так как при этом уменьшается тушащее люминесценцию ионов Ln действие молекул воды).

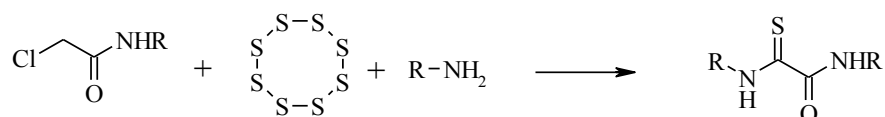
СИНТЕЗ ИЗОМЕРНЫХ N-(ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИН-3-ИЛ)МОНОТИООКСАМИДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛИГАНДОВ

В.В. Доценко, Д.Ю. Лукина, М.П. Аверясова

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
dashakosylina@rambler.ru*

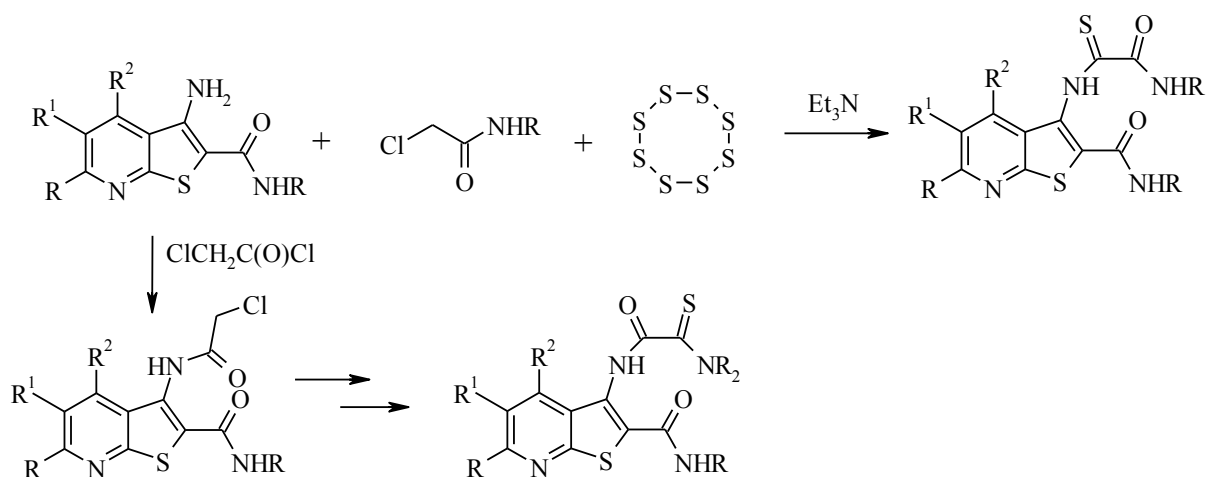
Тиено[2,3-*b*]пиридины представляют класс гетероциклических соединений с широчайшим спектром биологической активности. Спектр обнаруживаемого биологического действия охватывает противомикробный, антивирусный, антираковый, противовоспалительный, антидепрессантный и другие виды активности. Среди тиенопиридинов обнаружены препараты с антиконвульсантным действием, кардиотоники, соединения, пригодные для лечения и терапии болезни Альцгеймера и аутоиммунных заболеваний, остеопороза. Таким образом, наличие в структуре соединения тиено[2,3-*b*]пиридинового фрагмента во многих случаях обуславливает наличие биологической активности [1–3].

В литературе [4, 5] описан метод S-функционализации производных α -хлорацетамида с помощью элементарной серы и аминов, приводящий к образованию монотиоамидов щавелевой кислоты:



Полученные соединения представляют интерес как перспективные комплексообразователи [5].

Мы ввели в данную реакцию 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридины как аминные компоненты. Реакция протекает с умеренными выходами в ДМФА или EtOH при нагревании (40–60 °С); в настоящее время методика синтеза оптимизируется.



Таким образом, на основе производных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридина возможно получение новых монотиооксоамидов, в которых сочетание высокой плотности функциональных донорных групп с наличием тиенопиридинового ядра создает предпосылки для получения комплексных соединений с ожидаемым биологическим действием. В настоящее время ведутся работы по синтезу и характеристике новых соединений.

1. Литвинов В.П., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Химия тиенопиридинов и родственных систем. М., 2006.

2. Литвинов В.П., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Тиенопиридины: синтез, свойства, биологическая активность // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 4. С.847–885.

3. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. The Chemistry of Thienopyridines // Advances in Heterocyclic Chemistry/ ed. A. R. Katritzky. 2007. Vol. 93. P. 117–179.

4. Zavarzin I.V., Yarovenko V.N., Shirokov A.V., Smirnova N.G., Es'kov A.A., Krayushkin M.M. Synthesis and reactivity of monothiooxamides // ARKIVOC 2003 (XIII) 205–223.

5. Krayushkin M.M., Yarovenko V.N., Zavarzin I.V. Synthesis and reactivity of monothiooxamides and thiohydrazides of oxamic acids // Russian chemical bulletin. 2004. Т. 53, № 3. P. 517–527.

СИНТЕЗ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНОВ ИЗ ИМИДОВ ГУАРЕСКИ

**В.В. Доценко¹, Е.А. Чигорина², К.А. Фролов³,
С.Г. Кривоколыско³**

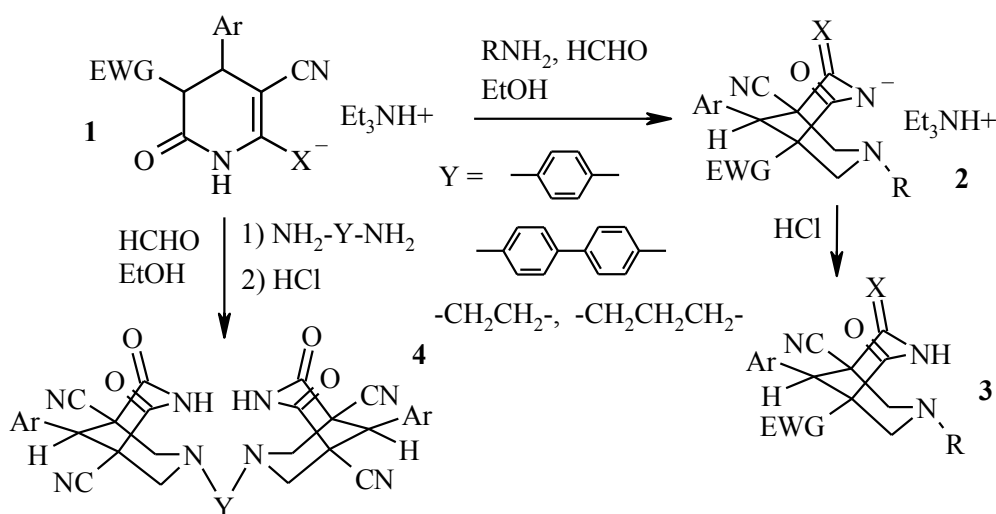
¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

²ФГУП «ИРЕА», г. Москва, Россия

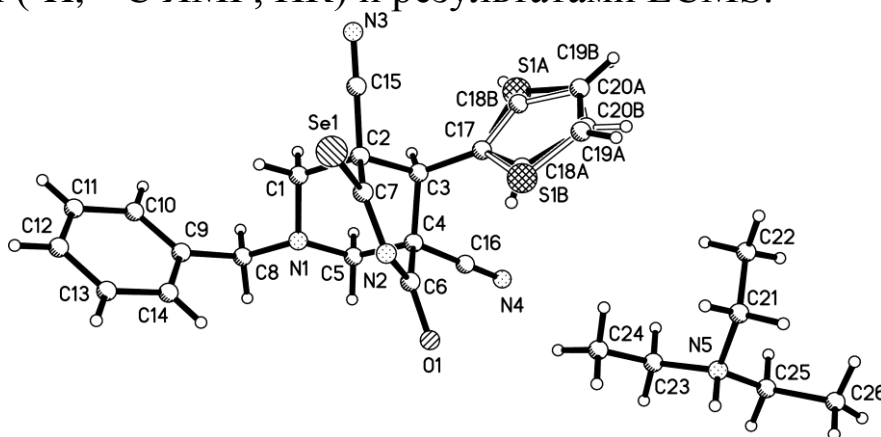
³Луганский государственный университет им. Владимира Даля,
г. Луганск

victor_dotsenko@bigmir.net

3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонаны (DABCNs, биспидины) представляют значительный практический интерес как анальгетики, противоопухолевые и антиаритмические средства, а также как жесткие предорганизованные бидентатные лиганды для связывания переходных металлов. Один из наиболее удобных и эффективных методов, обычно используемых для синтеза биспидинов, основан на двойной реакции Манниха первичных аминов с HCHO и 3,5-бинуклеофильными пиридинами. Недавно мы разработали удобный подход к солям имидов Гуарески **1**, основанный на реакции цианоацетилпиразола с 2-цианоакриламидами [1], -тио [2] и -селеноамидами [3]. Мы нашли, что обработка тетрагидропиридин-2-(тио/селено)олатов **1** первичным амином и избытком HCHO при нагревании в этаноле приводит к образованию солей DABCN типа **2**.



Пространственно-затрудненные амины, такие как *трет*-бутиламин, или амины с сильными акцепторными заместителями в реакцию не вступают. Подкисление солей **2** дает биспидины **3**. Взаимодействие солей **1** с рядом диаминов и НСНО приводит с невысокими выходами к образованию соединений **4**. Структуры всех синтезированных соединений подтверждены спектральными данными (^1H , ^{13}C ЯМР, ИК) и результатами LCMS.



Строение соединения **2a**
(X = Se, EWG = CN, Ar = 2-тиенил, R = бензил)

Особенности строения солей **2** (в частности вопрос локализации отрицательного заряда) были детально изучены на примере соединения **2a** с помощью метода PCA (см. рисунок).

1. Чигорина Е. А., Доценко В. В., Кривоколыско С. Г. Новый подход к синтезу 4-арил-6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-олатов (солей имидов Гуарески) // ХГС. 2011. № 7. С. 1108–1110.

2. Dotsenko V. V., Krivokolysko S. G., Litvinov V. P. 1-(Cyanoacetyl)-3,5-dimethylpyrazole as active methylene compound in Hantzsch-type pyridine synthesis: a convenient and highly effective approach to 3,5-dicyano-4-(het)aryl-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydropyridine-2-thiolates // Monatsh. Chem. 2007. Vol. 138, № 5. P. 607–613.

3. Фролов К. А., Доценко В. В., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П. Синтез и свойства 4-арил(гетарил)-6-оксо-3,5-дициано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-селенолатов триэтиламмония // ХГС. 2012. № 3. С. 471–477.

РОТОРНЫЙ НАНОМОТОР НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЫ 5-ИОДЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Г.А. Душенко¹, И.Е. Михайлов¹, О.И. Михайлова¹,
В.И. Минкин²*

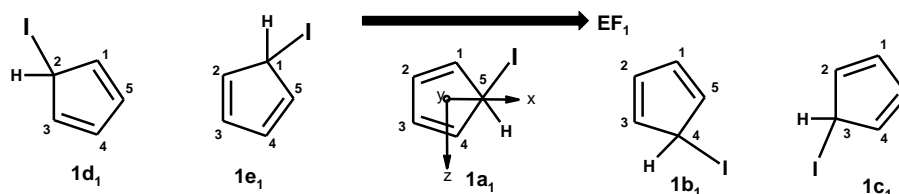
¹*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*

²*НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

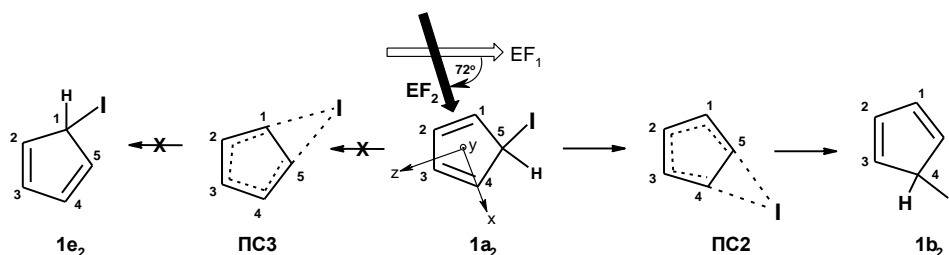
mikhail@ipoc.rsu.ru

Прогресс в области нанотехнологического оборудования стимулировал интерес к молекулярным устройствам, имеющим близкое сходство с макроскопическими машинами и их узлами. Существенным компонентом таких нано- и микрообъектов является молекулярный мотор, способный к преобразованию световой, тепловой, электрической или химической энергии в механическую энергию движения. Нами использован подход, который предполагает пусковую однонаправленную круговую миграцию атома иода в 5-иодциклопентадиене **1** под воздействием вращающегося электрического поля, приложенного в плоскости кольца молекулы. При помощи метода DFT, B3LYP/Gen, 6-311++G(d,p)/SDD мы рассчитали пути реакций миграций атома иода в **1** в газовой фазе при наложении внешнего электрического поля. Термически контролируемые 1,5-сдвиги атома иода в **1** происходят с равной вероятностью по часовой стрелке и против нее. Чтобы создать молекулярный мотор на основе этой системы, нужно вывести ее из равновесия с помощью внешнего электрического поля, которое заставило бы находиться молекулу в энергетически выгодной ориентации по отношению к приложенному полю, соответствующей единственному изомеру, и обеспечило бы однонаправленное круговое движение иода. Один из путей экспериментальной реализации такого процесса – фиксация циклопентадиенового фрагмента молекулы (статора) за счет межмолекулярных взаимодействий на изолирующей поверхности между соответствующим образом расположенными нанoeлектродами, генерирующими вращающееся электрическое поле. По данным расчетов, приложение внешнего электрического

поля $EF_1 = 0,01$ а.е. ($5,14 \cdot 10^9$ В/м) к системе **1** в положительном направлении оси X (в плоскости кольца перпендикулярно от связи C2-C3 к атому C5) ведет к энергетическому преимуществу ориентации молекулы, соответствующей изомеру **1a₁**, по сравнению с парами изомеров **1b₁**, **1e₁** и **1c₁**, **1d₁** на 3,2 и 5,9 ккал/моль соответственно. Эти энергетические различия изомеров ингибируют круговую миграцию иода по периметру пятичленного кольца.



Поворот электрического поля в плоскости кольца на 72° по часовой стрелке (EF_2) приводит к конфигурации молекулы в поле **1a₂**, которая энергетически эквивалентна **1e₁**. Энергетический барьер ΔE_{ZPE}^\ddagger , рассчитанный для 1,5-сдвига атома иода по часовой стрелке в изомере **1a₂** через переходное состояние ПС2 с образованием **1b₂** с более энергетически выгодной конфигурацией молекулы в поле, составляет 13,4 ккал/моль, тогда как барьер для движения против часовой стрелки через переходное состояние ПС3 к менее энергетически выгодному **1e₂** значительно выше и равен 17,2 ккал/моль. Следовательно, изомер **1a₂** будет переходить в **1b₂** путем однонаправленного 1,5-сдвига атома иода.



Повторяющиеся по часовой стрелке на 72° повороты поля $EF_2 \rightarrow EF_3 \rightarrow EF_4 \rightarrow EF_5 \rightarrow EF_1$ приведут к однонаправленным 1,5-сдвигам атома иода по периметру пятичленного кольца **1b₂ → 1c₃ → 1d₄ → 1e₅ → 1a₁** и полному обороту иода по периметру кольца 5-иодциклопентадиена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1).

БЫСТРЫЕ КРУГОВЫЕ МИГРАЦИИ АРИЛТЕЛЛУРЕНИЛЬНЫХ ГРУПП В КОЛЬЦЕ ПЕНТАМЕТОКСИКАРБОНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

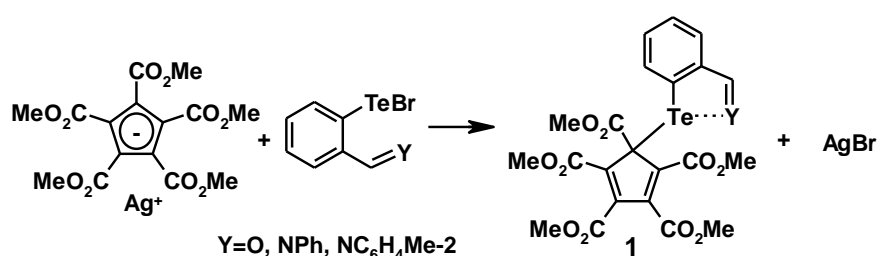
Г.А. Душенко¹, О.И. Михайлова¹, И.Е. Михайлов^{1,2}, В.И. Минкин²

¹ Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

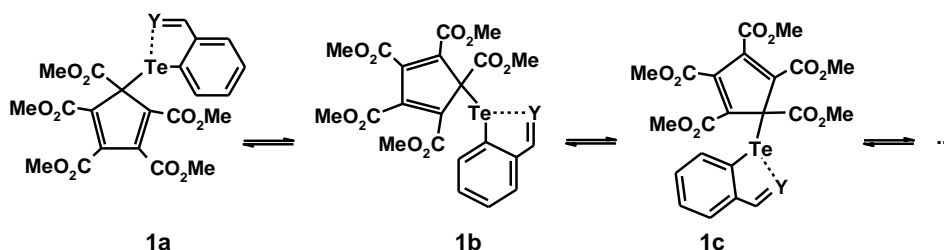
² НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

mikhail@ipoc.rsu.ru

В реакции пентаметоксикарбонилциклопентадиенида серебра с арилтеллуруенилбромидами получены устойчивые на воздухе арилтеллуруенилпентаметоксикарбонилциклопентадиены **1**.



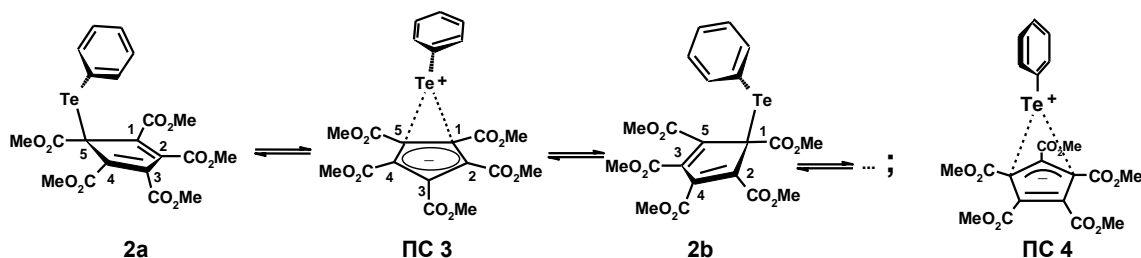
Устойчивости таких арилтеллуруенидов удалось достичь при введении в *орто*-положение фенилтеллуруенильного фрагмента электроноакценторного заместителя (альдегидной или арилальдиминной групп), способного образовывать достаточно прочную внутримолекулярную координационную (гипервалентную) связь Te...Y. Спектры динамического ЯМР ¹H соединений **1** указывают на быстрые, обратимые внутримолекулярные миграции арилтеллуруенильной группы по периметру кольца циклопентадиена.



Кинетические и активационные параметры миграций арилтеллуруенильной группы в *о*-формилфенилтеллуруенильном производном (Y=O) были вычислены путем анализа полной формы линий индикаторных сигналов метоксикарбонильных групп в спектрах ДЯМР ¹H: $\Delta G^\ddagger_{25C} = 13,4$ ккал/моль, $\Delta H^\ddagger = 10,1 \pm 0,7$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -11,1 \pm 1,0$ э.е., $k_{25C} = 890$ с⁻¹. При

переходе от *o*-формилфенилтеллуренильного соединения (Y=O) к его азометиновым производным (Y=NAr) скорость перегруппировок существенно возрастает. Процесс миграции является быстрым в шкале времени ЯМР ^1H и ^{13}C даже при температуре растворов таких соединений -90°C , при которой протоны всех пяти различных метоксикарбонильных групп проявляются в виде одного усредненного пятнадцатипротонного сигнала. Величина барьера (ΔG^\ddagger) миграций N-фенилиминоформил-фенилтеллуренильной группы оценена равной $6,0 \pm 2,0$ ккал/моль.

Точный механизм структурной нежесткости арилтеллуренилпентаметоксикарбонилциклопентадиенов на примере фенилтеллуренильного производного **2**, который может быть связан с 1,5- или 1,3-сигматропными сдвигами групп $-\text{TePh}$ или с промежуточным образованием тесной ионной пары $\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5^- \text{PhTe}^+$, был установлен при помощи расчетов методом теории функционала плотности B3LYP/Gen, 6-311++G(d,p)/SDD). Фенилтеллуороциклопентадиен **2**, по данным расчетов, устойчив в *экзо*-конформации Ph кольца. Вычисленные энергетические барьеры $\Delta G^\ddagger_{25\text{C}}$ 1,5-сигматропных сдвигов групп PhTe- в **2** через ПС **3** составляют 11,1 ккал/моль и ниже барьеров 1,3-сдвигов через ПС **4** на 16,8 ккал/моль. Структур, отвечающих диссоциативному механизму для миграций групп PhTe- не было найдено на ППЭ. Рассчитанные величины активационных барьеров находятся в хорошем соответствии с данными ДЯМР и указывают на то, что миграции арилтеллуренильных групп в системе пентаметоксикарбонилциклопентадиена происходят по механизму 1,5-сигматропного сдвига, разрешенного правилами сохранения орбитальной симметрии.



Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1).

ЛОКАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ НА ЯДРЕ ^{14}N И ПРОЦЕССЫ ЯДЕРНОЙ КВАДРУПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРАТ-АНИОН, ПО ДАННЫМ МЕТОДА АВ INITIO МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

М.И. Егорова, П.А. Голубева, А.В. Егоров, В.И. Чижик
Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия
maryaverina@gmail.com

Среди экспериментальных методов, используемых для изучения физико-химических процессов в растворах, широкое распространение получили методики, связанные с измерением скоростей магнитной релаксации ядер. Подобный подход является важным источником информации о структурных и динамических свойствах жидкостей. Однако получение достоверных данных о микроскопических свойствах растворов – крайне сложная задача. Многообразие параллельно протекающих молекулярных процессов зачастую не позволяет однозначно связать измеряемые в эксперименте величины с микроскопическими характеристиками исследуемой системы. В результате одни и те же релаксационные данные могут различно интерпретироваться разными авторами.

В последние годы для анализа экспериментальных данных по квадрупольной релаксации активно привлекаются методы компьютерного моделирования, которые используются для расчета флуктуаций компонентов тензора градиента электрического поля (ГЭП) на квадрупольных ядрах (см., например, статью [1] и ссылки в ней). Привлечение моделирования позволяет существенно повысить полноту и достоверность интерпретации результатов эксперимента. В рамках данной работы расчеты проводились с использованием метода молекулярной динамики Кар–Парринелло, представляющего собой комбинацию классической молекулярной динамики и теории функционала электронной плотности.



Сферическое распределение атомов кислорода (черный цвет) и водорода (серый) молекулы воды вокруг нитрат-аниона. Уровень интенсивности относительно средней плотности распределения указанных атомов в модельной ячейке – 4 и 3, 5 соответственно

В работе представлены результаты моделирования бесконечно разбавленного водного раствора, содержащего нитрат-анион (1 ион на 48 молекул воды в модельной ячейке) при комнатной температуре. Для рассмотренной системы детально проанализирована структура первой гидратной оболочки нитрат-аниона – рассчитаны функции радиального распределения, соответствующие координационные числа, функции пространственного распределения молекул воды вокруг аниона (см. рисунок). Оценены времена вращательных переориентаций молекул воды в первой гидратной оболочке нитрат-аниона, величины компонентов тензора ГЭП в точке расположения атома азота и скорость квадрупольной релаксации ядра ^{14}N .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-01073).

1. Badu S., Truflandier L., Autschbach J. Quadrupolar NMR spin relaxation calculated using ab initio molecular dynamics: group 1 and group 17 ions in aqueous solution // *J. Chem. Theor. Comput.* 2013. Vol. 9. P. 4074–4086.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ В КОМПЛЕКСАХ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ С 2-ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛОАЛКАНОНАМИ И ПРОИЗВОДНЫМИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА

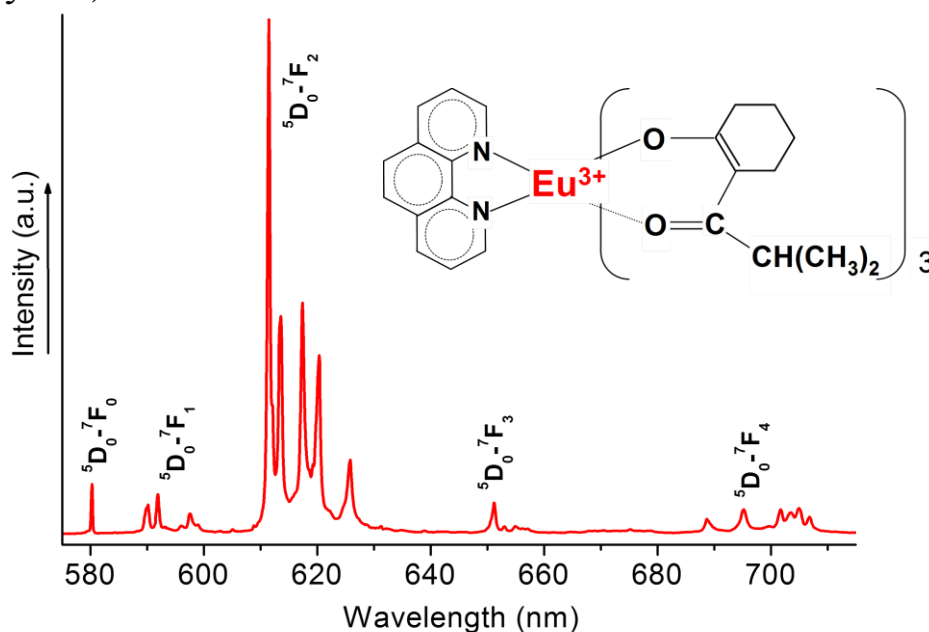
*К.П. Журавлев, В.А. Кудряшова, В.И. Царюк
Институт радиотехники и электроники
им. В.А Котельникова РАН, г. Фрязино, Россия
kpz225@mail.ru*

С помощью люминесцентной спектроскопии исследована серия новых соединений лантанидов с шестью 2-замещенными циклоалканонами (СА) состава $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot \text{Phn}$ и $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot \text{Вру}$. $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$. СА = 2-ацетилциклогексанон (AcCHex), 2-ацетилциклопентанон, 2-ацетилбутиролактон, 2-изобутирилциклогексанон, 2-бензоилциклогексанон, 2-ацетилтетралон; Phn = 1,10-фенантролин (Phen) и его четыре метил- и фенилпроизводных; Вру = 2,2'-бипиридин. Синтезированы также трис $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тетракис $\text{LnNa}(\text{CA})_4$ соединения.

Изучено строение центров люминесценции Eu^{3+} , оценена эффективность люминесценции соединений европия и тербия, измерены времена жизни состояний $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) и $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) при 77 и 295 К. Исследование кинетики фосфоресценции соединений гадолиния в условиях затухания сигнала во временной шкале 0,008–8,0 мс позволило определить энергии триплетных состояний двух неэквивалентных лигандов. Обсуждаются процессы передачи энергии в СА-комплексах европия и тербия. Продемонстрирована связь эффективности люминесценции с положением триплетных состояний лигандов.

В комплексах $\text{Ln}(\text{AcCHex})_3 \cdot \text{Phn}$ энергия возбуждения, поглощенная лигандами, передается на наиболее низкоэнергетическое триплетное состояние Phn и затем на ион Ln^{3+} . В других соединениях $\text{Ln}(\text{CA})_3 \cdot \text{Phen}$ передача энергии на ион Ln^{3+} осуществляется через наиболее низкое триплетное состояние СА, расположенное ниже триплета Phen. Основным механизмом уменьшения эффективности люминесценции циклоалканонатов тербия при комнатной температуре является обратная передача энергии с состояния $^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})$ на наиболее

низкие триплетные состояния обоих лигандов соединения (см. рисунок).



Спектр люминесценции 2-изобутирилциклогексаноната европия
 $\text{Eu}(\text{iButCHex})_3 \cdot \text{Phen}$ при 77 К

Зависимости эффективности люминесценции и времени жизни $^5\text{D}_4$ состояния иона Tb^{3+} от температуры являются согласованными. Получены предварительные данные по фотохимической устойчивости циклоалканонатов лантанидов. Продемонстрирована корреляция фотоустойчивости соединений с донорно-акцепторными свойствами лигандов и прочностью связи Ln-O. Продемонстрировано сходство строения и фотофизических характеристик 2-замещенных циклоалканонатов лантанидов, имеющих олигометиленовую цепочку в лиганде, и классических β -дикетонатов без такой цепочки. Найдено, что присутствие цепочки может привести к понижению энергии наиболее низкого триплетного состояния СА лиганда.

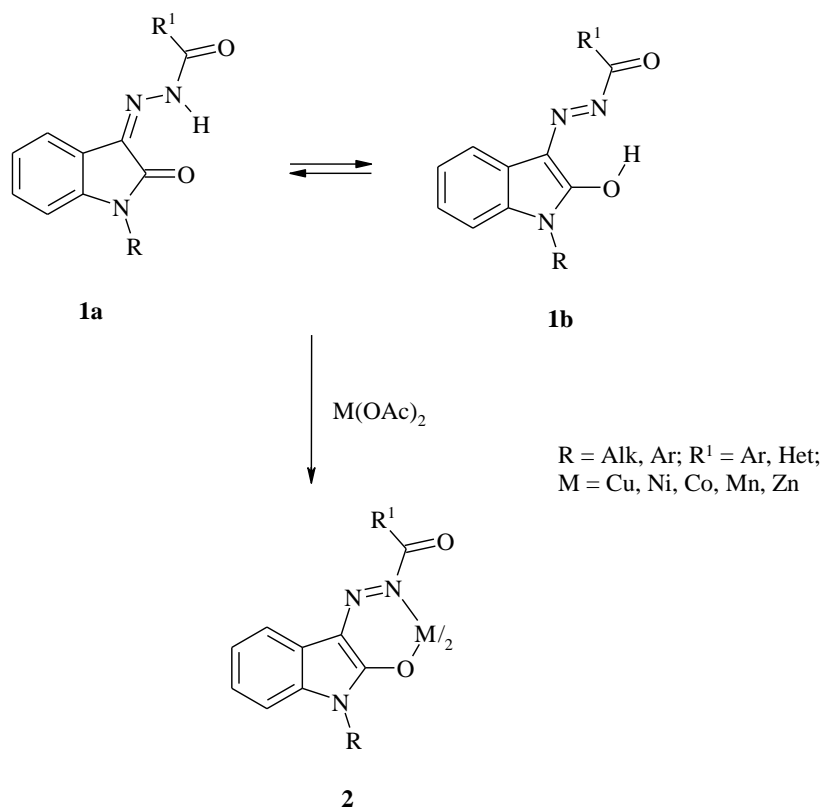
АЦИЛГИДРАЗОНЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗАТИНОВ – НОВЫЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО ТРИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ

*С.Б. Зайченко, А.С. Бурлов, И.С. Васильченко, Ю.Ф. Мальцев,
Г.С. Бородкин*

*НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
s-zaychenko@inbox.ru*

Хотя производные изатина, содержащие связь C=N во 2-м положении, довольно широко представлены азометинами [1], гидразонами [2], ацилгидразонами [3], тиосемикарбазонами [4] и оксимами [5], координационная химия подобных соединений исследована сравнительно слабо [6].

Нами получены новые ацилгидразоны на основе замещенных изатинов (1), их внутрикомплексные соединения (2), изучены их свойства и строение.



Как показали результаты спектрального анализа, хотя исследованные ацилгидразоны в твердом виде и растворе существуют в гидразонной форме **1a**, при координации стабилизируется их азоформа (**2**). Существенное понижение

частот валентных колебаний в ИК-спектрах координационных соединений по сравнению с их положением в спектрах лигандов мы связываем с перестройкой таутомерной формы лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проектная часть государственного задания в сфере научной деятельности Южного федерального университета, тема № 4.967.2014/К) с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

1. Davidovich P., Novikova D., Tribulovich V., Smirnov S., Gurzhiy V., Melino G., Garabadzhiu A. First X-ray structural characterization of isatin Schiff base derivative. NMR and theoretical conformational studies // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1075. P. 450–455.

2. Abdel-Aziz H. A., Bari A., Aboul-Fadl T., Ng S. W. (Z)-3-Hydrazinylidene-1-phenylindolin-2-one // *Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online.* 2010. Vol. 66. P. o3014.

3. Rodriguez-Arguelles M. C., Mosquera-Vazquez S., Tournon-Touceda P., Sanmartin-Matalobos J., Garcia-Deibe A., Belicchi-Ferrari M., Pelosi G., Pelizzi C., Zani F. Complexes of 2-thiophenecarbonyl and isonicotinoyl hydrazones of 3-(N-methyl)isatin.: A study of their antimicrobial activity // *J. Inorg. Biochem.* 2007. Vol. 101. P. 138–147.

4. Labisbal E., Sousa-Pedrares A., Kaminsky W., West D. X. Structure of N-Methylisatin N(4)-Dimethylthiosemicarbazone and its Electrochemically Synthesized 6-Coordinate Cadmium(II) Complex // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 2002. Vol. 57. P. 908–913.

5. Yanqing Miao, Xiaoqing Zhang, Chunye Liu, Jing You. Complexes of 2-thiophenecarbonyl and isonicotinoyl hydrazones of 3-(N-methyl)isatin.: A study of their antimicrobial activity // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2011. Vol. 67. P. o1291.

6. Labisbal E., Sousa A., Castineiras A., Garcia-Vazquez J. A., Romero J., Bain G. A., West D. X. Electrochemical Synthesis of a 6-Coordinate Cadmium(II) Complex with N-Methylisatin N(4)-cyclohexylthiosemicarbazone // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 2000. Vol. 55. P. 162–166.

**ДИФФУЗИОННАЯ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
В СИСТЕМЕ β-ГЛИЦИРРИЗИНОВАЯ КИСЛОТА –
2,8-ДИМЕТИЛ-5 [2'-(6''-МЕТИЛПИРИДИН-3''-ИЛ) ЭТИЛ]-
2,3,4,5-ТЕТРАГИДРО-1*H*-ПИРИДО[4,3-*b*] ИНДОЛ**

И.Г. Конкина¹, А.Н. Лобов¹, Ю.И. Муринов¹, С.О. Бачурин²

¹Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа, Россия

²Институт физиологически активных веществ РАН,

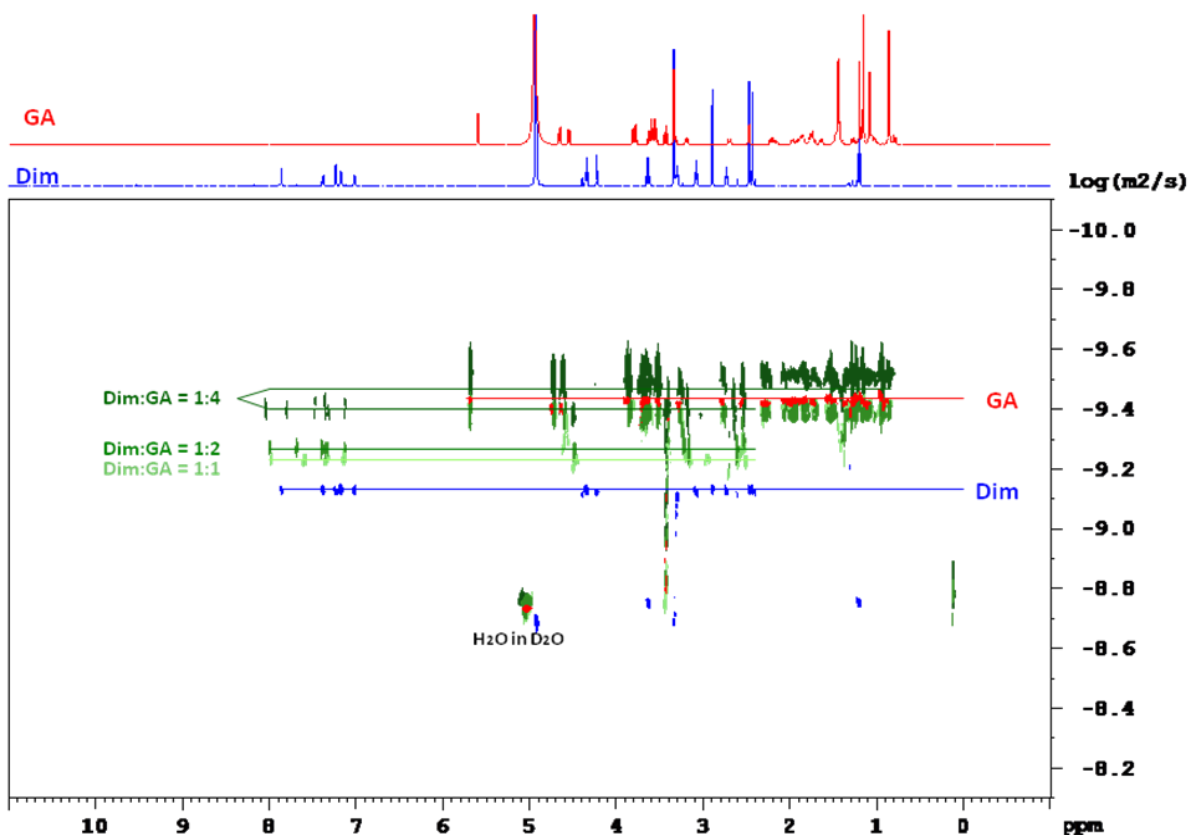
г. Черноголовка, Россия

irkonk@anrb.ru

Как выяснилось за последние годы, включение фармакона в качестве молекулы – «гостя» в полость правильно подобранной молекулы – «хозяина» в подавляющем большинстве случаев существенно увеличивает эффективность исходного препарата. Однако изучение образования таких супрамолекулярных соединений встречает ряд затруднений.

Ранее было показано исследование взаимодействия по типу «хозяин – гость» в системе природный поданд β-глицирризиновая кислота (GA) – действующее вещество препарата Димебон 2,8-диметил-5[2'-(6''-метилпиридин-3''-ил)этил]-2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-пиридо [4,3-*b*] индол (Dim) с использованием комплекса спектроскопических методов [1]. В данной работе для этой цели был применен метод диффузионной ЯМР-спектроскопии (ДС). Развитие методов ДС 2D DOSY позволяет оценивать молекулярную подвижность в рамках высокого разрешения ЯМР, что наряду с традиционными методами ЯМР (анализ химических сдвигов и ядерного эффекта Оверхаузера) дает дополнительный инструмент в исследовании пространственной структуры сложных комплексов, связанных с помощью слабых нековалентных взаимодействий.

С целью изучения образования комплексов GA-Dim были зарегистрированы ДС DOSY исходных соединений, а также их смесей с различным соотношением исходных компонентов Dim и GA: 1:1, 1:2 и 1:4 (см. рисунок).



Сравнительные спектры 2D DOSY соединений Dim и GA, а также комплексов GA-Dim в различных соотношениях

Установлено что для образца, в котором соотношение компонентов Dim-GA составляло 1:4, наблюдаются наиболее близкие значения коэффициентов самодиффузии компонентов Dim и GA, что может указывать на образование достаточно прочного комплекса.

Измерения выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

1. Конкина И.Г., Шитикова О.В., Лобов А.Н., Муринов Ю.И., Бачурин С.О. Комплексообразование по типу «хозяин – гость» в системе β -глицирризиновая кислота – 2,8-диметил-5 [2'-(6"-метилпиридин-3"-ил)этил]-2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-пиридо[4,3-*b*]индол // Изв. АН. Сер.: Химическая. 2015. № 6. С. 1385.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Eu(III) И Lu(III)

В.В. Короченцев, А.В. Шурыгин, И.С. Осьмушко, В.И. Вовна

Дальневосточный федеральный университет,

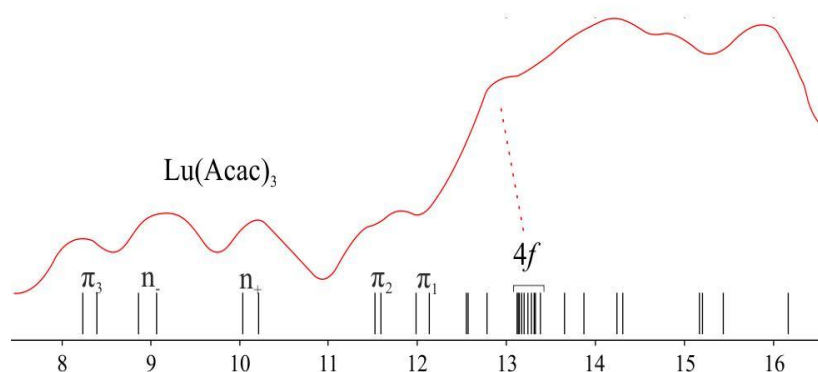
г. Владивосток, Россия

korochentsev.vi@dvfu.ru

Комплексы трехвалентных ионов лантаноидов с β -дикетонатными лигандами находят широкое применение в науке и технике как светотрансформирующие материалы, люминофоры, источники света. Квантовый выход люминесценции в видимой и ближней ИК области в значительной степени зависит от лигандов и может изменяться на 2–3 порядка в зависимости от эффективности безизлучательных переходов с лигандов на металл. Процессы переноса энергии возбуждения зависят, во-первых, от интервала энергии между нижним триплетным состоянием лигандов и возбужденным состоянием f -электронов, во-вторых, от локализации возбуждения на функциональных группах лигандов. Исследования взаимосвязи спектрально-люминесцентных свойств комплексов с их электронной структурой и орбитальной природой химических связей позволяют планировать синтез новых соединений с необходимыми оптическими свойствами.

Электроны трех верхних пар a - и вырожденных e -МО, в соответствии с расчетными результатами, формируют в спектре Lu(Asac)₃ три первые полосы с последовательностью ЭИ: $a_2(\pi_3) < e(\pi_3) < a_2(n_-) < e(n_-) < e(n_+) < a_1(n_+)$. Двум нижним π_2 - и π_1 -орбиталям соответствуют две перекрывающиеся полосы в области 11–12,5 эВ. ВЗМО $a_2(\pi_3)$ локализована преимущественно на углеродах в γ -положениях, а вклад атомов O в n_- - и n_+ -орбитали достигает 70%. Обращает на себя внимание незначительный вклад металла в $e(n_-)$ -орбиталь в сравнении с $e(n_+)$ и $a_1(n_+)$. Принято рассматривать стабилизацию $e(n_-)$ относительно $a_2(n_-)$ на 0,2–0,3 эВ как свидетельство ее участия в ковалентном связывании вследствие $e(n_-) - e(d)$ взаимодействия, но метод DFT для d-металлов начала переходного периода, как и

для комплексов лантаноидов, показывает значительно больший вклад d - и s -АО металла в обе n_+ -МО [1]. По расчетным данным значения энергии Lu $4f$ -орбиталей в комплексе $\text{Lu}(\text{Acac})_3$ на 5 эВ ниже энергии ВЗМО (см. рисунок), но низкое сечение ионизации $4f$ -орбиталей при излучении He(I) не позволяет однозначно обнаружить полосу этих уровней на интенсивной полосе σ -орбиталей.



Замещение в $\text{Ln}(\text{Acac})_3$ атома Lu на Eu не приводит к значительным изменениям ни в расчетных результатах для энергий и характера верхних пар π - и n -лигандных орбиталей), ни в УФЭ спектре в области от 7 до 12 эВ.

Несмотря на включение в расчет комплекса Lu заполненной $4f$ -орбитали, энергия ВЗМО $a_2(\pi_3)$ совпадает с точностью 0,03 эВ (6,03 эВ для Lu; 6,06 эВ для Eu). Очевидно, что расчет неправильно передает эффективность межлигандного взаимодействия. Наблюдаемый сдвиг полос, если принимать во внимание лантаноидное сжатие и увеличение эффективного заряда атома металла, обусловлен преимущественно изменением молекулярного потенциала для лигандных уровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Государственного задания № 2014/36 по НИР № 1137 Дальневосточного федерального университета.

1. Короченцев В.В., Вовна В.И., Калиновская И.В. Электронная структура *трис*-дибензоилметанатов редкоземельных элементов sc , y , la по результатам исследований методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала электронной плотности // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55. № 6. С. 1114–1123.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И МЕДИ С КАРБИНОЛАМИ ИМИДАЗОЛЬНОГО И БЕНЗИМИДАЗОЛЬНОГО РЯДА

Ю.В. Кощненко¹, А.С. Бурлов¹, Л.Н. Диваева¹,
Г.Г. Александров², С.И. Левченков³, Д.А. Тимошевский¹,
В.Г. Власенко⁴, Д.А. Гарновский³

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

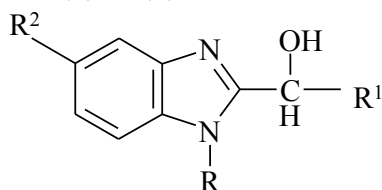
²ИОНХ им.Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

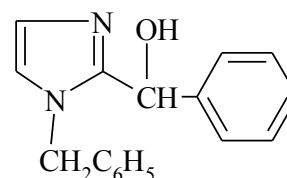
⁴НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия
yukoshch@ipoc.sfedu.ru

Интерес к производным бензимидазола и имидазола вызван тем, что среди них найдено много биологически активных соединений, в том числе спиртов бензимидазольного и имидазольного ряда. Гетероциклические соединения, содержащие спиртовые группы, являются также потенциальными бидентатными лигандами, которые в зависимости от условий синтеза, природы металла могут образовывать комплексы различного состава и строения.

С целью синтеза комплексов кобальта и меди получены производные бензимидазола Ia,б и карбинол II. Соединение Ia было синтезировано действием 2-метилфеноксиприлуридина на 2-(1-гидроксиэтил)бензимидазол, а лиганды Ib и II взаимодействием 2-литий-1-метил-5-этоксибензимидазола с бензофеноном или (1-бензилимидазолил-2)магнийбромидом с бензальдегидом соответственно.



I а,б



II

а: R = 2-метилфеноксиприлурил, R¹ = CH₃, R² = H;

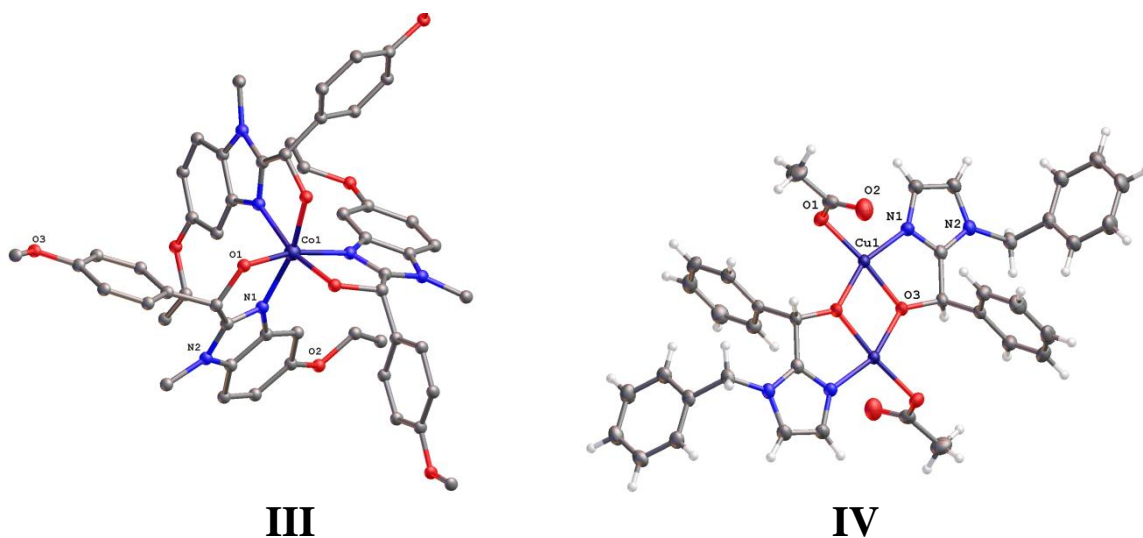
б: R = CH₃, R¹ = 4-метоксифенил, R² = OC₂H₅

Строение HL^1 (Ia,б) и HL^2 (II) изучено методами элементного анализа, ИК-, 1H ЯМР спектроскопии.

При взаимодействии соединений HL^1 с нитратом кобальта в спирте получены комплексы состава $[Co(L^1)_3]^{2+} \cdot 2(NO_3^-)$ (III), мооядерное строение которых подтверждено результатами магнетохимических измерений $\mu_{эфф} = 4,15-4,20$ М.Б. при 294 К.

Лиганд HL^2 с ацетатом меди в спирте образует комплекс IV, для которого $\mu_{эфф} = 0,72$ М.Б. при 294 К и при понижении температуры до 200 К становится диамагнитным, что свидетельствует об очень сильном антиферромагнитном взаимодействии в биядерной структуре IV.

Строение комплексов III и IV доказано методом РСА (см. рисунок). Димерная структура в соединении IV образуется за счет мостиковых атомов кислорода спиртовых групп, а ацетатные группы монодентатно координированы к атомам меди.



Структуры молекул III и IV

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания по проекту №1895. ИК и ЯМР экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С 2-(N-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬ)-2'-(2-ИМИНОЭТОКСИ)- ЭТАНОЛОМ

Ю.В. Кощиченко¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Т.П. Лысакова¹,
А.Л. Тригуб³, Е.И. Мальцев⁴, Д.А. Лыпенко⁴, А.В. Дмитриев⁴

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Российский научный центр «Курчатовский институт»,

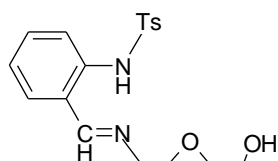
г. Москва, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии

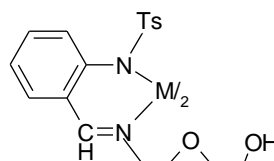
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

yukoshch@ipoc.sfedu.ru

Взаимодействием 2-N-тозиламинобензальдегида с 2-(2-аминоэтокси)этанолом получен азометин I и комплексы меди, никеля и цинка на его основе II а,б,в.



I



II

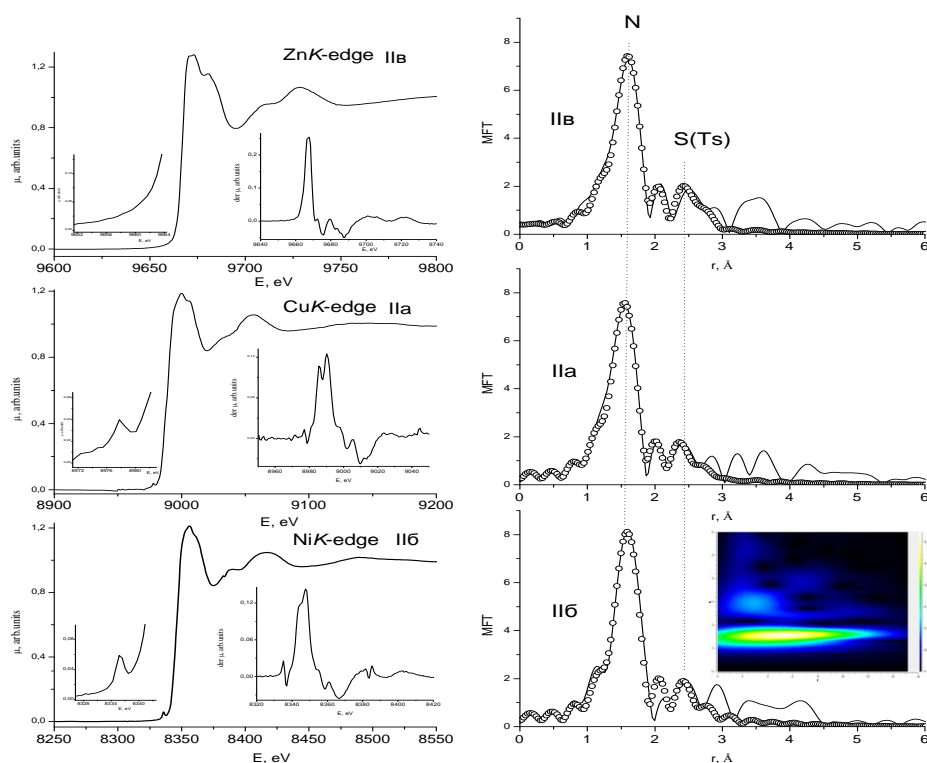
M=Cu (а), Ni (б), Zn (в)

Строение лиганда I и комплексов II а,б,в изучено методами элементного анализа, ИК-, ¹Н ЯМР, УФ-спектроскопии. Параметры атомной локальной структуры комплексов II а,б,в установлены методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ XANES и EXAFS).

Согласно данным элементного анализа комплексы II а,б,в имеют состав ML₂. Наблюдаются характерные для хелатных структур изменения в ИК-спектрах. В ¹Н ЯМР спектре II в, по сравнению с лигандом, отсутствует сигнал NH протона при 13,24 м.д., а сигнал CH = N протона смещается в слабое поле и проявляется при 8,56 м.д. Сигналы OH протона спиртовой группы сохраняются в комплексе цинка и проявляются при 4,54 м.д.

Из анализа рентгеновских спектров поглощения обнаружено

(см. рисунок), что в комплексах II а,б,в ионы металлов находятся в тетраэдрическом лигандном окружении с координационным узлом MN_4 . Средние длины связей $Cu...N$ 1.98 Å (II а), $Ni...N$ 2.00 Å (II б), $Zn...N$ 2.03 Å (II в). Вейвлет анализ EXAFS показал, что димерные молекулы для II а,б,в не образуются.



XANES Zn, Cu и Ni K-краев (левая панель, на вставке показана первая производная края и предкраевая структура) и МФТ EXAFS (правая панель) комплексов II а,б,в (на вставке показана вейвлет-карта для II б)

Проведено исследование электронных спектров поглощения (ЭСП) и фотолюминесценции (ФЛ) комплекса II в. ЭСП $\lambda_{\text{макс}} = 376$ нм. Максимум полосы ФЛ $\lambda_{\text{макс}} = 432$ нм. На основе комплекса цинка II в как эмиссионного слоя изготовлено OLED-устройство. Однако из-за быстрой деградации слоя получить характеристики устройства не удалось.

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.742.2014/К). ИК и ЯМР экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И КОБАЛЬТА С 1-САЛИЦИЛАЛЬМИНО-2-(4-ГИДРОКСИБУТИЛАМИНО)БЕНЗИМИДАЗОЛОМ

*Т.А. Кузьменко¹, А.С. Бурлов¹, Г.Г. Александров²,
В.Г. Власенко³, С.И. Левченков⁴*

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

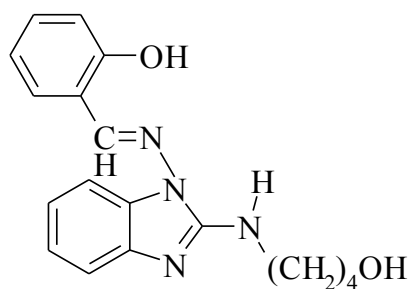
²ИОНХ им.Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

³НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

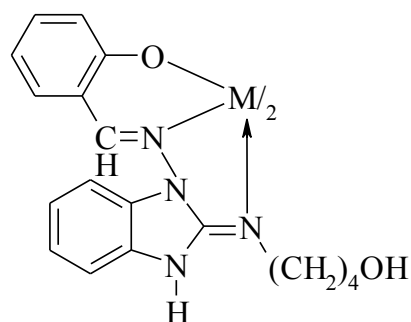
⁴Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

Азаметные соединения 2-гидроксibenзальдегида и аминокспиртов – потенциальные тридентатные лиганды привлекают внимание исследователей вследствие того, что на их основе могут быть получены как моно-, так и магнетоактивные биядерные комплексы.

Нами получена новая лигандная система 1-салицилальмино-2-(4-гидроксибутиламино)бензимидазол **I** и комплексы меди и кобальта **II а,б** на ее основе.



I



II: M=Cu(a), Co(б)

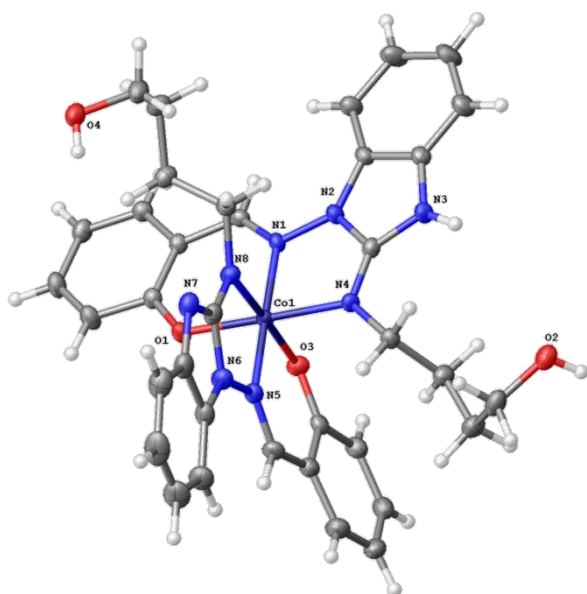
Строение **I** установлено методами ИК- и ¹H ЯМР спектроскопии. В ¹H ЯМР спектре **I** сигнал протона спиртовой OH-группы проявляется в виде триплета $\delta = 4,46$ м.д., а протоны OH альдегидного фрагмента при $\delta = 10,28$ м.д.

Азаметин **I** вступает в комплексообразование как монодепротонированный лиганд. Согласно данным элементного анализа комплекс меди **II а** имеет состав CuLC₂H₅OH. Значение

$\mu_{\text{эфф.}} = 2,0$ М.Б. (294 К) и не меняется с понижением температуры, что свидетельствует о его моноядерном строении, которое также подтверждено методом рентгеновской спектроскопии поглощения.

Комплекс кобальта **II 6** имеет состав CoL_2 , $\mu_{\text{эфф.}} = 2,09$ М.Б. (294 К), что характерно для спин-спаренного октаэдрического (d^2sp^3) кобальтового комплекса.

Строение комплекса **II 6** установлено методом РСА (см. рисунок).



Молекулярная структура **II 6**

Два монодепротонированных лиганда вступают в координацию с металлом и образуют октаэдрическую структуру комплекса **II 6** с двумя пяти- и двумя шестичленными металлоциклами. Координированные к металлу бензимидазольные фрагменты двух лигандов находятся в различных таутомерных формах: аминной и иминной. Спиртовая группа бензимидазольного фрагмента лиганда **I** не участвует в координации к кобальту. При выращивании кристаллов Co^{2+} окислился кислородом воздуха до Co^{3+} .

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.196.2014/К). ИК и ЯМР экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С ПАРА-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ И ПАРА-ОКТАДЕЦИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ

*А.Н. Кулясов¹, А.М. Селиверстов¹, А.В. Чернышова¹,
Ф.А. Колоколов¹, М.А. Магомадова², Х.К. Шапиева²*

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

²*Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия*

kulyasov.chem@mail.ru

Координационные соединения европия(III) и тербия(III) с ароматическими карбоновыми кислотами обладают высокой эффективностью люминесценции, а также высокой термической и окислительной стабильностью [1], однако эти соединения трудно растворимы, и в дальнейшем с ними работать очень сложно. Введение алкильного заместителя в бензольное кольцо лиганда должно привести к увеличению растворимости комплексов в органических растворителях, а также увеличить вероятность образования аморфной пленки, что откроет перспективу получения на их основе тонкопленочных материалов методом Spin Coating и мономолекулярных слоев по технологии Ленгмюра-Блоджетт, так как молекула является дифильной. В связи с этим в качестве объектов исследования нами были выбраны комплексы лантаноидов с *para*-додецилоксибензойной и *para*-октадецилбензойной кислотами.

Исходные лиганды синтезировали в две стадии: на первом этапе получали *para*-алкилоксибензальдегид взаимодействием *para*-оксибензальдегида с алкилбромидом в ацетоне в присутствии иодида калия и карбоната калия, вторая стадия заключалась в окислении полученного *para*-алкилоксибензальдегида реактивом Джонса [2]. Промежуточные продукты и полученные кислоты были идентифицированы методами хромато-масс-, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Комплексные соединения лантаноидов с полученными кислотами получали взаимодействием хлоридов лантаноидов с анионами кислот в этанольном растворе. Анализ на состав

показал, что полученные соединения отвечают общей формуле LnL_3 , где $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; L – анион исследуемой кислоты.

По данным ИК-спектров установлено, что все лиганды присутствуют в комплексах в ионизированном виде и бидентатно по карбоксильной группе координируются с ионами лантаноидов.

По спектрам люминесценции комплексов гадолиния с *para*-додецилоксибензойной и *para*-октадецилоксибензойной кислотами были определены энергии возбужденных триплетных уровней (T_1) лигандов, которые равны соответственно 20441 см^{-1} и 20047 см^{-1} .

Как известно [3], оптимальное значение разницы между энергиями T_1 и 5D_4 терма иона Tb^{3+} (20500 см^{-1}) – $2500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. В нашем случае разница для *para*-додецилоксибензоата тербия(III) равна 59 см^{-1} , а для *para*-октадецилоксибензоата тербия (III) – 453 см^{-1} , что не укладывается в указанный диапазон. Поэтому люминесценция данных комплексов неэффективна, что подтверждается экспериментальными спектрами.

Для комплексов Eu^{3+} оптимальным значением между энергиями T_1 и 5D_0 терма (17200 см^{-1}) является $2500\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$. В нашем случае разница для *para*-додецилоксибензоата европия(III) равна 3241 см^{-1} , а для *para*-октадецилоксибензоата европия (III) – 2847 см^{-1} , что укладывается в данный диапазон. Поэтому люминесценция данных комплексов эффективна, что подтверждается экспериментальными спектрами.

1. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. P. 189–227.

2. Veerabhadraswamy B.N., Shankar Rao D.S., Krishna Prasad S., Yelamaggad C.V. Optically active, three-ring calamitic liquid crystals: the occurrence of frustrated, helical and polar fluid mesophases // New J. Chem. 2015. Vol. 39. P. 12.

3. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // J. Lumin. 1997. Vol. 75. P. 149.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С БИС-АЗОМЕТИНОМ НА ОСНОВЕ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ- ТИОПИРАЗОЛОНА-5: СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*С.И. Левченков^{1,2}, Л.Д. Попов², А.И. Ураев², И.Н. Щербаков²,
Д.А. Гарновский¹, Е.А. Распопова², А.А. Цатурян², В.А. Коган²*

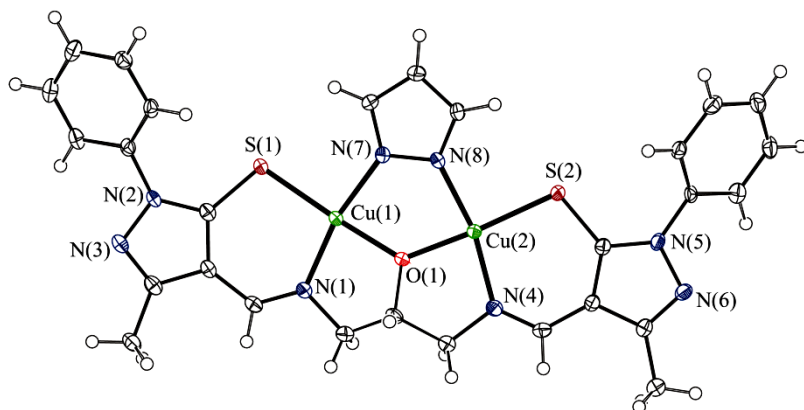
¹ Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
physchem@yandex.ru

Синтезированы, структурно охарактеризованы и изучены методами ИК спектроскопии, магнетохимии, РСА и рентгеновской спектроскопии поглощения комплексы меди(II) и никеля(II) с гетероциклическим азометиновым лигандом – продуктом конденсации 1,3-диаминопропанола с 1-фенил-3-метил-4-формилтиопиразолоном-5 (**H₃L**). Бис-азометин был получен в виде желтого аморфного порошка конденсацией 1-фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразола и 1,3-диаминопропанола-2 в бензоле. Присутствие в ПМР спектре **H₃L** мультиплетного сигнала от двух NH-протонов и дублета от CHN-протонов, преобразующегося при добавлении D₂O в синглет при 8,41 м.д., указывает на то, что **H₃L**, подобно другим азометинам 1-фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразола и своему кислородному аналогу, существует в тиопиразолоновой таутомерной форме.

Взаимодействием бис-азометина **H₃L** с ацетатом меди(II) и перхлоратом меди(II) в присутствии триэтиламина как депротонирующего агента и пиразола выделены биядерные комплексы **I** и **II** состава [Cu₂L(CH₃COO)] и [Cu₂L(Pz)] соответственно (Pz – пиразолат-анион). При взаимодействии бис-азометина **H₃L** с перхлоратом меди(II) и перхлоратом никеля(II) получены комплексы **III** и **IV** состава [Cu(HL)] и [Ni(HL)]. Данные ИК спектроскопии указывают на координацию бис-азометина в комплексах **I** и **II** в трижды депротонированной форме, а в комплексах **III** и **IV** – в дважды депротонированной. Данные ПМР спектроскопии диамагнитного никелевого комплекса **IV** подтверждают это предположение. На

дериwатограмме комплексов в области ниже 290 °C не наблюдаются потеря массы и эндотермические эффекты, что свидетельствует об отсутствии в их составе молекул растворителя. Перекристаллизацией комплекса **II** из хлороформа был получен комплекс **II a** состава $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{Pz})] \cdot \text{CHCl}_3$, строение которого было установлено методом РСА (см. рисунок).



Молекулярная структура комплекса **II a**

В комплексах **I** и **II** имеет место сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие; величины обменных параметров $2J$ составляют -154 и -424 см^{-1} соответственно. Эффективный магнитный момент комплекса **III** практически не зависит температуры, что подтверждает его моноядерное строение. Никелевый комплекс **IV** диамагнитен, что указывает на его плоскоквадратное строение.

Структурные параметры координационных сфер комплексов установлены методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Результаты EXAFS/XANES хорошо согласуются с данными РСА и других методов. Таким образом, в зависимости от условий синтеза бис-азометин H_3L образует с ионами меди(II) либо биядерные комплексы **I** и **II** с ацетатным или пиразолатным экзогенными мостиками, либо моноядерный **III**, в котором гидроксильная группа не участвует в координации. С ионами никеля(II) получен только плоскоквадратный моноядерный комплекс **IV**, имеющий сходное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00383).

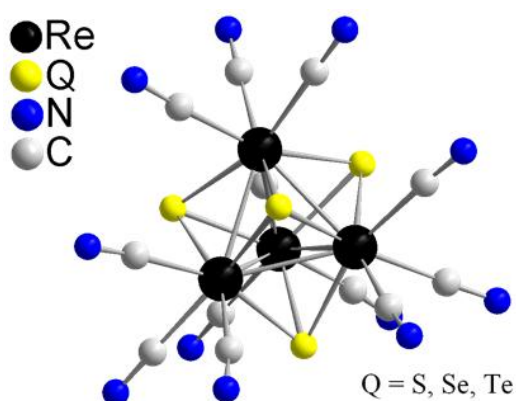
SYNTHESIS OF COMPOUNDS BASED ON RHENIUM CHALCOCYANIDE CLUSTER ANIONS $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) AND CATIONIC COMPLEXES OF RARE-EARTH METALS

I.M. Litvinova¹, Y.M. Gayfulin¹, N.V. Kuratieva^{1,2}, Y.V. Mironov^{1,2}

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

litvjm@gmail.com



The design of self-assembling systems from pre-made building blocks is an area of intense interest as a route to the rational generation of functional materials. Tetrahedral rhenium chalcocyanide cluster anions $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te)^{1, 2} (see figure) were found to be perspective building blocks for synthesis of coordination polymers with different structures and physicochemical properties due to the presence of large number of multidirectional CN-groups. Ambidentate nature of cyanide ligands makes it possible to form coordination polymers with transition and post transition metals.

Of particular interest is construction of coordination polymers, containing rare-earth cations in their structure due to the fact that lanthanides can possibly open the way to cluster-based materials with magnetic and luminescence properties. Earlier was shown that the presence of organic ligands in the system $\text{Ln}^{3+}/[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ can influence on the structure and dimensionality of the resultant coordination polymer³. The goal of our work is the synthesis of compounds based on the rhenium cluster anions $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$, lanthanide cations Ln^{3+} and N-donor ligand. As ligands 4,4'-bipyridine and 1,10-phenanthroline were used. Interaction of cluster anion salts with cationic complexes of lanthanides in aqueous/ethanolic solutions results in compounds with ionic, oligomeric or polymeric structure. Of particular interest are compounds with oligomeric and polymeric

structures with bridging rare-earth cations. The first includes salts of dimeric cluster anions $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**1**), Dy (**2**), Tb (**3**), Ho (**4**), Er (**5**)) and salt of unique hexameric anion $[\{\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{ReTe}_4(\text{CN})_{12}\}]_3^{3-}$. Polymeric compounds are presented with large amount of chain structures with various conformations of polymeric chains. It can be linear polymers, spirals or ribbons. The most part of obtained compounds readily undergo amorphization on the open-air due to a large quantity of solvent molecules in their structure. Compounds are black-colored and not luminescence in crystal state. Investigation of magnetic susceptibility revealed that magnetic properties of compounds are correlated with properties of lanthanide sole ions.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant № 14-23-00013).

1. Laing M., Kiernan P. M., Griffith W. P. Tetrameric cyanorhenium complexes with sulphur and selenium bridges: preparation and X-ray crystal structures of $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977. I. 7. P. 221–222.

2. Mironov Y.V., Virovets A.V., Artemkina S.B., Fedorov V.E. Crystal structure of the tellurocyanide cluster complex $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *J. Struct. Chem.* 1999. V. 40. I. 2. P. 313–316.

3. Efremova O. A., Gayfulin Y. M., Mironov Y. V., Kuratieva N. V., Smolentsev A. I., Fedorov V. E. The influence of organic agents on the resultant crystal structure in the reactions of the $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ tetrahedral cluster anion with Nd^{3+} cations // *Polyhedron.* 2012. V. 31. I. 1. P. 515–523.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ И СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА В СОЕДИНЕНИЯХ ПО ХАРАКТЕРИСТИКАМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ $Mn K\beta_1\beta'$ -СПЕКТРОВ

А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко

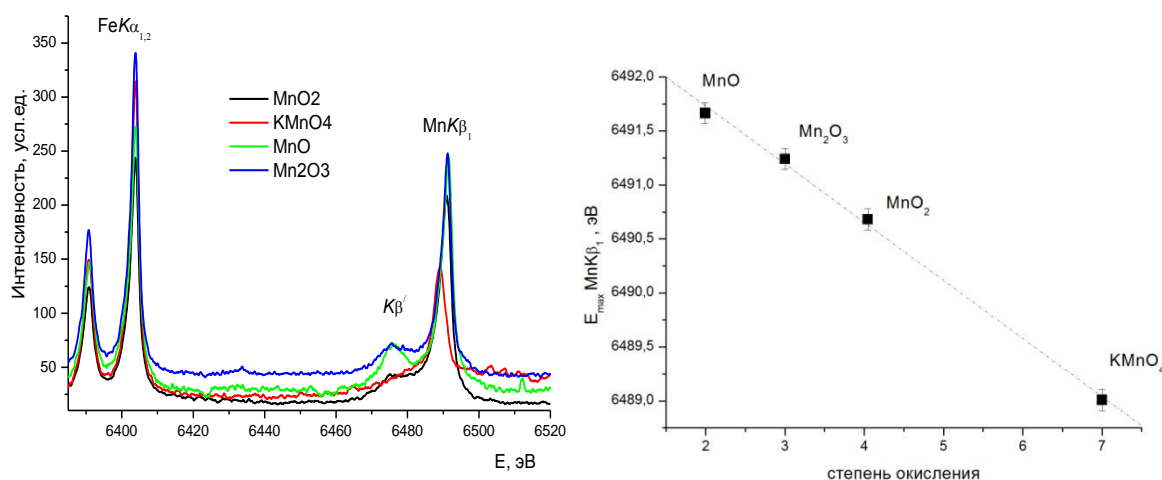
*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
anyuto4ka2006@rambler.ru*

Сдвиги внутренних уровней атомов 3d-металлов связаны с перераспределением электронов валентной оболочки, и электронные переходы ($M_{II, III} \rightarrow K$), формирующие $K\beta_1$ -спектр в соединениях с различным химическим состоянием атомов, будут характеризовать особенности химических взаимодействий в соединениях. Длинноволновый сателлит $K\beta'$, отстоящий от основной $K\beta_1$ линии на 8–12 эВ, имеет мультиплетную природу, связанную с многоэлектронными переходами, и его характеристики (энергетическое положение и интегральная интенсивность) зависят от числа неспаренных 3d-электронов (спинового состояния). В настоящей работе на примере кислородных соединений марганца показаны возможности рентгеновской эмиссионной спектроскопии в определении степени окисления и спинового состояния ионов марганца.

Рентгеновские эмиссионные $MnK\beta_1\beta'$ -спектры были получены на длинноволновом рентгеновском спектрографе ДРС-2. В качестве источника рентгеновского излучения, возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию в образце, использовалась рентгеновская запаянная трубка БХВ – 7 Cu при напряжении 40 кВ и токе 60 мА. Исследуемые $MnK\beta_1\beta'$ -спектры были получены в первом порядке отражения от плоскости (1340) кварцевого кристалла-анализатора. Регистрация спектров производилась фотометодом.

На рисунке (левая панель) показаны $MnK\beta_1\beta'$ -спектры совместно с $FeK\alpha_{1,2}$ –дублетом α -Fe как стандарта. На правой панели рисунка показана линейная зависимость сдвига максимума $MnK\beta_1$ линии от степени окисления иона Mn в

соединениях. Характеристики $MnK\beta_1\beta'$ -спектров приведены в таблице.



$MnK\beta_1\beta'$ -спектры соединений и $FeK\alpha_{1,2}$ дублет α -Fe-стандарта (левая панель). Зависимость энергии максимума $MnK\beta_1\beta'$ -спектров от степени окисления ионов Mn (правая панель)

Основные характеристики $MnK\beta_1\beta'$ -спектров соединений Mn, E_{max} – положение максимума $MnK\beta_1$, γ – ширина на $1/2$ высоты, S – отн. площадь $MnK\beta'$, n_e – число неспаренных 3d-электронов

Соединение	$MnK\beta_1\beta'$				
	E_{max} , эВ	ΔE , эВ	γ , эВ	S , $MnK\beta'$	n_e
MnO	6491,6	0	4,21	1	5
Mn ₂ O ₃	6491,2	-0,4	4,32	0,7	4
MnO ₂	6490,7	-0,9	4,31	0,6	3
KMnO ₄	6489,0	-2,6	5,9	0,3	0

Как видно из таблицы площадь S $MnK\beta'$ сателлита (относительно S для MnO) уменьшается практически линейно при изменении числа неспаренных 3d-электронов в соединениях Mn.

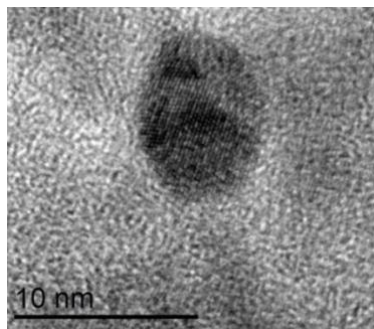
Таким образом, определенные зависимости характеристик $MnK\beta_1\beta'$ -спектров (сдвиги максимумов $MnK\beta_1$ линии и площадь $MnK\beta'$ сателлита) могут являться реперными кривыми для определения степени окисления и числа неспаренных 3d-электронов в исследуемых соединениях Mn.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ №213.01-2014/011-ВГ.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛОКАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКТАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Я.С. Менгель, Е.С. Азеева, Е.В. Кудрик, О.И. Койфман
НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского
государственного химико-технологического университета,
г. Иваново, Россия
yanasm93@yandex.ru

В настоящее время внимание исследователей привлекают МОКС, полученные на основе порфиринов, содержащих в своем составе подходящие функциональные группы, например, карбоксильные [1]. Фталоцианинаты металлов являются синтетически более доступными, что делает их перспективными веществами для создания новых материалов.



Микрофотография поперечного сечения наноматериала, полученного на основе октакарбоксифталоцианината меди

В данной работе были получены металлокомплексные каркасные соединения на основе октакарбоксифталоцианинатов меди и кобальта с солями алюминия и марганца. Получены микрофотографии концевой части наночастицы методом электронной проникающей микроскопии, на которых четко видно, что молекулы фталоцианина строго ориентированы.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ №15-03-04327 А

1. Wen-Yang Gao, Chrzanowski M. Metal–metalloporphyrin frameworks: a resurging class of functional materials // Chem. Soc. Rev. 2014. № 43. P. 5841–5866.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ И ФЕНАНТРОЛИНОМ

М.В. Меркулов, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
Justice2050@mail.ru*

Ранее [1] были получены комплексные соединения тербия(III) с парадодецилоксибензойной и *пара*-октадecilоксибензойной кислотами, однако они не обладали эффективной люминесценцией. Как известно из литературных данных [2], введение молекул нейтральных азотсодержащих лигандов (1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил и др.) в люминесцирующие комплексные соединения тербия и европия повышают эффективность люминесценции в несколько раз.

В связи с этим нами были получены смешаннолигандные комплексные соединения тербия(III) с *пара*-додecilоксибензойной кислотой (HL^{12}) и фенантролином, *пара*-октадecilоксибензойной (HL^{18}) кислотой и фенантролином состава $Tb(L^{12})_3 \cdot Phen$ и $Tb(L^{18})_3 \cdot Phen$ соответственно. По данным ИК-спектров для полученных комплексных соединений была установлена бидентантная координация алкилоксибензойных кислот по карбоксильной группе и бидентантная координация фенантролина по атомам азота.

Полученные комплексные соединения обладают интенсивной люминесценцией. По данным спектров люминесценции установлено, что введение молекул 1,10-фенантролина в комплексное соединение тербия(III) с парадодecilоксибензойной кислотой увеличивает интегральную интенсивность люминесценции в 26,8 раз (рис. 1), а в комплексном соединении тербия(III) с *пара*-октадecilоксибензойной кислотой увеличивает интегральную интенсивность в 5,0 раз (рис. 2).

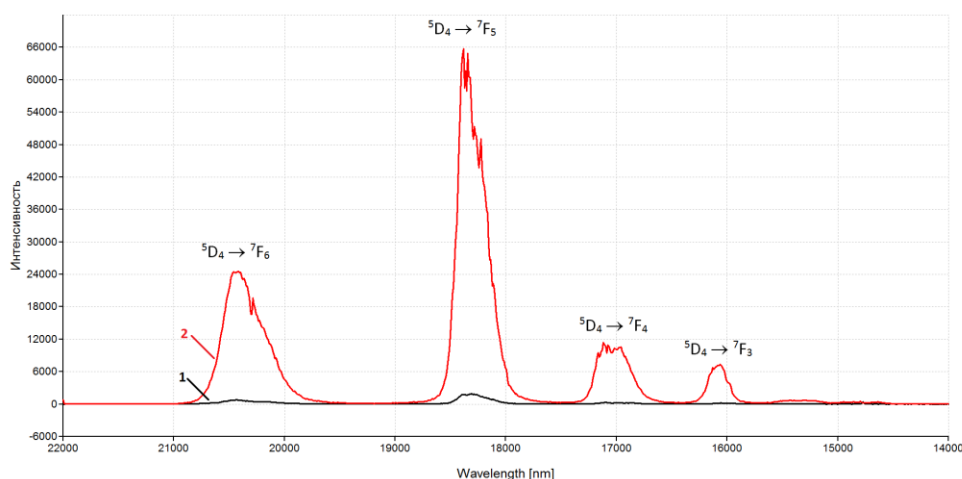


Рис. 1. Спектры люминесценции комплексных соединений тербия (III) с парадодецилоксибензойной кислотой (1) и тербия (III) с парадодецилоксибензойной кислотой и фенантролином (2)

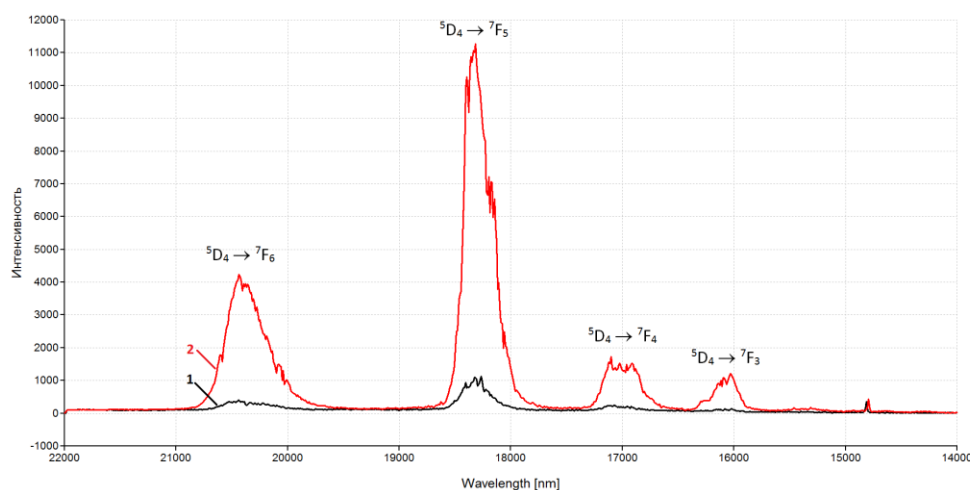


Рис. 2. Спектры люминесценции комплексных соединений тербия (III) с параоктадецилоксибензойной кислотой (1) и тербия (III) с параоктадецилоксибензойной кислотой и фенантролином (2)

1. Селиверстов А.М., Кулясов А.Н., Колоколов Ф.А. Синтез и люминесцентные свойства парадодецилоксибензойной и параоктадецилоксибензойной кислот и их комплексных соединений с тербием // Спектроскопия координационных соединений: тезисы докл. XI Междунар. конф. Краснодар, 2014. С. 101.

2. D.L. Tao, Spectroscopic and TEM studies on poly vinylcarbazole/terbium complex and fabrication of organic electroluminescent device // Thin Solid Films. 436. 2003. P. 281–285.

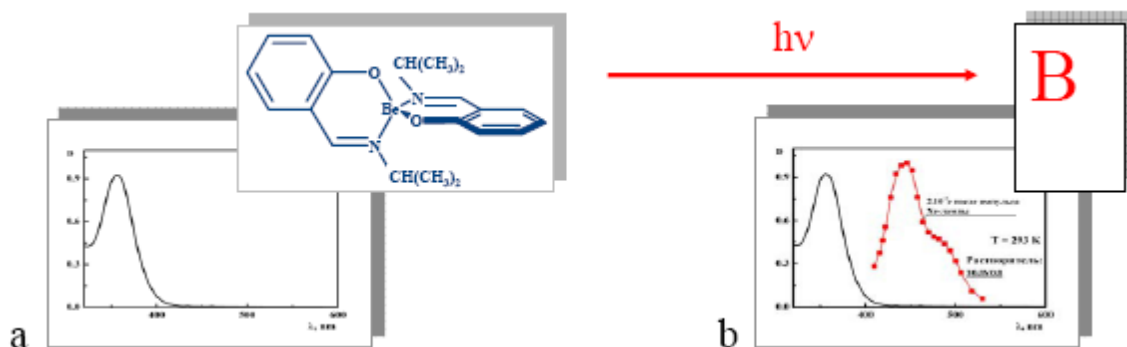
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ФОТОИНИЦИИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*И.А. Метелица, Ю.Р. Абубикерова, Е.А. Метелица,
А.В. Вдовенко*

*НИИ Физической и органической химии
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
photo@ipoc.sfedu.ru*

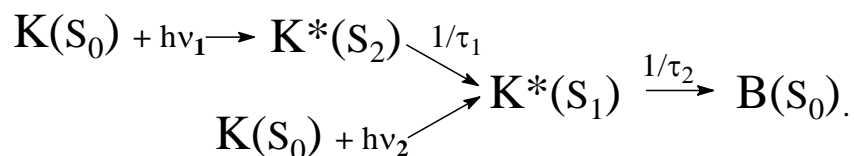
Многообразие возможных применений фотохромных спироциклических соединений предьявляет широкое разнообразие требований к их свойствам. В связи с этим изучение механизмов фотоинициированных процессов в спироциклических молекулярных системах является актуальной задачей, решение которой вносит определяющий вклад в понимание закономерностей, обуславливающих связь между молекулярной структурой, средой и спектрально-кинетическими характеристиками, и на этой основе позволяет прогнозировать развитие структурных мотивов в направлении достижения заданных свойств [1, 2].

Механизм фотоокрашивания бис-хелатных комплексов в качестве первой стадии включает как наиболее вероятный сценарий развития молекулярных трансформаций разрыв связи металл-кислород, сопровождающийся спектральными изменениями, представленными на рисунке.



Спектральные изменения, сопровождающие разрыв связи металл–кислород

При изучении молекулярной динамики фотоиндуцированных превращений бис-хелатных комплексов металлов, в зависимости от структуры соединений, при возбуждении фемтосекундным импульсом светового излучения происходило заселение либо первого $K(S_1)$, либо второго $K(S_2)$ синглетного состояния. В последнем случае наблюдался процесс конверсии в S_1 -состояние с постоянной времени $\tau_1 = 0,14\text{--}0,15$ пс.



Механизм фотореакции бис-хелатных комплексов металлов определяется неадиабатическим процессом перехода из первого возбужденного синглетного состояния комплексов в основное состояние фотопродуктов **B**, завершающимся через $\tau_2 = 135\text{--}410$ пс после возбуждения.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Проект № 13-03-00901).

1. Минкин В.И. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 4. С. 673–703.

2. Minkin V.I. Photo-, Thermo-, Solvato- and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 2751–2776.

СТРОЕНИЕ И СТЕРЕОХИМИЧЕСКАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ АЛЬБЕНДАЗОЛА

*И.Е. Михайлов, Г.А. Душенко, А.В. Казарникова,
Е.Н. Пономарева, Г.Г. Матишов*

*Южный научный центр Российской академии наук,
г. Ростов-на-Дону, Россия
mikhail@ipoc.sfedu.ru*

При лечении паразитарных заболеваний успешно применяются альбендазол ([метиловый эфир 5-(пропилтио)-1Н-бензимидазол-2-ил]карбаминовой кислоты) и ряд его лекарственных форм [1]. Недостатком данных лекарств является их низкая биодоступность вследствие плохой растворимости в воде и физиологических средах, что не позволяет достигнуть теоретически возможной эффективности альбендазольных препаратов [2]. Для улучшения растворимости в водных и физиологических средах и токсико-фармакологических свойств лекарственного вещества часто используют способы, основанные на образовании их комплексов и конъюгатов с водорастворимыми синтетическими или природными полимерами или олигомерами.

В связи с этим нами запланировано получение супрамолекулярных комплексов альбендазола типа «гость–хозяин» с использованием в качестве рецепторов циклодекстринов. Поскольку размер внутренних полостей циклодекстринов хорошо известен, мы методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p) рассчитали электронную и пространственную структуру конформерных форм альбендазола, а также их относительную устойчивость в газовой фазе и воде.

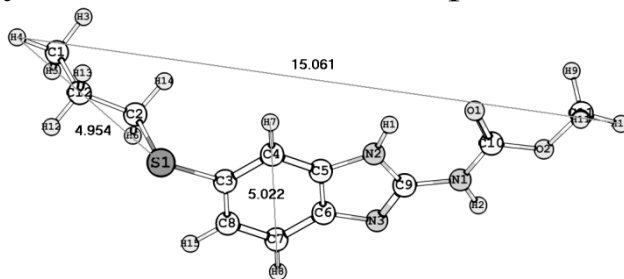


Рис. 1. Рассчитанная структура конформера **1** альбендазола в газовой фазе

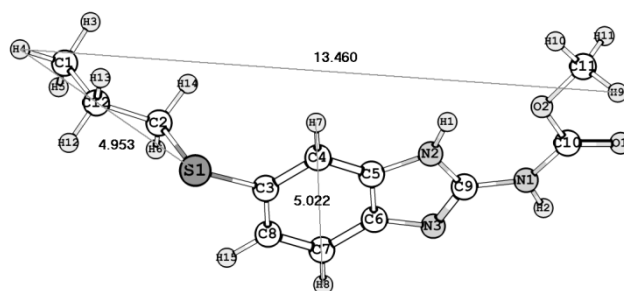


Рис. 2. Рассчитанная структура конформера **2** альбендазола в газовой фазе

Согласно расчетам структуры **1** и **2** (конформеры относительно связи N1-C10, рис. 1, 2) соответствуют минимумам на ППЭ. При этом конформер **1** энергетически выгоднее структуры **2** как в газовой фазе (на 3,5 ккал/моль), так и в воде (на 2,0 ккал/моль), кроме того, обе структуры (рис. 1, 2) геометрически комплементарны α - и β -циклодекстринам, центральный диаметр внутренних полостей которых составляет 5,0Å и 6,2Å соответственно. Наличие достаточно высоких дипольных моментов у структур **1** ($\mu = 4,330$ D) и **2** ($\mu = 3,768$ D), а также отрицательных зарядов на гетероатомах (**1**: S13 -0,247, N1 -0,550, N8 -0,328, N3 -0,093, O10 -0,308, O11 -0,090e; **2**: S13 -0,259, N1 -0,443, N8 -0,295, N3 -0,173, O10 -0,278, O11 -0,230e) и положительных зарядов на атомах водорода, способных участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей (МВС) (**1**: H(N3) +0,356; H(N8) +0,348e; **2**: H(N3) +0,394; H(N8) +0,355e), будет способствовать удержанию молекулы альбендазола в полостях α - и β -циклодекстринов за счет электростатического взаимодействия и МВС между «хозяином» (циклодекстрином) и «гостем» (альбендазолом).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Минобрнауки РФ «Разработка методов и технологий мониторинга, управления и сохранения биологического разнообразия водных экосистем южных регионов России» (№ 14.604.21.0129, уникальный идентификатор RFMEFI60414X0129).

1. Шувалова Е.П. Инфекционные болезни. М., 2001.
2. Архипов И.А. Антигельминтики: фармакология и применение. М., 2009.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-СТИРИЛ-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

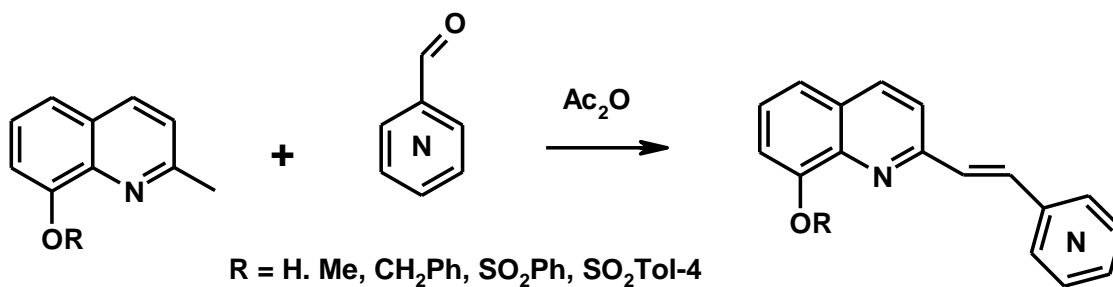
*И.Е. Михайлов^{1,2}, Д.А. Светличный¹, О.Н. Буров¹,
С.В. Курбатов¹, Г.А. Душенко², Ю.В. Ревинский²*

¹ Южный федеральный университет, химический факультет,
г. Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
mikhail@ipoc.rsu.ru

Металлокомплексы на основе 8-гидроксихинолина и его производных широко используются в качестве светоизлучающих и электропроводящих материалов при конструировании органических светоизлучающих диодов (OLEDs – organic light emitting diodes) [1, 2]. Спектрально-люминесцентные и электропроводящие свойства этих металлокомплексных полупроводников существенно зависят от структуры используемой лигандной системы, целенаправленно варьируя строение которой, можно получать эмиссионные материалы для OLEDs с нужными спектральными, рабочими и эксплуатационными характеристиками. Одним из методов модификации 8-гидроксихинолиновых лигандов является введение во второе положение хинолинового фрагмента стирильных заместителей, повышающих растворимость и термическую стабильность металлокомплексов по сравнению с незамещенными хинолинатами, что позволяет использовать современные высокопроизводительные печатные технологии при производстве OLEDs, а также тонко регулировать их спектрально-люминесцентные свойства.

В связи с этим нами конденсацией хиналидинов с пиридинальдегидами в уксусном ангидриде получены стирилхинолины, содержащие во втором положении хинолинового кольца пиридилвинильный заместитель [3]. Строение стирилхинолинов было установлено элементным анализом, ЯМР ¹H, ¹³C, ИК, УФ-спектроскопией, масс-спектрометрией и были изучены их спектрально-люминесцентные свойства.



Стирилхинолины поглощают при 340–350 нм и максимум их длинноволновой полосы практически не зависит от полярности растворителя. В спектрах излучения 2-стирил-8-гидрокси-хинолинов (R = H) присутствует полоса при $\lambda_{fl} = 420\text{--}500$ нм, низкая интенсивность которой ($\phi = 0,001\text{--}0,045$) обусловлена фотоиницированным внутримолекулярным переносом протона (ESIPT – excited-state intramolecularly proton transfer) с гидроксильной группы фенольного фрагмента на атом азота хинолинового цикла в возбужденном состоянии. При переходе к производным стирилхинолинов (R = Me, CH₂Ph, SO₂Ph, SO₂Tol-4) интенсивность их люминесценции существенно возрастает ($\phi = 0,18\text{--}0,45$, $\lambda_{fl} = 430\text{--}485$ нм) по сравнению с 2-стирил-8-гидрокси-хинолинами из-за блокировки безизлучательной дезактивации их возбужденного состояния по ESIPT-механизму, что позволяет отнести их к перспективным органическим люминофорам.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.129.2014/К).

1. Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестник ЮНЦ. 2010. Т. 6. № 4. С. 32–45.

2. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и люминесцентные свойства 2-(2-(антрил-9)винил)хинолинов // ЖОХ. 2012. Т. 48. № 1. С. 83–87.

3. Михайлов И.Е., Светличный Д.А., Буров О.Н., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 2-[2-(пиридин-4-ил)винил]хинолинов // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 5. С. 776–780.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 5-АРИЛ-2-(2',6'-ДИФТОРФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

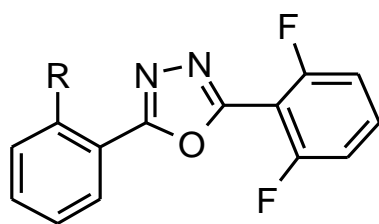
*И.Е. Михайлов^{1,2}, Ю.М. Артюшкина¹, Г.А. Душенко²,
Ю.В. Ревинский², О.Н. Буров¹, С.В. Курбатов¹*

¹ Южный федеральный университет, химический факультет,
г. Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
mikhail@ipoc.rsu.ru

Гетероциклические лигандные системы с = N-(О-фенольным) хелатирующим фрагментом привлекают к себе пристальное внимание в связи с их широким использованием при получении органических [1–3] и металлокомплексных [4] люминофоров, а также электронно-транспортных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) [5, 6].

С целью получения новых высокоэффективных органических люминофоров нами синтезирована серия производных 1,3,4-оксадиазола с 2,6-дифторфенильным заместителем в положении 2 оксадиазольного цикла и изучено влияние заместителя R в *орто*-положении 5-арильного фрагмента на их спектрально-люминесцентные свойства.



R = H, OH, OCH₃, OAc, OTs, OCOPh

Строение 5-арил-2-(2',6'-дифторфенил)-1,3,4-оксадиазолов было установлено с помощью элементного анализа, ЯМР ¹H, ¹³C, ИК- и УФ-спектроскопии.

В отличие от 2-(*o*-гидроксифенил)-5-(2',6'-дифторфенил)-1,3,4-оксадиазола (R = OH), низкий квантовый выход люминесценции ($\phi < 0,001$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 350\text{--}360, 385\text{--}403$ нм) которого обусловлен безизлучательной дезактивацией его возбужденного состоянием фотоиницированным

внутримолекулярным переносом протона с гидроксильной группы фенольного фрагмента на атом азота азольного цикла в возбужденном состоянии (ESIPT-процесса), остальные оксадиазолы, в которых данный процесс не может быть реализован, интенсивно ($\phi = 0,75-0,86$) излучают в фиолетовой области видимого спектра ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 340-365$ нм), что позволяет отнести их к высокоэффективным органическим люминофорам.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.129.2014/К).

1. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бензоильных производных 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазола // ЖОХ. 2013. Т. 49. № 12. С. 1876–1878.

2. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Викрищук Н.И., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. Синтез и люминесцентные свойства 2-[2'-ацил(бензоил)оксифенил]-5-(4''-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазола // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 1. С. 159–161.

3. Михайлов И.Е., Светличный Д.А., Буров О.Н., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 2-[2-(пиридин-4-ил)винил]хинолинов // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 5. С. 776–780.

4. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. 2-(2'-гидроксифенил)-5-(4''-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазол и его комплекс с бериллием // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 1. С. 164–166.

5. Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестник ЮНЦ. 2010. Т. 6. № 4. С. 32–45.

6. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и люминесцентные свойства 2-(2-(антрил-9)винил)хинолинов // ЖОХ. 2012. Т. 48. № 1. С. 83–87.

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИС-ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОНА 2,6-ДИФОРМИЛ-4- ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

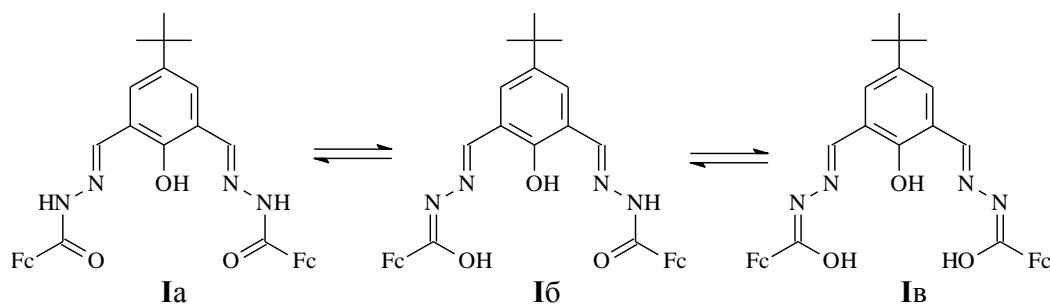
А.Н. Морозов¹, Е.А. Распопова¹, С.И. Левченков^{1,2}, Л.Д. Попов¹,
И.Н. Щербаков¹, Ю.В. Титова¹, В.А. Козан¹

¹ Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

mrzv_61@mail.ru

Синтезирован и исследован методами ИК, ПМР и электронной спектроскопии бис-ферроценоилгидразон 2,6-диформил-4-трет-бутилфенола **I**. Соединение может существовать в виде трёх основных таутомерных форм: гидразонной **Ia**, α -оксиазинной **Iв** и смешанной **Iб**.



Выполнен квантово-химический расчёт полной энергии и геометрии таутомеров в газовой фазе и в этанольном растворе (DFT/B3LYP/6-31G(d)).

Гидразонная форма **Ia** оказывается по данным расчетов значительно более устойчивой. Полная энергия форм **Iб** и **Iв** в вакууме выше на 5,71 и 11,5 ккал/моль. В этанольном растворе разница полных энергий ещё увеличивается (до 8,28 и 19,6 ккал/моль). Результаты расчётов позволяют предположить, что соединение существует практически исключительно в форме **Ia**. Эти результаты хорошо согласуются с данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Соединение **I** исследовано с помощью электронной спектроскопии поглощения в этаноле; изучена зависимость спектров поглощения от pH. Коротковолновые полосы поглощения при 305 и 361 нм отнесены к π - π^* и n - π^* переходам

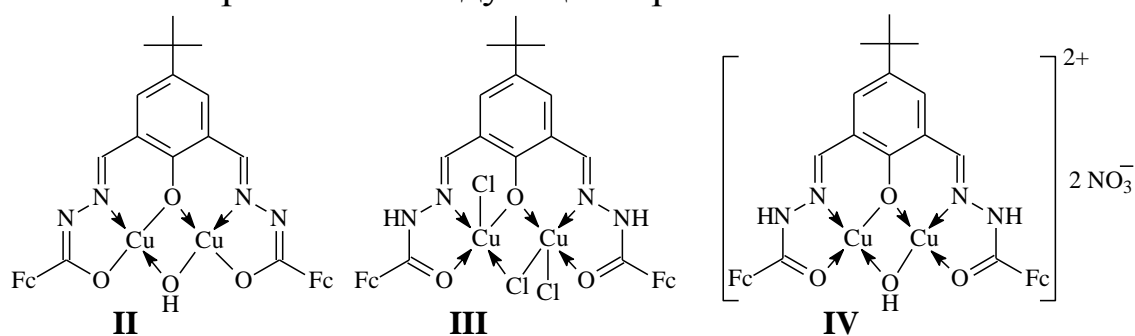
азометиновых групп соответственно. Тот факт, что указанные полосы поглощения наблюдаются удвоенными (вторая компонента в обоих сигналах регистрируется в виде относительно более длинноволнового плеча), объясняется неэквивалентностью двух гидразоновых группировок, входящих в состав молекулы.

Бис-гидразон **I** (H_3L) вступает в реакции комплексообразования с ацетатом, хлоридом и нитратом меди(II). Состав комплексов отвечает общим формулам $[Cu_2L(OH)]$, $[Cu_2(H_2L)Cl_3]$ и $[Cu_2(H_2L)(OH)](NO_3)_2$ соответственно. Данные ИК спектроскопии комплексов свидетельствуют о координации лиганда в комплексе **II** в дважды депротонированной, а в комплексах **III–IV** – в трижды депротонированной форме.

В ЭСП комплексов **II–IV** коротковолновые полосы поглощения претерпевают значительный батохромный сдвиг. «Удвоение» коротковолновых полос поглощения в спектрах комплексов не наблюдается, что обусловлено эквивалентностью азометиновых группировок в комплексах

В комплексах **II** и **IV** имеет место очень сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие (величины $2J$ составляют -397 и -338 см^{-1} соответственно). В комплексе **III** магнитный обмен значительно слабее ($2J = -65\text{ см}^{-1}$).

На основании спектральных данных и магнетохимии комплексам приписано следующее строение:



Существенное различие в силе антиферромагнитного обменного взаимодействия в комплексах **II–IV** хорошо согласуется с известными магнетоструктурными корреляциями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № 213.01-07-2014/03ПЧВГ).

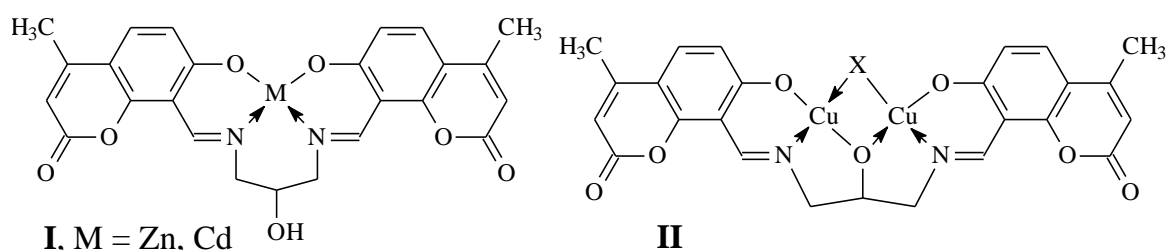
ЯМР СПЕКТРЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II), Cd(II) И Cu(II) С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА, СОДЕРЖАЩИМ КУМАРИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

И.В. Панков¹, В.В. Луков¹, Л.Д. Попов¹, С.И. Левченков²,
И.Н. Щербаков¹

¹ Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
vlukov@mail.ru

Как известно, продукты конденсации различных карбонильных соединений с 1,3-диаминопропанолом-2 позволяют получать моно-, би- и полиядерные координационные соединения. В этой связи представлялось интересным определить влияние введения кумаринового фрагмента в подобную лигандную систему на характер и силу обменных эффектов в биядерных координационных соединениях, а также исследовать возможность получения металлхелатов различного строения и потенциальную биологическую активность образующихся соединений. При взаимодействии бис-азометина H₃L с солями Zn(II) и Cd(II) выделены комплексы типа I общей формулой M(HL); с солями Cu(II) бис-азометин образует биядерные металлхелаты II с обменным фрагментом, содержащим ацетатные или гетероциклические мостики X.



Анализ ЯМР спектров комплексов I позволил определить структурно-химические особенности их строения, магнитные свойства биядерных комплексов меди(II) дали возможность выявления магнетоструктурных корреляций для данного типа обменно-связанных систем с учетом комплементарного и антикомплементарного влияния мостиковых фрагментов X.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*С.С. Подсухина¹, А.В. Козинкин¹, В.Г. Власенко¹, А.Л. Тригуб²,
Г.Ю. Юрков³*

¹НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

*²Российский научный центр «Курчатовский институт»,
г. Москва, Россия*

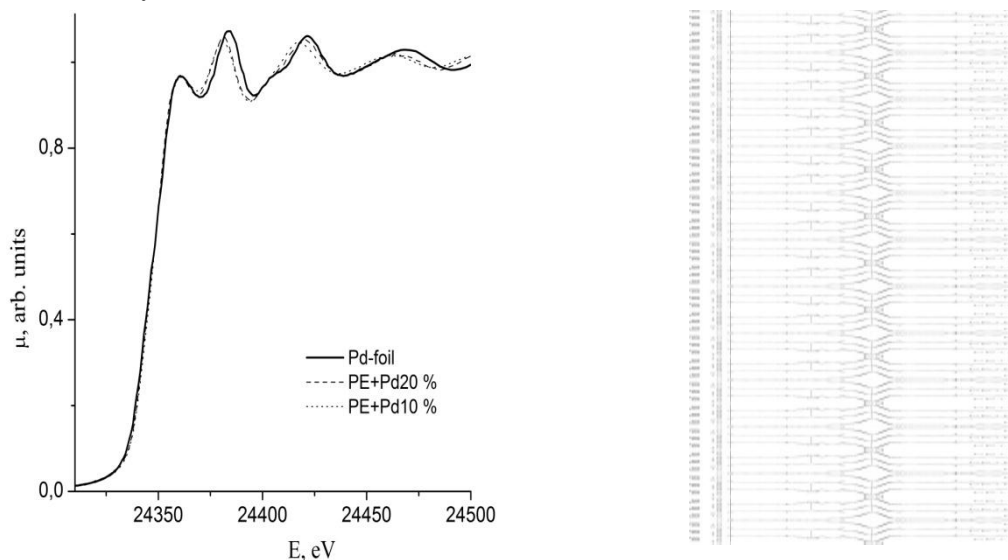
*³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
РАН, г. Москва, Россия
svetlanapodsukhina@gmail.com*

Термическим разложением диацетата палладия в расплаве полиэтилена были получены композиционные материалы, представляющие собой палладийсодержащие наночастицы, локализованные в объеме матрицы полимера. Методом рентгеновской спектроскопии поглощения проведено исследование локального атомного строения палладийсодержащих композиционных материалов с концентрациями 10 и 20 масс. % Pd. Рентгеновские Pd L_3 -края поглощения получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва).

На рисунке (левая панель) показаны Pd L_3 -края поглощения образцов нанокompозитов с содержанием 10 и 20 масс. % Pd и металлической фольги. Положение и структура Pd L_3 -краев образцов нанокompозитов практически совпадает с характеристиками края для Pd-фольги, однако амплитуда осцилляций уменьшается при уменьшении содержания Pd в образце нанокompозитов.

Модули Фурье-преобразования (МФП) EXAFS Pd L_3 -краев металлической фольги Pd, образцов нанокompозитов с содержанием 20 и 10 масс.% палладия приведены на рисунке (правая панель). Все МФП содержат основной пик при $r = 2,50 \text{ \AA}$, соответствующий Pd...Pd расстоянию в гранецентрированной кубической структуре. В МФП образцов нанокompозитов также присутствуют пики при малых r , которые соответствуют ближайшей КС из легких атомов кислорода. Из этого следует,

что наночастицы содержат как металлическую, так и оксидную фазу палладия. Параметры КС в нанокompозитах приведены в таблице. Из значений координационных чисел дана оценка размеров металлической составляющей (d ядра) наночастиц Pd -1–2 нм.



Нормированные XANES Pd L_3 -краев образцов нанокompозитов с содержанием 10 масс.% (точки) и 20 масс.% (пунктир) палладия и металлической фольги (сплошная линия) (левая панель); МФП EXAFS Pd L_3 -краев металлической фольги Pd, образцов нанокompозитов с содержанием 20 масс.% и 10 масс.% Pd (теория – кружки, эксперимент – сплошная линия) (правая панель)

Структурные данные локального атомного окружения атомов палладия, полученные из многосферной подгонки EXAFS-данных (R – межатомные расстояния, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, \mathcal{R} – функция качества подгонки)

Соединение	N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	КС	$\mathcal{R}, \%$
Pd-фольга	12	2,75	0,0065	Pd	2,0*
ПЭ-Pd 20 масс.%	1,7	1,96	0,0040	O	7,5**
	7	2,74	0,0067	Pd	
ПЭ-Pd 10 масс.%	1,8	1,93	0,0040	O	12**
	5,7	2,75	0,0067	Pd	

*Окно $r = 2,0\text{--}2,9 \text{Å}$, **Окно $r = 1,0\text{--}3,0 \text{Å}$.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках проектной части внутреннего гранта ЮФУ № 213.01.-07.2014/11ПЧВГ.

СИНТЕЗ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 1'-ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОНА АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

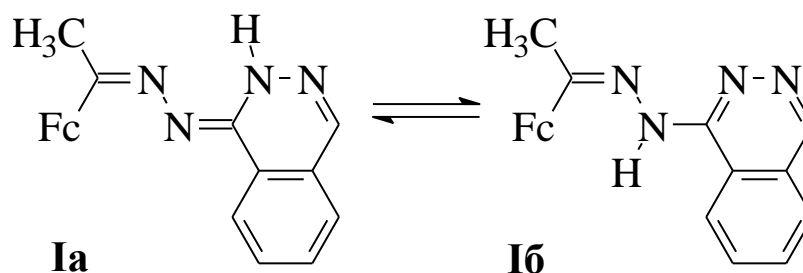
Е.А. Распопова¹, С.И. Левченков^{1,2}, А.Н. Морозов¹, Л.Д. Попов¹, И.Н. Щербаков¹, Д.С. Самородная¹, Ю.О. Ткачева¹, В.А. Козан¹

¹ Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

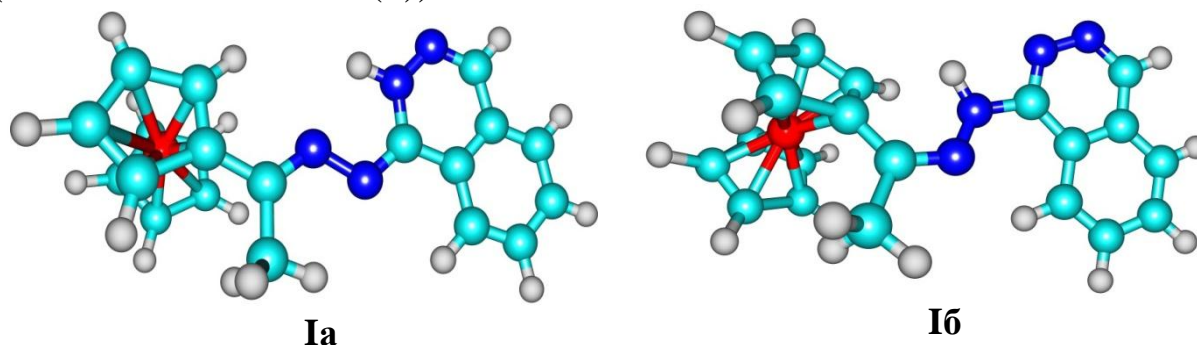
² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

el_ras@mail.ru

Синтезирован и исследован методами ИК, ПМР и электронной спектроскопии 1'-фталазинилгидразон ацетилферроцена **I**. Соединение может существовать в виде двух основных таутомерных форм: фталазонной **Ia** и гидразонной **Iб**.



Выполнен квантово-химический расчёт полной энергии и геометрии таутомеров в газовой фазе и в этанольном растворе (DFT/B3LYP/6-311G(d)).



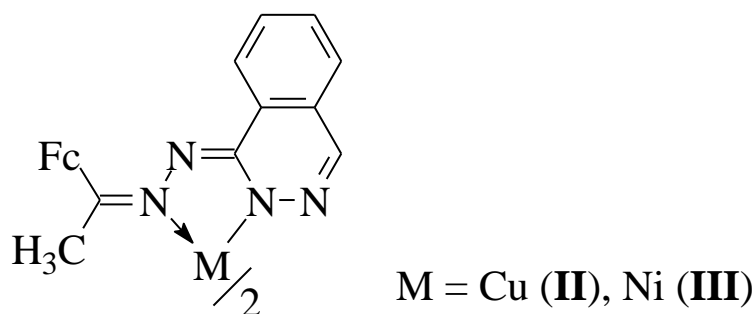
Молекулярное строение таутомеров соединения **I** в вакууме по данным расчетов

Фталазонная форма оказывается по данным расчетов значительно более устойчивой (ΔE составляет 10,2 ккал/моль в вакууме и 7,29 ккал/моль в этанольном растворе).

Соединение **I** исследовано с помощью электронной спектроскопии поглощения в этанольном растворе; изучена зависимость спектров поглощения от рН раствора. В щелочной среде форма спектра практически не изменяется; наблюдается лишь незначительное уменьшение коэффициентов экстинкции. В кислой среде спектр претерпевает существенные изменения. Выраженные эффекты имеют место для наиболее коротковолновой и наиболее длинноволновой полос УФ области.

Выполнен расчёт электронных спектров поглощения обоих таутомеров, аниона и катиона соединения **I** в рамках теории TD DFT методом PCM (*polarizable continuum model*). Результаты расчёта хорошо согласуются с экспериментом.

Взаимодействием гидразона **I** (HL) с ацетатами Cu(II) и Ni(II) получены комплексы **II** и **III** состава ML_2 . Данные ИК и электронной спектроскопии комплексов указывают на бидентатную координацию лиганда в монодепротонированной форме. Эффективный магнитный момент медного комплекса **II** составляет при комнатной температуре 2,26 М.Б., а никелевого комплекса **III** – 3,25 М.Б. Эти значения характерны для тетраэдрических комплексов меди(II) и никеля(II). На основании элементного анализа, спектральных и магнетохимических данных комплексам приписано следующее строение:



Следует отметить, что структура лиганда исключает возможность образования плоскоквадратных комплексов из-за стерических препятствий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № 213.01-07-2014/03ПЧВГ). Использовались оборудование ЦКП «Молекулярная спектроскопия» НИИФОХ ЮФУ и ЦКП «Высокопроизводительные вычисления» ЮГИНФО ЮФУ.

СТРОЕНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСАМАТОВ МЕДИ(II) В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И В ЗАМОРОЖЕННОМ РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ РСА И ЭПР

А.В. Ротов, Е.А. Уголкина, Н.Н. Ефимов, Н.Н. Минин
Институт общей и неорганической химии им.Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
rotov@igic.ras.ru

Методом РСА изучено строение двух соединений CuL_2 , $\text{L} = \text{R}_1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}_2$; $\text{R}_1 = \textit{трет-Бу}$, $\text{R}_2 = \text{Me}$ (I) и $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \textit{трет-Бу}$ (II). Структура комплексов квадратная с *транс*-координацией гидроксаматных лигандов. По данным ЭПР, в хлористом метилена при 77 К соединения существуют в виде двух моноядерных изомерных форм. Форма, спектр которой описывается спин-гамильтонианом с большей константой сверхтонкой структуры (СТС), отнесена к *цис*-изомеру. Форма с меньшей константой СТС отнесена к *транс*-изомеру. Параметры спектров *цис*-изомеров I, II близки и характеризуются малым различием плоскостных компонент g_x , g_y и B , C . Спектр ЭПР *транс*-изомера I демонстрирует характерную для *транс*-изомеров трехосную анизотропию. Спектр соединения *транс*-II существенно отличается от спектра *транс*-I, что связано со взаимодействием молекул хлористого метилена с *транс*-изомером соединений II. Молекулы растворителя способны образовывать с бисхелатами меди(II) устойчивые сольваты, которые, по данным ЯМР и ЭПР, существуют в растворе при комнатной температуре и в низкотемпературном стекле при 77 К. Известна структура подобного сольвата в кристаллическом состоянии. По данным РСА, молекулы растворителя (хлороформа) образуют водородные связи только с атомами O(N) гидроксаматных групп, находящимися в *транс*-позициях. Это взаимодействие ослабляет связь $\text{Cu} - \text{O}(\text{N})$, что приводит к выравниванию расстояний $\text{Cu} - \text{O}(\text{N})$ и $\text{Cu} - \text{O}(\text{C})$. В соединении *транс*-II образование водородной связи молекул растворителя с атомом O(N) приводит к уменьшению ромбического искажения координационного полиэдра, и плоскостные параметры g_x , g_y и B , C становятся близкими по величине.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РОТОРЫ НА ОСНОВЕ BODIPY С ОБЪЕМНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Е.В. Румянцев, Ю.С. Марфин, Г.А. Журко

*Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
umarfin@gmail.com*

Флуоресцентные молекулярные роторы – это группа соединений, обладающих высокой чувствительностью к изменению вязкости среды. Увеличение динамической вязкости приводит к изменению флуоресцентных характеристик молекулярного ротора за счет снижения вероятности безызлучательного рассеяния энергии возбужденного состояния путем вращения объемного заместителя. Среди исследуемых в настоящее время флуоресцентных молекулярных роторов особого внимания заслуживают бор-дипириновые комплексы (BODIPY), отличающиеся высокой фотохимической устойчивостью и широкими возможностями химической модификации соединений для конкретных практических нужд. В этой связи в работе решались задачи моделирования, синтеза, идентификации и исследования фотофизических характеристик ряда BODIPY, содержащих объемные заместители в 8-положении дипиринового остова.

Для полученных соединений были определены спектральные характеристики в индивидуальных и смешанных органических растворителях при различных температурах и мольных соотношениях компонентов. Это позволило разделить вклады температуры и динамической вязкости, а также природы растворителя на спектральные свойства исследуемых соединений. Показано, что с ростом вязкости происходит увеличение интенсивности флуоресценции, относительных квантовых выходов, а также уменьшение констант скорости безызлучательного рассеяния. Полученные зависимости квантового выхода соединения от динамической вязкости раствора в логарифмической форме имеют линейный вид и согласуются с уравнением Ферстера – Хоффмана. Полученные

значения констант в данном уравнении в ряде случаев превосходят известные значения для коммерчески доступных флуоресцентных молекулярных роторов.

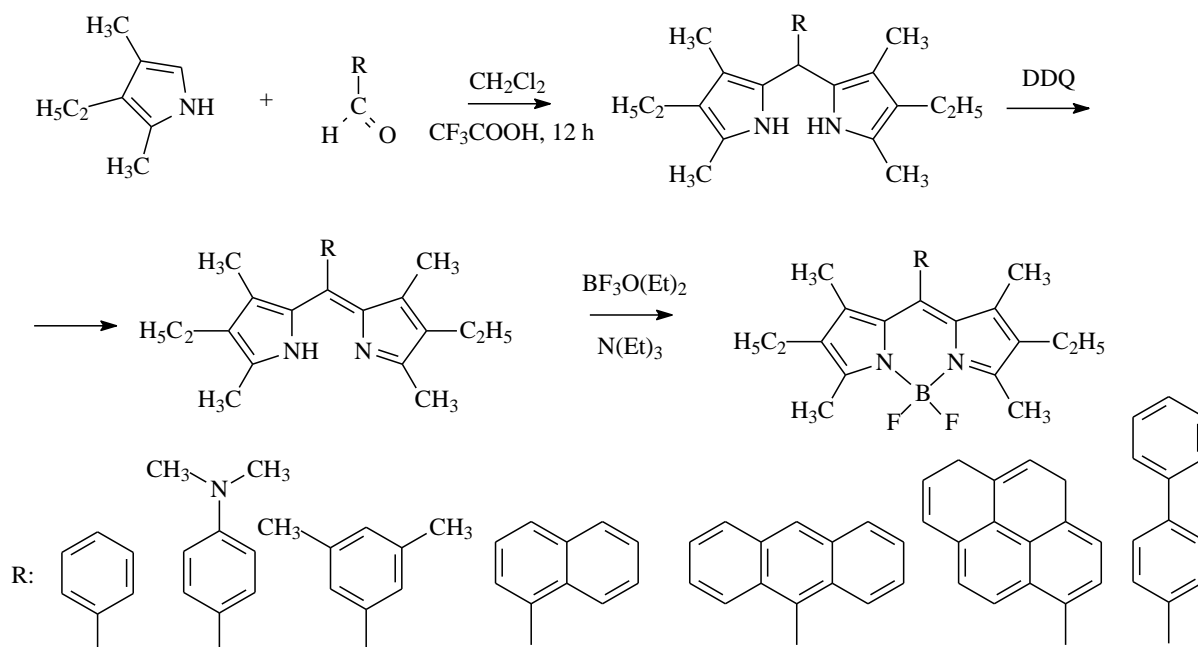


Схема синтеза и структуры исследуемых BODIPY

Для более детального описания сольватохромного эффекта использован метод многопараметрического анализа с набором параметров Каталана. Показано, что трехпараметровый подход не позволяет с достаточной точностью описать зависимость фотофизических характеристик соединений от свойств растворителей. Авторами предложено использовать параметр динамической вязкости при построении корреляций, что позволило повысить степень достоверности аппроксимации и использовать данную модель для интерпретации вкладов отдельных взаимодействий. Методами квантовой химии определены геометрические и энергетические характеристики исследуемых соединений. На основе анализа сечений поверхностей потенциальной энергии при вращении объемного заместителя сделаны предположения о вероятности реализации безызлучательного канала рассеяния энергии возбужденных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-33-20002 мол_а_вед, 14-03-31888 мол_а).

КОМПЛЕКСЫ Cu^{2+} С ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦИИ 2-(7-БРОМО-2-ОКСО-5-ФЕНИЛ-3Н-1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИН- 1-ИЛ)АЦЕТОГИДРАЗИДА С ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТОЙ (САЛИЦИЛОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ)

*Л.С. Скороход¹, А.В. Пуля¹, И.И. Сейфуллина¹, Н.Н. Ефимов²,
Е.А. Уголкина², В.В. Минин²*

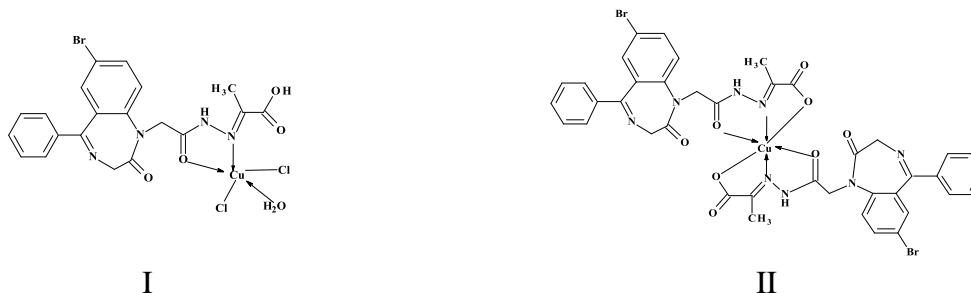
¹*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина*

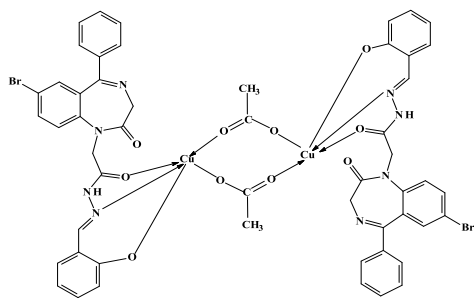
²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
lborn@ukr.net*

В создании новых фармацевтических препаратов перспективным является конструирование новых лигандных систем, состоящих из лекарства – лиганда, модифицированного биологически активной кетокислотой (альдегидом). В качестве комплексообразователей при этом обычно используют ионы «металлов жизни».

Впервые осуществлен темплатный синтез координационных соединений Cu(II) взаимодействием биологически активных составляющих систем: CuCl_2 – 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразид (Hydr) – пировиноградная кислота (HPv) (pH = 6); CuCl_2 – Hydr – HPv (pH = 8); $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – Hydr – салициловый альдегид (HSal) – I – III соответственно.

На основании данных элементного анализа установлен состав I – III. Сравнение характеристических полос в ИК-спектрах Hydr, HPv, HSal и синтезированных I – III позволило определить способ координации лигандов. Предположены схемы строения I – III; достоверность которых подтверждена данными ЭПР-спектроскопии:





III

Спектр ЭПР поликристаллического образца I описывается ромбически-искаженным спиновым гамильтонианом (СГ) для спина $S = 1/2$. Спектр комплекса II (поликристаллы) и II (ДМФА) описываются СГ для $S = 1/2$ ромбической симметрии. В спектре соединения III (поликристаллы) наблюдается «запрещенный» переход в половинном магнитном поле, отвечающий $\Delta m_s = \pm 2$, который описывается суммой димерного и мономерного комплексов с полным спином $S = 1$ и $S = 1/2$ соответственно.

Спектр ЭПР III в ДМФА состоит из четырех линий сверхтонкой структуры от магнитного взаимодействия спина неспаренного электрона с ядерным спином атома меди $I = 3/2$. И описывается ромбически-искаженным СГ спина $S = 1/2$, включающим в себя зеемановское и сверхтонкое взаимодействия. Параметры СГ комплексов I – III находили методом оптимального приближения экспериментальных спектров к теоретическим путем минимизации функционала ошибок с варьированием g -факторов, констант СТС, ширины и формы линий, параметров тонкого взаимодействия и относительных концентраций комплексов. Параметры СГ составляют для поликристаллических образцов: $g_z = 2,236$, $g_x = 2,042$, $g_y = 2,135$ (I); $g_z = 2,114$, $g_x = 2,046$, $g_y = 2,110$ (II). Параметры СГ «димерного» спектра (III) и изотропных спектров (II, III) представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Параметры СГ «димерного» спектра комплекса III

Спин	C	$D, \text{см}^{-1}$	$E, \text{см}^{-1}$	g_x	g_y	g_z
1/2	51%			2,040	2,042	2,182
1	49%	0,0247	0,0048	2,068	2,016	2,166

Таблица 2

Параметры СГ изотропных спектров ЭПР II, III

Комплекс	g_z	g_x	g_y	A, см^{-1}	B, см^{-1}	C, см^{-1}
II	2,145	2,128	2,124	0,00610	0,00581	0,00627
III	2,114	2,104	2,117	0,00762	0,00689	0,00812

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ФЕНАНТРОЛИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II)

А.Г. Стариков, А.А. Старикова, В.И. Минкин

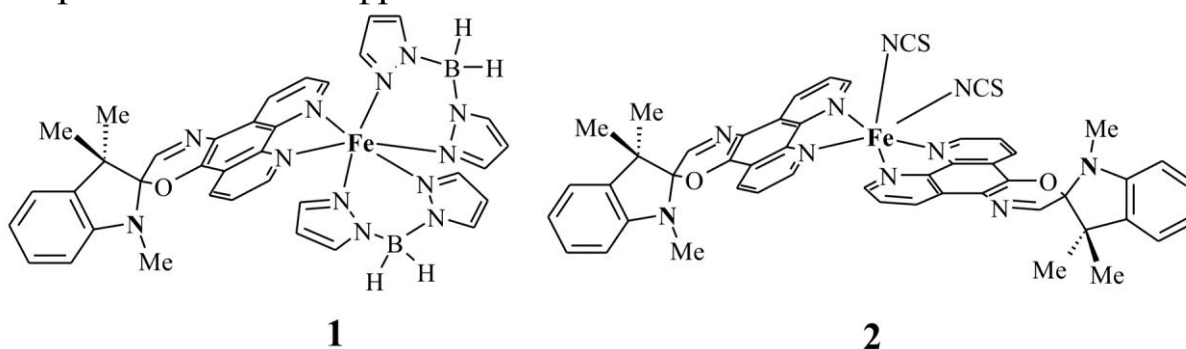
НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

andr@ipoc.sfedu.ru

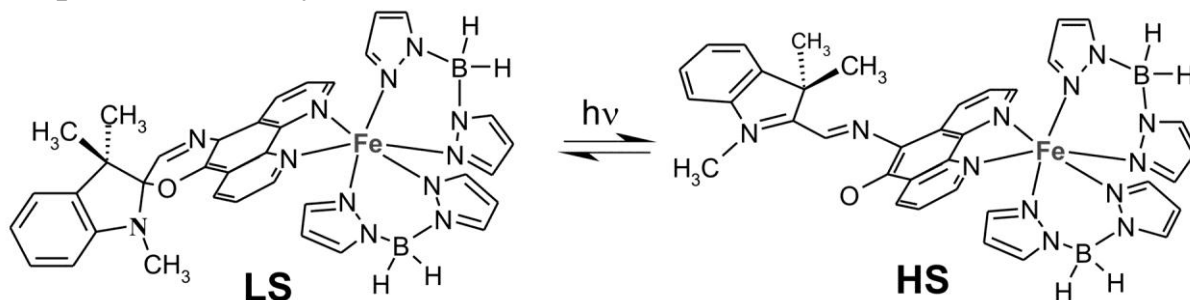
Координационные соединения переходных металлов с управляемыми магнитными свойствами рассматриваются в качестве элементной базы устройств молекулярной электроники и спинтроники [1]. Одними из наиболее изученных эффектов, сопровождающихся изменением магнитных свойств, является обнаруженный в 1931 г. спин-кроссовер [2], который заключается в переходе центрального атома металла из низкоспинового в высокоспиновое состояние в результате изменения температуры. Этот феномен подробно изучен в комплексах железа (II) с одной или двумя молекулами 1,10-фенантролина [3].

С целью поиска соединений Fe(II) с фотопереключаемыми магнитными свойствами нами проведено квантово-химическое моделирование комплексов типа **1** и **2**, включающих фенеантролиновые лиганды, функционализированные спироксазиновым фрагментом.



Расчеты методом теории функционала плотности (B3LYP*/6-311++G(d,p)) показали, что основным состоянием рассмотренных соединений являются изомеры, включающие низкоспиновый атом железа [4]. Дестабилизация высокоспиновых изомеров составляет 1–4 ккал/моль, следовательно, в координационных соединениях **1** и **2** возможен термически наведенный спин-кроссовер, наблюдаемый в аналогичных комплексах с

незамещенным фенантролином. Небольшая разница энергий (менее 1 ккал/моль) между низкоспиновым изомером (LS) с закрытой формой спирооксазина и высокоспиновым изомером (HS) с открытой формой спирооксазина в комплексе **1** благоприятствует управлению его магнитными свойствами посредством облучения.



Для эффективного переключения между различными состояниями спироциклических соединений необходимо существование неперекрывающихся полос поглощения. Расчеты электронных спектров комплекса **1** (TD DFT) предсказывают наличие переходов с длиной волны 590 нм и 790 нм для закрытой и открытой форм спирооксазинового фрагмента соответственно. Этот результат указывает на возможность управления магнитными свойствами рассмотренных комплексов посредством облучения светом.

Исследование проведено в рамках выполнения гранта ЮФУ №213.01-2014/005ВГ.

1. Halcrow M.A. (ed.) *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Wiley & Sons, 2013.

2. Cambi L., Szegö L. Über die magnetische Susceptibilität der komplexen Verbindungen // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1931. Vol. 64. P. 2591–2598.

3. Halcrow M.A. The spin-states and spin-transitions of mononuclear iron(II) complexes of nitrogen-donor ligands // *Polyhedron*. 2007. Vol. 26. P. 3523–3576.

4. Старикова А.А., Миняев Р.М., Стариков А.Г., Минкин В.И. Теоретическое моделирование фотоуправляемого спин-кроссовера в фенантролиновых комплексах Fe(II) // *ДАН*. 2015. Т. 460. № 1. С. 47–51.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОН-МЕТАЛЛА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА μ -НИТРИДОДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ И ПОРФИРАЗИНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

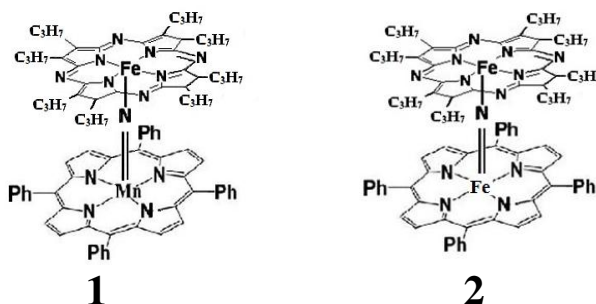
А.С. Стариков, Д.В. Тюрин, Е.С. Агеева

*НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского
государственного химико-технологического университета,*

г. Иваново, Россия

andreistarikov1994@mail.ru

Установлено, что μ -нитригодимерные комплексы с порфиринами и фталоцианинами переходных металлов являются эффективными катализаторами реакций окисления органических субстратов пероксидом водорода, в том числе таких трудно окисляемых, как бензол и метан [1]. С учетом повышенной стабильности и уникальных физико-химических свойств μ -нитригодимерных комплексов исследование этих соединений представляет несомненный научный интерес.



Структурные формулы полученных комплексов

В настоящей работе изучено влияние природы катиона металла в μ -нитригодимерных комплексах 1 и 2 на их спектральные свойства.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ №15-03-04327 А

1. Kudrik E.V et al. An N-bridged high-valent diiron-oxo species on a porphyrin platform that can oxidize methane // Nature Chem. 2012. № 4(12). P. 1024–1029.

ОСОБЕННОСТИ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ И $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$

М.М. Татевосян, Т.Н. Даниленко, В.Г. Власенко

Научно-исследовательский институт физики

Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

mmtat@yandex.ru

Кремнийорганические соединения с силоксановыми связями обладают уникальным набором физико-химических свойств. Исследованию силоксановых связей посвящено большое количество научных публикаций на протяжении десятков лет [1]. В настоящей работе изучены особенности межатомных взаимодействий, обеспечивающих связи Si-O-R, где R = CH₃, C₆H₅ в соединениях Si(OCH₃)₄ и Si(OC₆H₅)₄. Для установления закономерностей формирования электронной структуры исследуемых оксисиланов дополнительно проведены расчеты модельных соединений H₃SiOR и молекул SiH₄, H₂O, CH₄, C₆H₆. Исследование проведено методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием данных рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). Для расчетов использованы: программный комплекс Gaussian-03, функционал B3LYP и расширенный валентно-расщепленный базис 6-311G**.

Получены структуры валентных полос и построены корреляционные энергетические диаграммы исследуемых соединений. Для молекул SiH₄, H₃SiOC₆H₅, C₆H₆, H₂O на рис. 1 приведены корреляционные энергетические диаграммы.

На рис. 2 (панель 1) сопоставлены ФЭС и диаграмма энергетических уровней Si(OCH₃)₄, которые находятся в хорошем согласии. Распределения плотностей состояний (РПЭС) различной симметрии, которые представлены на рис. 2 (панели 2–4), показывают степень участия валентных АО Si(s,p,d), O(s,p), C(s,p) при образовании МО в Si(OCH₃)₄.

Проведенные исследования позволяют установить закономерности формирования электронной структуры сложных кремнийорганических соединений, определить основные типы химических взаимодействий при образовании связей в исследуемых соединениях.

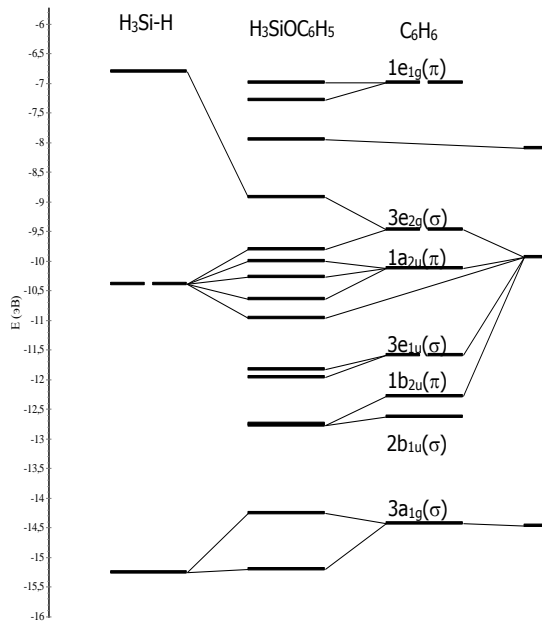


Рис. 1. Энергетическая корреляционная диаграмма $\text{H}_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$

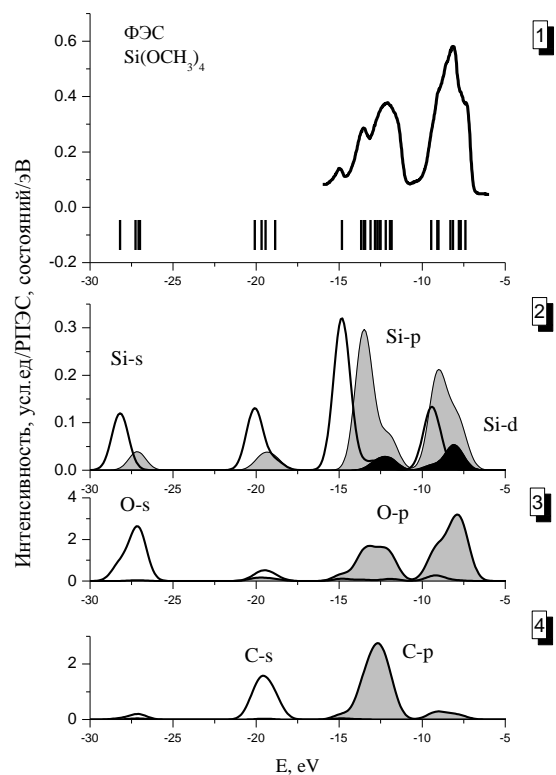


Рис. 2. Фотоэлектронный спектр [2] и диаграмма орбитальных энергий $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ панель (1), распределения плотностей электронных состояний различной симметрии Si-s (сплошная линия), Si-p (область, выделенная серым цветом), Si-d (область, выделенная черным цветом) панель (2), O-s (сплошная линия), O-p (область, выделенная серым цветом) панель (3), C-s (сплошная линия), и C-p (область, выделенная серым цветом) панель (4)

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части государственного задания проект №1880.

1. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский А.Ю. Силоксановая связь. М., 1976.

2. Huber V., Asmis K.R., Sergenton A.-C., Allan M., Grimme S. Electron Energy Loss and DFT/SCI Study of the Singlet and Triplet Excited States and Electron Attachment Energies of Tetramethylsilane, Hexamethyldisilane, Tris(trimethylsilyl)silane, and Tetramethoxysilane // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. P. 3524–3531.

АНДЕРСОНОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА [H(dmsO)₂]₂[OsCl₆] – СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ

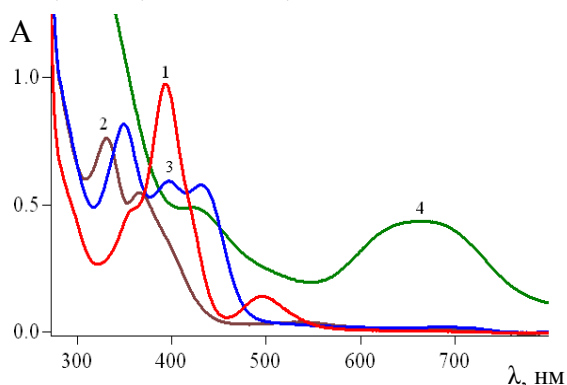
*Т.А. Терёшина, Е.В. Доброхотова, Е.К. Култышкина,
О.В. Рудницкая*

*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
orion379@mail.ru*

Ранее было показано, что комплекс [H(dmsO)₂]₂[OsCl₆] (**1**) при 135°C претерпевает андерсоновскую перегруппировку, сопровождающуюся превращением ДМСО в диметилсульфид (dms) и образованием комплекса [OsCl₄(dms)₂] (**2**) [1], строение которого установлено методом РСА [2]. До настоящего времени это единственный выделенный хлордиметилсульфидный комплекс осмия. С целью изучения возможности получения и других диметилсульфидных комплексов осмия спектральными методами были изучены продукты термолита **1**.

На термограмме **1** фиксируются последовательные эндо- и экзо-эффекты, сопровождающиеся постоянной потерей массы, максимум первого эндо-эффекта наблюдается при 104°C.

Комплексы [H(dmsO)₂]₂[OsCl₆] (**1**) и [H(dmsO-d₆)₂]₂[OsCl₆] (**1a**) выдерживали 1,5 ч при 120°C, затем остатки хроматографировали на колонке с SiO₂ (элюент – этилацетат/гексан). Были выделены четыре фракции в случае **1** (см. рисунок) и две фракции в случае дейтероаналога **1a**; последние имели ЭСП с λ_{max} при 395, 494 нм и 350, 394, 433 нм, близкие к ЭСП фракций 1 и 3 соответственно.



ЭСП фракций, полученных после хроматографирования продуктов термолита **1**, в этилацетате:

- 1 – фракция 1 (λ_{max} = 394, 496 нм);
- 2 – фракция 2 (λ_{max} = 331, 366 нм);
- 3 – фракция 3 (λ_{max} = 350, 397, 432 нм);
- 4 – фракция 4 (λ_{max} = 665 нм).

Основные продукты в обоих случаях выделены из первых фракций после испарения растворителя, ЭСП (см. рисунок, кривая 1) соответствовали поглощению [OsCl₄(dms)₂].

ИК-спектр кристаллов **2** содержит полосы поглощения $\rho(\text{CH}_3)$ при 977, 1035 см^{-1} , $\delta(\text{CH}_3)$ при 1318, 1419 см^{-1} . В спектрах ЯМР растворов в ДМСО присутствуют синглетные сигналы 5,79 (^1H) и 72,4 (^{13}C) м.д. В ИК спектре $[\text{OsCl}_4(\text{dms-d}_6)_2]$, полученного из **1a**, маятниковые колебания CD_3 -групп наблюдаются при 757, 819 см^{-1} .

Полученное из фракции 2 вещество имеет отличный от **2** ЭСП (см. рисунок, кривая 2), но близкий ИК спектр ($\rho(\text{CH}_3)$ при 976, 1031 см^{-1} , $\delta(\text{CH}_3)$ при 1320, 1412 см^{-1}), в котором отсутствуют полосы поглощения ДМСО. Учитывая, что для платиновых металлов характерно образование комплексов состава $[\text{MCl}_{6-n}(\text{dms})_n]$ ($n = 2, 3$), а ЭСП продуктов термолиза $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsBr}_6]$ соответствуют $[\text{OsBr}_4(\text{dms})_2]$ (513, 534, 687 нм) и $[\text{OsBr}_3(\text{dms})_3]$ (414 нм) и идентичны (с батохромным сдвигом) по форме спектрам фракций 1 и 2, следовательно, веществу из фракции 2 можно приписать формулу $[\text{OsCl}_3(\text{dms})_3]$.

В ИК спектрах веществ, полученных из фракций 3 и 4, помимо полос поглощения CH_3 -групп присутствует интенсивная полоса при 1097 см^{-1} , характерная для S-координированного ДМСО. Поскольку ЭСП (см. рисунок, кривые 3, 4) не соответствуют известным диметилсульфоксидным комплексам осмия, наиболее вероятно образование комплексов $[\text{OsCl}_{6-x-y}(\text{dmsO})_x(\text{dms})_y]$.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что на начальной стадии термолиза $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ молекула ДМСО входит во внутреннюю сферу, а затем происходит ее дезоксигенирование с образованием нескольких соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ – грант 14-03-31766 мол_а.

1. Кукушкин Н.Ю., Крылов В.К., Ларионова Ю.Е. и др. Термические превращения комплексов платины(IV), осмия(IV), родия(III), содержащих протон, сольватированный Me_2SO // Журн. общ. хим. 1995. Т. 65. Вып. 6. С. 881–883.

2. Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К., Рудницкая О.В., Фортальнова Е.А. Термическое дезоксигенирование ДМСО в $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsX}_6]$. Строение продуктов термолиза $\text{trans-}[\text{Os}(\text{dmsO})_2\text{X}_4]$ // Успехи синтеза и комплексообразования: тезисы докл. III Всерос. науч. конф. РУДН. 2014. С. 34.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОСТИКОВОГО АТОМА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНО- СВЯЗАННЫХ ПОРФИРАЗИНАТОВ ЖЕЛЕЗА

Д.В. Тюрин¹, А.С. Стариков¹, А.Б. Сорокин², Е.В. Кудрик¹

*¹НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского
государственного химико-технологического университета,
г. Иваново, Россия*

*²Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
(IRCELYON), Lyon, France
dimitar1991@yandex.ru*

Одним из широко изучаемых классов соединений являются ковалентно-связанные димерные комплексы железа, в частности порфирилаты и фталоцианилаты [1]. Показано, что данные соединения являются эффективными катализаторами реакций окисления органических субстратов перекисями. Таким образом, исследование влияния структуры данных комплексов на их спектральные и каталитические свойства представляется весьма актуальным.

В настоящей работе представлен сравнительный анализ ЭСП, ЭПР и ЯМР спектров μ -оксо-, μ -нитридо- и μ -карбидодимерных октапропилпорфиразинатов железа. Установлено, что природа мостикового атома является определяющей и в максимальной степени влияет на электронное и геометрическое строение указанных соединений.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 14-03-91054

1. Kudrik E.V., Sorokin A.B., Tyurin D.V. et al. Synthesis and characterization of μ -nitrido, μ -carbido and μ -oxo dimers of iron octapropylporphyrzine // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 2240–2251.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТРИМЕРОВ МЕДИ С БОРГИДРИДАМИ ПО ДАННЫМ ЭПР

Е.А. Уголкова, В.В Минин

*Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
ugolok11@trtk.ru*

Комплекс $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_3(\mu\text{-CO}_3)\}(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_2 \cdot 4\text{DMF}$ содержит в себе практически равносторонний треугольник, составленный из ионов меди.

При интерпретации магнитной восприимчивости тримера использовался спиновой гамильтониан (СГ)

$$\hat{H} = -2J_1 \cdot (S_1S_2 + S_1S_3) - 2J_2S_2S_3.$$

Три взаимодействующих спина $1/2$ могут образовать одно состояние с полным спином $3/2$ и два состояния с полным спином $1/2$. Собственные энергии спиновых состояний $E(3/2) = -J_1 - J_2/2$, $E_1(1/2) = 3J_2/2$, $E_2(1/2) = 2J_1 - J_2/2$. Наилучшее согласие достигается при значении параметров $J_1 = 4,91\text{см}^{-1}$, $J_2 = -4,13\text{см}^{-1}$, $g = 2,14$.

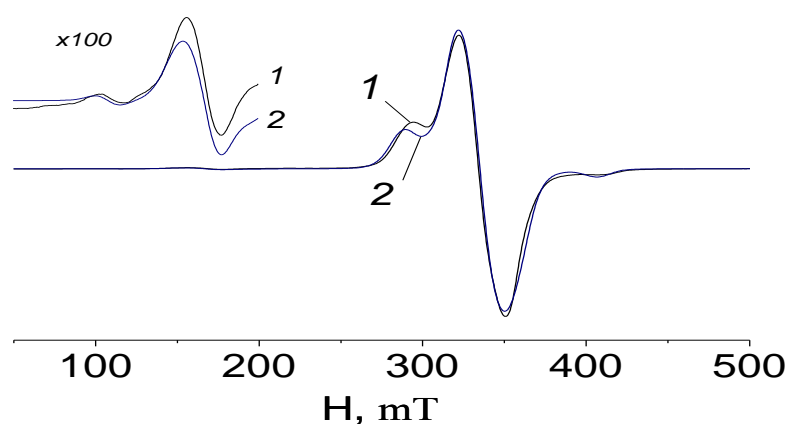
В спектре ЭПР тримера в области ~ 1000 Гс имеется малоинтенсивный переход в дополнение к обычному «запрещенному» переходу в половинном поле. Формально это переход между состояниями $|-3/2\rangle \rightarrow |3/2\rangle$ с $\Delta M = \pm 3$. Наличие этого «дважды запрещенного перехода» свидетельствует, что в системе присутствует состояние с полным спином $S = 3/2$. В действительности, тензор тонкого взаимодействия, при условии, что $D, E \ll h\nu$, примешивает к состоянию $|3/2\rangle$ состояние $|-1/2\rangle$, а к состоянию $|-3/2\rangle$ состояние $|1/2\rangle$, что делает возможным подобный переход [1].

Спектр ЭПР тримера описывается суммой ромбически-искаженного спинового гамильтониана с тонкой структурой (для спина $3/2$) и ромбически-искаженного СГ, не имеющего тонкой структуры для комплексов со спином $1/2$. СГ с тонкой структурой имеет вид

$$\hat{H}_{3/2} = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2),$$
 где $S = 3/2$ полный спин; S_x, S_y, S_z – проекции полного спина на

оси x , y , z соответственно; D , E – компоненты тензора тонкого взаимодействия; g_x , g_y , g_z – компоненты g -тензора; H – приложенное магнитное поле. СГ комплексов со спином $\frac{1}{2}$ имеет аналогичный вид, но без тонкой структуры.

Параметры двух различных комплексов со спином $\frac{1}{2}$ приняты равными. В настоящей работе компьютерную симуляцию спектра ЭПР тримера проводили с использованием метода Белфорда (eigenfield method) [2]. Параметры D и E и компоненты g -тензора приведены в таблице.



Спектр ЭПР поликристаллического образца тримера:
1 – эксперимент; 2 – теория

Значения параметров D , E и компоненты g -тензора
для тримерного комплекса меди

Комплекс	Спин	C	D , cm^{-1}	E , cm^{-1}	g_x	g_y	g_z
Тример	1/2	66%			2,050	2,100	2,210
Тример	3/2	34%	0,01767	0,01300	2,110	2,030	2,190

1. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., 1972. Т. 1, 2.

2. Belford G., Belford R.L., Burkhaven J.F. Eigenfields: A practical direct calculation of resonance fields and intensities for field-swept fixed-frequency spectrometers // J. Magn. Res. 1973. Vol. 11. P. 251–265.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЦИНКА С N,S ЛИГАНДНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

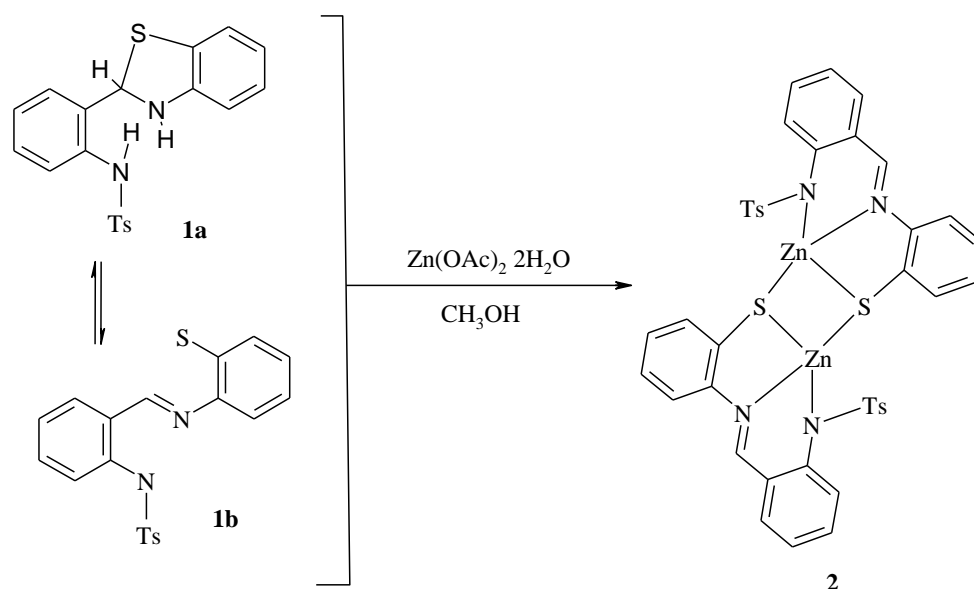
*А.И. Ураев¹, В.Г. Власенко², Н.И. Макарова¹, Е.В. Коршунова¹,
А.С. Бурлов¹*

*¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

*²НИИ физики ЮФУ, Россия, г. Ростов-на-Дону, Россия
garn@ipoc.rsu.ru*

Комплексы цинка с азотхалькогенным лигандным окружением могут быть использованы как синтетические модели ряда важнейших цинксодержащих негемовых протеинов, а также в качестве активных слоев для изготовления электролюминесцентных устройств.

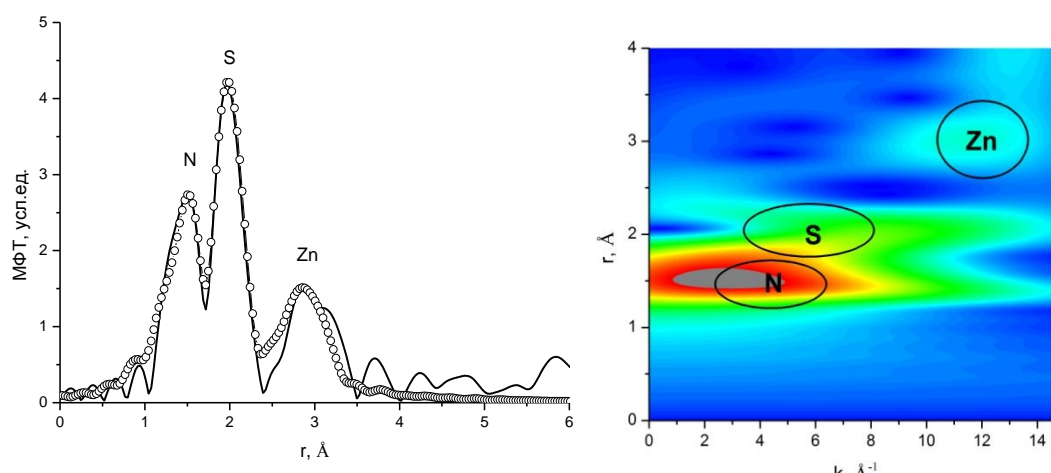
В результате реакции ацетата цинка и основания Шиффа **1**, который в растворе, по данным ЯМР и ИК спектроскопии, находится в виде тиазолинового таутомера **1a**, получен биядерный комплекс Zn(II) **2**.



Строение металлохелата **2** установлено на основании анализа EXAFS рентгеновского Zn K-края поглощения, ИК, ЯМР ¹H электронной спектроскопии. В ЯМР ¹H спектрах соединения

1a наблюдаются дублетные сигналы протонов СН, NH групп тиазолинового фрагмента при $\delta = 6,7-6,8$ м.д., которые в результате комплексообразования трансформируются в синглетный сигнал протона СН=N фрагмента в области 8,8–8,9 м.д. В ИК-спектрах металлохелата **2** отмечается полоса валентных колебаний азометиновой связи в районе 1610 см^{-1} .

Данные рентгеновской спектроскопии поглощения (см. рисунок) с использованием вейвлет-преобразования EXAFS однозначно свидетельствуют о биядерном строении комплекса **2**, в котором расстояние между атомами металла составляет $3,25\text{ \AA}$. Средние значения длин связей Zn-N, Zn-S равны $2,01\text{ \AA}$ и $2,42\text{ \AA}$, соответственно.



МФТ XAFS Zn K – края комплекса **2** (экспериментальные МФТ – сплошная линия, теория – кружки) и соответствующая вейвлет-карта

Электронный спектр поглощения комплекса цинка **2** в растворе CH_2Cl_2 характеризуется длинноволновой полосой поглощения при 406 нм и плечом при 370 нм, которые отсутствуют в спектре лиганда. В растворе CH_2Cl_2 это соединение обладает флуоресценцией с максимумом при 515 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания (базовая часть) по проекту № 1895. ИК и ЯМР экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

НОВЫЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНЫ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-ПИРАЗОЛ-5-ТИОНА

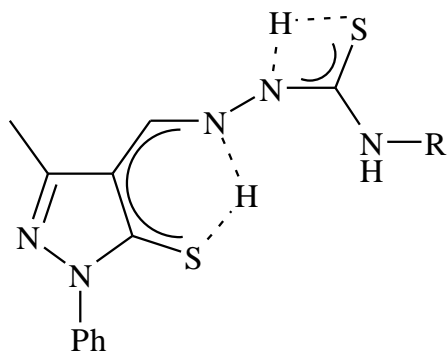
*А.И. Ураев¹, Л.Д. Попов², Е.В. Коршунова¹, А.С. Бурлов¹,
М.С. Коробов¹*

*¹Научно-исследовательский институт физической
и органической химии Южного федерального университета
г. Ростов-на-Дону, Россия*

*²Химический факультет Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
garn@ipoc.rsu.ru*

Устойчивый интерес к химии производных пиразола и тиосемикарбазонов определяется широким спектром их биологической активности (антираковая, противовирусная, антиоксидантная и т.д.). Кроме того, некоторые тиосемикарбазоны производных пиразола демонстрируют фототаутомерные свойства в твердой фазе и могут быть использованы для создания ячеек оптической памяти, молекулярных переключателей и датчиков. Фотохромизм таких соединений объясняется переходом между енольной и кетонной таутомерными формами в результате внутри-, межмолекулярного переноса протона в ходе фотореакции. Синтез новых тиосемикарбазонов пиразольного ряда может расширить круг соединений для создания перспективных оптических материалов и позволить глубже понять механизмы фотореакций.

Для исследования влияния атома серы при гетероциклическом фрагменте на физико-химические свойства соединений проведен синтез тиосемикарбазонов 1-фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразола (**1a–e**). Соединения получены непосредственным взаимодействием 5-меркаптопиразольного альдегида и соответствующих тиосемикарбазидов в среде метилового спирта.



1 a-e

R = H (**a**), CH₂CH=CH₂ (**b**), CH₂CH₂C₆H₅ (**c**), C₆H₅ (**d**) *p*-C₆H₄CH₃ (**e**)

R = H (**a**)

Полученные органические серосодержащие производные гидразина исследованы методами ИК, ЯМР ¹H спектроскопии. ИК спектры характеризуются наличием полос колебаний NH групп при 3410–3100 см⁻¹. Полосы в области 1590–1598 см⁻¹, 780 – 815 см⁻¹ были отнесены к валентным колебаниям C=N и C=S связям соответственно. В спектрах ЯМР ¹H соединений **1a–e** наблюдаются уширенные синглетные сигналы протонов CHN группы в области 7,7–9,4 м.д. Протоны NH групп проявляются в виде уширенных синглетных сигналов при 7,3–7,9 м.д. и в виде синглетных сигналов в области 11,4–11,8 м.д. Отсутствие спин-спинового взаимодействия протонов =CH-NH- группы, характерного для тион-енаминового таутомера пиразольного фрагмента молекулы, может свидетельствовать о смещении таутомерного равновесия в сторону бензоидной формы или быстром межмолекулярном протонном обмене.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ЮФУ (базовая часть) №213.01-2014/005ВГ.

ИК и ЯМР экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СЭНДВИЧЕВЫХ ДИМЕРОВ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

*А.А. Филиппова, А.А. Воронина, И.А. Кузьмин, А.С. Вашурин,
М.И. Разумов, С.Г. Пуховская*

*Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
anna.filippova96@gmail.com*

Нековалентная самосборка – это уникальное природное явление, которое включает формирование упорядоченных структур на молекулярном уровне. Применение стратегии самосборки на основе кооперативных межмолекулярных взаимодействий является основой для биомиметического подхода технологии создания материалов по принципу «снизу-вверх».

В настоящей работе изучены процессы направленного формирования нековалентных агрегатов анионных тетрапирольных макрогетероциклов с участием малых органических лигандов. Установлено, что в растворах макроциклы присутствуют в виде самоассоциатов Н-типа. Увеличение числа ионогенных групп на периферии макромолекулы способствует перестройке Н-агрегатов в J-димеры. Конкурирующее координационное взаимодействие введенного дополнительно электронодонорного лиганда, за катион фталоцианинового макроцикла, приводит к перестройке J-ассоциатов в димеры сэндвичевого типа и мономерные формы. В свою очередь они могут быть строительными блоками ассоциатов более высокого порядка. π -Взаимодействие сэндвичевых димеров и мономеров между собой способствует упорядочиванию структуры ассоциатов и формированию колончатых супрамолекулярных фталоцианиновых систем. Для всех типов ассоциатов рассчитаны константы устойчивости и состав.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-2776.2015.3)

DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНС- И ЦИС-ИЗОМЕРОВ БИС-ХЕЛАТОВ $d^8(\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+})$ -МЕТАЛЛОВ С КООРДИНАЦИОННЫМ УЗЛОМ MN_2Y_2 ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЗОМЕТИНОВ

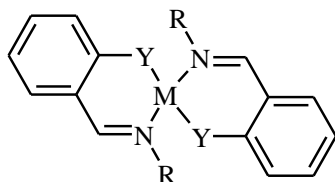
Н.Н. Харабаев

НИИ физической и органической химии ЮФУ,

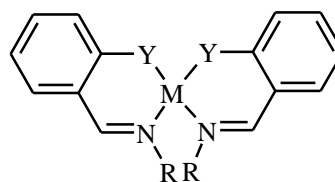
г. Ростов-на-Дону, Россия

kharabayev@aanet.ru

В рамках метода теории функционала плотности (DFT) проведено квантово-химическое моделирование структуры *транс*- и *цис*-изомеров комплексов бис-хелатов $d^8(\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+})$ -металлов с координационным узлом MN_2Y_2 ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) на основе алифатических азометинов **I** ($\text{R} = \text{CH}_3$).



1a (*транс*-изомер)



1b (*цис*-изомер)

I ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}); \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; \text{R} = \text{CH}_3$).

DFT-расчеты серии низкоспиновых *транс*- и *цис*-изомеров комплексов **I** выполнены с использованием гибридного функционала B3LYP в сочетании с базисом 6-311++G(d,p) для комплексов Ni(II) и базисом SDD для комплексов Pd(II) и Pt(II).

Согласно расчетам, для комплексов с координационным узлом MN_2O_2 ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$) энергетически предпочтительна *транс*- по сравнению с *цис*-конфигурацией (табл. 1). При переходе от O- к S- и далее к Se-содержащим комплексам различие по полной энергии между *транс*- и *цис*-изомерами бис-хелатов Ni(II), Pd(II), Pt(II) существенно уменьшается (табл. 1).

Полученная зависимость относительной устойчивости *транс*- и *цис*-изомеров бис-хелатных комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II) от состава лигирующих атомов N_2O_2 , N_2S_2 , N_2Se_2 интерпретирована по аналогии с работой [1], исходя из особенностей конформации O-, S-, Se-содержащих металлоциклов, различающихся степенью перегиба (величиной ϕ) по линии донорных атомов N–Y (табл. 2).

Таблица 1

Относительные энергии (ΔE , ккал/моль) и относительные энергии с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) *транс*- и *цис*-изомеров комплексов **I** ($M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)$; $Y = O, S, Se$)

Изомеры	NiN ₂ O ₂		PdN ₂ O ₂		PtN ₂ O ₂	
	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
<i>транс</i> -	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>цис</i> -	13,3	12,1	17,1	16,5	16,9	16,6
Изомеры	NiN ₂ S ₂		PdN ₂ S ₂		PtN ₂ S ₂	
	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
<i>транс</i> -	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>цис</i> -	1,6	1,3	3,9	3,5	5,0	4,6
Изомеры	NiN ₂ Se ₂		PdN ₂ Se ₂		PtN ₂ Se ₂	
	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
<i>транс</i> -	0,3	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>цис</i> -	0,0	0,0	0,5	0,2	2,2	1,8

Таблица 2

Величины угла φ (град.) перегиба металлоциклов по линии донорных атомов N–Y в *транс*- и *цис*-изомерах комплексов **I**

Y	φ (N–Y)	NiN ₂ Y ₂		PdN ₂ Y ₂		PtN ₂ Y ₂	
		<i>транс</i> -	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -
Y=O	φ (N–O)	0,0	25,5	0,0	19,5	0,0	19,0
Y=S	φ (N–S)	40,0	37,5	39,0	40,0	37,5	39,5
Y=Se	φ (N–Se)	44,5	41,0	44,5	42,0	44,0	41,5

В отличие от уплощенных O-содержащих металлоциклов, для S- и Se-содержащих характерен заметный перегиб металлоциклов по линии донорных атомов N–S или N–Se (φ около 40°, табл. 2), что в *цис*-изомерах разводит в пространстве заместители R у атомов азота азометиновой группы, уменьшая различия для *транс*- и *цис*-изомеров комплексов в стерических межлигандных взаимодействиях и в величинах полных энергий (табл. 1).

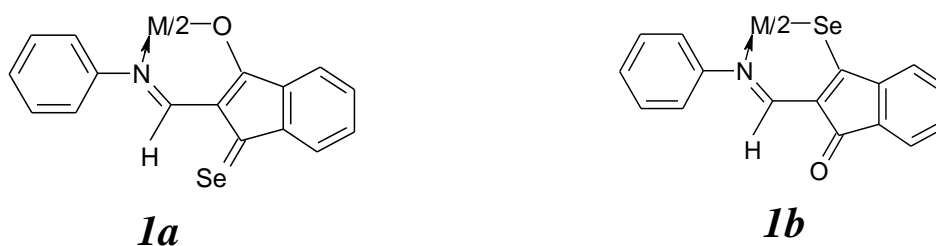
Работа выполнена в рамках Проектной части Госзадания в сфере научной деятельности (проект № 4.742.2014/К).

1. Харабаев Н.Н. и др. Теоретическое DFT-моделирование структуры бисхелатных комплексов Ni(II) на основе ароматических азометинов // Доклады АН. 2014. Т. 458. № 5. С. 555–558.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ
БИС-ХЕЛАТОВ Be(II) И Hg(II) С АМБИДЕНТАТНЫМИ
АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ
(КООРДИНАЦИОННЫЙ УЗЕЛ MN_2O_2 ИЛИ MN_2Se_2)**

Н.Н. Харабаев, Е.В. Коришунова, Д.В. Брень
 НИИ физической и органической химии ЮФУ,
 г. Ростов-на-Дону, Россия
kharabayev@aanet.ru

Методом теории функционала плотности (DFT) проведено квантово-химическое исследование конкурентной координации при формировании координационного узла (MN_2O_2 или MN_2Se_2) в бис-хелатах Be(II) и Hg(II) с амбидентатными лигандами (селенинданоновыми производными азометинов (**1a**, **1b**)).



M = Be(II), Hg(II)

С учетом зависимости результатов DFT-расчетов от типа функционала проведены расчеты *a*- и *b*-изомеров комплексов Be(II) и Hg(II) с использованием трёх гибридных функционалов: PBE0, TPSSh, B3LYP в сочетании с базисами 6-311++G(d,p) для комплексов бериллия и SDD для комплексов ртути (см. таблицу).

Расчитанные относительные энергии (ΔE , ккал/моль)
 и относительные энергии с учетом нулевых колебаний
 (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) *a*- и *b*-изомеров комплексов **1**

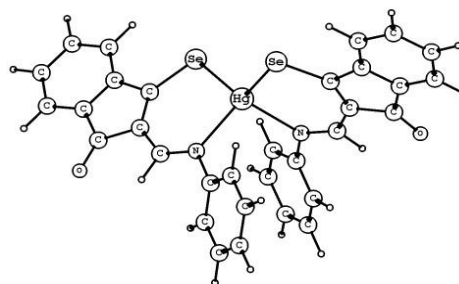
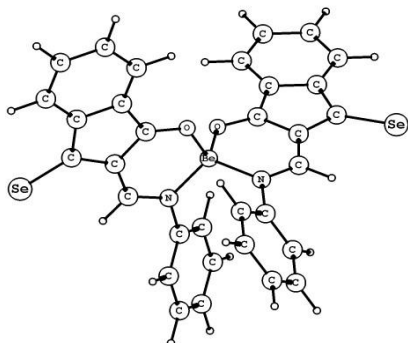
Металл	Изомеры	Функционалы DFT-метода					
		PBE0		TPSSh		B3LYP	
		ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
M = Be(II)	<i>a</i> (MN_2O_2)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	<i>b</i> (MN_2Se_2)	19,5	18,5	20,7	19,8	24,7	23,7
M = Hg(II)	<i>a</i> (MN_2O_2)	10,6	11,4	8,4	9,0	6,8	7,6
	<i>b</i> (MN_2Se_2)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Согласно расчетам, для всех использованных функционалов *a*-изомер комплексов Ве(II) с узлом ВеN₂O₂ энергетически выгоднее *b*-изомера с узлом ВеN₂Se₂, а для комплексов ртути, наоборот, более устойчивым является *b*-изомер с узлом HgN₂Se₂.

Полученный результат (предпочтение комплексов с жестко-жестким (Ве–О) или мягко-мягким (Hg–Se) по сравнению со смешанным (Ве–Se или Hg–О) типом кислотно-основных взаимодействий) согласуется с принципом Пирсона ЖМКО.

Таким образом, установлено, что (как и в случае комплексов Ве(II) и Hg(II) с тиоинданоновыми производными азометинов [1] (узел MN₂O₂ или MN₂S₂)) регулирование конкурентной координацией при формировании узла MN₂O₂ или MN₂Se₂ может быть описано в рамках концепции Пирсона ЖМКО.

Молекулярные структуры сопоставляемых между собой *a*- и *b*-изомеров комплексов Ве(II) и Hg(II) имеют однотипную (*псевдо*-тетраэдрическую) конфигурацию (см. рисунок), что нивелирует влияние вкладов конфигурационных эффектов в рассчитанные величины относительных энергий изомерных структур.



a(ВеN₂O₂)-изомер комплекса *I*

b(HgN₂Se₂)-изомер комплекса *I*

Рассчитанные (DFT/B3LYP) молекулярные структуры энергетически выгодных изомеров комплексов Ве(II) и Hg(II)

Работа выполнена в рамках Проектной части Госзадания в сфере научной деятельности (проект № 4.742.2014/К).

1. Харабаев Н.Н. и др. Квантово-химическая модель формирования структуры координационного узла бис-хелатных комплексов Ве(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Hg(II) с полидентатными азометиновыми лигандами // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 7. С. 387–393.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТОТРОПНОЙ ТАУТОМЕРИИ В π -СОПРЯЖЕННЫХ (N,O)-ХЕЛАТАХ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОМЕТИНОВ, АЗИНОВ И АЗОЛОВ

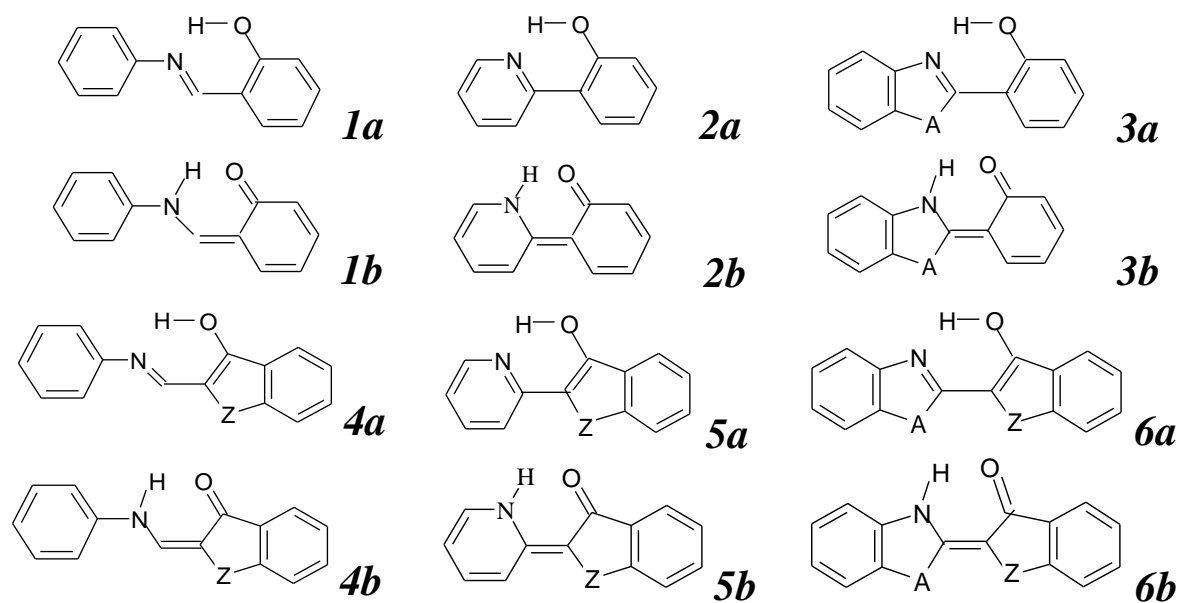
Н.Н. Харабаев

НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

kharabayev@aanet.ru

Методом теории функционала плотности в приближении DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) проведено квантово-химическое исследование относительной устойчивости енол-иминной (*a*) и кетон-иминной (*b*) прототропных таутомерных форм в π -сопряженных (N,O)-хелатах на основе гетероциклических производных азометинов (**1, 4**), азинов (**2, 5**) и бензазолов (**3, 6**).



A = NH, O, S; Z = NH, O, S, CH₂, CO, CS

Согласно DFT-расчетам, для гидроксифенильных производных как азометинов, так и их циклических аналогов (пиридина и бензазолов) характерна енол-иминная *a*-форма (табл. 1), в отличие от индандионовых (Z = CO) и тиоинданоновых (Z = CS) производных, для которых предпочтительна кетон-иминная *b*-форма [1]. Однако для других (Z = NH, O, S, CH₂) производных пиридина и бензазолов предпочтительна *a*-форма, в отличие от *b*-формы соответствующих производных азометинов (табл. 2).

Таблица 1

Относительная энергия ΔE (ккал/моль) *a*- и *b*-изомеров молекул 1–3

Изомеры	1	2	3(A = NH)	3(A = O)	3(A = S)
<i>a</i> -изомер	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>b</i> -изомер	4,7	–*	9,5	–*	–*

* в расчетах обнаруживается только *a*-форма.

Таблица 2

Наиболее выгодные *a*- или *b*-таутомерные формы молекул 4–6
(в скобках приведены абсолютные значения разности
полных энергий $|\Delta E|$ (ккал/моль) *a*- и *b*-изомеров)

Соединения	Z = NH	Z = O	Z = S	Z = CH ₂	Z = CO	Z = CS
4	<i>b</i> (4,0)	<i>b</i> (5,8)	<i>b</i> (4,8)	<i>b</i> (8,0)	<i>b</i> (12,3)	<i>b</i> (12,1)
5	<i>a</i> (5,7)	<i>a</i> (4,7)	<i>a</i> (3,9)	<i>a</i> (1,5)	<i>b</i> (4,0)	<i>b</i> (4,7)
6 (A = NH)	<i>a</i> (4,2)	<i>a</i> (3,2)	<i>a</i> (2,4)	<i>a</i> (0,1)	<i>b</i> (8,0)	<i>b</i> (9,2)
6 (A = O)	<i>a</i> (7,2)	<i>a</i> (4,9)	<i>a</i> (4,7)	<i>a</i> (1,9)	<i>b</i> (3,6)	<i>b</i> (3,8)
6 (A = S)	<i>a</i> (4,6)	<i>a</i> (3,1)	<i>a</i> (2,8)	<i>a</i> (0,3)	<i>b</i> (5,6)	<i>b</i> (6,4)

Расчет переходного состояния прототропной реакции *a*→*b* в молекулах 4–6 выявил закономерную зависимость барьера (δ) этой реакции от состава гетероцикла (Z=NH, O, S, CH₂, CO, CS), аннелированного к Н-циклу (табл. 3).

Таблица 3

Барьер реакции *a*→*b* (δ , ккал/моль) в соединениях 4–6

Соединения	Z = NH	Z = O	Z = S	Z = CH ₂	Z = CO	Z = CS
4	4,6	4,3	3,3	1,7	0,8	0,6
5	7,8	7,7	5,9	4,9	1,9	0,8
6 (A = NH)	8,4	8,7	6,5	5,5	2,9	1,7
6 (A = O)	11,0	9,7	8,4	7,1	3,7	3,1
6 (A = S)	8,7	8,3	6,7	5,7	2,9	1,8

Таким образом, на основании DFT-расчетов установлена зависимость относительной устойчивости енол-иминной (*a*) и кетон-иминной (*b*) таутомерных форм в рассмотренном ряду гетероциклических производных азометинов, азинов и бензазолов.

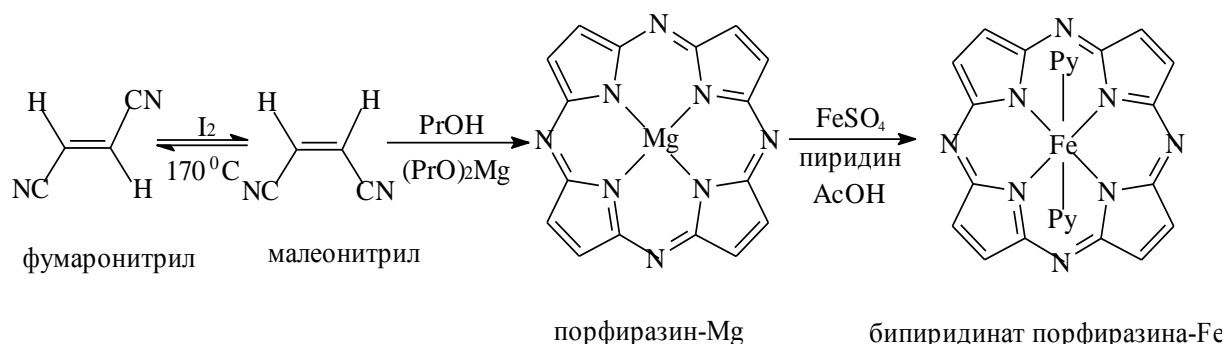
Работа выполнена в рамках Проектной части Госзадания в сфере научной деятельности (проект № 4.742.2014/К).

1. Харабаев Н.Н. и др. Квантовохимическое моделирование структуры бисхелатных комплексов Ni(II) на основе циклических аналогов азометинов // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 7. С. 1178–1186.

КОМПЛЕКСЫ НЕЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРАЗИНА С МАГНИЕМ И ЖЕЛЕЗОМ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Н.В. Харитонова, М. Хамдуш, П. Стужин
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия
Kharitonovanadya@mail.ru

Хотя незамещённый порфиразин (H_2PA) был впервые синтезирован ещё в 1952 г. [1], до сих пор его комплексы остаются малоизученными. В докладе рассмотрены особенности синтеза комплексов H_2PA с магнием и железом, показаны возможности образования различных координационных форм комплексов железа, отличающихся окислительным и спиновым состоянием центрального атома. Полученные новые металлопорфиразины охарактеризованы методами электронной, ИК и 1H ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии MALDI-TOF.



Порфиразин магния ($MgPA$) был синтезирован из малеодинитрила, полученного изомеризацией фумародинитрила, путём темплатной циклотетрамеризации в *n*-пропанол с $(PrO)_2Mg$. При этом впервые обнаружено образование побочной восстановленной формы, характеризующейся наличием в ЭСП широкой полосы поглощения с максимумом 498 нм (спектр 2 на рис. 1). Показана возможность замещения аксиальных лигандов в гексакоординационных комплексах $Fe(II)$ [$L_2Fe^{II}PA$] ($L = Py, Im$), а также их окисления в кислой среде с образованием пентакоординационных комплексов $Fe(III)$ [$XFe^{III}PA$] ($X = Cl, CH_3COO, CF_3COO$) (спектр 2 на рис.2). Изучены также условия образования и спектральные свойства μ -оксодимерного

комплекса $[\mu\text{-O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{PA})_2]$ (спектр 3 на рис.2), а также μ -нитридного аналога $[\mu\text{-N}(\text{Fe}^{\text{III}/2}\text{PA})_2]$.

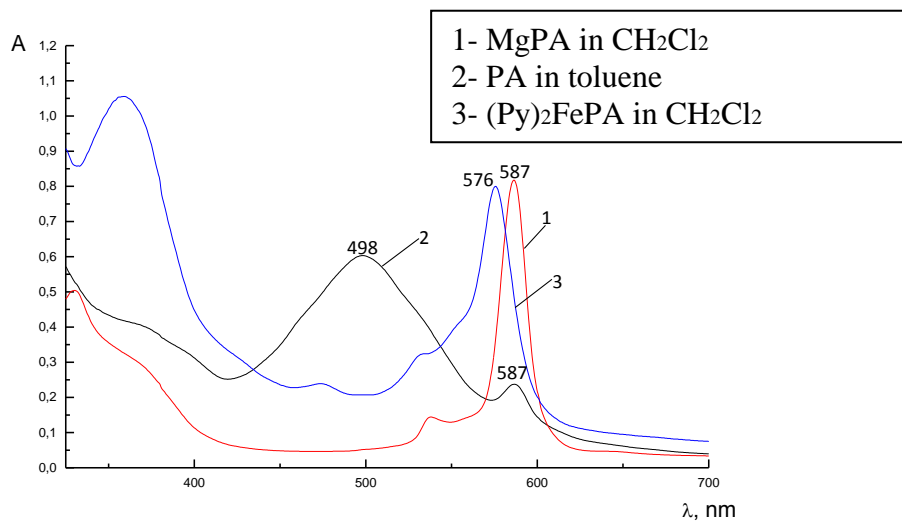


Рис.1. ЭСП порфирина и его комплексов с магнием(II) и железом(II)

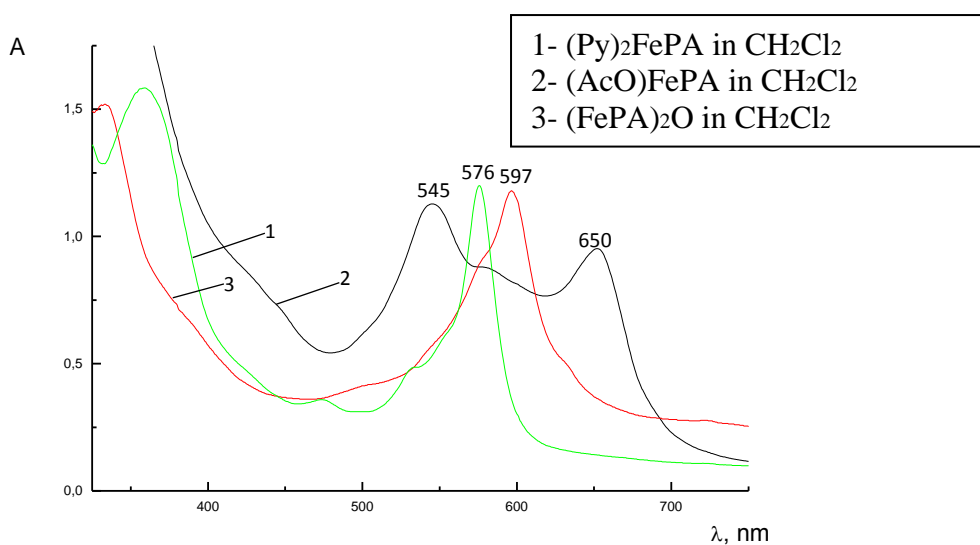


Рис.2. ЭСП различных координационных форм комплексов порфирина с железом

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-91054).

1. Linstead R.P. Tetrazaporphin and its Metallic Derivatives // Journal Of The Chemical Society. 1952. № 22. P. 4839–4846.

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРТО-, МЕТА- И ПАРА-АМИНОБЕНЗОАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

*В.И. Царюк¹, К.П. Журавлев¹, В.А. Кудряшова¹, В.Ф. Золин¹,
А.В. Вологжанина²*

¹*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
РАН, г. Фрязино, Россия*

²*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
vtsaryuk@mail.ru*

Аминобензоаты лантанидов, имеющие высокий квантовый выход люминесценции, представляют интерес для применения в устройствах молекулярной электроники, солнечных ячейках, светопреобразующих материалах и т.д.

Изучена связь между фотофизическими характеристиками и особенностями строения для четырех пар *o*-, *m*- и *p*-аминобензоатов (ABenz) европия и тербия. Определены кристаллические структуры соединений: [Tb(2-ABenz)₃(H₂O)], [Eu(3-ABenz)₃(H₂O)₃], [Eu(3-ABenz)₃(H₂O)₃]·3H₂O и [Eu(4-ABenz)₃(H₂O)]. Структура [Eu(3-ABenz)₃(H₂O)₃] относится к новому типу *m*-аминобензоатов лантанидов с пространственной группой симметрии *R*3̄. Проанализировано строение центров люминесценции Ln³⁺ (C₃) в двух *m*-аминобензоатах с тригональной структурой. Координационный полиэдр иона Ln³⁺ в этих соединениях образован тремя хелатными COO⁻ группами и тремя молекулами воды, так что ближайшее окружение иона лантанида представляет собой трёхшапочную тригональную призму. Основные искажения координационного полиэдра LnO₉ вызваны разной длиной связей Ln-O(COO⁻) и Ln-O(H₂O) и поворотом шапки тригональной призмы относительно её основания. Перестройка полиэдра LnO₉ при встраивании трёх внешнесферных молекул H₂O в сеть водородных связей при переходе от [Ln(3-ABenz)₃(H₂O)₃] к [Ln(3-ABenz)₃(H₂O)₃]·3H₂O приводит к ослаблению искажений кристаллического поля. Это проявляется в спектрах люминесценции как потеря сверхрасщепления некоторых электронных уровней иона Ln³⁺ и

уменьшение общего штарковского расщепления состояний 7F_J во втором соединении (рис. 1).

Эффективность возбуждения люминесценции иона Ln^{3+} зависит от положения электронодонорной группы $-NH_2$ в ароматическом кольце. Полосы внутрелигандного переноса заряда (ВПЗ) во всех аминобензоатах тербия и в м-аминобензоатах европия могут быть использованы для возбуждения интенсивной люминесценции. Влияние о-, м- и п- NH_2 -замещения на распределение электронной плотности в лиганде проявляется как гипсохромный сдвиг полосы ВПЗ в спектрах возбуждения Tb^{3+} . Низкоэнергетические состояния переноса заряда (СПЗ) «лиганд–металл» идентифицированы в о- и п-аминобензоатах европия (рис. 2). Низкая сенсбилизация люминесценции Eu^{3+} в соединениях $[Eu(2-ABenz)_3(H_2O)]$ и $[Eu(4-ABenz)_3(H_2O)]$ обусловлена диссипацией энергии возбуждения через эти СПЗ. Введение дополнительного заместителя $-Cl$ в о-положение п-аминобензоата в комплексе европия приводит к понижению энергии СПЗ.

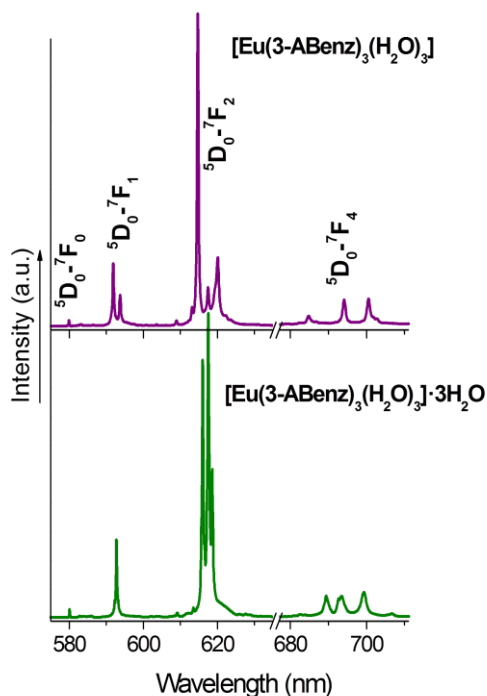


Рис. 1. Спектры люминесценции при 77 К

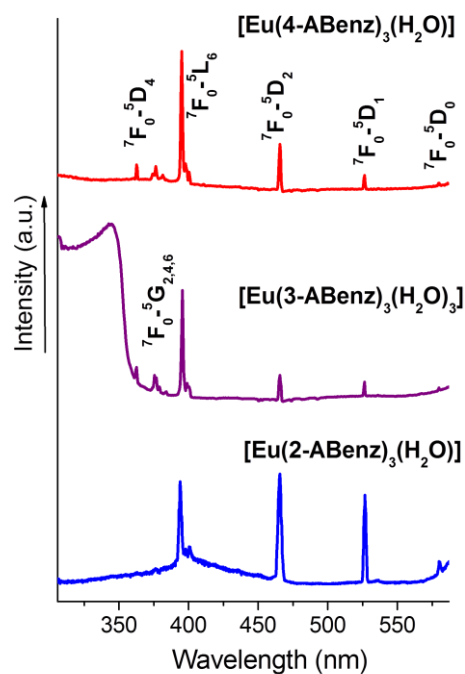


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции при 77 К

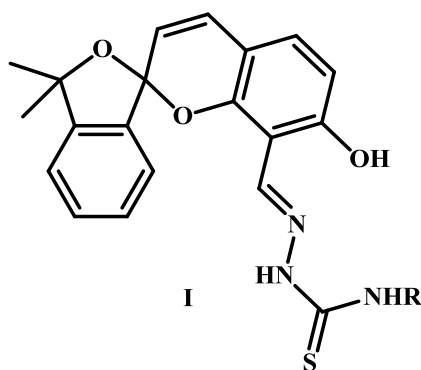
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И АЦИДОХРОМНЫХ СВОЙСТВ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ НА ОСНОВЕ 3',3'-ДИМЕТИЛ-7-ГИДРОКСИ-8-ФОРМИЛ- [2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2,1'-[2']-ОКСАИНДАНА]

*Т.В. Швыдко, А.О. Буланов, Ю.П. Туполова, А.А. Цатурян,
И.Н. Щербаков*

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
t.shvydko@mail.ru*

Спиропираны – класс органических фотохромных соединений, способных обратимо изменять структуру молекулы под действием внешнего излучения различного спектрального состава. Интерес к спиропиранам вызван возможностью применения материалов на их основе для создания устройств молекулярной электроники, спинтроники и фотоники.

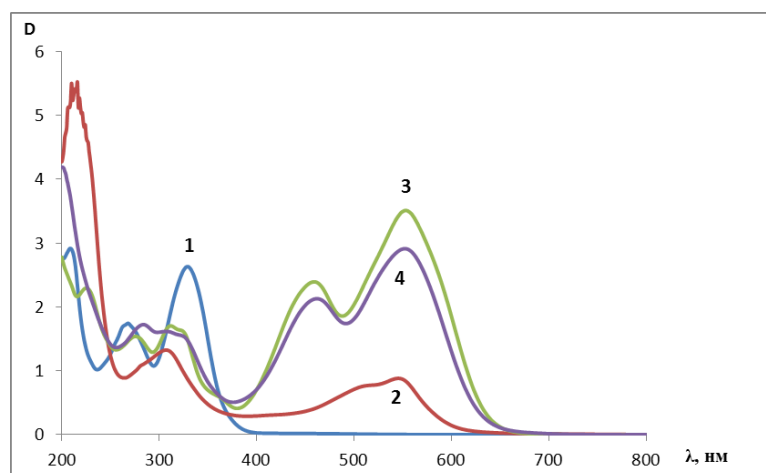
Ранее нами были впервые получены и описаны новые тиосемикарбазоны на основе 3',3'-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1'-[2']-оксаиндана] типа **I**, строение которых было установлено методами ¹Н ЯМР, ИК, электронной спектроскопии и квантово-химических расчетов.



R = a) H; b) Ph; c) p-CH₃Ph

Исследование комплексообразования таких тиосемикарбазонов в растворе представляет интерес в связи с потенциальной возможностью применения их в качестве хемосенсоров на ионы металлов. На рисунке в качестве примера представлены электронные спектры растворов тиосемикарбазона **Ia** в ацетонитриле после добавления Cu(ClO₄)₂, Ni(ClO₄)₂, Co(ClO₄)₂ в соотношении L/Me 1:100. Появление

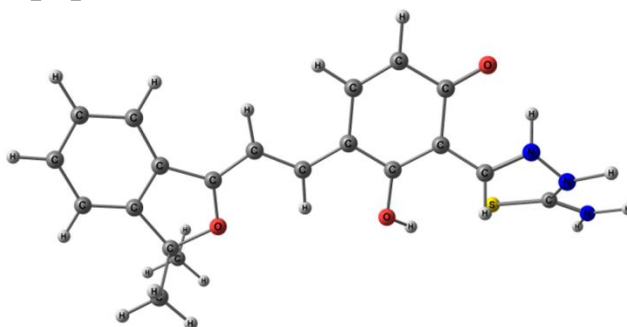
длинноволновой полосы поглощения в спектрах после добавления солей металлов указывает на образование в растворе комплексных соединений с «открытой» формой лиганда.



Спектры поглощения раствора соединения **Ia** в ацетонитриле ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ M): 1 – исходный раствор, 2 – после добавления избытка $Cu(ClO_4)_2$, 3 – $Ni(ClO_4)_2$, 4 – $Co(ClO_4)_2$

Для изучения ацидохромных свойств тиосемикарбазонов были проведены спектрофотометрические исследования. При $pH < 7$ наблюдается появление длинноволновой полосы поглощения, что может указывать на образование «открытой» формы тиосемикарбазона.

Можно предположить, что раскрытие пиранового цикла в присутствии кислоты приводит к образованию протонированной мероцианиновой формы:



Рассчитанный в рамках DFT электронный спектр хорошо согласуется с экспериментальным, что может служить косвенным доказательством нашего предположения.

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта ЮФУ № 213.01.-07.2014/03ПЧВГ.

СПИРОБЕНЗОПИРАН-ИНДОЛИНЫ НА ОСНОВЕ 5-БЕНЗОТИАЗОЛИЛ-4-ГИДРОКСИИЗОФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА

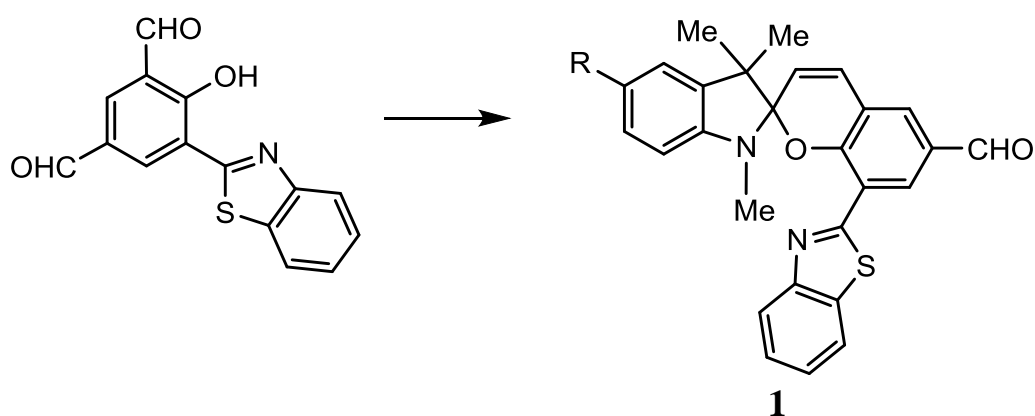
*К.Е. Шепеленко, Е.В. Соловьева, А.В. Чернышев,
Н.А. Волошин, И.А. Ростовцева, А.В. Метелица,
Н.С. Трофимова, В.И. Минкин*

*НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

photo@ipoc.sfedu.ru

Синтез и исследование новых фотохромных соединений для создания на их основе полифункциональных материалов для молекулярной электроники, химических сенсоров является одной из наиболее актуальных задач современной химии [1, 2]. Поиск новых органических фотохромных соединений с функциональными группами, способными к эффективной координации ионов металлов, – актуальная задача, имеющая большое значение для развития различных областей молекулярной электроники, хемосенсорики, мониторинга окружающей среды [1, 2].

В продолжение работ по синтезу новых фотохромных спиропиранов, как потенциальных хемосенсоров катионов тяжёлых металлов, на основе 5-(1,3-бензтиазол-2-ил)-4-гидроксиизофталового альдегида синтезированы индолиновые спиропираны **1**, содержащие формильную группу в положении 6 и 1,3-бензотиазольный заместитель в положении 8 бензопиранового фрагмента.



R = Cl, CF₃, NO₂

По данным ЯМР ^1H и электронной спектроскопии поглощения спиропираны **1** существуют в неполярных растворителях в спироциклической форме. Spiropyrans **1** проявляют фотохромные свойства при комнатной температуре – облучение бесцветных растворов ($\lambda_{max}^{abs} = 350\text{--}370$ нм) спироциклических изомеров вызывает окрашивание, связанное с обратимым образованием мероцианиновых изомеров ($\lambda_{max}^{abs} = 590\text{--}640$ нм). В присутствии катионов ряда металлов наблюдается термическая изомеризация спиробензопиран-индолинов **1** в интенсивно окрашенные комплексы мероцианиновой формы. Максимумы полос поглощения этих продуктов сдвинуты гипсохромно по отношению к полосе поглощения мероцианинового изомера. Устойчивость возрастает в ряду $\text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Значения логарифмов эффективных констант устойчивости комплексов лежат в диапазоне 2,4–8,2. Комплексные соединения полученных спиробензопиранов обладают фотохромными свойствами. При стационарном облучении интенсивно окрашенных растворов таких комплексов светом видимого диапазона происходит обесцвечивание вследствие протекания реакции фотодиссоциации комплекса на свободный ион металла и циклическую форму спиропирана, что позволяет управлять процессом комплексообразования. Рассчитанные значения квантовых выходов фотодиссоциации для комплексов соединений с ионами Zn и Cd составили 0,85–0,012, комплексы ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} устойчивы к облучению. Полученные спиропираны **1** представляют интерес как фотохромные соединения, чувствительные к присутствию в растворе катионов тяжелых металлов.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности (проект 1895).

1. Crano J.C., Guglielmetti R.J. (Eds.) Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Plenum Press: New York, 2002. Vol. I, II.

2. Feringa B.L., Browne W.R. (Eds.) Molecular Switches. Wiley. Weinheim, 2011. 2nd ed., Vol. 1,2.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{H})_2][\text{CoCl}_4]$

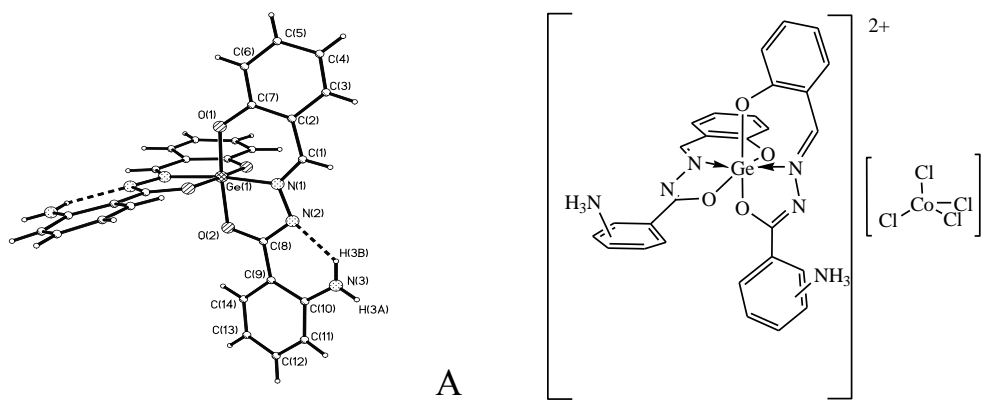
*Н.В. Шматкова¹, И.И. Сейфуллина¹,
В.Г. Власенко², С.И. Левченков³*

¹Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
г. Одесса, Украина

²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
nshmatkova@ukr.net

Факт протонирования экзохелатных амино-групп $\text{O}_{(\text{C-O})}-\text{N}_{(\text{CH=N})}-\text{O}_{(\text{Ph})}$ координированных 2-, 4- NH_2 -бензоилгидразонов 2-ОН-бенз- ($\text{NH}_2\text{-H}_2\text{Bs}$) и 2-ОН-1-нафталальдегидов в комплексах $\text{Ge}(\text{IV})$ состава $[\text{Ge}(\text{NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{HCl})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, где 2- NH_2 -(1), 4- NH_2 -(2) и $[\text{Ge}(\text{NH}_2\text{-Vnf}\cdot\text{HCl})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, стимулировал наш интерес к получению на их основе тетрахлокобальтатов комплексных катионов $\text{Ge}(\text{IV})$. Из систем «гидразоны – GeCl_4 – CoCl_2 – CH_3OH » выделены $[\text{Ge}(\text{NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{H})_2][\text{CoCl}_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, где 2- NH_2 (I), 4- NH_2 (II), состав доказан методами элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии, масс-спектрометрии. Исходя из практически одинакового набора основных полос поглощения в ИК спектрах всех комплексов, в I, II сохраняется координационный узел $\{\text{GeO}_4\text{N}_2\}$ (см. рисунок), реализующийся в (1, 2) в составе катиона $[\text{Ge}(\text{NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{H})_2]^{2+}$. Анализ спектров отражения и величины $\mu_{\text{эфф}}$ указывает на то, что в I, II атом кобальта находится в тетраэдрическом окружении.



Структура $\{\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2\}$ (A) в составе $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ и строение комплексов $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs}\cdot\text{H})_2][\text{CoCl}_4]$ (I, II) – (Б)

Точные значения параметров структуры ближайшего окружения ионов кобальта и германия в I, II определены методом рентгеновской спектроскопии поглощения EXAFS (см. таблицу). Анализ XANES Co и Ge K-краев показал близость геометрии ближайшего высокосимметричного октаэдрического окружения ионов германия и тетраэдрического – для ионов кобальта.

Анализ модулей Фурье-трансформат (МФТ) EXAFS GeK-краев спектров I, II показал, что основной пик соответствует рассеянию фотоэлектронной волны на шести ближайших атомах азота и кислорода лигандов, составляющих первую координационную сферу (см. таблицу). МФТ EXAFS CoK-краев состоят только из основного пика примерно равной амплитуды, который хорошо удовлетворяет модели локального атомного окружения иона кобальта 4 атомами хлора.

Параметры локального атомного окружения ионов германия и кобальта*, полученные из многосферной подгонки EXAFS-данных Ge и Co* K-краев поглощения (R – межатомные расстояния; N – КЧ; σ^2 – фактор Дебая–Валлера; Q – функция качества подгонки

Соединение	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	Атом	Q, %
I	4	1,88	0,0033	O/N	0,5
	2	1,94	0,0033	O/N	
	2	2,70	0,0033	C	
II	4	1,86	0,0028	O/N	2,2
	2	2,01	0,0028	O/N	
	2	2,68	0,0028	C	
I*	4	2,25	0,0055	Cl	0,04
II*	3,2	2,23	0,0055	Cl	2,2

Таким образом, в условиях «самосборки» создаются энергетические и стерические возможности формирования устойчивых тетрахлоркобальтатов(II) с сохранением в комплексном катионе формы координированного гидразона:



БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ С ПРОИЗВОДНЫМИ 3-ФОРМИЛПИРОНА И 3-ФОРМИЛКУМАРИНА. СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

И.Н. Щербаков¹, Л.Д. Попов¹, С.И. Левченков², В.В. Ткачев³, Г.Г. Александров⁴, А.А. Цатурян¹, О.В. Маевский¹, В.А. Коган¹

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

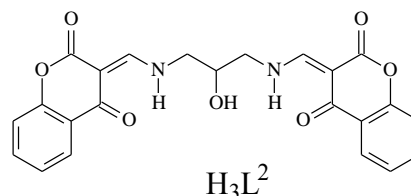
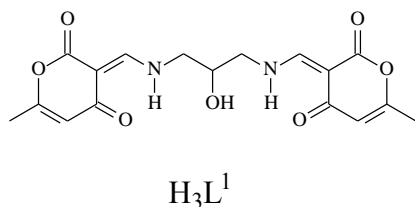
³Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

⁴Институт общей и неорганической химии

им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, Россия

shcherbakov@sfnu.ru

Синтезирован ряд биядерных комплексов Cu(II) с N₂O₃-донорными лигандами, полученными конденсацией 1,3-диаминопропанола-2 с 4-гидрокси-3-формил-6-метилпироном и 4-гидрокси-3-формилкумарином (H₃L¹ и H₃L², соответственно) состава [Cu₂Lⁿ(μ₂-br)], μ₂-br - экзогенный бидентатный мостиковый лиганд (7-азаиндолат (Az), CF₃COO⁻ и N₃⁻ ионы).

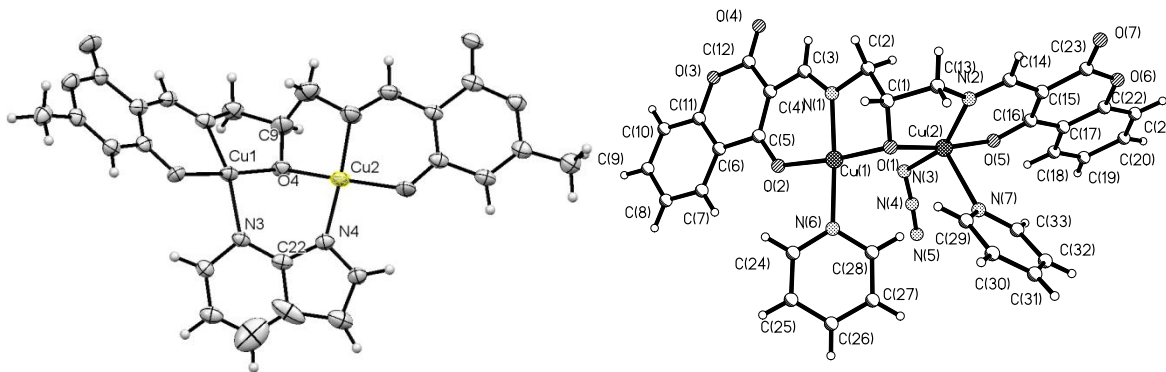


Проведено комплексное физико-химическое исследование полученных соединений методами ИК, электронной, EXAFS спектроскопии, магнетохимии и термогравиметрии.

Для соединения [Cu₂L¹(μ₂-Az)] было проведено рентгеноструктурное исследование (см. рисунок, слева).

В комплексе реализуется конформация полидентатного лиганда с большим перегибом по линии связи C9-O4 (конформация типа «крыша»), угол Cu1O4Cu2 составляет 113.3°, что обуславливает значительное обменное взаимодействие ферромагнитного типа ($2J = +184 \text{ см}^{-1}$).

Также ферромагнитный обмен зарегистрирован в комплексе состава [Cu₂L¹(μ₂-CF₃COO)] ($2J = +40 \text{ см}^{-1}$), что позволяет предположить сходную конформацию биядерного фрагмента.



Молекулярная структура комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\mu_2\text{-Az})]$ (слева) и аддукта $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\mu_2\text{-N}_3)] \cdot 2\text{Py}$ (справа)

При медленной перекристаллизации из пиридина продукта взаимодействия H_3L^2 с ацетатом $\text{Cu}(\text{II})$ в присутствии азид-иона натрия был получен аддукт состава $[\text{Cu}_2\text{L}^2(\mu_2\text{-N}_3)] \cdot 2\text{Py}$ (Py = пиридин), молекулярная структура которого по данным РСА представлена на рисунке справа. Интересной особенностью комплекса является различное положение пиридиновых лигандов в координационной сфере ионов биядерного фрагмента – в экваториальном положении $\text{Cu}(1)$ и в аксиальной – $\text{Cu}(2)$ позиции, что приводит и к неэквивалентной координации азид-иона – в аксиальном положении $\text{Cu}(1)$ и экваториальном – $\text{Cu}(2)$ ($d(\text{Cu}(1)\text{-N}(3)) = 2,667\text{\AA}$, $d(\text{Cu}(2)\text{-N}(3)) = 1,993\text{\AA}$). В целом, реализуется искаженная структура комплекса с перегибом по линии $\text{O}(1)\text{-C}(1)$ с малым значением угла $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{Cu}(2)$ – $110,3^\circ$. Такое строение определяет слабое ферромагнитное взаимодействие между ионами Cu ($2J = +5\text{ см}^{-1}$).

Проведено квантово-химическое моделирование обменного взаимодействия для различных изомеров полученных соединений в рамках метода «нарушенной симметрии» (B3LYP/6-311G(d)). Показано, что основным фактором, определяющим обмен ферромагнитного типа в рассматриваемых комплексах, является конформация полидентатного лиганда. В случае «симметричной» конформации, по результатам расчета, должен наблюдаться антиферромагнитный обмен между парамагнитными центрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00788).

ТЕТРАЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС МЕДИ(II) С 4-ГИДРОКСИ-3-ФОРМИЛКУМАРИНОМ

*И.Н. Щербаков¹, Л.Д. Попов¹, С.И. Левченков²,
Г.Г. Александров³, А.А. Цатурян¹, О.В. Маевский¹, В.А. Коган¹*

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

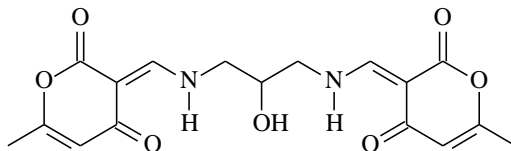
²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

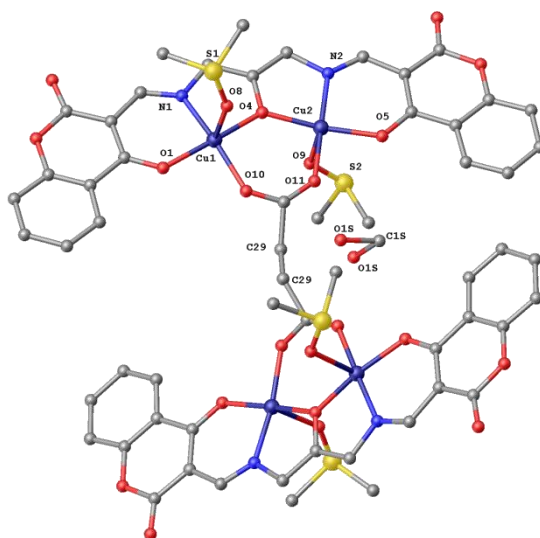
shcherbakov@sfnu.ru

Реакцией ацетата меди(II) с продуктом конденсации 1,3-диаминопропанола-2 с 4-гидрокси-3-формилкумарином (H₃L) в присутствии ацетилендикарбоновой кислоты получен комплекс состава [(Cu₂L(DMSO)₂)₂(OOC≡CCOO)]·CH₃OH (I).



H₃L

Проведено его ИК-, УФ/вид спектроскопическое и РСА исследование. Молекулярное строение показано на рисунке.



Молекулярная структура комплекса I

Молекула соединения включает два биядерных фрагмента состава $[(\text{Cu}_2\text{L}(\text{DMSO})_2)]$, в которых к каждому из ионов меди аксиально координировано по одной молекуле диметилсульфоксида (DMSO , $d(\text{Cu}\cdots\text{O} = \text{S}) = 2,388$ и $2,350$ Å) по разные стороны от плоскости фрагмента, которые соединены между собой ацетилендикарбонильным мостиком за счет μ_2 -координации карбоксильных групп к ионам меди биядерных фрагментов ($d(\text{Cu}1\cdots\text{O}10) = 1,964$ Å, $d(\text{Cu}2\cdots\text{O}11) = 1,933$ Å). Тетраядерный комплекс имеет симметрию C_2 , ось проходит через середину связи $\text{C}29\equiv\text{C}29^i$ ($d = 1,27(2)$ Å) ацетиленового мостика (преобразование симметрии: (i) -x, y, -z+1/2). Ацетилендикарбонильный линкер нелинеен, валентный угол $\text{C}29^i\equiv\text{C}29-\text{C}28$ составляет $147,2(15)^\circ$. Плоскости двух биядерных фрагментов развернуты вокруг ацетиленового линкера примерно на 30° .

Положение сольватной молекулы метанола неупорядочено, неупорядочен также атом O11 карбоксильной группы и атомы C29 ацетиленового фрагмента.

Строение каждого из биядерных фрагментов близко к планарному. Координационный полиэдр ионов меди может быть отнесен к квадратно-пирамидальному, базальную плоскость пирамиды составляют донорные атомы азота и кислорода пентадентатного N_2O_3 -донорного лиганда и атомы кислорода дикарбоксилатного мостика. Валентный угол при μ_2 -мостиковом алкоксидном атоме кислорода O4 ($\text{Cu}1-\text{O}4-\text{Cu}2$) составляет $132,3(15)^\circ$, благодаря чему расстояние между ионами меди составляет $d = 3,483$ Å. Такое строение предполагает возможность достаточно сильного обменного взаимодействия антиферромагнитного типа между ионами меди внутри фрагмента (экспериментальное магнетохимическое исследование планируется позднее).

Проведено квантово-химическое моделирование электронного и пространственного строения (уровень теории B3LYP/6-311G(d)) и обменного взаимодействия в рамках метода «нарушенной симметрии».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00788).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНАТА АЛЮМИНИЯ И 2-ФЕНОКСИБЕНЗОАТА ТЕРБИЯ(III)

А.А. Капустина, А.А. Николаев, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
kapustina_annia@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется поиску менее энергоёмких источников энергии и средств отображения информации. Одно из перспективных направлений в этой области – это OLED-технология.

OLED – органический светоизлучающий диод, представляющий собой сложную многослойную структуру, где основным является люминесцентный слой. Но не все люминесцирующие вещества способны образовывать однородную пленку с заданными свойствами. Наиболее простым способом получения тонкопленочных материалов является метод центрифужного полива (spin-coating). Однако в литературе не указываются точные параметры нанесения раствора, хотя практика показывает, что этот вопрос требует отдельного тщательного рассмотрения.

Объектами исследования являлись 8-гидроксихинолинат алюминия и 2-феноксibenзоат тербия(III), которые достаточно хорошо растворимы в хлороформе и ацетонитриле.

В ходе работы были определены наилучшие параметры получения тонких плёнок 8-гидроксихинолината алюминия (из хлороформа) и 2-феноксibenзоата тербия(III) (из хлороформа и ацетонитрила) методом центрифужного полива.

Установлена толщина и однородность полученных плёнок 2-феноксibenзоата тербия(III), а также изучена их люминесценция.

Установлено, что для 8-гидроксихинолината алюминия метод центрифужного полива из раствора хлороформа непригоден ввиду его быстрой кристаллизации.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА С α -АЛАНИНОМ

В.И. Зеленов, Е.О. Андрийченко, Т.В. Гулина

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
const-91@mail.ru*

К настоящему времени нами проведен ряд работ, посвященных электрохимическому синтезу комплексных соединений с биологически активными лигандами [1].

Цель настоящей работы – установить характер влияния параметров электрохимического синтеза координационных соединений меди и цинка с аланином на состав и строение полученных продуктов и определить оптимальные условия синтеза.

Выбор объекта исследования обусловлен тем, что комплексные соединения биометаллов с аминокислотами представляют собой перспективный класс биологически активных соединений, ввиду чего проблема оптимизации процессов их получения является актуальной.

Синтез осуществлялся по ранее описанной нами методике в двухэлектродной ячейке с использованием потенциостатического режима [2].

В результате проведенных исследований установлено, что для синтеза комплексных соединений меди оптимальная плотность тока лежит в пределах от 5 до 8 мА/см², а в случае соединений цинка – от 3 до 5 мА/см².

Установлено, что при более низких значениях плотности тока процесс практически не протекает, а при более высоких наблюдается образование дендритов и загрязнение осадков порошком металла.

Изменение плотности тока в ходе процессов синтеза носило нелинейный характер. На первом этапе наблюдалось резкое падение плотности тока с последующим интенсивным подъемом. На втором этапе происходило плавное снижение плотности тока. Первый эффект, согласно литературным данным, связан с изменениями площади поверхности электрода вследствие неравномерности электрохимического растворения металла.

Второй эффект объясняется высокой адгезией образующегося вещества к поверхности электрода.

Выявлена роль растворителя в процессах электрохимического синтеза. Показано, что для ряда этанол – ацетонитрил – ДМФА характер влияния растворителя меняется, и среда может быть как индифферентной, так и принимать участие в промежуточных стадиях процесса.

Показано, что в качестве фонового электролита предпочтительно использовать хлорид калия или лития, что связано со способностью хлорид-иона активировать поверхность электрода и способствовать переходу ионов меди в раствор.

В ИК-спектрах синтезированных веществ полосы поглощения карбоксильной группы лиганда претерпевают характерное смещение в длинноволновую область по сравнению с исходным (некоординированным) α -аланином. В то же время для полос поглощения группы $-\text{NH}_2$ значительного смещения не наблюдается, что может свидетельствовать о связывании лиганда с ионами меди и цинка только по карбоксильной группе. Косвенным подтверждением этому является результат элементного анализа, согласно которому соотношение компонентов M:L составляет 1:2.

Разность волновых чисел, соответствующих максимумам полос поглощения асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы, свидетельствует о том, что связывание в образовавшихся соединениях носит бидентатный характер.

1. Зеленов В.И., Цокур М.Н., Шабанова И.В. Электрохимический синтез бензоата меди // Журнал общей химии. 2008. №11. С. 1930.

2. Зеленов В.И., Ильченко Г.П., Катков А.Е., Стороженко Т.П. и др. Патент РФ №2281935. Способ получения ацетилацетонатов металлов меди(II) и цинка(II).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С НЕКОТОРЫМИ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, Е.В. Хохлова, Д.А. Шевченко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
const-91@mail.ru

В продолжение работ по электрохимическому синтезу комплексных соединений d- и f-элементов с органическими кислородсодержащими лигандами [1, 2] нами была поставлена задача синтеза и исследования комплексных соединений меди(II) с дикарбонowymi кислотами.

В качестве лигандов были выбраны яблочная, фумаровая и фталевая кислоты. Выбор продиктован практической важностью указанных веществ, кроме того, в литературе данных по электрохимическому синтезу комплексных соединений этих лигандов с медью нами не найдено.

Методика синтеза и лабораторная установка описаны нами ранее [3].

На первом этапе синтеза отмечено изменение окраски раствора, сопровождаемое появлением интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра. Данный эффект свидетельствует о появлении в растворе ионов Cu^{2+} . Интенсивность полосы поглощения возрастает пропорционально времени синтеза, что может служить индикатором скорости протекания процесса.

Однако через 50–60 мин. раствор мутнеет и наблюдается интенсивное выделение осадка, вследствие чего спектральные измерения в этом временном диапазоне синтеза становятся невозможными.

Для определения оптимального значения параметров процесса электрохимического синтеза нами была проведена серия предварительных опытов при различных значениях начальной плотности тока.

Оказалось, что, как и в ранее проведенных экспериментах, плотность тока меньше 2 мА/см^2 приводит к почти полной остановке процесса. Если же использовать плотность тока более

8 мА/см², то наблюдается заметная эрозия медного электрода и загрязнение полученного осадка комплексного соединения порошком металлической меди. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводились при начальной плотности тока от 4 до 6 мА/см².

Было отмечено, что кривые зависимости плотности тока от времени во всех случаях имеют нетипичный вид. В частности, в случае фталевой кислоты ход кривой практически не зависит от времени.

Исследование зависимости интенсивности d-d-перехода иона меди(II) позволило подобрать оптимальные условия синтеза целевого соединения.

Синтезированные вещества были исследованы методами химического анализа, термографии и ИК-спектроскопии. Полученные данные позволяют определить ориентировочную структуру координационного узла. В частности, соотношение компонентов M:L, составляющее 1:1, может свидетельствовать о полимерном характере синтезированных комплексных соединений меди с фумаровой кислотой.

1. Зеленов В.И., Цокур М.Н., Шабанова И.В. Электрохимический синтез бензоата меди // Журнал общей химии. 2008. №11. С.1930.

2. Зеленов В.И., Фролов В.Ю., Шабанова И.В., Панюшкин В.Т. Патент РФ №2237749. Способ получения разнолигандных комплексов редкоземельных элементов с ацетилацетоном и цис- или транс-бутендиовой кислотой.

3. Фролов В.Ю., Панюшкин В.Т., Зеленов В.И. Патент РФ №2191190. Способ получения ацетилацетонатов редкоземельных элементов.

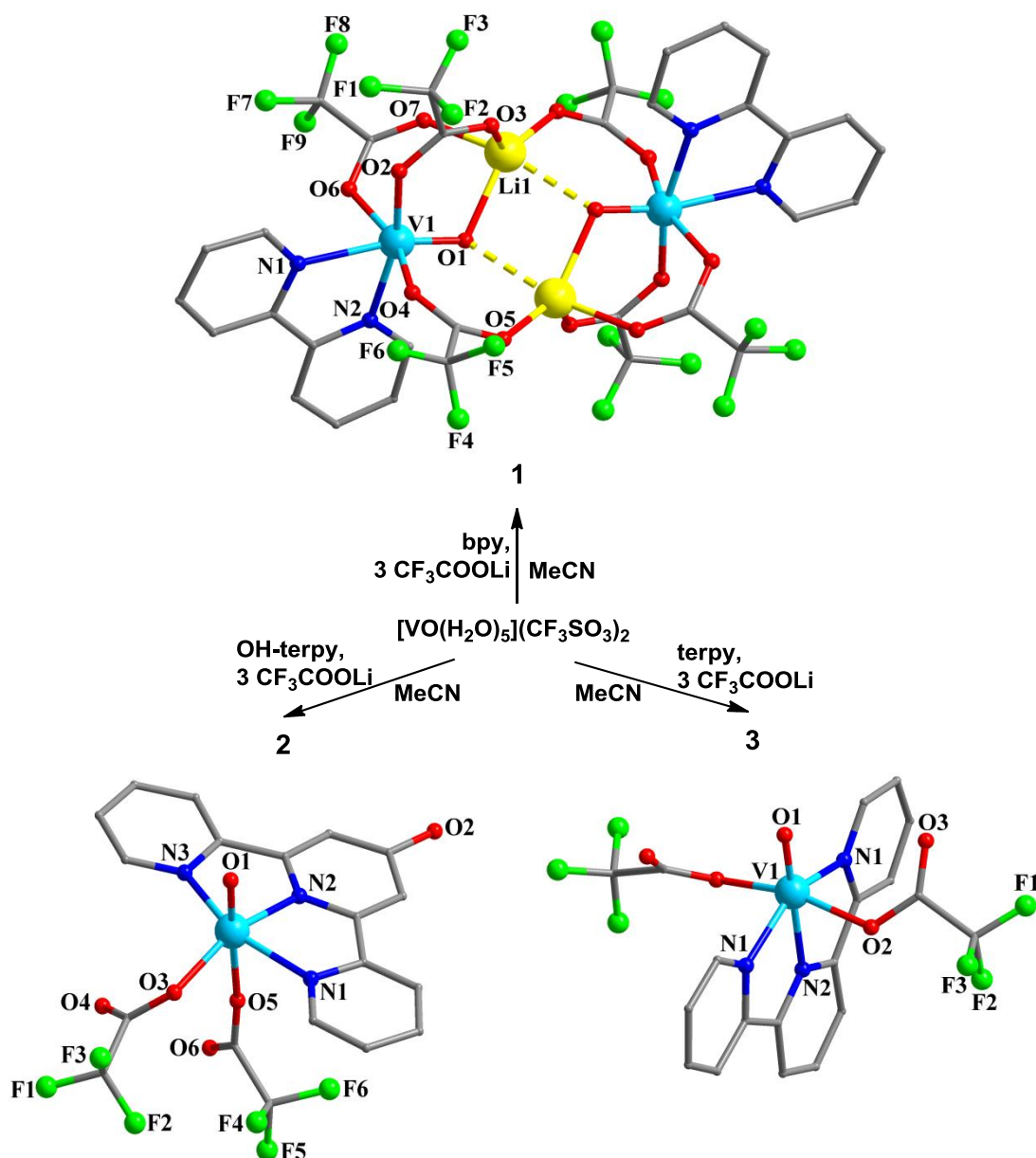
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV) С АНИОНАМИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

*Е.С. Бажина, Г.Г. Александров, М.А. Кискин, Н.Н. Ефимов,
А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев, И.Л. Ерёменко*
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
г. Москва, Россия
evgenia-VO@mail.ru

Взаимодействием трифлата ванадила $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ с 2,2'-дипиридиллом (bpy) и трифторацетатом лития в MeCN в мольном соотношении 1:1:3 впервые получен тетраядерный гетерометаллический комплекс $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{bpy})_2]$ (**1**), centrosymmetric молекула которого имеет строение, иное, чем у ранее полученных нами соединений $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{RCOO})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ и Cd^{II} ; $\text{RCOO}^- = \text{piv}, \alpha\text{-naph}, \beta\text{-naph}, (\text{Bu}^t)_2\text{bzo}$). Атомы V и Li в комплексе **1** связаны мостиковыми трифторацетат-анионами и атомом кислорода ванадильной группы V=O. При замене в аналогичном синтезе 2,2'-дипиридила на 2,6-бис(2-пиридил)-4(1H)-пиридон (OH-terpy) и 2,2';6',2''-терпиридин (terpy) образуются моноядерные комплексы $[\text{VO}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH-terpy})]$ (**2**) и $[\text{VO}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{terpy})] \cdot \text{MeCN}$ (**3**), отличающиеся взаимным расположением донорных атомов N и O лигандов в координационной сфере металлоцентра. В комплексе **2** в *транс*-положении к атому O группы V=O находится атом O карбоксильной группы, в то время как в молекуле **3** эту позицию занимает средний атом N терпиридинового лиганда.

В ИК-спектрах соединений **1–3** регистрируются полосы поглощения при 1714–1674, 1441–1448 и 718–724 cm^{-1} относящиеся соответственно к $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ и $\delta(\text{COO}^-)$ координированных карбоксилатных анионов CF_3COO^- . Интенсивные полосы $\nu(\text{C-F})$ находятся в интервале 1147–1129 cm^{-1} . Кроме того, в спектрах всех соединений присутствуют группы полос при 1610–1566 и 1498–1409 cm^{-1} , соответствующих $\nu(\text{C=C})$ и $\nu(\text{C=N})$ гетероциклических лигандов. Характеристические полосы $\nu(\text{V=O})$ регистрируются в спектрах комплексов **1–3** при 953, 981 и 975 cm^{-1} соответственно.

По данным магнетохимических измерений для комплексов **3** и **1** значения μ_{eff} постоянны в интервале температур 12–300 К и хорошо согласуются с теоретическими значениями для одного (**3**) и двух (**1**) изолированных атомов V(IV) ($S = 1/2$, $g = 2$).



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00682, 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-31292), Президиума Российской академии наук и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3 и НШ-4773.2014.3).

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛОМ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

А.В. Беспалов, Я.О. Иванова, В.Д. Буиклиский

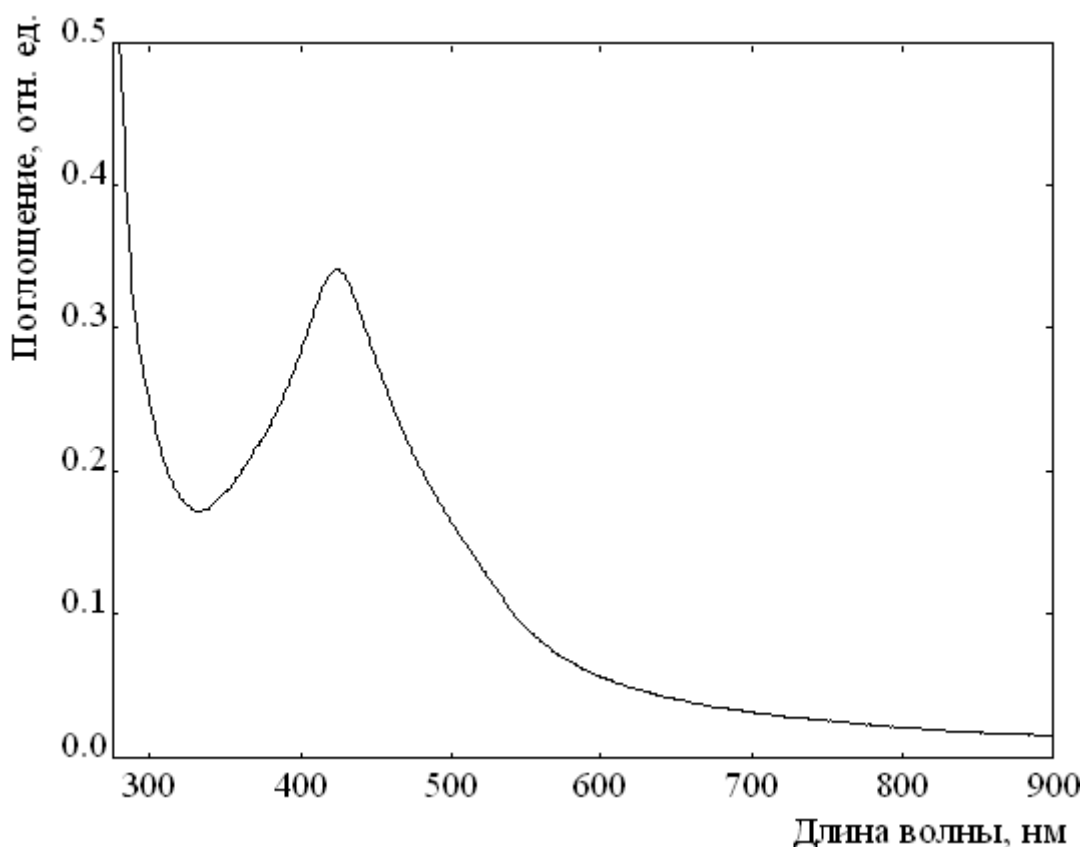
*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
bеспалov-alex@mail.ru*

Наноразмерные частицы металлов и композитные материалы на их основе в настоящее время находят все более широкое применение. Несмотря на большое число публикаций, посвященных жидкофазному синтезу металлических наночастиц, в данной области остается ряд нерешенных проблем, одной из которых является получение агрегативно устойчивых золь металлов в неводных растворах. Важная задача – установление общих закономерностей стабилизации металлических наночастиц различными полимерами, решение которой позволит выбирать наиболее оптимальный стабилизатор для тех или иных условий синтеза. В последние годы было обнаружено, что одними из перспективных стабилизаторов для получения устойчивых наносистем являются высокомолекулярные соединения с гиперразветвленной структурой [1].

Целью представленной работы было получение золь серебра в среде N,N-диметилформаида (ДМФА) с использованием гиперразветвленного полиэфирполиола Boltorn H2004 в качестве стабилизатора. В качестве восстановителя катионов Ag^+ выступал непосредственно ДМФА. Полученные золи серебра были исследованы при помощи растровой электронной микроскопии и оптической спектроскопии поглощения.

В процессе синтеза было установлено, что окрашивание раствора в желтый цвет, свидетельствующее о формировании наночастиц серебра, при добавлении гиперразветвленного полиэфирполиола происходит существенно медленнее, чем при использовании линейных полимеров. В спектре полученного золя присутствует полоса поверхностного плазмонного резонанса с максимумом в области 425 нм. При помощи растрового электронного микроскопа был определен средний диаметр частиц

серебра в полученной системе, который составил 50 ± 20 нм. Следует отметить, что данное значение существенно превышает аналогичный показатель для частиц, полученных в аналогичных условиях с использованием полиэфиров марки Лапрол (4 ± 2 нм).



Спектр поглощения золя серебра, стабилизированного полиэфирполиолом Boltorn H2004

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что использование гиперразветвленного полиэфирполиола в качестве стабилизирующего агента позволяет получать устойчивые золи серебра в ДМФА со средним размером частиц 50 ± 20 нм.

1. Кутырева М.П., Гатаулина А.Р., Медведева О.И., Улахович Н.А., Стойков И.И. Наночастицы меди и кобальта, стабилизированные гиперразветвленными полиэфирполиолами // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. №2 С. 80–86.

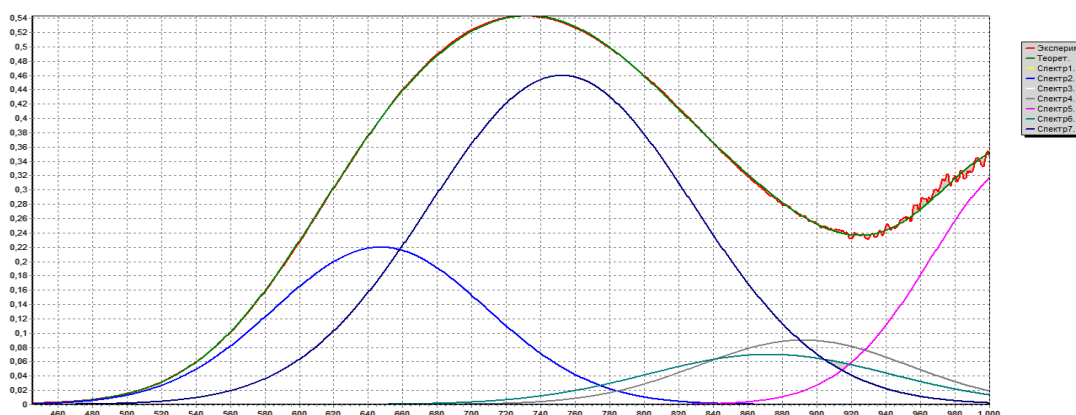
УСРЕДНЕННАЯ ГЕОМЕТРИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) ПО ДАННЫМ МЕТОДА МОДЕЛИ УГЛОВОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ

В.В. Бондаренко, Н.Н. Буков

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
bukov@mail.ru*

Анализ данных [1] по геометрии аминокислотных комплексов иона меди(II) позволил построить усредненную модель комплекса $\text{Cu}(\text{AK})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ симметрии D_{2h} с транс-расположенными молекулами аминокислот, образующими пятичленные «глицинатные» хелатные кольца в экваториальной плоскости и молекулами воды в аксиальном положении.

Разложением электронного спектра глицинатного комплекса в области d-d-переходов иона меди(II) на Гауссовы составляющие определены энергетические характеристики отдельных переходов. По методу МУП [2] проведен расчет матричных элементов и энергии σ - и π -взаимодействий иона меди(II) с донорными атомами аминокислот.



Пример разложения электронного спектра комплекса меди(II) с глицином на Гауссовы составляющие

1. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Болотин С.Н., Волынкин В.А. Координационная химия природных аминокислот. М., 2007.
2. Ливер Э., Электронная спектроскопия неорганических соединений. М., 1987. Т.1, 2.

ТРИС-КАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ $[\text{Ln}(\text{RCOO})_3]_n$

*А.В. Гавриков, П.С. Коротеев, Ж.В. Доброхотова, А.Б. Илюхин,
Н.Н. Ефимов, В.М. Новоторцев*

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

penguin1990@yandex.ru

Полимерные гетеролептические карбоксилаты РЗЭ привлекают внимание исследователей в силу относительной простоты способов их синтеза, а также возможности варьирования их комплексных архитектур в зависимости от природы катиона металла, аниона карбоновой кислоты и добавочных лигандов, что позволяет модифицировать их физические и химических свойства. Известны также карбоксилатные полимеры РЗЭ, не содержащие дополнительных внутрисферных лигандов. В настоящей работе рассмотрена возможность получения трис-карбоксилатов РЗЭ $[\text{Ln}(\text{RCOO})_3]_n$ в результате твердофазного термолиза как полимерных гетеролептических, так и биядерных карбоксилатов. Объектами исследования являлись комплексы: $[\text{Nd}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCym})_4\text{Nd}(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**I**), $[\text{Ln}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCym})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCym})_4\text{Ln}(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**II**), Dy (**III**), Ho (**IV**), Er (**V**); $\text{Cym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$) и $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}_2\text{CmCl})_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-O}_2\text{CmCl})_4(\text{tBuOH})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**VI**), Dy (**VII**); $\text{mCl} = \text{CH}_2\text{Cl}$).

Показано, что процесс удаления нейтральных лигандов из комплексов **I–V** приводит к формированию интермедиатов $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCym})_3]_n$, устойчивых до $255 \pm 5^\circ\text{C}$, а для комплексов **VI** и **VII** – $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{CmCl})_3]_n$, устойчивых до $203 \pm 5^\circ\text{C}$. Формирование интермедиатов $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCym})_3]_n$ из биядерных комплексов $[\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CCym})_6(\text{L})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}$; $\text{L} = \text{TГФ}, \text{py}$) было показано ранее [1]. С целью охарактеризовать строение интермедиатов было проведено сравнительное исследование ИК-спектров (НПВО) исходных комплексов и интермедиатов (рис. 1). Исследование интермедиатов $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCym})_3]_n$ показало, что они претерпевают обратимый фазовый переход, температуры начала и тепловой эффект которого зависят от ионного радиуса лантанидов (рис. 2).

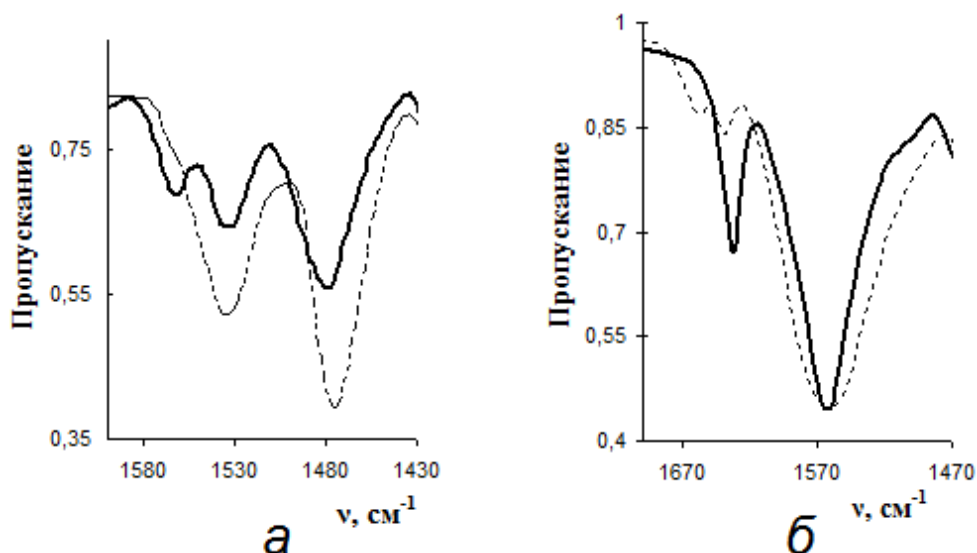


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров комплекса (III) (—) и его интермедиата (- - -) (а); комплекса (VII) (—) и его интермедиата (- - -) (б)

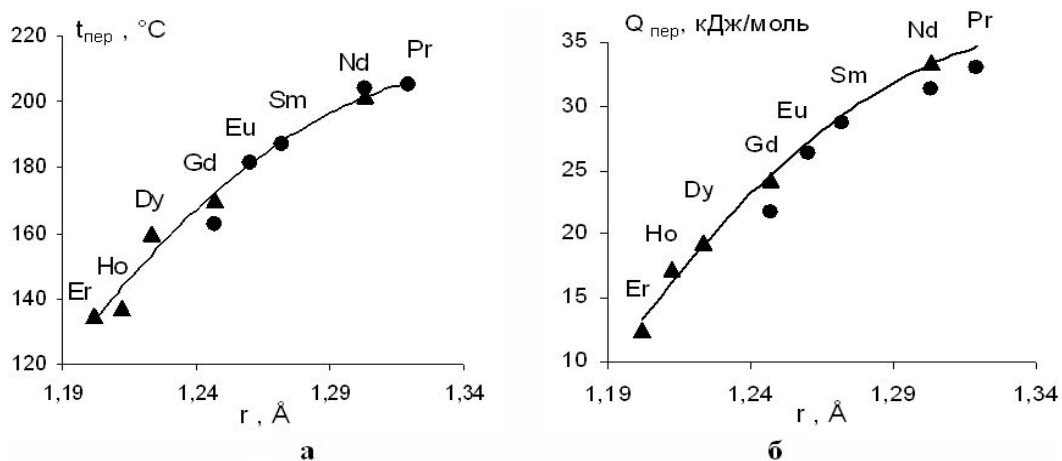


Рис. 2. Зависимости температуры начала (а) и тепловой эффект (б) фазового перехода для интермедиата $[Ln(CymCO_2)_3]_n$ от ионного радиуса лантаноидов: (●) – данные [1], (▲) – настоящая работа

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00938).

1. Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Kiskin M.A. et al. Synthesis, structure, thermal behavior, thermodynamic, magnetic and luminescent properties of Pr, Sm, Eu and Gd cymantrenecarboxylates // Polyhedron. 2012. Vol. 43. P. 36–46.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) С ГИСТИДИНОМ

Л.Х. Джабраилова, М.Х. Шамсутдинова

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

medina_humaidovna@mail.ru

Несмотря на многочисленные публикации, посвященные координационным соединениям гистидина, во многих работах не приводятся данные об условиях, в которых осуществляются процессы комплексообразования. Наиболее полный критический анализ о составе и строении координационных соединений природных аминокислот приведен в монографии [1]. В частности отмечено, что гистидин, имея в своем составе четыре донорные группы (карбоксильная, аминогруппа, пиридиновый и пиррольный атомы азота), т.е. являясь потенциально тетрадентатным лигандом, обычно не имеет дентатность выше чем три, проявляя широкое разнообразие типов координации.

Нами с использованием данных квантовохимических расчетов был проведен анализ различных способов координации гистидина в экваториальной плоскости бискомплекса с Cu(II) и Zn(II): а) гистамин-подобный тип связи; б) глицин-подобный тип связи; в) наличие в системе обоих комплексов в различных соотношениях.

Установлено, что связь в аксиальном положении с третьей донорной группой лиганда приводит к увеличению устойчивости комплексного соединения, а реализация того или иного типа связывания зависит в основном от условий протекания реакции комплексообразования (рН, состава раствора) и агрегатного состояния соединения. Расчеты, подтвержденные данными ИК спектров и спектров ЯМР, показали, что в комплексах Zn(II) возможна бидентатная координация гистидина через имидазольную и карбоксильную группы, возможно потому, что гистидин выступает в качестве мостикового лиганда.

1. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Болотин С.Н. Координационная химия природных аминокислот. М., 2008.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

И.В. Ельцов¹, А.Б. Бурдуков², М.А. Вершинин², R. Šipóš³

¹*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия*

²*ФГБУН Институт неорганической химии имени А.В. Николаева
СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

³*Slovak University of Technology, Slovakia, Bratislava
eiv@fen.nsu.ru*

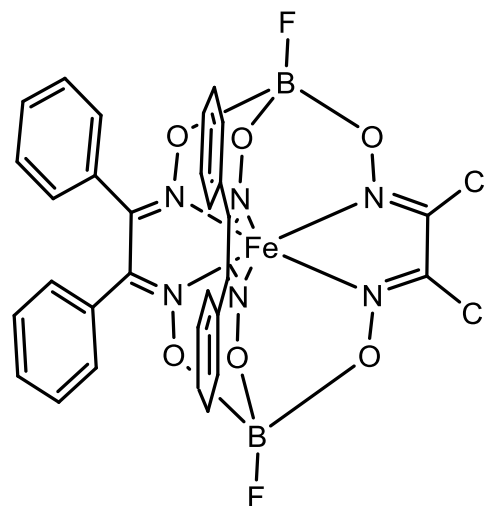
В координационной химии одним из основных методов определения состава и строения синтезированных комплексов является рентгеноструктурный анализ (РСА). Однако использование данного метода в ряде случаев оказывается затруднительным. Причины этого – и практическая сложность выделения качественного монокристалла, и непредставительность монокристалла по отношению ко всей фазе, и другие. Кроме того, метод РСА дает информацию о строении только твердой фазы, которая не всегда соответствует тому, что находится в растворе.

Одна из альтернатив методу РСА – спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Настоящий метод имеет первоочередное значение для органической химии, однако применение его в области координационных соединений достаточно ограничено. Причиной этого является, как правило, парамагнитная природа центрального иона координационного узла. Однако для значительного класса соединений метод ЯМР оказывается столь же (а порой и более) информативным, как и рентгеноструктурный анализ. Примером таких соединений являются комплексы платины, палладия, железа (II) в низкоспиновом состоянии и др.

В рамках настоящего доклада приведены примеры анализа методом ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹¹B, ¹⁵N бор-сшитых трис-диоксиматных комплексов, производных клатрохелата FeVd₂GmCl₂(BF)₂, где Vd и GmCl₂ являются, соответственно,

анионами бензилдиоксима и дихлордиоксима (см. рисунок). Ранее было показано, что данные комплексы склонны участвовать в реакциях нуклеофильного и радикального замещения, протекающих по ребру $\{GmCl_2\}$ [1–2].

Использование метода спектроскопии ЯМР применительно к данному классу соединений становится возможным вследствие низкоспинового состояния иона $Fe(II)$, находящегося внутри координационного полиэдра FeN_6 . В ходе работы был исследован ряд полициклических соединений, содержащих объемные заместители вдоль ребра $\{Gm\}$. Для идентификации и паспортизации соединений были использованы различные методики как одномерной (1H , ^{13}C , $^{13}C\{H\}$, ^{13}C -JMOD), так и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии.



Трис-диоксиматный
клатрохелат $FeBd_2GmCl_2(BF)_2$

Авторы признательны Я.З. Волошину (ИНЭОС РАН) за предоставление образца исходного клатрохелата.

Авторы благодарят РФФИ за финансирование данной работы (гранты 13-03-00702, 13-03-90907) и VEGA (grant 1/0985/12 и 1/0543/15))

1. Вершинин М.А. и др. Синтез, строение и редокс-реакции клатрохелата железа(II) с аннелированным фрагментом 4,55димеркапто-[1,3]дитиолл-2-тиона // ЖНХ. 2015. Т. 60. №7. С. 949–953.

2. Вершинин М.А. и др. Свободно-радикальная реакция дихлорзамещенного клатрохелата железа(II) с радикалом 1,3-диоксолана: синтез и структура макробициклического трис-диоксимата с реберным 1,3-диоксолановым заместителем // Макрогетероциклы. 2015. Т. 8. № 1. С. 71–74.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) 2,5- ДИГИДРОКСИТИОФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

А.З. Залов, Н.А. Вердизаде

*Азербайджанский государственный педагогический
университет, г.Баку, Азербайджан
Zalov1966@mail.ru*

Для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S. Никель (II) относится к числу тех металлов, которые обладают хромофорными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения никеля имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромофорными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты [1].

Никель (II) образует с 2,5-дигидрокситиофенолом (ДГТФ) и гидрофобными аминами (Ам) разнолигандные соединения (РЛК). Из гидрофобных аминов использованы 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁) и 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₂).

Образование РЛК никеля с ДГТФ и Ам протекает в при рН 5,3–7,8. Возрастание степени экстракции в интервале рН 5–7 можно объяснить увеличением концентрации протонированного амина. Уменьшение экстракции при рН выше 7,8, по-видимому, связано с увеличением концентрации в водном растворе неэкстрагирующихся комплексов $[\text{NiR}_2]^{4-}$ и $[\text{NiR}_3]^{6-}$. В оптимальных условиях при однократной экстракции хлороформом извлекается 97,4–97,7 % никеля (II) в виде РЛК.

Для образования и экстракции комплекса никеля с ДГТФ и Ам необходимы следующие концентрации растворов: $8,6 \cdot 10^{-4}$ М ДГТФ и $6,16 \cdot 10^{-4}$ М Ам. Максимумы в спектре поглощения комплексов Ni(II)-ДГТФ-АФ₁ и Ni(II)-ДГТЭФ - АФ₂ находятся при 440 ($\epsilon = 2,23 \cdot 10^4$) и 451 нм ($\epsilon = 2,65 \cdot 10^4$) соответственно. Равновесие при экстракции РЛК устанавливается в течение 3 мин. Экстракты устойчивы более 10 суток. Увеличение объема водной фазы до

90 мл практически не влияет на светопоглощение экстрактов. Молярные соотношения компонентов в молекулах комплексов, устанавливали методами прямой линии, сдвига равновесия и относительного выхода [2]. Состав РЛК соответствует Ni (II) : ДГТФ : Ам = 1:2:2. Комплексообразующим ионом является Ni²⁺.

Синтезирован и исследован методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии комплекс Ni(II) с ДГТФ и Аф₁. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см⁻¹, наблюдаемое в спектре ДГТФ, и появление в спектрах комплекса Ni(II) - ДГТФ - Аф₁ полос поглощения, смещенных в сторону меньших частот, означает, что -SH групп участвует в образовании комплекса. Ярко выраженная полоса валентных колебаний -ОН группы в области 3200–3600 см⁻¹ с максимумом при 3460 см⁻¹ смещается в область меньших волновых чисел до 3050–3140 см⁻¹ с одновременным уменьшением интенсивности, что свидетельствует об участии этой группы в образовании координационной связи. Обнаружение полос поглощения при 1390 см⁻¹ указывает на наличие координированного Ам. Термогравиметрическое исследование комплекса показало, что термическое разложение комплекса протекает в три стадии: при 65–130°C улетучивается вода, при 340–520°C разлагается ДГТФ, а при 630–650°C - Фен. Конечным продуктом термолиза комплекса является NiO.

Соблюдение закона Бера наблюдается в интервале концентрации никеля 0,2–18 мкг/мл. Установлено, что с ДГТФ окрашенные комплексы образуют также ионы V(IV), Cu(II), Mo(VI), Fe(III), Pt(II), Pd(II), Ti(IV), UO₂²⁺ и Co(II). Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды. На основании полученных результатов разработаны новые экстракционно-спектрофотометрические методики определения никеля в разных объектах.

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975. С. 286.

2. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1986.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА

В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, Т.П. Стороженко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
Россия
LIVZ74@yandex.ru

Ранее нами был опубликован ряд работ, посвященных синтезу и исследованию комплексных соединений d- и f-элементов [1–3].

В настоящей работе приводятся данные по синтезу и исследованию гетерометаллических комплексных соединений неодима и железа с рядом карбоновых кислот.

Синтез указанных соединений проводился как по стандартным методикам обмена лигандов, так и электрохимически с использованием импульсного тока.

Исследование синтезированных соединений позволило получить ряд данных. Так, например, при исследовании спектров поглощения сукцинатов, тартратов и цитратов для комплексных соединений установлено, что не происходит расщепления полос валентных колебаний COO^- -группы, что говорит о равноценности связывания и свидетельствует об образовании цепочечных структур неодима и железа с лигандами.

В случае использования яблочной кислоты полоса асимметричного колебания карбоксилат-иона расщепляется, что свидетельствует о неравноценности связывания карбоксильных групп и отличии в строении данного соединения от указанных.

Разность $\Delta\nu$ симметричных и антисимметричных колебаний карбоксилат-иона менее 200 см^{-1} , что, согласно литературным данным, свидетельствует о бидентатной координации и преимущественно ионном характере связывания металл-лиганд.

Для доказательства образования гетерометаллических соединений в исследуемых системах нами была использована методика калориметрических измерений, которые проводились в калориметре с медным термометром сопротивления. Первоначально были синтезированы гомоядерные соединения

железа и неодима с соответствующими карбоновыми кислотами, а затем – гетерометаллические соединения. Синтезированные соединения были изучены методами химического и термического анализа, что позволило установить их состав и показать содержание от 2,5 до 8 моль воды на моль синтезированного соединения. Необходимо отметить, что если для синтеза гомоядерных соединений во всех случаях возможно использование классической методики обмена лигандов, то в случае синтеза гетерометаллических соединений яблочной кислоты применение этой методики приводит к образованию смеси гомоядерных комплексных соединений и гидроксидов. Поэтому нами была использована методика электрохимического синтеза, что в конечном итоге позволило получить целевой продукт. Затем были измерены энтальпии растворения полученных комплексных соединений в растворителе состава $\text{HCl} \cdot 100\text{H}_2\text{O}$.

На основании полученных данных по термохимическому циклу были рассчитаны энтальпии реакции взаимодействия гомоядерных карбоксилатов неодима (III) и железа (III). Реакция протекает со значительным экзоэффектом, а ΔH составляет от 24 до 30 кДж/моль, что является свидетельством образования гетероядерных соединений.

1. Зеленов В.И., Шабанова И.В., Цокур М.Н. Электрохимический синтез координационных соединений // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2005. № 4. С. 74–82.

2. Зеленов В.И., Ильченко Г.П., Катков А.Е., Стороженко Т.П. и др. Патент РФ на изобретение №2281935. Способ получения ацетилацетонатов металлов меди(II) и цинка(II).

3. Шабанова И.В., Фролов В.Ю., Панюшкин В.Т., Зеленов В.И. и др. Патент РФ на изобретение №2255082. Гетерометаллический малат неодима(III) и железа(III) и способ его получения.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Mn^{II} С АНИОНАМИ ЦИКЛОПРОАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Е.Н. Зорина-Тихонова, Н.В. Гоголева, С.А. Николаевский,
М.А. Кискин, Г.Г. Александров, Н.Н. Ефимов, А.А. Сидоров,
В.М. Новоторцев, И.Л. Ерёменко*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия*

katphor@mail.ru

Ранее в нашей лаборатории для марганца(II) были получены гетерометаллические соединения с оксованадием(IV) и медью(II) с анионами замещённой малоновой кислоты, в частности, диметил- и бутилмалоновой [1]. Варьирование заместителя в малоновой кислоте и 3d-металла позволяют расширить структурное разнообразие получаемых соединений, что в свою очередь позволяет получать комплексы с разными физико-химическими свойствами.

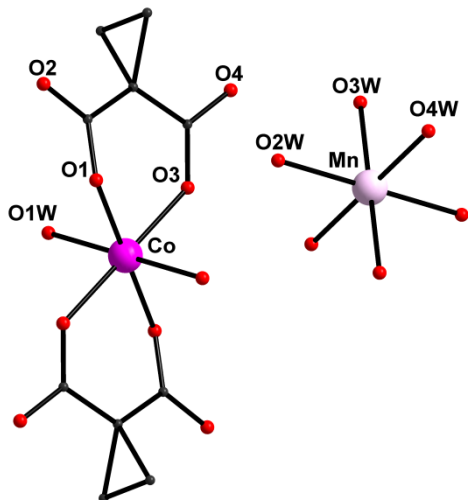


Рис.1. Строение соединения **1**

В результате взаимодействия сульфата марганца(II) с сульфатами соответствующего 3d-металла (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}) и циклопропан-1,1-дикарбоксилатом бария образуются изоструктурные катионно-анионные комплексы марганца(II) общей формулой $[M^{II}(CPDC)_2(H_2O)_2][Mn(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$ (где M^{II} – $Co(1)$, $Ni(2)$, $Cu(3)$). В каждом из полученных соединений атом марганца(II) находится в октаэдрическом окружении атомов кислорода монодентатно-координированных молекул воды. С атомом гетерометалла два дианиона циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты формируют бисхелатный фрагмент, до искажённого октаэдра координационное окружение достраивается двумя атомами кислорода молекул воды.

Проведенные магнетохимические исследования всех соединений обнаружили наличие слабых межионных взаимодействий антиферромагнитного характера. На рис. 2 приведены данные для соединения **1**.

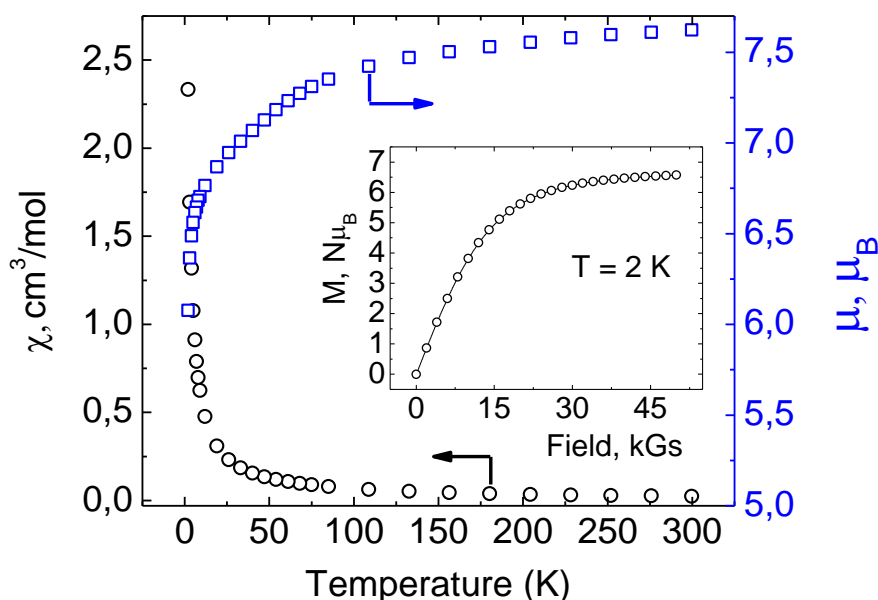


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (o) и эффективного магнитного момента (\square) соединения **1** ($H = 5$ кЭ) (вставка: полевая зависимость намагниченности соединения **1** при $T = 2$ К)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (14-03-31580, 14-03-01116, 13-03-12430), Президиума Российской академии наук и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3).

1. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Bogomyakov A.S., Kiskin M.A., Masoud S.M., Nikitin O.M., Magdesieva T.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Polymeric heterometallic dicarboxylates $[M^{II}_x(V^{IV}O)_xL_{2x}(H_2O)_y]$ ($M^{II} = Ba, Mn$; $L = Me_2mal, Bumal$) and their electrochemical study on solid and composite paste electrodes // Polyhedron. 2014. Vol. 77. P. 47–56.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛАНАМИ

Т.Б. Касаткина, А.С. Левашов, Я.Е. Крылова, Н.Н. Буков
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
tatiana_kasat@mail.ru

В настоящее время весьма актуальна задача защиты материалов от коррозии и деградации. Проблему разрушения конструкций под действием факторов окружающей среды можно решить несколькими способами, одним из которых является создание полимерных покрытий, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками.

Наиболее часто в строительстве используются защитные покрытия на основе эпоксидных смол. Данный вид связующего универсален по физико-химическим свойствам, позволяет создать композиты, оптимальные по реологическим характеристикам в неотвержденной форме и прочностным характеристикам в отвержденной форме.

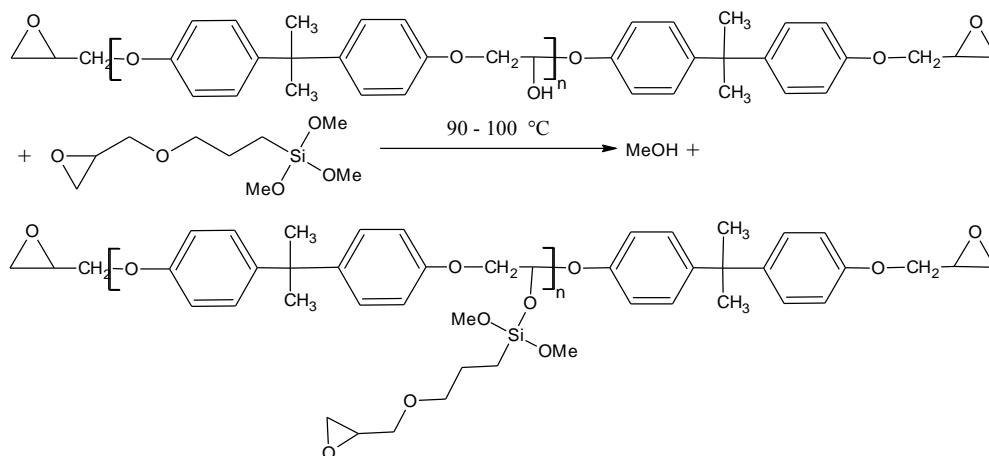
Композиты на основе эпоксидных смол легко модифицируются для придания им необходимых свойств. Для увеличения адгезионной, когезионной прочности, снижения влагопоглощения, увеличения смачиваемости минерального наполнителя в состав композита вводятся органосиланы. Возможно несколько способов использования силанов в качестве промоторов адгезии:

1. Введение органосиланов в полимерные грунтовочные составы. Данный метод отличается тем, что силаны вводятся в состав грунта в количестве до 2 мас %.

2. Введение силанов в качестве добавок непосредственно в состав композиционного материала в количествах от 0,2 до 2 мас %. Показано, что введенный таким образом 3-аминопропилтриэтоксисилан позволил увеличить прочность адгезионного связывания в объеме композита в 1,5 раза [1].

Возможна также химическая модификация полимерной матрицы органосиланами [2].

Для исследований нами была синтезирована силанизированная эпоксидная смола. Модификация проводилась в среде ксилола при повышенной температуре и постоянном перемешивании. В качестве модификатора использовался 3-глицидоксипропилтриметоксисилан. Реакция проходила по схеме:



После модификации растворитель выпаривался на роторном испарителе.

На ИК-спектре полученного вещества видно увеличение интенсивности полос в области 1300, 900, 800 см^{-1} , отвечающих за колебания эпоксидного цикла, а также появление полосы в области 1100 см^{-1} , подтверждающей наличие связи C-O-Si.

На основе полученной смолы были изготовлены образцы наполненных композиционных материалов для проведения физико-химических испытаний.

Работа выполнена при поддержке ГАНТ РФФИ № 13-03-00833.

1. Walker P. Organosilanes as adhesion promoters // J. of adhesion science and technology. 1991. Vol. 5. № 4. P. 299–375.

2. Wei-Gang Ji, Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers // Surface & Coatings Technology. 2007. Vol. 201. P. 4789–4795.

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФТАЛИМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

*Е.С. Келбышева, Е.А. Ершова, М.Г. Езерницкая, Л.Н. Телегина,
Н.М. Лойм*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва,
Россия
Kellena80@mail.ru*

С целью поиска новой модели фотохромных систем на основе цимантрена с мультипараметрическими свойствами был осуществлен синтез фталимидных производных цимантрена и их аналогов. На модельном соединении **1** и его фотолизе в бензоле Hg лампой светом с длиной волны 365 нм были впервые установлены спектрофотометрические характеристики как трикарбонила **1**, так и дикарбонильного хелатного комплекса **2** методами ИК- и УФ-спектроскопий.

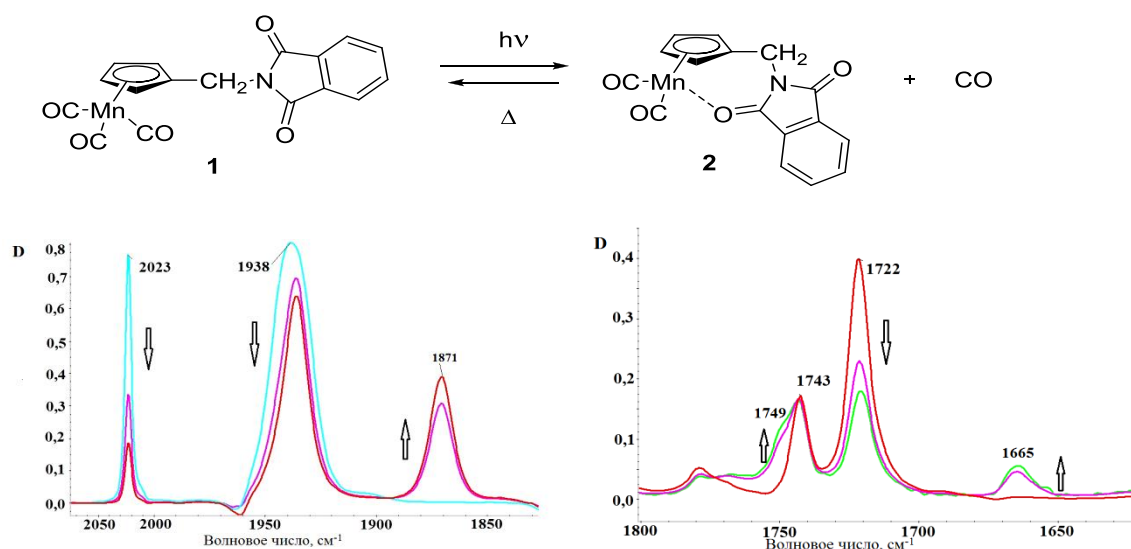


Рис. 1. Схема фотолиза и ИК-мониторинг

Было установлено, что облучение трикарбонила **1** (рис. 1) приводит к падению интенсивности полос, соответствующих СО-группам исходного трикарбонила 2023, 1938 cm^{-1} , а также к падению полосы 1722 cm^{-1} , соответствующей симметричному

валентному колебанию $\text{NC}=\text{O}$ групп, причем сигнал антисимметричной полосы остается неизменным (1743 см^{-1}). Наряду с этим наблюдается появление и рост полос в 1936 и 1871 см^{-1} для двух CO -групп образующегося дикарбонильного хелатного комплекса, а также появление высокочастотного плеча в 1749 см^{-1} на полосе антисимметричных взаимодействий $\text{NC}=\text{O}$ колебаний и низкочастотное смещение полосы в 1665 см^{-1} для симметричных взаимодействий колебаний $\text{NC}=\text{O}$ групп.

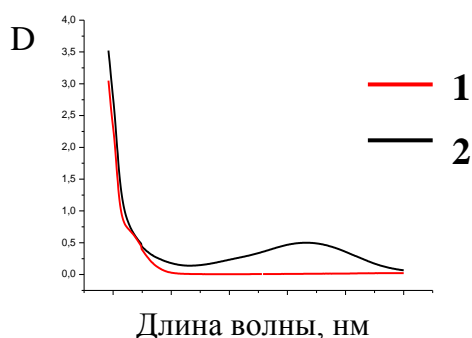
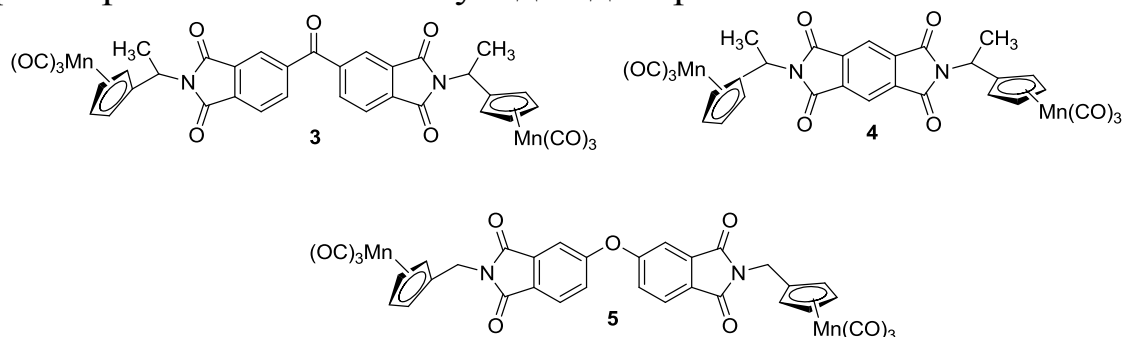


Рис. 2. УФ-мониторинг фотолиза **1** в бензоле

Важно отметить, что наличие имидной группы приводит к сильному батохромному сдвигу полосы поглощения у дикарбонила **2** в область с $\lambda_{\text{max}} = 640\text{ нм}$ (рис. 2) относительно исходного трикарбонила **1**, максимум поглощения которого равен 330 нм . Полученные данные позволили нам спектрофотометрическими методами изучить фотолиз приведенных ниже фталимидов. Было показано, что спектральные характеристики близки описанным ранее. Однако инстинкции дикарбонилов, полученных на основе **3–5**, более чем в 3 раза превышают величину ϵ для дикарбонила **2**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Программ Президиума РАН ОХ-1 и П-8.

КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В РАСТВОРЕ

Т.А. Комаричева, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
komarichevat@mail.ru*

С каждым годом в научной литературе увеличивается количество публикаций, посвященных люминесцентным соединениям лантаноидов и их практическому применению в источниках света, люминесцентных метках в быту, медицине и биологии. Однако большинство работ посвящено синтезу новых соединений, их люминесцентным свойствам и применению, определению же основной характеристики люминесценции – квантовому выходу, а тем более влиянию лигандов на квантовый выход, уделяется значительно меньше внимания.

Поэтому целью данной работы было определение квантовых выходов комплексных соединений европия(III) и тербия(III) с бензойными кислотами, содержащими различные заместители в различных положениях, и выявление закономерностей между типом и положением заместителя в бензольном кольце и квантовым выходом люминесценции.

Определение квантовых выходов проводили в растворе относительным методом по методике [1], в качестве стандарта использовали комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой с концентрацией 10^{-6} моль/л, приготовленные в боратном буфере при рН 9,2 [2]. Такие же условия были использованы для приготовления растворов исследуемых комплексов.

Определены квантовые выходы люминесценции комплексных соединений европия(III) и тербия(III) с бензойной, п-оксибензойной, салициловой, ацетилсалициловой, антралиновой, 3-аминобензойной, 4-аминобензойной кислотами в водном растворе.

Из механизма люминесценции комплексных соединений лантаноидов следует, что для внутримолекулярного переноса

энергии большое значение имеет взаимное расположение триплетного уровня лиганда и резонансного уровня лантаноида. Для бензойной кислоты величина энергетического зазора не укладывается в эффективный диапазон, поэтому для бензоатов европия(III) и тербия(III) наблюдаются достаточно низкие квантовые выходы.

Введение в бензойную кислоту заместителя –ОН приводит к значительному понижению триплетного уровня лиганда, причем в *орто*-положении это снижение больше. Введение заместителя –NH₂ практически не изменяет уровень T₁, однако в ряду *о*-, *м*- и *п*-аминобензойные кислоты триплетный уровень кислот понижается, что обусловлено различным распределением электронной плотности в аминобензоатах. Из значений энергетического зазора можно предположить, что для соединений европия квантовый выход будет возрастать в ряду бензойная – антраниловая – *п*-аминобензойная – салициловая – *п*-оксибензойная – *м*-аминобензойная кислоты. Однако значения разницы для всех кислот выходят за оптимальное значение 2500–4500 см⁻¹, поэтому для всех комплексов наблюдаются низкие квантовые выходы.

Для соединений тербия эффективность люминесценции падает в ряду *м*-аминобензойная – *п*-аминобензойная и *п*-оксибензойные кислоты – салициловая – антраниловая – бензойная кислоты.

1. Latva M., Kankare J. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // J. Lumin. 1997. Vol. 75. P. 149.

2. Chauvin A.-S., Gumy F., Imbert D., Bunzli J.-C.G., Europium and Terbium tris(Dipicolinates) as Secondary Standards for Quantum Yield Determination // Spektrosc. Lett. 2004. Vol. 37. P. 517.

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ [Me(X)TMPyP4] (Me = Zn, Cu) С ПОЛИНУКЛЕОТИДАМИ

А.Г. Кудрев, Г.Ю. Толстых, Д.Л. Канашина, А.Ю. Джуржа, А.В. Казакова
Санкт-Петербургский госуниверситет, г. Санкт-Петербург,
Россия
kudrevandrei@mail.ru

В докладе приведены результаты исследования с помощью абсорбционной UV-Vis спектроскопии и спектрофлуориметрии координационных соединений, образованных металлопорфиринами [Me(X)TMPyP4]ⁿ⁺ Me=Zn(II), Cu(II), Eu(III) и синтетическими высокомолекулярными полинуклеотидами. Порфирин TMPyP4 (5,10,15,20-тетраakis-(1-метил-4-пиридил)-21Н,23Н-порфирин) является одним из наиболее известных порфириновых лигандов, способных образовывать комплексы с различными металлами. Металлопроизводные TMPyP4 и аналогичных катионных порфиринов интенсивно изучаются в связи с их биологической активностью *in vivo* и как люминесцентные зонды природных нуклеиновых кислот. Но до настоящего времени механизм взаимодействия [MeTMPyP4] с ДНК остается спорным.

Выбранные в настоящей работе в качестве объектов исследования комплексы имеют различное координационное число центрального иона. Проведенные квантовохимические расчёты показали, что в случае комплекса с цинком [Zn(H₂O)TMPyP4]⁴⁺ молекула растворителя занимает апикальное положение в квадратнопирамидальном окружении иона Zn(2+). При взаимодействии с ДНК происходит образование комплекса [Zn(ДНК)TMPyP4]ⁿ⁺. Комплексообразование приводит к заметному батохромному сдвигу полосы Core и тушению люминесценции.

В комплексе [CuTMPyP4]⁴⁺ медь находится в центре порфиринового цикла и не образует с растворителем прочных координационных связей. Вероятно, именно это позволяет металлопорфирину внедряться между парами нуклеиновых оснований, образуя π-комплекс с ДНК {ДНК@ [CuTMPyP4]⁴⁺}.

Работа проведена на оборудовании ресурсного образовательного центра по направлению «Химия».

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА (IV) С 2,6-ДИТИОЛ- 4-ЭТИЛФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

К.А. Кулиев, Н.А. Вердизаде

*Азербайджанский государственный педагогический
университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru*

Титан принадлежит к элементам, для определения которых разработаны многие методы. Наибольшее распространение получили методы с применением тайрона, хромотроповой кислоты и диантипирилметана. К наиболее чувствительным методам относится роданидный метод (с экстракцией) и методы с применением флуоронов [1]. Реагенты, содержащие гидроксид- и карбокси-, или две гидроксид-группы в *орто*-положении друг к другу, взаимодействуют с титаном преимущественно в слабых растворах с образованием окрашенных комплексных соединений [2].

Представленная работа посвящена результатам исследования взаимодействия ионов титана (IV) с 2,6-дителиол-4-этилфенолом (ДТЭФ) и гидрофобными аминами (Ам) в системе водный раствор–органический растворитель. В качестве гидрофобного амина использованы анилин (Ан), N - метиланилин (мАн) и N, N-диметиланилин (дАн).

Физико-химическими методами исследованы разнолигандные комплексы ионов титана с ДТЭФ и Ам. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8–98,8 % титана в виде ионного ассоциата. Комплексы образуются и экстрагируются в кислой среде (рН = 2,5-4,1).

Комплексы обладают высокими значениями молярных коэффициентов светопоглощения $(3,3-3,6) \cdot 10^4$. Окрашенные хлороформные экстракты РЛК максимально поглощают при 438–446 нм. Близкие значения максимумов светопоглощения позволяют сделать вывод о том, что образующиеся соединения являются ионными ассоциатами, у которых внешнесферный лиганд влияет на свойства внутрисферного комплекса,

обусловленные электростатическим взаимодействием, возможностью образования водородных связей.

Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса, относительного выхода и сдвига равновесия [3]. Методом Назаренко выявлено число вытесняемых протонов из одной молекулы ДТЭФ при взаимодействии их с Ti(IV), которое оказалась равным 2. ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что ионы TiO^{2+} связаны с молекулами ДТЭФ посредством атома серы -SH группы и дополнительно координированы атомом кислорода -OH группы. Ионы титана взаимодействуют с двумя молекулами ДТЭФ, образуя анионные комплексы, которые ассоциируются с двумя молекулами протонированных аминов. РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,03-1,07$). Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[TiO(ДТЭФ)_2](AmH)_2$. Экстракты ионных ассоциатов титана подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05–2,4 мкг/см³.

Реакции Ti(IV) с ДТЭФ в присутствии Ам обладают сравнительно низкими пределами обнаружения (ПрО) и количественного определения (ПрКО). Мешающее влияние ряда посторонних ионов устраняли применением экстракции, изменением рН среды или же с помощью маскирующих реагентов. Результаты исследования равновесий комплексообразования и экстракции использованы для разработки методик определения титана в сталях, сплавах, алуните, алюминии и искусственной смеси.

1. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М., 2007.

2. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М., 1978.

3. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1986.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ (II) С 2,6-ДИТИОЛФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

К.А. Кулиев

*Азербайджанский государственный педагогический
университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru*

Ртуть, ее сплавы и соединения широко применяются в приборостроении, медицине, химической технологии, электропромышленности, производстве красителей, сельском хозяйстве. Ртуть является самым токсичным элементом в природных экосистемах. Наряду с кадмием и свинцом, она относится к суперэкоотоксикантам, поскольку проявляет высокую токсичность в следовых количествах и способна концентрироваться в живых организмах [1]. Поэтому исследования равновесий и комплексообразования ртути (II) с органическими лигандами в растворах являются важными и актуальными для практического применения.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию разнолигандных комплексов (РЛК) ртути с 2,6-дитиолфенолом (ДТФ) и гидрофобными аминами (Ам), а также изучению их спектрофотометрических характеристик. В качестве гидрофобного амина использованы анилин (Ан), N-метиланилин (мАн) и N, N-диметиланилин (дАн)

ДТФ с ртутью образует окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке показали на анионный характер однороднолигандного комплекса. При введении в систему Ам наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде РЛК. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,8% ртути в виде РЛК. Для образования и экстракции ионных ассоциатов оптимальным является рН = 3,6–5,9. Оптимальным условием образования и

экстракции этих соединений является $0,92 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДТФ и Ам соответственно.

РЛК ртути с ДТФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Hg(II) с ДТФ и Ам наблюдается при 458–465 нм ($\lambda_{\text{макс}}$ (ДТФ) = 276 нм). Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы – желто-коричневого цвета. Молярные коэффициенты поглощения составляют $\varepsilon = (2,8\text{--}3,2) \cdot 10^4$.

Стехиометрию исследуемых комплексов определяли методами сдвига равновесия и относительного выхода [2]. В составе РЛК на один моль металла приходятся по два моля ДТФ и Ам. Комплексообразующей формой ртути является Hg^{2+} . Число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДТФ, оказалось равным 1. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными при ИК-спектроскопических исследований, а также химическим анализом. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[\text{Hg}(\text{ДТФ})_2](\text{АмН})_2$. Экстракты ионных ассоциатов ртути подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05–2,6 мкг/см³. Уравнение градуировочных графиков: $y = 0,19 + 0,131x$, $y = 0,16 + 0,142x$ и $y = 0,25 + 0,138x$ соответственно для комплексов $[\text{Hg}(\text{ДТФ})_2](\text{АнН})_2$, $[\text{Hg}(\text{ДТФ})_2](\text{мАнН})_2$, $[\text{Hg}(\text{ДТФ})_2](\text{дАнН})_2$.

Разработанные методики определения применены к определению ртути в сточных водах.

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г. К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М., 1996.

2. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1986.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА M(II/III)-Fe(III) (M = Ni, Zn, Mn) ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

И.А. Луценко, М.А. Кискин, И.Л. Еременко

Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва,

Россия

irinalu05@rambler.ru

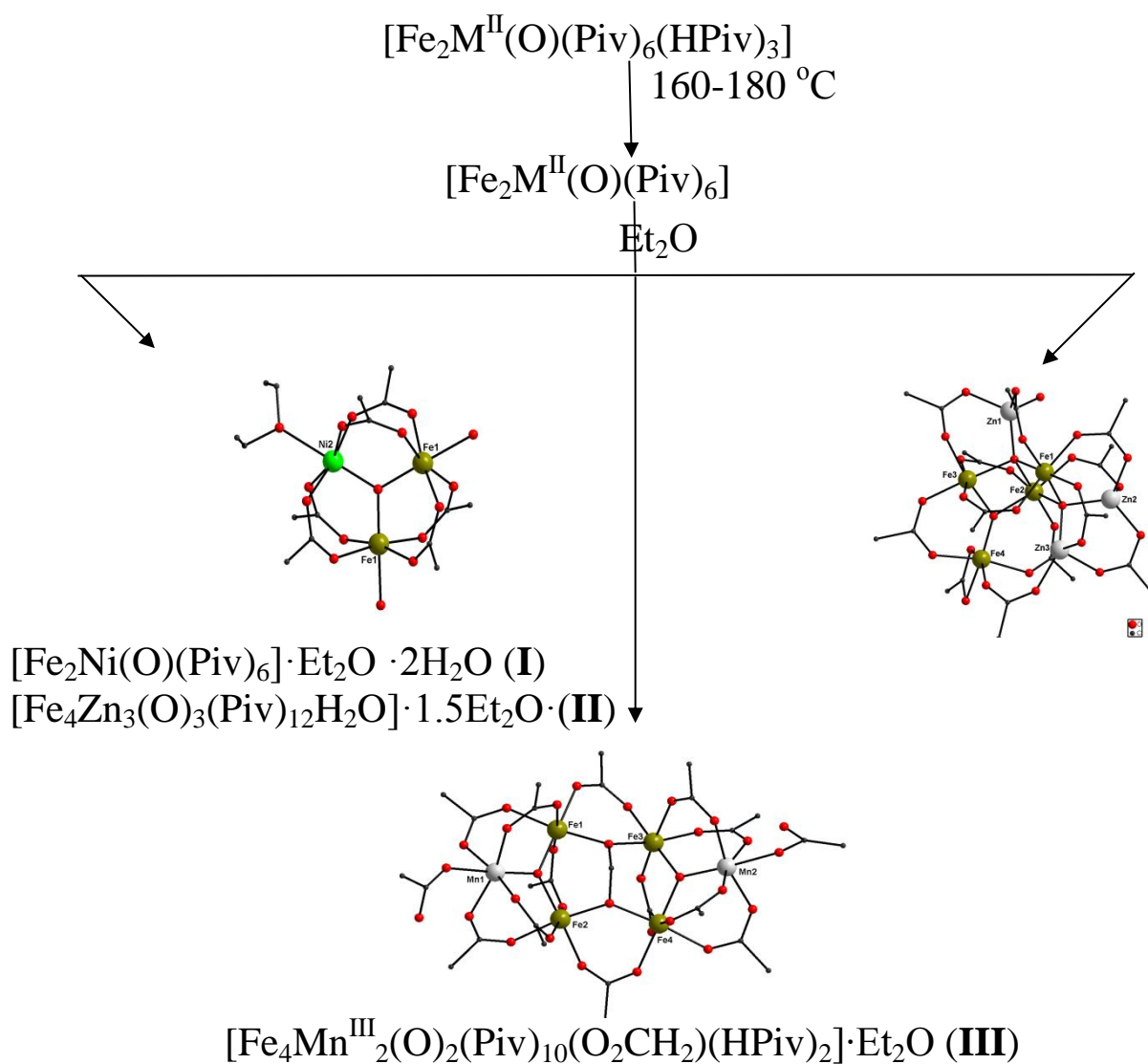
Гетерометаллические комплексы переходных металлов представляют интерес с различных точек зрения: они могут выступать в качестве компонент гомо- или гетерогенных каталитических систем, обладать уникальными магнитными свойствами, связанными с переходом в магнитно-упорядоченное состояние при низких температурах, являться прекурсорами оксидных материалов, в том числе наноразмерных.

Одним из способов изменения функциональных свойств комплексов является наращивание металлоостова малых молекул за счет введения новых функциональных лигандов или повышения связующих способностей лигандов, входящих в состав комплексов, при удалении нейтральных молекул из координационного окружения ионов металлов. Один из последних синтетических подходов связан с термической обработкой, что реализуется при нагревании раствора комплекса в высококипящем растворителе. Мы предлагаем миновать стадии использования высококипящих растворителей, которые в некоторых случаях усложняют процесс выделения целевого вещества посредством предварительного твердофазного термолиза комплексов, насыщенных нейтральными лигандами, и последующей отчисткой и кристаллизацией из низкокипящих растворителей.

По данным ТГА установлено, что молекулы пивалиновой кислоты ($T_{\text{кип}} = 163,7 \text{ } ^\circ\text{C}$) удаляются из состава $[\text{Fe}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ (где M = Ni, Zn, Mn; Piv – $\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu}$) при 160–180 $^\circ\text{C}$. При термической обработке комплексов (контроль удаления HPiv проводился ИК-спектроскопией, по результатам которой были подобраны оптимальные температурные и временные диапазоны) и перекристаллизации полученных

продуктов из диэтилового эфира были выделены новые комплексы.

Схема синтеза может быть представлена следующим образом:



Процесс термоллиза для $[\text{Fe}_2\text{Mn}^{\text{II}}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ в атмосфере воздуха сопровождается окислением ионов $\text{Mn}(\text{II})$ до $\text{Mn}(\text{III})$ и деструкцией Piv до дианиона метандиола.

Все полученные соединения охарактеризованы по данным РСА, РФА, элементного анализа (в том числе на металлы), магнетохимии, ИК- и ЭПР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (14-23-00176).

ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОБЕНЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

С.А. Мащенко¹, А.С. Бурлов¹, С.А. Николаевский²,
М.А. Кискин², Е.Д. Гарновская¹, С.И. Левченков³

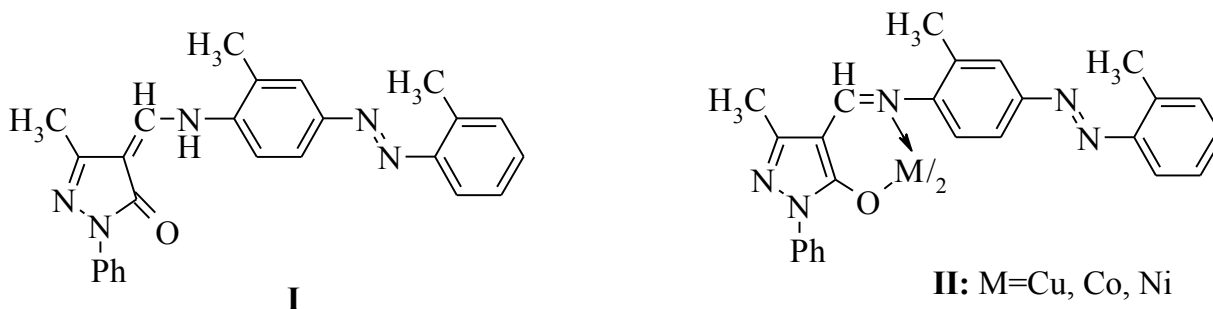
¹НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

Известно, что наличие в молекуле азометинов азогруппы позволяет использовать ее способность к индуцируемой светом E/Z-изомеризации для создания координационных соединений со свойствами молекулярных переключателей и фотоактивных материалов [1, 2].

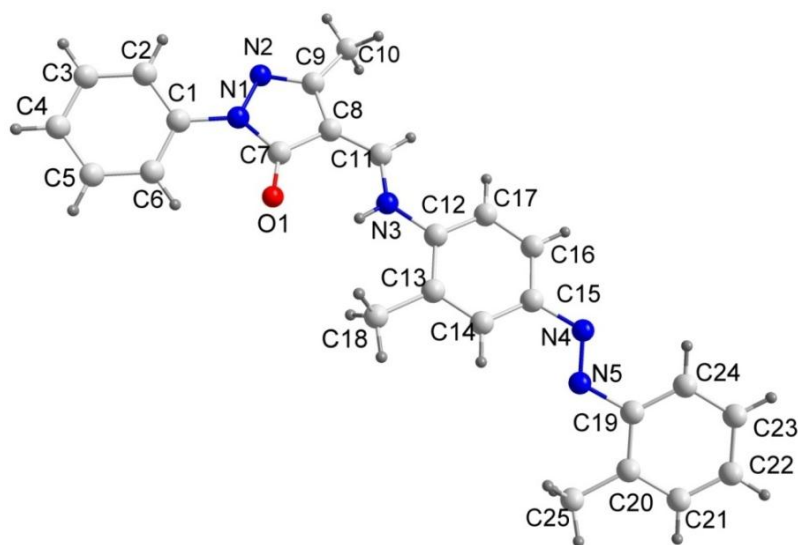
С целью изучения возможности получения таких соединений нами получены азометины **I** и методами химического и электрохимического синтезов хелаты **II** на их основе.



В ПМР-спектре **I** регистрируются дублетные сигналы =CH-NH= протонов при 7,61 м.д. ($J = 7,8$ Гц) и дублетные сигналы NH протонов при 11,77 м.д. ($J = 12,6$ Гц). В ИК-спектре данного соединения фиксируются полосы валентных колебаний C=O группы (1662 см^{-1}), а также NH группы (3061 см^{-1}).

Такие спектральные характеристики указывают на реализацию в **I** amino-метиленовой таутомерной формы, что

подтверждается данными РСА, выполненного для данного соединения (см. рисунок).



Молекулярная структура **I**

Согласно данным элементного анализа, металлокомплексы **II** имеют состав ML_2 независимо от способа получения. При переходе от лигандной системы **I** к комплексам **II** в ИК-спектрах происходят характерные для хелатных структур изменения: исчезают частоты полос поглощения ν NH лиганда (3061 см^{-1}) и проявляются полосы поглощения ν C=N при $1608\text{--}1612 \text{ см}^{-1}$. Полученные комплексы парамагнитны. Значения магнитных моментов при 294 K $\mu_{\text{эфф.}} = 2,09 \text{ М.Б.}$ ($M = \text{Cu}$), $4,01 \text{ М.Б.}$ ($M = \text{Co}$), $3,09 \text{ М.Б.}$ ($M = \text{Ni}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-31419 мол_а). ИК спектры и спектры ЯМР получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

1. Gütlich P., Garcia Y., Wolke T. Photoswitchable coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.* 2001. Vol. 219–221. P. 839.
2. Wang P., Ming H., Zhang J.Y., Liang Z.C., Lu Y.H., Zhang Q.J., Xie J.P., Tian Y.P. Nonlinear optical and optical-limiting properties of Azobenzene liquid crystal polymer // *Opt. Commun.* 2002. Vol. 203. P. 159.

ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АЗОСОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНУЮ АЗОГРУППУ

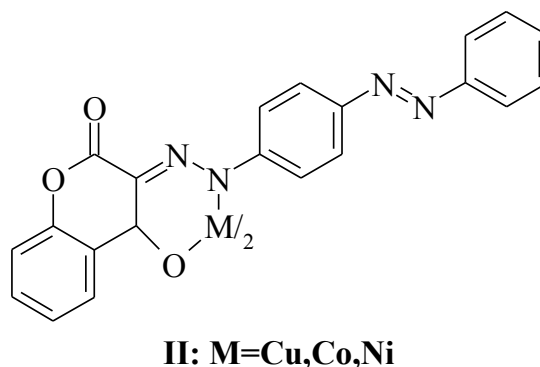
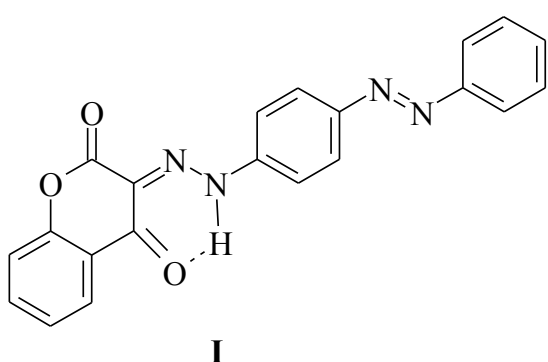
С.А. Мащенко¹, А.С. Бурлов¹, Г.Г. Александров²,
Е.Д. Гарновская¹, С.И. Левченков³

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

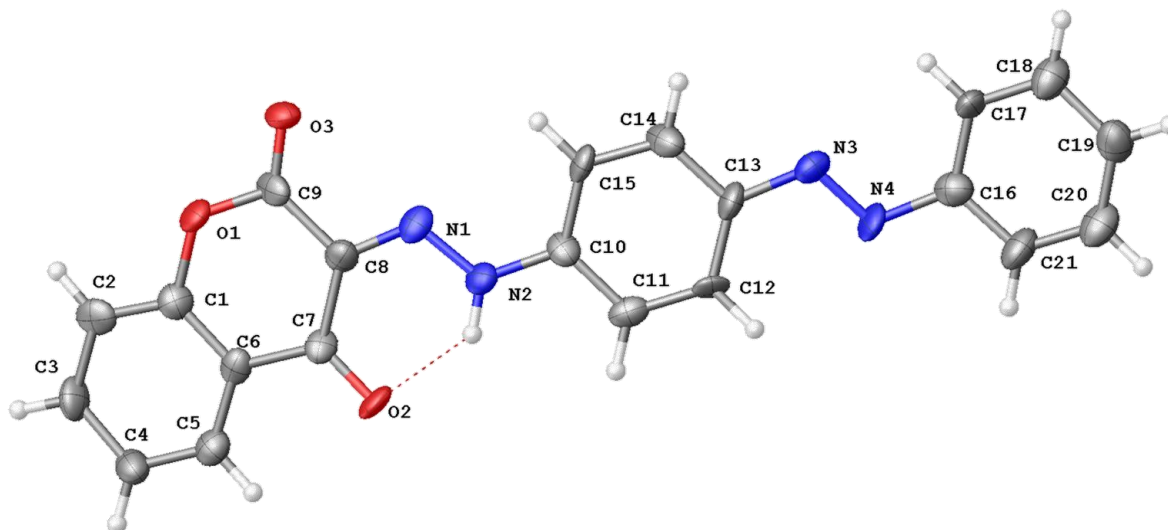
³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

На основе азосоединения **I** – производного 4-гидроксикумарина химическим и электрохимическим способами получены металлохелаты Cu(II), Co(II) и Ni(II) **II**, содержащие дополнительную азогруппу в аминном фрагменте.



Сигналы ароматических протонов в ¹H ЯМР спектре **I** проявляются при 7,32–8,23 м.д. Сигнал протонов NH групп проявляется при 16,39 м.д. В ИК спектре указанного азосоединения наблюдаются полосы поглощения при 3036 см⁻¹ (ν NH) и 1731 см⁻¹ (ν C=O).

Такие спектральные характеристики указывают на реализацию в лигандной системе **I** гидразонной таутомерной формы, что подтверждается данными РСА, выполненного для данного соединения (см. рисунок).



Молекулярная структура I

Согласно данным элементного анализа, комплексы имеют состав ML_2 .

Все комплексы парамагнитны. Значения магнитных моментов при 294 К $\mu_{\text{эфф.}} = 1,88$ М.Б. ($M = \text{Cu}$), 4,45 М.Б. ($M = \text{Co}$), 2,24 М.Б. ($M = \text{Ni}$).

В ИК-спектрах комплексов исчезают полосы поглощения ν NH, а полосы ν C=O понижаются на 11-45 см^{-1} . В ИК-спектрах комплексов также проявляются интенсивные полосы поглощения ν Ph-O в области 1357–1374 см^{-1} , что свидетельствует о монодепротонировании лиганда при комплексообразовании. Лиганд I находится в комплексе в азоформе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-31419 мол_а). ИК спектры и спектры ЯМР получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Co(II) И Ni(II) АЗОСОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНУЮ АЗОГРУППУ В ПАРА- И ОРТО-ПОЛОЖЕНИЯХ АМИННОГО ФРАГМЕНТА

С.А. Мащенко¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Е.Д. Гарновская¹,
Я.В. Зубавичус³, С.И. Левченков⁴, Ю.С. Куринная¹

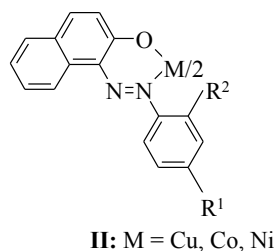
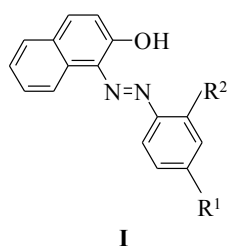
¹НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физики Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия

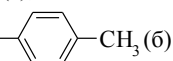
³НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

⁴Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

Методами химического (ХС) и электрохимического (ЭС) синтезов получены координационные соединения Cu(II), Co(II), Ni(II) **II** азосоединений 2-нафтола с аминоазобензолами, содержащими азогруппу в *para*- (**Ia**) или *ortho*-положениях (**Iб**) аминного фрагмента.



R¹ = -N=N-Ph, R² = H (a);

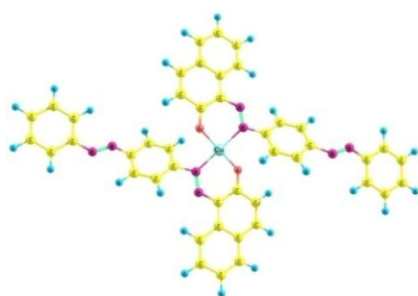
R¹ = CH₃, R² = -N=N--CH₃ (б)

Согласно данным ИК- и ¹H ЯМР спектроскопии соединения **Ia, б** существуют в азоформе. Об этом свидетельствует наличие сигналов ОН протонов в ЯМР ¹H спектрах при 16,34 и 17,13 м.д. соответственно. В ИК спектрах **Ia, б** наблюдаются полосы поглощения ν_{OH} в области 3038 и 3022 см⁻¹ соответственно.

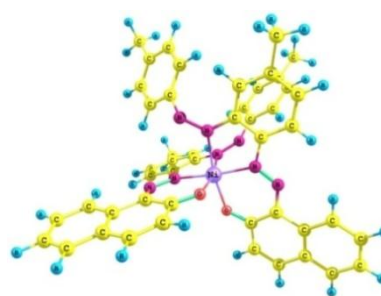
При переходе от лигандных систем **I** к комплексам **II** в их ИК спектрах исчезают полосы поглощения ν_{OH} групп лигандов, что указывает на депротонирование лигандов при комплексообразовании.

Комплексы меди, кобальта и комплекс никеля **II б** парамагнитны. Значения $\mu_{\text{эфф.}} = 1,85\text{--}1,97$ МБ для медных, $4,11\text{--}3,94$ МБ для кобальтовых и $3,06$ МБ для никелевого **II б** комплексов при 274 К и не меняются с ее понижением, что свидетельствует об их мономерном строении. Комплекс никеля **II а** при 274 К диамагнитен, что свидетельствует о плоскоквадратном строении.

На основе анализа XANES и EXAFS K -краев поглощения и квантово-химических расчетов (см. рисунок) установлено, что в комплексах **II б** ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), имеющих азогруппу в *орто*-положении аминного фрагмента, реализуется октаэдрическая координация за счет дополнительных связей азота этой азогруппы с ионом металла. Для **II а**, в которых азогруппа находится в *пара*-положении, такое взаимодействие стерически затруднено и координация близка к тетраэдрической. В **II а** и **II б** ($M = \text{Cu}$) реализуется плоскоквадратное окружение иона меди, вне зависимости от вида лиганда.



IIa ($M=\text{Cu}$)



IIб ($M=\text{Ni}$)

Вид оптимизированных структур молекул **IIa** ($M=\text{Cu}$) и **IIб** ($M=\text{Ni}$)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-31419 мол_а). Квантово-химические расчеты и рентгеноспектральные данные выполнены при финансовой поддержке гранта 13-03-00171а РФФИ. ИК спектры и спектры ЯМР получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЦИС- И ТРАНС-ПЛОСКИХ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) НА ОСНОВЕ АЗО-5-ПИРАЗОЛОНОВ (ТИОНОВ) С N₂O₂ и N₂S₂ ЛИГАНДНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

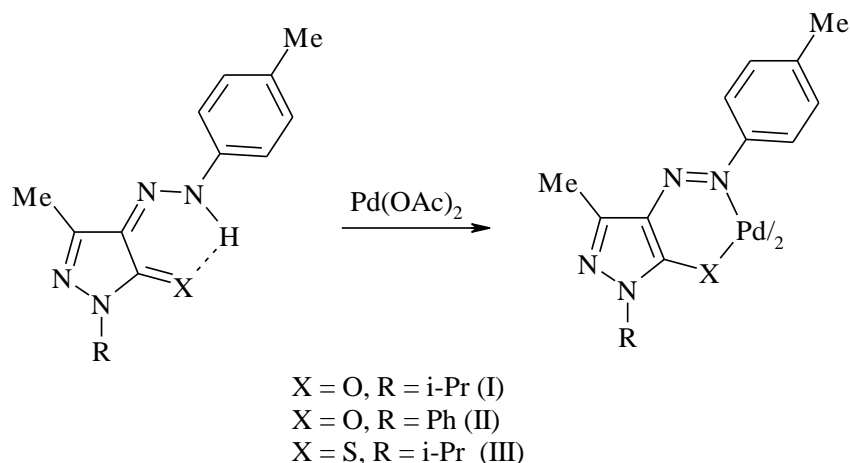
С.А. Машенко¹, А.С. Бурлов¹, А.И. Ураев¹, К.А. Лысенко²,
И.С. Васильченко¹, Е.В. Коршунова¹, Д.А. Гарновский^{1,3},
Е.Д. Гарновская¹, Г.С. Бородкин¹

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

²Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
garn@ipoc.sfedu.ru

При кипячении ацетата палладия(II) и пиразолозапроизводных 1-изо-пропил(фенил)-3-метил-4-[(4-метилфенил)дiazенил]-1H-пиразол-5-она и 1-изо-пропил-3-метил-4-[(4-метилфенил)дiazенил]-1H-пиразол-5-тиона (**HL**) в смеси ацетон/метанол (1:1) получили три новых азокомплекса палладия(II) (**I-III**), состав и строение которых установлены на основании данных C, H, N, S элементного анализа, ИК- и ¹H ЯМР спектроскопии.



Окончательный вывод о строении полученных комплексов сделан на основании результатов РСА **I** и **III**. РСА показал, что в обоих хелатах палладия **I** и **III** реализуется близкое к плоскому

окружение металлоцентра, что характерно для комплексов палладия с другими лигандами. Геометрия координационных узлов в **I** и **III** различна. Для комплекса **I** характерно *транс*-расположение донорных атомов N_2O_2 , а в **III** наблюдается *цис*-конфигурация координационного узла PdN_2S_2 (рис. 1 и 2).

Для комплексов **I** и **III** выполнен PCA. Установлено, что в комплексе **I** с N_2O_2 лигандным окружением реализуется *транс*-плоская конфигурация хелатного цикла PdN_2O_2 , в то время как для **III** характерно образование *цис*-плоской структуры металлоцикла PdN_2S_2 .

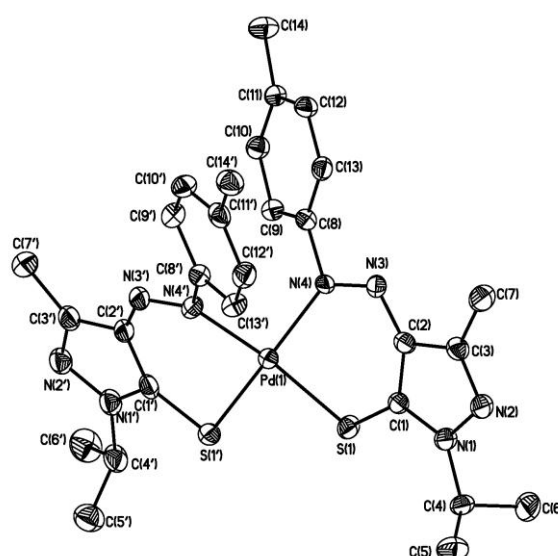
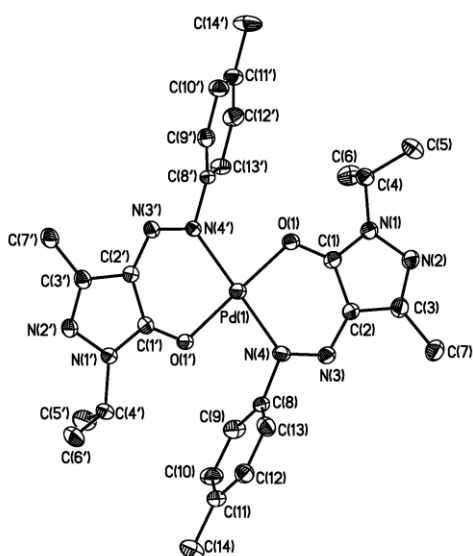


Рис. 1. Общий вид комплекса **I** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (вероятность 50%)

Рис. 2. Общий вид комплекса **III** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (вероятность 50%)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31419 мол_а. ИК спектры и спектры ЯМР получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

СЕЛЕКТИВНАЯ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР: ЭКСПЕРИМЕНТЫ MUSEX-COSY И MUSLE-COSY

М.Г. Морозов, Ю.Е. Черныш

Южный федеральный университет, г.Ростов-на-Дону, Россия

morozov.rf.nmr@gmail.com

В настоящее время большинство спектрометров ЯМР высокого разрешения работают в режиме Фурье-преобразования, при котором возбуждение создается мощными неселективными радиочастотными импульсами. Наиболее часто встречающейся проблемой при работе на таких спектрометрах является подавление резонансных сигналов растворителя. Поэтому возникает необходимость возбуждения одного ядра или в предельном случае одной спектральной линии спинового мультиплета без возмущения остальной части молекулы. После перехода импульсной Фурье-спектроскопии к своему новому этапу развития (двумерный эксперимент) роль и популярность селективных методов стала быстро возрастать. В этой связи развитие новых простых и универсальных методик изучения импульсных экспериментов на основе метода 2М Фурье-спектроскопии ЯМР представляется весьма актуальным.

Сотрудниками лаборатории ЯМР Научно-исследовательского института физической и органической химии и физического факультета ЮФУ разработана не имеющая аналогов в мировой практике методика селективного возбуждения связанных спиновых систем для исследования строения молекул и их динамического поведения в жидкостях и твердой фазе.

Спектроскопия селективного облучения дает решение поставленных задач без ухудшения чувствительности в единицу времени. Вместо обычного возбуждения посредством жестких импульсов с последующей свободной прецессией исследуемый образец возбуждается набором селективных по мультиплету или одиночной резонансной линии радиочастотных импульсов. Каналы возбуждения можно ограничивать химическими районами, представляющими интересующие нас корреляции.

Важным преимуществом применения селективного метода возбуждения мультиплетов или одиночных резонансных линий

мультиплетов является существенное упрощение спектра и однозначное отнесение резонансных линий для спектров сложных многокомпонентных систем.

Различные комбинации импульсных последовательностей экспериментов MUSEX-COSY и MUSLE-COSY

MUSEX-COSY	MUSLE-COSY
$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x -t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A) -t_2$	$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x -t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) -t_2$
$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A) -t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x -t_2$	$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) -t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x -t_2$
$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A) -t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A) -t_2$	$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) -t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (X^3) -t_2$
$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A) -t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (X) -t_2$	$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) -t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) -t_2$
	$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) -t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^2) -t_2$

В таблице представлены основные импульсные последовательности методик MUSEX-COSY (MUltiplet Excitation COrrelation SpectroscopY) – селективное возбуждение мультиплетов и MUSLE-COSY (MUltiplet Single Line Excitation) – селективное возбуждение одиночных линий мультиплетов. Запись $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A)$ означает возбуждение мультиплета спина А полностью, а запись $-\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1)$ – возбуждение одиночной линии мультиплета ядра А и т. д. Квантово-механические расчеты сделаны с помощью разработанной математической методики, основанной на формализме операторов произведения (ФОП), а также проверены на основе теории матрицы спиновой плотности.

1. Черныш Ю.Е., Бородкин Г.С., Лукьянов Б.С. и др. Селективная Фурье спектроскопия ЯМР и ее приложение к исследованию процессов молекулярной динамики. Ростов н/Д, 2002.

СВЯЗАННОСТЬ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ УРОВНЯМИ И ИХ ОТОБРАЖЕНИЕ НА СПЕКТРЕ В ДВУМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

М.Г. Морозов, Ю.Е. Черныш

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
morozov.rf.nmr@gmail.com*

Известно, что в спектроскопии ЯМР-переходы между энергетическими уровнями вследствие действия радиочастотного возбуждения можно классифицировать как параллельные (переходы одного и того же спина, которые не имеют общих энергетических уровней), прогрессивные (переходы, в которых квантовые числа внешних энергетических уровней различаются на две единицы) или регрессивные (переходы, имеющие одно и то же квантовое число для внешних энергетических уровней). (рис. 1) [1, 2].

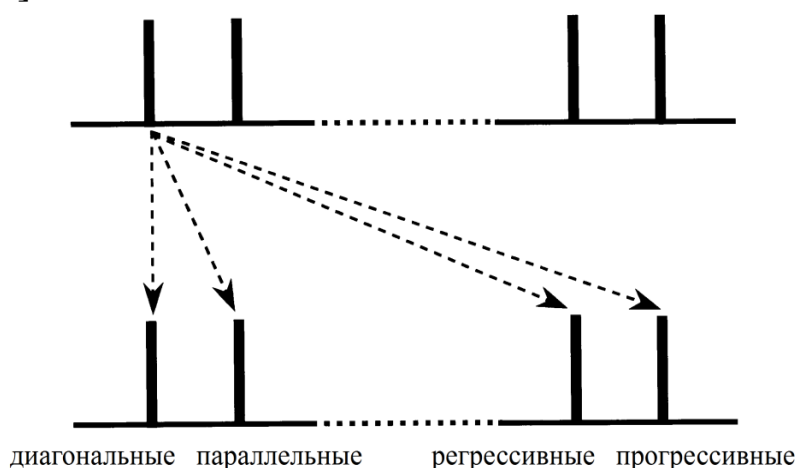


Рис. 1. Типичный спектр спиновой системы AX и связанность переходов

На рисунке 2 представлен схематический двумерный спектр, на котором показаны сигналы, соответствующие определенным переходам. При полном отсутствии скачкообразного изменения частоты отклик обязательно располагается точно на главной диагонали рисунка 2. Когда когерентность переносится вдоль параллельного перехода (12–34), то соответствующий отклик лежит рядом с главной диагональю, а сдвиг осуществляется за счет скалярной связи J. Когда перенос включает прогрессивный (12–24) или регрессивный (12–13) случаи, то соответствующие

отклики образуют кросс-пи в виде квадратной структуры с чередованием интенсивностей. Кросс-пики обычно регистрируются в режиме абсорбции.

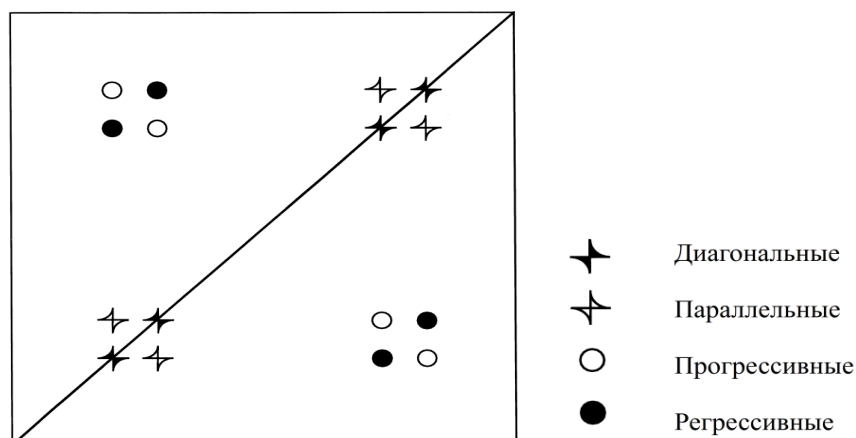


Рис. 2. Отображение на двумерном спектре ЯМР связанности переходов между энергетическими уровнями

С помощью данных рассуждений очень удобно на качественном уровне понимать появление сигналов на двумерном спектре ЯМР для многих экспериментов импульсной Фурье-спектроскопии, в том числе для различных селективных методик, в которых возбуждаются либо мультиплет в целом (методика MUSEX-COSY), либо одиночные линии мультиплетов (методика MUSLE-COSY) [3].

1. Freeman R. Spin Choreography. Basic Steps in High Resolution NMR. Oxford: Oxford University Press, 2002.

2. Keeler J. Understanding NMR spectroscopy. Second Edition. University of Cambridge, Department of Chemistry. 2005. P.1–526.

3. Черныш Ю.Е., Бородкин Г.С., Лукьянов Б.С. и др. Селективная Фурье спектроскопия ЯМР и ее приложение к исследованию процессов молекулярной динамики. Ростов н/Д, 2002.

MULTIPLY SINGLE LINE EXCITATION (MUSLE) EXPERIMENT TO INTERPRET COMPLICATED MULTICOMPONENT SYSTEMS SPECTRA

M.G. Morozov, Y.E. Chernysh, V.A. Volynkin, R. Freeman
Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
Kuban State University, Krasnodar, Russia
Jesus College, Cambridge, Great Britain
morozov.rf.nmr@gmail.com

A new experiment makes use of two-pulse sequence. It represents a combination of single line multiplet-selective pulse and nonselective one or both selective pulses. Each of such a combination is suitable for solving concrete dynamic NMR problem. Here we discuss observables for the weakly-coupled spin system AX as a result of calculating by means of the product operator formalism. There are five different combinations of pulses in the MUSLE-technique:

1. $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) - t_2$
2. $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) - t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - t_2$
3. $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) - t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (X^3) - t_2$
4. $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) - t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) - t_2$
5. $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) - t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^2) - t_2$

It was shown that the use of the MUSLE leads to a substantial simplification of 2D spectra and, hence, greatly facilitates the interpretation of the spectral pattern, allowing the study of the chemical processes and spin exchanges by monitoring the dynamic behavior of the multiplet structure of a nucleus scalar coupled with an unobserved nucleus involved in exchange. The MUSLE experiment can be easily extended to the case of three or more spin systems.

1. Chernysh Y.E., Borodkin G.S., Lukyanov et al. Selective Fourier NMR Spectroscopy and its applications for investigation of molecular dynamics processes. Rostov-on-Don, 2002.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С ПАРА- И ОРТО- ЭТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

М.Х. Мутузова, М.Х. Шамсутдинова

*Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия
malika_habibulaevna@mail.ru*

Координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами обладают хорошими поглощающими свойствами, фото- и термической стабильностью, что открывает перспективу их практического использования в различных отраслях промышленности.

Нами были получены и исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с *пара*- (H_pEtB) и *орто*-этоксibenзойной (H_oEtB) кислотами состава LnL₃·3H₂O.

По максимумам полос испускания в спектрах фосфоресценции комплексов гадолиния(III) (77 К) была определена энергия возбужденного триплетного уровня лигандов (T₁): 24 625 и 22 815 см⁻¹ для *пара*- и *орто*-этоксibenзойных кислот соответственно. Для эффективной люминесценции координационных соединений Tb³⁺ и Eu³⁺ необходима разница 2500–4000 см⁻¹ между T₁ и излучающим уровнем иона лантаноида. В нашем случае для обоих комплексов тербия(III) величина энергетического зазора не укладывается в данный диапазон, однако согласно экспериментальным данным интегральные интенсивности люминесценции соединений Tb(pEtB)₃·3H₂O, Tb(oEtB)₃·3H₂O и бензоата тербия(III) (взятого нами как стандарт) соотносятся как 5,26 : 0,78 : 1,00.

В случае комплексов Eu³⁺ в эффективный диапазон попадает только переход T₁→⁵D₂ в случае Eu(pEtB)₃·3H₂O, для которого и ожидается эффективная люминесценция, что подтверждается экспериментальными данными: интегральные интенсивности люминесценции Eu(pEtB)₃·3H₂O и бензоата европия(III) соотносятся как 1,23 : 1,00, а люминесценцию Eu(oEtB)₃·3H₂O зарегистрировать при комнатной температуре не удалось.

ИК СПЕКТРЫ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРАТОВ Ln(III) С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9- ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ

Е.Е. Нетреба, С.В. Шабанов, А.А. Великожон

*Таврическая академия ФГАОУ ВО «Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского», г. Симферополь, Россия
evgtnu@gmail.com*

Ранее [1, 2], нами были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона или спирокарбона ($C_{11}H_{20}N_4O_2$, Sk) с нитратами Ln(III) (рис. 1, 2).

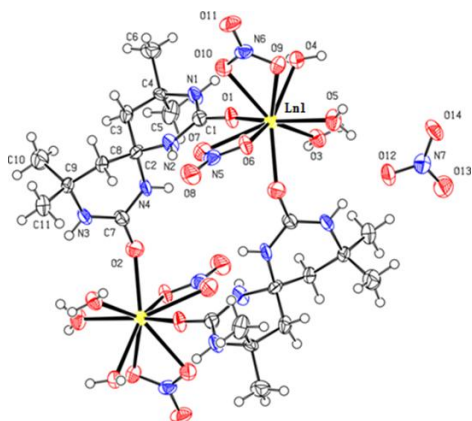


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов I, II и V
 $[Ln(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_3(NO_3)_2]_2(NO_3)_2$
(Ln = Pr, Nd, Gd)

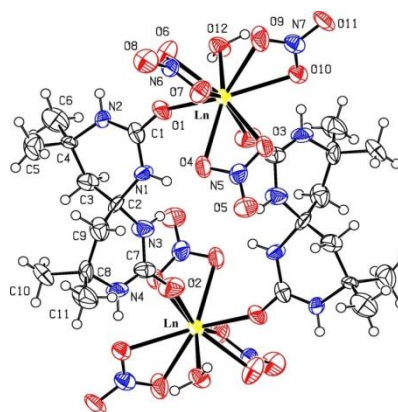


Рис. 2. Молекулярное строение комплексов III–IV, VI–XII
 $[Ln(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$ (Ln – Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu)

ИК-спектры спирокарбона и синтезированных соединений I–XII записывали в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в области $400–4000\text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектре спирокарбона наблюдаются следующие характеристические полосы валентных колебаний, (ν , см^{-1}): 3416 (H_2O); 3335, 3293, 3218 (NH); 3075, 2991, 2978, 2932 (CH_2 , CH_3); 1653 ($C=O$, амид-I); 1418 ($C-N$). При сравнении валентных колебаний $\nu(C=O$, амид-I) (см. таблицу), для лиганда и всех синтезированных соединений видно, что происходит смещение на $7–12\text{ см}^{-1}$ в дальневолновую область из-за координирования молекул Sk атомами лантанидов, также смещение в

ближневолновую область $\nu_{s+as}(\text{NH})$ при координированной карбонильной группе. В спектрах комплексов есть полосы поглощения $\nu_{s+as}(\text{НОН})$ и набор полос поглощения координированного лиганда Sk. В соединениях I, II и V присутствуют области при 1386 и 1056 см^{-1} , соответствующие некоординированным нитрат-анионам. Таковые области в спектрах остальных комплексов лантанидов отсутствуют, но есть области координированных нитрат-анионов по бидентатно-хелатному типу [3].

Некоторые характеристические полос в ИК-спектрах I–XII

Отнесение	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
	$\bar{\nu}, \text{см}^{-1}$											
$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3452, 3391, 3360	3460, 3391, 3361	3392, 3358, 3180	3392, 3357, 3171	3392, 3357, 3170	3392, 3356, 3172	3393, 3356	3394, 3356	3392, 3383, 3355	3382, 3362	3354	3382, 3363
$\nu(\text{C}=\text{O},$ амид I)	1646	1646	1642	1646	1644	1645	1641	1644	1645	1652	1644	1652
$\nu(\text{NO}_3)$ [3]	1516, 1385, 1054, 821, 704	1516, 1386, 1055, 1256, 1039, 822, 705	1039, 814, 705	1040, 814, 706	1516, 1386, 1056, 1041, 813, 706	1041, 813, 706	1517, 1041, 813, 706	1517, 1257, 1042, 822, 706	1531, 1257, 1037, 820, 713	1533, 1256, 1036, 814, 827	1519, 1253, 1037, 817, 826	1533, 1255, 1036, 814, 826

Таким образом, на основании данных ИК-спектров комплексов производных мочевины – спиробициклических мочевины, можно сделать следующий вывод: смещение в дальневолновую область валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид-I})$ и одновременное смещение в ближневолновую область $\nu_{s+as}(\text{NH})$ при карбамидном фрагменте указывает на координирование молекул мочевины через атом кислорода карбамидного фрагмента.

1. Нетреба Е.Е. Синтез, структура и свойства комплексных соединений спирокарбона с d- и f-металлами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Симферополь, 2014.

2. Нетреба Е.Е. Синтез и молекулярная и кристаллическая структура биядерных комплексов нитратов Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом // Координационная химия. 2013. Т. 39. № 10. С. 613–627.

3. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. М., 2003.

СПЕКТРЫ ^{13}C ЯМР КОМПЛЕКСОВ 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНА С НИТРАТАМИ Nd(III) И Pr(III)

Е.Е. Нетреба, С.В. Шабанов, А.В. Великожон

*Таврическая академия ФГАОУ ВО «Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского», г. Симферополь, Россия
evgtnu@gmail.com*

Нами ранее были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона или спирокарбона ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$, Sk), с нитратами Nd(III) и Pr(III) [1, 2] (рис. 1).

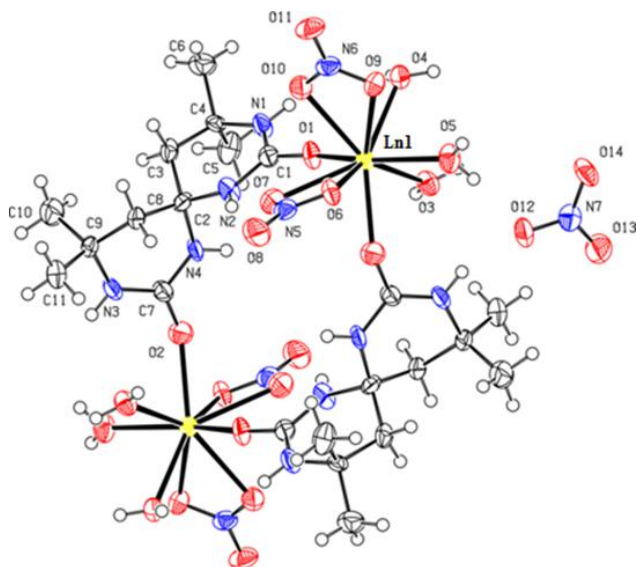


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов Nd(III) и Pr(III) $[\text{Ln}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)$

2

Спектры ^{13}C ЯМР спирокарбона и комплексов записывали на спектрометре Bruker VXR-400 (400 МГц), внутренний стандарт TMS, растворитель – DMSO- d_6 . При построении спектров производилось выравнивание по максимальному пику DMSO- d_6 (39,55 м.д. [3]).

В спектре спирокарбона наблюдаются следующие сигналы, (δ , м.д.): 30,60, 30,89 (4CH_3); 47,97 (CH_2), 48,77 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 65,24 (C_{spiro}), 154,42 (CO).

В спектрах комплексов Nd(III) и Pr(III) ($[\text{LnSk}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$), наблюдаются сигналы, (δ , м.д.):

– для Pr: 30,59, 30,89 (4CH_3), 47,99 (CH_2), 48,89 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 65,36 (C_{spiro}), 155,24 (CO);

– для Nd: 30,58, 30,88 (4CH_3), 47,95 (CH_2), 48,89 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 65,33 (C_{spiro}), 155,18 (CO).

Другие сигналы при эксперименте не зарегистрированы (рис. 2). На рисунке показаны фрагменты спектров лиганда и его комплекса с нитратом неодима – $[\text{NdSk}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$.

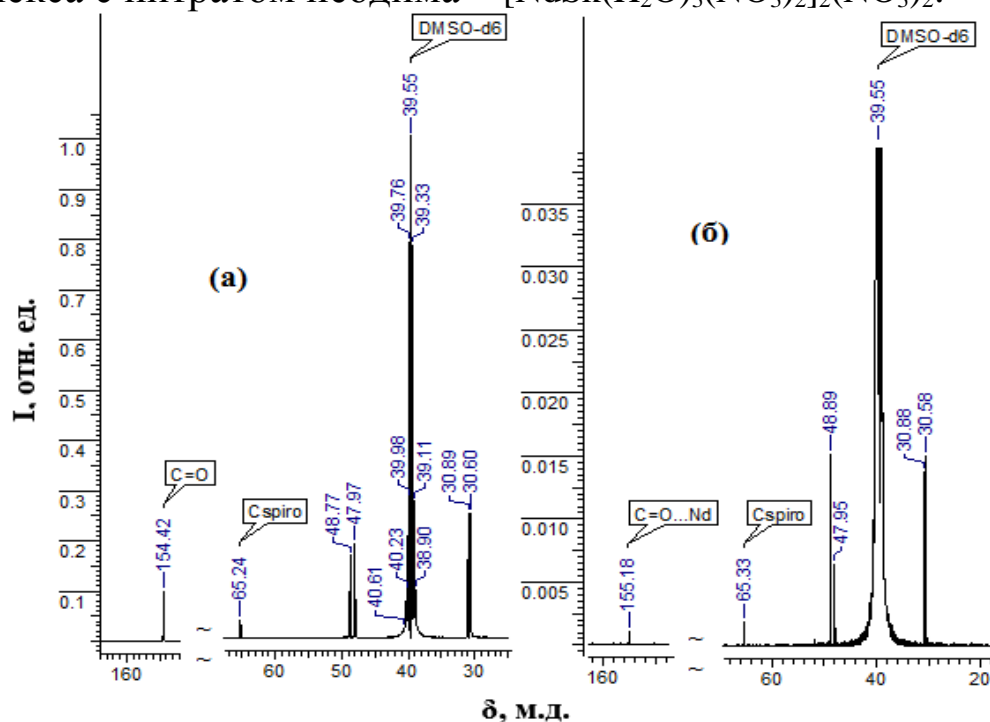


Рис. 2. Фрагменты спектров ^{13}C ЯМР спирокарбона (а) и комплекса Nd(б)

Как следует из анализа полученных значений химических сдвигов, при сравнении сигнала атома углерода карбонильной группы мочевиного фрагмента лиганда и комплексов наблюдается слабое смещение на 0,82 и 0,76 м.д. в область слабого поля. Данное смещение может являться качественным критерием, указывающим на координирование карбонильной группы лиганда металлами.

1. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного соединения нитрата неодима(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетразоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом (спирокарбоном – Sk) // Вестник ХНУ. 2012. Т. 21(44). № 1026. С. 319–326.

2. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата празеодима(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетразоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». 2013. Т. 26(65). № 1. С. 323–331.

ОЦЕНКА КООРДИНИРОВАНИЯ 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНА ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Е.Е. Нетреба, С.В. Шабанов, А.В. Великожон

*Таврическая академия ФГАОУ ВО «Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского», г. Симферополь, Россия
evgtnu@gmail.com*

В последнее время бициклическая бисмочевина спирокарбон (Sk) вызывает интерес у исследователей различных сфер.

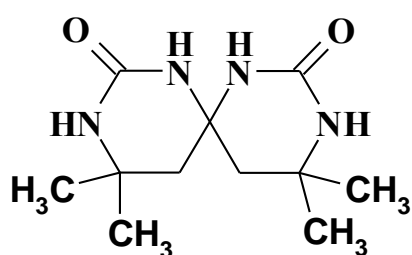


Рис. 1. Spiroкарбон Sk

4,4,10,10-Тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион или спирокарбон является бициклической спиробисмочевинной, содержит 6 гетероатомов (рис. 1), и обладает рядом ценных биологических свойств [1]: низкой токсичностью ($LD_{50} = 3$ г/кг), мембранотропностью, кумулятивностью в цитоплазме лейкозных клеток линий.

Проведенные нами ранее исследования [2, 3] показали, что Sk может координироваться в неводной среде только через атомы кислорода и возможны два типа координирования (рис. 2) – монодентатно и бидентатно, через карбонильные группы.

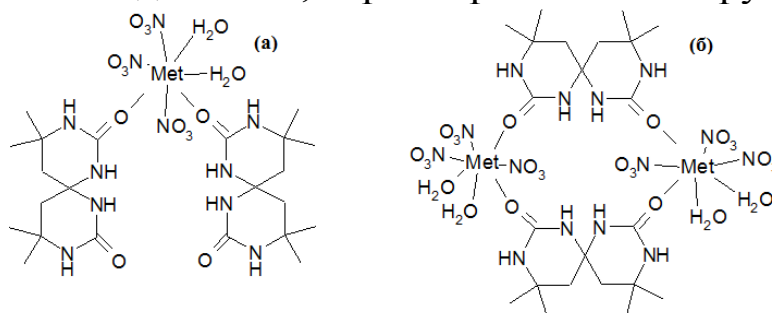


Рис. 2. Типы координирования Sk (а – монодентатно, б – бидентатно)

По данным ИК-спектроскопии (спектры записывали в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в области $400-4000$ см⁻¹), в области валентных колебаний $\nu(C=O, \text{амид-I})$ в монодентатных билигандных комплексах наблюдается расщепление синглета по сравнению с некоординированным лигандом (рис. 3).

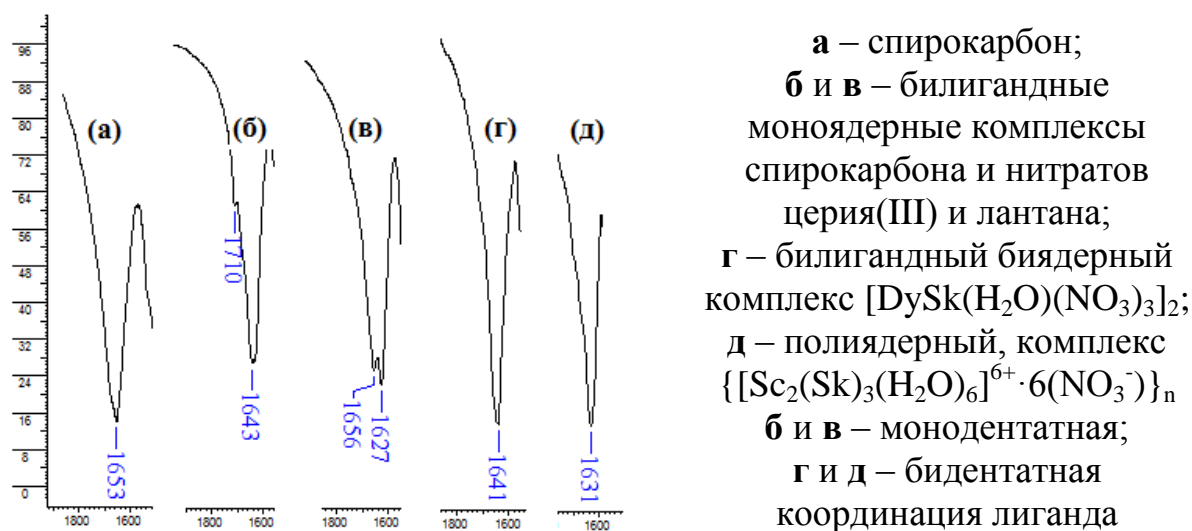


Рис. 3. Области валентных колебаний $\nu(C=O, \text{амид-I})$ в соединениях Sk

Таким образом, можно сказать, что по данным ИК-спектроскопии комплексов бициклических мочевиных по наличию расщепления синглета валентного колебания карбонильной группы мочевинового фрагмента (область $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) можно предполагать тип формируемого координационного соединения. Отсутствие расщепления показывает бидентатную координацию, а наличие расщепления говорит о монодентатной функции.

1. Нетреба Е.Е. Исследование новых молекулярно-кристаллических структур 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазаспиро[5.5]ундекан-2,8-диона и его солей: монохлорида, мононитрата, тетраiodотеллулата // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55. № 4. С. 756–764.

2. Нетреба Е.Е. Синтез, структура и свойства комплексных соединений спирокарбона с d- и f-металлами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Симферополь, 2014.

3. Netreba E.E. Synthesis and crystal structure of the new binuclear complex of cerium(III) nitrate with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione and the change in the periodical properties in isostructural series of lanthanide complexes with this ligand // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2015. Vol. 41. № 1. P. 51–57.

ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ ЦЕФТРИАКСОНА, ЦЕФОТАКСИМА И ЦЕФАЗОЛИНА С МЕТАЛЛАМИ

Г.В. Новикова, М.К. Лесников, А.А. Салычева, А.В. Демина
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
galina-n@mail.ru

Современная медицина испытывает потребность в препаратах, применение которых решает широкий спектр проблем, вызванных воздействием на организм бактерий. Антибиотики составляют один из основных классов лекарственных средств. Цефалоспориновые препараты – обширный класс бета-лактамов, производные 7-аминодезацетоксицефалоспориновой кислоты (7-АДЦК), способные отвечать требованиям медицины. Цефтриаксон ($H_2CefTria$) и цефатоксим (НСФХ) являются антибиотиками III поколения, а цефазолин (НСеф) – антибиотик I поколения, они используются в случаях болезней, вызываемых грамотрицательными и грамположительными бактериями.

Цефалоспориновые антибиотики в структурном отношении являются сложными молекулами, их ИК- и КР-спектры имеют большое количество полос поглощения, отнесение и интерпретация которых довольно затруднительны. Поэтому для интерпретации ИК- и КР-спектров цефалоспоринов обычно проводят сравнение со спектрами исходных соединений (7-АЦК и 7-АДЦК), имеющих менее сложную структуру. Однако радикалы, которые присутствуют в каждом антибиотике, также содержат дополнительные донорные атомы, которые могут принимать участие в координации к иону металла.

В ИК-спектре несвязанной натриевой или динатриевой соли антибиотиков наблюдается полоса поглощения, характерная для валентных колебаний β -лактамовой группы $\nu(C=O)$ -лактамов = 1738–1765 cm^{-1} . В соединениях $[Ca(CefTria)] \cdot 4H_2O$, $[Mg(CefTria)] \cdot 3H_2O$, $[Ca(Cef)_2]$, $[Pb(CFX)_2(H_2O)_2]$, $[(PbCefTria)] \cdot 3H_2O$, $[Cr(CFX)_2(OH)_2H_2O] \cdot H_2O$ и $[Cr(CefTria)(H_2O)Cl] \cdot 4H_2O$ происходит смещение полос, характерных для валентных колебаний β -лактамовой группы, что

указывает на образование связи с кислородом. Однако в соединениях $[\text{Ca}(\text{CFX})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}(\text{CFX})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смещение полосы не наблюдается, но происходит смещение полосы, соответствующей колебанию связи $\nu(\text{C-N})$ в β -лактомном цикле. Таким образом, в образовании связи с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} принимает участие азот β -лактомного цикла. В ИК-спектрах всех комплексов наблюдается смещение полос, характерных для симметричных и асимметричных валентных колебаний COO^- -группы. Разница между $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ – около 200 см^{-1} , что свидетельствует о монодентатной координации карбоксильной группы. В комплексах цефтриаксона с металлами в интервале $1650\text{--}1655 \text{ см}^{-1}$ присутствует полоса, отнесенная к $\nu(\text{C=O})$ -амид + $\nu(\text{C=O})$ -триазин. Таким образом, в образовании связи с ионами металла участвует кислород триазинового цикла в положении 6. Валентные колебания связи $\nu(\text{C-O})$ -триазина, наблюдаемые при 1536 см^{-1} в свободном $\text{Na}_2\text{CefTria}$, смещаются до 1535 см^{-1} и 1534 см^{-1} в комплексах $[\text{Ca}(\text{CefTria})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}(\text{CefTria})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ соответственно, что свидетельствует о том, что образование связи M-N триазинового цикла с ионом кальция и магния не происходит. В ИК-спектрах солей исходных антибиотиков имеются две перекрывающиеся полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний NH_2 -групп при $3300\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$. В комплексных солях происходит смещение этих полос.

В КР-спектрах синтезированных соединений наблюдаются полосы, относящиеся к связи M-O ($425\text{--}435 \text{ см}^{-1}$) и M-N ($336\text{--}350 \text{ см}^{-1}$) (за исключением $[\text{Ca}(\text{Cef})_2]$). Об участии в координации атома серы тиазольного цикла судили по смещению полосы валентных колебаний связи C-S-C в ИК-спектре комплексов ($668\text{--}671 \text{ см}^{-1}$) и по наличию полосы, соответствующей колебаниям связи M-S в КР-спектрах. В КР-спектрах комплексов отсутствует полоса, характерная для валентных колебаний связи M-S ($250\text{--}320 \text{ см}^{-1}$). Это говорит о том, что атом серы не принимает участия в координации с ионом металла.

Работа выполнена в СФУ в рамках госзадания Минобрнауки России на 2014–2016 годы (проект № 3049).

АНАЛИЗ ИК-СПЕКТРОВ НЕФТИ С ПОМОЩЬЮ НЕЛИНЕЙНОЙ АППРОКСИМАЦИИ ФУНКЦИЕЙ ЛОРЕНЦА

*Т.Н. Носенко, Л.В. Плотникова, И.В. Троценко,
М.В. Успенская*

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский
университет информационных технологий, механики и оптики,
г. Санкт-Петербург, Россия
tata-nostra@yandex.ru*

В настоящее время существует множество способов анализа и идентификации нефтей, многие из них трудоемки и требуют значительного времени. Однако в современной промышленности важное значение имеет оперативность получения информации о соответствии параметров технологических процессов заданным, простота осуществления анализа и наглядность получаемого результата.

Для решения этих задач был использован метод инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием, который позволяет получить инфракрасные спектры углеводородных систем в области среднего диапазона инфракрасного излучения. В разработанной методике получение ИК-спектра происходит путем накопления большого количества спектров для получения стабильного, воспроизводимого спектра. Измерение образцов производится на ИК-Фурье спектрометре BRUKER TENSOR 37 методом «раздавленная капля». После получения воспроизводимых спектров они анализируются в пакете OPUS 7.2 и затем обрабатываются в среде математического пакета MATLAB. Разработана методика для анализа нефтей, находящихся как в смеси, так и в чистом виде, без применения загрязняющих окружающую среду препаратов и не требующая достаточно длительного времени обработки для получения результата. В отличие от традиционных методов исследования нефти данный метод характеризуется быстротой и наименьшей трудоемкостью в пробоподготовке, так как используется малое количество образца. Причем вещество при проведении анализа не изменяется. Также в отличие от классических вариантов

подготовки пробы в предлагаемом методе не используются никакие дополнительные реактивы (вазелиновое масло, гексахлор-бутадиен, четыреххлористый углерод). В OPUS 7.2 была проведена обработка спектров с помощью метода нелинейной аппроксимации функцией Лоренца. Помимо этого была произведена оценка относительного содержания парафиновых, нафтеновых, ароматических, алифатических структур по отношению значений длин интенсивности с помощью обработки спектра в пакете MATLAB, т.е. получение спектральных коэффициентов.

Результатом обработки ИК-спектров является определение различия между двумя углеводородными системами с уровнем статистической значимости 0,1; получение информации об углеводородной системе путем анализа спектральных коэффициентов; уточнение состава смеси по данным, полученным с помощью аппроксимации спектра функцией Лоренца.

Предлагаемая методика позволяет практически избежать загрязнения окружающей среды путем минимизации пробоподготовки, провести анализ без изменения физико-химических изменений образца, без применения растворителей. Аппроксимация спектра с помощью функции Лоренца позволяет получить более обширную информацию о составе углеводородных систем.

1. Муханова М.У. Физическо-химическая спектральная характеристика нефти месторождения Кумколь // Геология география и глобальная энергия. 2010. №2. С. 113–116.

2. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектрометрии нефтяной геохимии. Л., 1971.

3. Артемьев В.Ю., Григорьев Е.Б., Шафиев И.М. Оценка изменения некоторых характеристик углеводородных систем в процессе разработки нефтегазоконденсатных залежей методом инфракрасной спектрометрии // Вести газовой науки. 2010. №1(4). С. 46–58.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БЕЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ДИМЕТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

А.И. Офлиди, М.А. Назаренко, Д.В. Колечко

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
oflidi@mail.ru*

В настоящее время электрохимический синтез является перспективным и доступным методом получения координационных соединений, в частности, комплексов лантаноидов с диметоксибензойными кислотами, обладающих эффективной люминесценцией. Для увеличения квантового выхода люминесценции ароматических карбоксилатов лантаноидов целесообразно получать безводные комплексные соединения, так как вода является тушителем люминесценции.

В продолжение исследований в данном направлении методами электрохимического анодного синтеза были получены новые координационные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с 2,5- и 2,6-диметоксибензойными кислотами в среде безводного ацетонитрила. При этом комплексные соединения лантаноидов с 2,6-диметоксибензойной кислотой ранее не удавалось синтезировать другими методами. Полученные вещества не содержат молекул воды и имеют состав LnL_3 .

По данным ИК-спектров полученные координационные соединения не содержат свободного лиганда, так как отсутствуют полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы, при этом осуществляется ее бидентатная координация с ионом лантаноида.

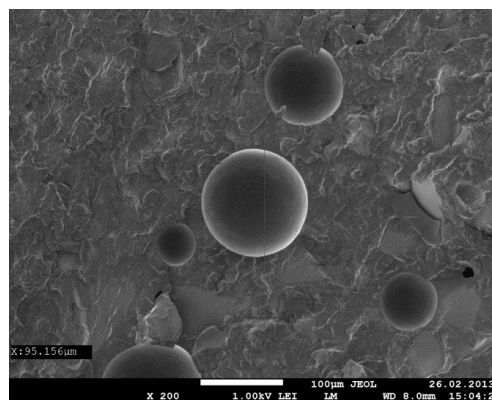
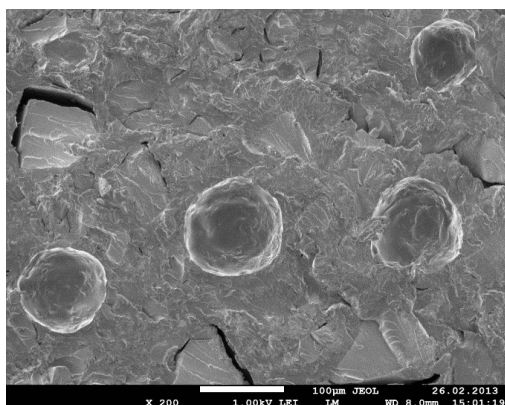
Комплексы тербия(III) люминесцируют при комнатной температуре и имеют полосы испускания при 20920, 18315, 17000, 16000 см^{-1} . При этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb^{3+} . Также полученные соединения обладают хорошей термостабильностью, что позволяет их наносить на соответствующие подложки методом вакуумной возгонки при изготовлении электролюминесцентных устройств.

ИЗУЧЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЭПОКСИД- ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО СЛОЯ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПОИАНИЛИНОМ

Н.Н. Петров, Т.В. Коваль, М.А. Курганский

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
nikpetro@yandex.ru*

Ранее нами получен функциональный сенсорный композиционный материал, проявляющий электрохимическую чувствительность к влаге и водным растворам. В данной работе описывается проведенная нами работа по варьированию чувствительности материала при его модификации *in situ* полианилином. Объектом модификации служили микрогранулы сульфокатионита фракции 5–25 мкм, введенные в последующем в эпоксидное связующее.



А)

Б)

Микрофотографии среза композиционных материалов: а) исходный сульфокатионит, б) модифицированный полианилином сульфокатионит

По результатам импеданс-спектроскопии образцов выявлены эффекты изменения электрохимической чувствительности модифицированного материала.

Определены критическая объемная концентрация активных гранул и времена перколяции получаемых материалов, а также проведена корреляция условий модификации с их чувствительностью.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С N-ЗАМЕЩЁННЫМИ АНТРАНИЛОВЫМИ КИСЛОТАМИ

*К.С. Путиримова¹, Ф.А. Колоколов¹, И.Е. Михайлов²,
Г.А. Душенко²*

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

²*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*

kolokolov@chem.kubsu.ru

Как известно [1], комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с аминокислотами обладают эффективной люминесценцией. Введение заместителей в молекулу антраниловой кислоты может существенно повысить люминесцентные характеристики получаемых комплексных соединений, а также растворимость металлокомплексов в органических растворителях, что позволит существенно расширить области их применения.

Нами определены квантовые выходы комплексных соединений европия(III) и тербия(III) с некоторыми N-замещёнными антраниловыми кислотами (2-[ацетил(4-метоксибензоил)амино]бензойная, 2-[[1E)-(3,4-диметоксифенил)-метиленамино]бензойная, 2-[(4-хлорофенил)амино]бензойная, 2-[[1E)-[4-(диметиламино)фенил]метиленамино]бензойная, 2-(метиламино)бензойная, 3-[[2-гидроксифенил)амино]-карбонил]бензойная кислоты) в растворе относительным методом. Установлено, что максимальным квантовым выходом обладает комплекс тербия(III) с 2-[(4-хлорофенил)амино]бензойной кислотой (HL). Были синтезированы комплексные соединения Eu^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} с данной кислотой состава $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По спектру фосфоресценции комплекса гадолиния(III) определена энергия возбужденного триплетного уровня аниона 2-[(4-хлорофенил)амино]бензойной кислоты (23753 см^{-1}) и установлено, что для комплекса тербия(III) будет наблюдаться эффективный внутримолекулярный перенос энергии возбуждения с лиганда на ион металла, что подтверждено экспериментальными спектрами люминесценции.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ ДИФИЛЬНЫХ β -ДИКЕТОНОВ

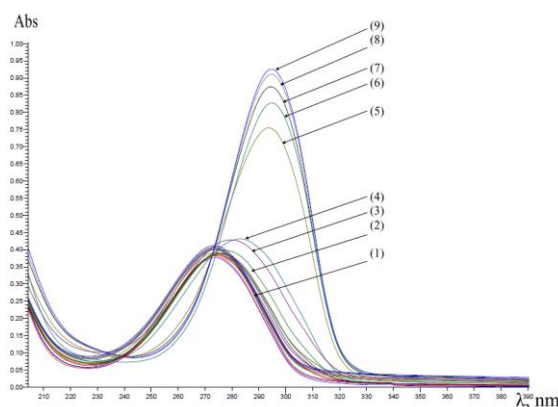
И.Н. Репина, Е.А. Степаниденко, М.С. Ляшенко, М.Е. Соколов
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
arhiiren@inbox.ru

На сегодняшний день β -дикетоны являются одними из наиболее хорошо изученных классов органических лигандных систем вследствие их способности образовывать устойчивые координационные соединения с d- и f-металлами. При этом возможность различных структурных модификаций молекул простейших β -дикетонов показывает широкие перспективы применения их в качестве объектов построения супрамолекулярных ансамблей [1]. В данном контексте особый интерес вызывают амфифильные β -дикетоны и их комплексные соединения (КС) с редкоземельными элементами (РЗЭ) вследствие возможности получения на их основе тонкопленочных 2D-упорядоченных люминесцентных материалов.

Процесс комплексообразования β -дикетонов существенно зависит от их кислотно-основных свойств, на которые в свою очередь влияют строение молекулы лиганда, природа растворителя и значение pH раствора [2]. Таким образом, целью работы являлось изучение процессов кето-енольной таутомерии и депротонирования молекул дифильных β -дикетонов: гексадецилацетоацетата (**I**) и 3-ацетилнонандекан-2,4-диона (**II**) методом электронной спектроскопии.

Известно, что в зависимости от значения pH среды растворов молекулы, β -дикетонов могут существовать в двух основных таутомерных формах: дикетонной и енольной. Кроме того, в сильнощелочных средах образуется депротонированная форма β -дикетона [2]. Поглощение молекул дикетонной формы лиганда по данным электронного спектра в УФ-области незначительно (см. рисунок). Наблюдаемое интенсивное электронное поглощение в области 260 нм при низких и средних значениях pH характеризует присутствие в растворах как кетонной, так и енольной форм β -дикетонов. Увеличение значения pH более ~10

приводит к росту концентрации депротонированной енольной формы, что отражается ростом максимума полосы поглощения при $\lambda \approx 273$ нм и 295 нм для LI и LII соответственно. Интенсивное поглощение в данной области связано с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в бл-электронной системе (O – C – C – C – O)⁻.



ЭСП $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора LII в зависимости от значения pH раствора: (1) pH < 10,1; (2) pH=10,39; (3) pH=10,51; (4) pH=10,8; (5) pH=11,5; (6) pH=11,7; (7) pH=11,83; (8) pH=11,98; (9) pH=12,01

Рассчитанные значения приближенных констант депротонирования дифильных β -дикетонов равны $15,0 \pm 0,1$ и $13,45 \pm 0,1$ для LI и LII соответственно. Сравнение pK_a^H лигандов с константой депротонирования ацетилацетона, определенной в наиболее близких условиях ($11,81 \pm 0,1$), показывает, что pK_a^H (асас) < pK_a^H лигандов, что указывает на их менее кислую природу.

Работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-32008 мол_а и 14-03-00830 А.

1. Bray D.J., Clegg J.K., Lindoy L.F., Schilter D. Self-assembled metallo-supramolecular systems incorporating β -diketone motifs as structural elements // *Advances in inorganic chemistry*. 2007. Vol. 59. P. 1–37.

2. Нейланд О.Я., Страдынь Я.П., Силиньш Э.А. и др. Строение и таутомерные превращения β -дикарбонильных соединений. Рига, 1977.

МАС ЯМР ^{13}C И ^{31}P СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИ-ЦИКЛО- ГЕКСИЛДИТИОФОСФАТНОГО КОМПЛЕКСА ТАЛЛИЯ(I)

Т.А. Родина

*Амурский государственный университет, г. Благовещенск
t-rodina@yandex.ru*

Две кристаллические модификации О,О'-ди-цикло-гексилдитиофосфатного комплекса таллия(I), $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$, полученные осаждением из водной фазы (**Ia**) и кристаллизацией из ацетона (**Ib**), сравнительно изучены по данным МАС ЯМР ^{13}C , ^{31}P .

Спектры МАС ЯМР ^{13}C образцов Ia и Ib включают резонансные сигналы Dtrh лигандов: от менее экранированных положений углерода в составе $-\text{OCH}=\text{}$ групп и более экранированных в *o*- CH_2- , *m*- CH_2- и *p*- CH_2- группах (рис. 1). Сравнительный анализ спектров в области каждой из перечисленных групп позволяет отметить спектральную неидентичность образцов Ia и Ib:

Ia: (1:2:2:1) 80.3, 72.9 (1:1, $-\text{OCH}=\text{}$), 35.2, 33.7, 31.5 (*o*- CH_2-), 26.6, 25.9 (*m*- CH_2-), 22.1 (*p*- CH_2-) (δ м.д.).

Ib: (1:2:3) 77.0, 76.5 (1:1, $-\text{OCH}=\text{}$), 36.4 (*o*- CH_2-), 26.6 (*m*- CH_2-), 27.6 (*p*- CH_2-) (δ , м.д.).

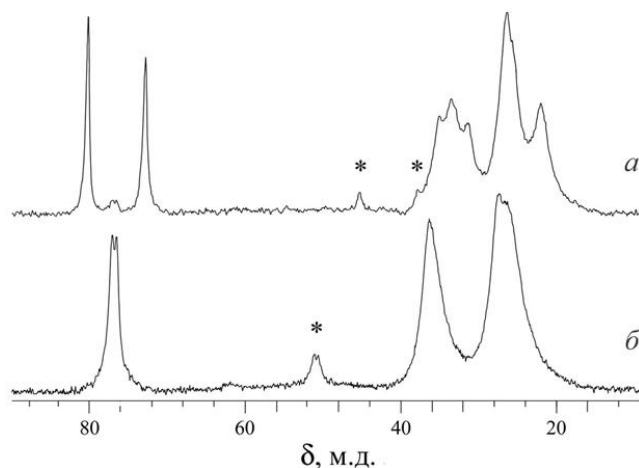


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C двух модификаций кристаллического О,О'-ди-цикло-гексилдитиофосфата таллия(I), полученных: а) Ia – осаждением из водной фазы, б) Ib – перекристаллизацией из ацетона. Звездочками помечены посторонние от вращения

В центре тяжести МАС ЯМР ^{31}P спектра Ia (рис. 2 а, а') присутствует единственный резонансный сигнал. Перекристаллизация комплекса из ацетона приводит к новому

MAS ЯМР ^{31}P спектру (рис. 2б, б'). Несмотря на их значительное подобие, хим.сдвиг изотропного резонансного сигнала ^{31}P кристаллической формы Ib ($\delta = 96.7$ м.д.) имеет существенно большее, в сравнении с Ia ($\delta = 93.5$ м.д.), значение при почти двукратно возросшей ширине линии. Для количественной характеристики анизотропии хим.сдвига ^{31}P и установления структурной функции DtpH групп в соединениях Ia и Ib из полных MAS ЯМР ^{31}P спектров было выполнено построение диаграмм χ^2 -статистики как функции анизотропии хим.сдвига ^{31}P $\delta_{\text{aniso}} = (\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$ и параметра асимметрии $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$.

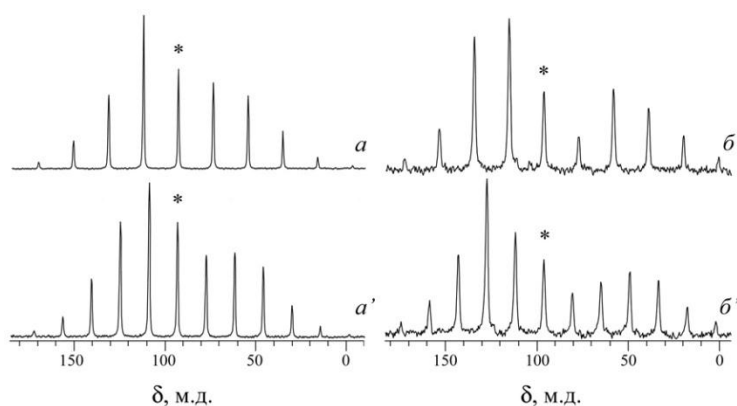


Рис. 2. Спектры MAS ЯМР ^{31}P двух модификаций $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$: Ia (a, a') и Ib (б, б'). Звездочкой помечены резонансные сигналы в центре тяжести спектров. Число накоплений / частота вращения образцов (Гц): 32/2800 (a, б) и 32/2300 (a', б')

Полученные для O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатных (DtpH) групп (в составе обеих модификаций) данные свидетельствуют о тензорах хим.сдвига ^{31}P промежуточных между ромбическими и аксиально-симметричными. Однако для Ia преобладает вклад ромбической составляющей ($\eta = 0,69$), тогда как в случае Ib тензор близок к аксиально-симметричному ($\eta = 0,35$). Одинаковая направленность MAS спектров, соответствующая отрицательному знаку δ_{aniso} (-71.5 м.д. для Ia и -94.7 м.д. для Ib), отражает мостиковый или терминально-мостиковый способ координации DtpH групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 1452.2014/9).

ЭПР И MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) СПЕКТРОСКОПИЯ АДДУКТА ДИ-ИЗО-БУТИЛДИТИОКАРБАМАТА КАДМИЯ СПИРИДИНОМ

Т.А. Родина

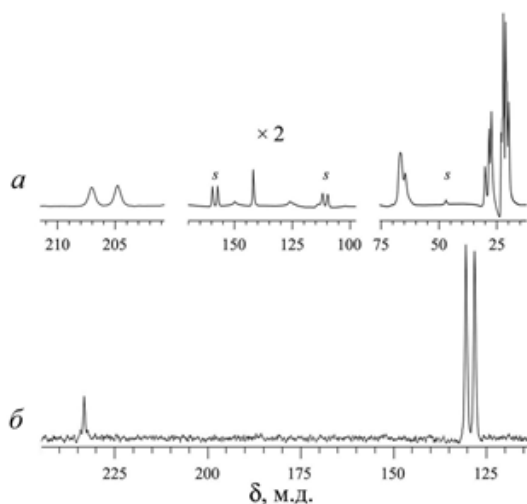
*Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru*

Кристаллический аддукт $[Cd(C_5H_5N)\{S_2CN(i-C_4H_9)_2\}_2]$ для исследования методом ЭПР был получен в магнитноразбавленном состоянии (⁶³Cu:Cd = 1:1000). Спектр ЭПР отвечает случаю аксиальной симметрии и характеризуется присутствием разрешенной СТС от ядра атома меди ⁶³Cu ($I = 3/2$) в параллельной и перпендикулярной ориентациях, что отражает преимущественно тетрагонально-пирамидальную геометрию координационного полиэдра меди(II) с локализацией неспаренного электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -АО.

g_1	$A_1^{Cu}, \text{Э}$	g_2	$A_2^{Cu}, \text{Э}$	g_3	$A_3^{Cu}, \text{Э}$
2,123	135	2,037	23	2,027	9

Компьютерное моделирование установило присутствие в высокопольной области спектра третьей ориентации, что свидетельствует о вкладе ТБП составляющей в геометрию координационного полиэдра комплексобразователя, который можно оценить параметром $\Delta = (A_1^{Cu} - A_2^{Cu}) = 112 \text{ Э}$. Близкое значение $\Delta = 114 \text{ Э}$ было рассчитано для $[Cu/Zn(Mf)(EDtc)_2]$ с вкладами ТП/ТБП составляющих 92,5/7,5 % [1]. Следовательно, исследуемый аддукт имеет преимущественно тетрагонально-пирамидальное строение (на ~92 %), с примешиванием ТБП составляющей (~8 %).

Для изучения структурного состояния лигандов внутренней координационной сферы был использован MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N). Спектр ЯМР ¹³C (см. рисунок, *a*) включает резонансные сигналы от дитиокарбаматных =NC(S)S– и –CH₂–, –CH=, –CH₃ групп алкильных заместителей лигандов и три резонансных сигнала от *o*-, *m*- и *n*-углеродных атомов координированной молекулы пиридина: 207.0, 204.8 (1:1, –S₂CN=) 66.5, 66.1, 64.4 (2:1:1, =NCH₂–); 30.2, 28.5, 27.5 (=CH–); 23.3, 22.8, 22.4, 21.3, 21.0, 20.1 (–CH₃); 149.9, 126.2, 142.0 (P_у: *o*-, *m*-, *n*- =CH–). Два (1:1) сигнала ¹³C $\delta = 207.0$ и 204.8 м.д. указывают на структурную неэквивалентность Dtc лигандов.



Спектры MAS ЯМР ^{13}C (а) и ^{15}N (б) аддукта ди-*изо*-бутилдитиокарбамата кадмия с пиридином («s» – сайдбэнды)

Спектр ЯМР ^{15}N аддукта включает резонансный сигнал от координированной молекулы пиридина (234,2 м.д.) и два сигнала (131,4, 129,1 м.д., 1:1) от двух структурнонеэквивалентных Dtc лигандов (см. рисунок б). В сравнении с индивидуальным пиридином ($\delta = 258,0$ м.д.), значение δ ^{15}N координированной молекулы Ру свидетельствует о возрастании степени электронного экранирования ядра азота при образовании связи с комплексообразователем.

Сравнительный анализ данных MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N для биядерного $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ и мооядерных комплексов состава $[\text{M}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$) [2] позволяет сделать вывод, что оба Dtc лиганда в составе исследованного аддукта являются терминальными, а комплекс имеет мономерное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 1452.2014/9).

1. Иванов А.В., Лескова С.А., Мельникова М.А., Родина Т.А., Лунд А., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Аддукты морфолиндитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с морфолином состава $[\text{M}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ и $[\text{M}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$: получение, термография, ЭПР и ЯМР ^{13}C спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48, № 3. С. 485–491.

2. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Форшлинг В., Герасименко А.В. Структурное и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование кристаллического N,N-ди-*изо*-бутилдитиокарбаматного комплекса цинка: пример необычной структурной организации // Докл. Акад. наук. 2003. Т. 390, № 6. С. 777–782.

СИНТЕЗ ЕНАМИНОКЕТОНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ

Н.А. Рыжкова

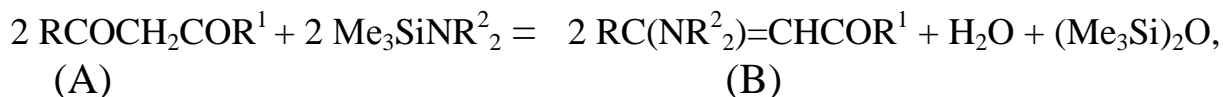
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

ryzhkova.natal@gmail.com

β -Дикарбонильные соединения являются хорошими комплексообразующими веществами благодаря их способности к кето-енольной таутомерии. В настоящее время известны комплексы β -дикетонов почти со всеми металлами и многими неметаллами. Еще больший интерес в качестве полидентатных лигандов представляют енаминокетоны и β -аминокетоэфиры, содержащие несколько электронодонорных центров, способных координироваться с ионами металлов.

Одним из основных методов получения енаминокетонов и β -аминокетоэфиров является конденсация β -дикарбонильных соединений с первичными или вторичными аминами в присутствии катализаторов, таких как трихлористый лантангептагидрат¹, церий(IV)аммонийнитрат², комплексные соли золота³ и др.

Нами было установлено, что енаминокетоны и β -аминокетоэфиры (В) легко образуются при взаимодействии соответствующих β -дикарбонильных соединений (А) с диалкиламиносиланами общей формулы $\text{Me}_3\text{Si-NR}_2$. Реакцию проводят путем нагревания смеси реагентов в течение 1–4 часов при комнатной или повышенной температурах в среде органического растворителя или в его отсутствии. Выходы целевых продуктов – до 85%. Взаимодействие протекает без катализатора по следующей схеме:



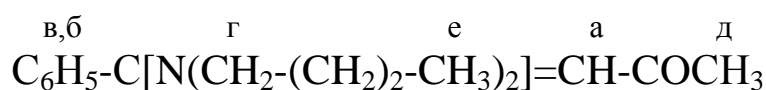
где $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{OEt}$.

В качестве субстрата (А) нами также использовался 5,5-диметил-1,3-циклогександион (димедон).

Диалкиламинопроизводные димедона и бензоилацетона представляют собой высококипящие ярко окрашенные жидкости,

устойчивые при перегонке в вакууме, с высокими значениями показателей преломления (порядка 1,52–1,58), кристаллизующиеся при хранении в прозрачную массу.

Образование соединений (В) доказано с помощью хромато-масс-спектрометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. В масс-спектрах соединений (В) обнаруживаются фрагменты как β-дикарбонильных соединений, так и вторичных аминов. ИК спектры (В) содержат характеристические полосы поглощения, относящиеся к колебаниям карбонильной группы и двойной углерод – углеродной связи. В ЯМР ¹Н спектре 4-дибутиламино-4-фенил-3-бутен-2-она



химические сдвиги протонов имеют следующие значения (δ, м.д.): а – 5,65 (с.); б,в – 7,75, 7,25; г – 3,20 (тр.), д – 2,55 (с); е – 0,82 (тр.). Учитывая легкодоступность диалкиламиносиланов, данная реакция может служить удобным способом получения енаминокетонов и β-аминокетоэфиров.

1. Lenin R., Madhusudhan R. Lanthanum trichloride: an efficient Lewis acid catalyst for chemo and regioselective enamination of β-dicarbonyl compounds // *Arkivoc*. 2007. Т. 13. Р. 204–209.

2. Arcadi A.[etc.] Gold catalysis in the reaction of 1,3-dicarbonyls with nucleophiles // *Green Chem*. 2003. Т. 5. Р. 64–67.

3. Paira M., Misra R., Roy S.C. Ceric (IV) ammonium nitrate catalyzed synthesis of β-enaminones // *Indian J. Chem*. 2008. Т. 47. Р. 966–969.

ВЛИЯНИЕ СЕЙСМОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ НА МОРСКУЮ БИОТУ

И.А. Севастова, В.Т. Панюшкин

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
panyushkin@chem.kubsu.ru*

Приведены новые данные для разработки общих экологических подходов к регулированию и осуществлению сейсморазведочных работ на акваториях морей Российской Федерации, а также для унификации методов оценки воздействия сейсморазведки на морскую биоту Черного моря.

Воздействие на пассивные планктонные сообщества носит негативный локальный и кратковременный характер. Для данных групп рекомендуется оценивать ущерб по потере биомассы с использованием эмпирических коэффициентов, учитывающих расстояние и мощность источников при радиусе воздействия 5 м.

Для рыб не выявлено летального воздействия сейсмоисточников при возможности свободного ухода из опасной зоны. Поведенческие реакции рыб проявляются на расстоянии 0–10 км и выражаются в пространственном и вертикальном перераспределении скоплений, изменении активности и пищевого поведения. Восстановление структуры рыбных скоплений наблюдается в течение 1–5 дней после завершения сейсморабот.

Для морских млекопитающих выявлены поведенческие реакции на сейсмические работы: отсутствие реакции, любопытство, незначительное смещение от сейсмического судна, активный уход. Реакция морских млекопитающих на акустическое воздействие носит выраженный видоспецифичный и индивидуальный характер, является кратковременным и прекращается с завершением сейсморазведочных работ.

В настоящее время существует крайняя необходимость в проведении научных исследований по воздействию сейсморазведочных работ на различные группы гидробионтов, в том числе для выработки единых требований к нефтегазовым компаниям по минимизации воздействия и предотвращения конфликтов интересов с рыбной отраслью.

ВИРТУАЛЬНЫЙ СКРИНИНГ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОДИАЗЕПИНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЛИГАНДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ

*Е.А. Таратута¹, С.Л. Кузнецова², В.А. Волынкин²,
Г.Д. Крапивин¹*

¹*Кубанский государственный технологический университет,
г. Краснодар, Россия*

²*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
vva@chem.kubsu.ru*

Перспективным путем модификации (улучшения) фармацевтических свойств в настоящее время является создание лекарственных форм на основе соединений включения. Использование объёмных наноразмерных циклодекстриновых комплексов и конъюгатов позволяет улучшить биодоступность, уменьшить токсичность и облегчить прохождение биологических барьеров.

Препараты diaзепинового ряда являются одними из наиболее применяемых в медицинской практике, так как они проявляют множество различных эффектов, в том числе транквилизирующий, седативный, миорелаксирующий, противосудорожный, антидепрессивный и снотворный.

В данной работе проведена предварительная оценка ряда новых химических соединений diaзепинового ряда [1] с целью выявления соединений с наибольшей биологической активностью и дальнейшей их модификации путем образования комплексных соединений включения с β циклодекстрином.

Оценка фармакологической активности проводилась с использованием сервиса PASSOnline [2], который широко используется в качестве инструмента для прогнозирования фармакокинетических свойств [3], а также для определения химической токсичности.

В результате работы были отобраны следующие соединения:

1. N-(трет-бутил)-2-(1-метил-6-оксо-4Н-пирроло[1,2-а][1,4]бензодиазепин-5(6Н)-ил)ацетамид.
2. 10-бromo-1,9,11-триметил-4,5-дигидро-6Н-пиридо[3',2':4,5]-тиено[2,3-е]пирроло[1,2-а][1,4]дiazепин-6-тион.

- 8,9-диметокси-1-метил-4,5-дигидро-6H-пирроло[1,2a][1,4]-бензодиазепин-6-он.
- 12-хлоро-6-метил-11-метилен-12a-(метилтио)-12, 12 а-дигидро-9H,11H-азето[1,2-д]пирроло[1,2-а] [1,4]бензодиазепин.
- 5-фенил-1,3-дигидро-2H-[1]бензофуоро[3,2-е][1,4]дiazепин-2-тион.

На основании полученных данных была рассчитана проявляемая биологическая активность данных соединений (см. таблицу).

Индекс предполагаемой биологической активности

Тип активности	Соединение				
	1	2	3	4	5
Нейролептическая	0,632		0,319	–	–
Антидепрессивная	0,164	0,137	0,033	0,064	–
Транквилизирующая	0,256	–	0,065	–	–
Миорелаксирующая	0,305	–	–	0,129	–
Ноотропная	0,274	–	–	–	–
Противосудорожная	–	–	–	0,201	–

Результаты скрининга показывают, что наиболее активным должно быть соединение 1, проявляющее целый ряд типов фармакологической активности. Соединение 3 может обладать высокой нейролептической активностью. Только соединение 4 обладает противосудорожным действием ($f = 0,201$). Соединение 5 не проявляет ни одного из указанных в таблице свойств, что может быть объяснено влиянием фуранового кольца в составе данного соединения.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проект) RFMEF157714X0046.

1. Stroganova T. A., Red'kin V.M., Vasilin V. K., Krapivin G. D. Annelated Pyrrolo[1,2-a][1,4]diazepines in Mannich Reaction // J Heterocyclic Chem. 2013. Vol. 50. P. 854.

2. URL: <http://www.way2drug.com/PASSOnline/>

3. Фильц О.А., Поройков В.В. Конструирование молекул с заданными свойствами с использованием библиотек структурных фрагментов // Успехи химии. 2012. Т. 81. №2. С. 158–174.

**БИЯДЕРНЫЕ ПИВАЛАТЫ ЕВРОПИЯ(III)
С 4,7-ДИФЕНИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ:
УПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ
САМОСБОРКА, СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

*И.Г. Фомина¹, В.И. Герасимова², Ю.С. Заворотный²,
И.С. Евстифеев¹, И.В. Тайдаков³, Н.П. Дацкевич³,
А.Г. Витухновский³, А.Б. Илюхин¹, Е.А. Уголкина¹,
Ж.В. Доброхотова¹, И.Л. Еременко¹*

¹*ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия*

²*НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова,
г. Москва, Россия*

³*ФИАН РАН, г. Москва, Россия*

fomina@igic.ras.ru

Разработаны методы растворной химии, приводящие к направленному образованию известного $[\text{Eu}_2(\text{piv})_6(\text{bath})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (**1a**·2EtOH) [1] и новых комплексов $[\text{Eu}_2(\text{piv})_6(\text{bath})_2] \cdot 1.5\text{EtOH}$ (**1b**·1.5EtOH), $[\text{Eu}_2(\text{piv})_6(\text{bath})_2] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**1c**·0.75H₂O) и гетероядерного $\{\text{Cu}_2\text{Eu}(\text{piv})_7(\cdot\text{H}_2\text{O})_2\}_n \cdot 1.5\text{EtOH}$ (**2**), где $\text{piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$, $\text{bath} = 4,7\text{-дифенил-1,10-фенантролин}$. Комплексы **1b**·1.5EtOH, **1c**·0.75H₂O, продукты их десольватации **1a**, **1b**, **1c** и **2** охарактеризованы данными РСА. Для всех комплексов выполнен анализ молекулярных и кристаллических структур с использованием супрамолекулярного подхода. Для всех комплексов определены факторы, влияющие на их самосборку, выявлена структурообразующая роль основных невалентных межмолекулярных взаимодействий и установлены устойчивые супрамолекулярные мотивы. Монокристаллы **1b**·1.5EtOH (monoclinic, C2/c) и **1c**·0.75H₂O (monoclinic, I2/a) обратимо десольватируются-сольватируются без структурных изменений. Уникальной особенностью **1b** и **1c** является плавление при высоких температурах, плавление **1b** и последующая кристаллизация приводит к полиморфному переходу от **1b** к **1c**. Последний обратимо плавится-кристаллизуется. Уникальной особенностью **1a**·2EtOH является наличие двух 0D-0D структурных переходов в монокристалле

(single-crystal-to-single crystal transition, SCSC). Переход между **1a**·2EtOH (triclinic, *P*-1) и **1a** (monoclinic, *P*2₁) является результатом процесса десольватации и частично обратим. Переход от **1a** к **1c** (monoclinic, *I*2/a) сопровождается разрывом связи Eu–O, что приводит к различной координационной геометрии атомов европия в **1a** и **1c**.

Исследовано влияние состава и строения биядерных пивалатов европия **1a**·2EtOH, **1b**·1.5EtOH, **1c**·H₂O, **1a**, **1b** и **1c**, на их спектральные и фотофизические свойства. Показано, что:

– в комплексах **1a**·2EtOH, **1b**·1.5EtOH, **1c**·H₂O тушение ФЛ ОН-осцилляторами сольватных молекул не происходит;

– комплексы **1a**, **1b** и **1c**, имеющие разное молекулярное и кристаллическое строение, демонстрируют существенные отличия в штарковской структуре полос ФЛ, принадлежащих $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4,6}$ электродипольным переходам ионов Eu³⁺, но имеют достаточно близкие фотофизические свойства;

– внутренний квантовый выход Q_{Eu}^{Ei} для комплексов **1a**, **1b**, **1c** составляет 73, 76 и 69 %, соответственно;

– абсолютный квантовый выход Q_{Eu}^L составляет 62 % для **1a**.

Синтезированные высоколюминесцентные биядерные пивалаты европия с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином могут быть рассмотрены в качестве красных эмиттеров в светопреобразующих молекулярных устройствах (light conversion molecular devices, LCMDs).

Для всех комплексов проведено сравнительное исследование люминесцентных и магнитных характеристик, определяемых структурой штарковских и зеемановских уровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-00470, № 13-03-12428) и ИГФ и ИЛЕ благодарны РНФ (проект № 14-23-00176) за финансовую поддержку исследования и анализа супрамолекулярной самосборки и дизайна комплексов.

1. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V.O., Aleksandrov G.G., Lysenko K.A., Puntus L.N., Gerasimova V.I., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 2012. P. 3595.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ТИЕНОПИРИДИНОВ

К.С. Шаранов, В.А. Волынкин, В.В. Доценко, В.Т. Панюшкин
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
SharapovKS@mail.ru

В настоящее время повышенный интерес к химии соединений включения обуславливается, в значительной степени, возможностью легкой модификации физических и химических свойств соединения «гостя». В данной работе нами были изучено комплексообразование β-циклодекстрина со следующими производными тиенопиридина: 3-амино-4,6-диметил-*N*-(4-метилфенил)тиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамидом (1), 3-амино-*N*-бензил-5-хлоро-4,6-диметилтиено [2,3-*b*] пиридин -2-карбоксамидом (2), {3-амино-4-[(2*S*)-2,3-дигидрофуран-2-ил]-6-фенилтиено[2,3-*b*] пиридин-2-ил} (4-нитрофенил)метаноном (3) и {3-амино-4-[(2*S*)-2,3-дигидрофуран-2-ил]-6-фенилтиено [2,3-*b*] пиридин-2-ил} (4-метил) метаноном (4).

Поскольку методика синтеза и условия получения существенно влияют на стехиометрию и возможность образования соединений включения, для каждого из указанных лигандов были опробованы разные методики получения комплексных соединений, включая синтез в смешанной водно-ацетонной среде, в ДМФА, а также механохимический синтез, довольно широко применяющийся для синтеза комплексов включения β-циклодекстрина. Наиболее оптимальным для получения соединений включения (1–4) можно считать методику синтеза из смешанной водно-ацетонной среды. Соединения включения, полученные в среде ДМФА, содержат в составе растворитель, который не удаляется при выделении и последующей сушке комплексов. Механохимический метод не дал результатов в случае лигандов 1, 3 и 4.

Полученные комплексные соединения выделены в индивидуальном виде, охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ Cu(II), Ni(II) И Co(II) НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ХИНАЗОЛИН-4-ОНА

*Л.Д. Попов¹, С.А. Бородкин¹, Ю.П. Туполова¹,
В.А. Четверикова¹, С.И. Левченков², И.Н. Щербаков¹,
А.И. Ураев³, В.В. Ткачев⁴, Г.В. Шилов⁴, Г.И. Бондаренко¹,
А.А. Цатурян¹, И.В. Панков¹*

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

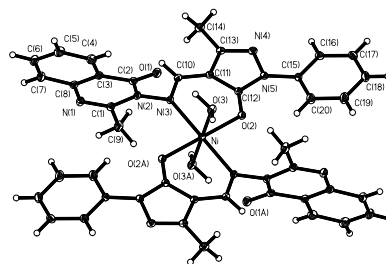
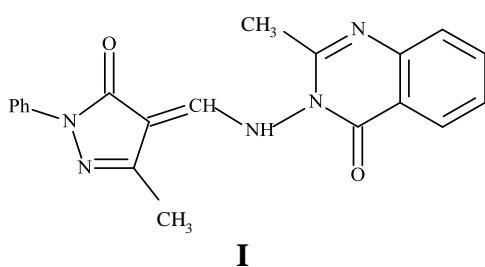
²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

³НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

⁴Институт Проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,
Россия

ldporov@mail.ru

Продукты конденсации N-аминохиназолинонов с карбонильными соединениями – азометины и енамины – интересны прежде всего благодаря разнообразной и ярко выраженной биологической активности и высокой комплексообразующей способности. При взаимодействии 5-гидрокси-4-формил-3-метил-1-фенилпиразола с N-амино-2-метил-хиназолин-4-оном нами была получена новая лигандная система типа (I), которая по результатам исследования методами ЯМР ¹³C и COSY – спектроскопии существует в енаминной форме.



Молекулярное строение комплекса
никеля(II)

При взаимодействии хиназолинона (I) с ацетатами Cu(II), Ni(II) и Co(II) были выделены металлокомплексы, элементный анализ которых показал, что они отвечают составу CuL₂ и

$[\text{ML}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$), где L – монодепротонированная форма лиганда. Строение комплексов было установлено методами ИК-, ЭПР-, электронной спектроскопии, магнетохимии и рентгеноструктурного анализа.

Показано, что комплексы Ni(II) и Co(II) имеют октаэдрическое строение. На это указывают результаты исследования электронных спектров отражения соединений. В электронном спектре металлохелата Ni(II) были отмечены полосы поглощения в области 637 и 1137 нм, соответствующие переходам ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ и ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$. В спектре комплекса кобальта(II) была зарегистрирована полоса поглощения в области 1065 нм, отвечающая переходу ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, характерному для октаэдрического окружения иона кобальта(II). Кроме того, октаэдрическое строение комплекса никеля (II) однозначно подтверждается данными РСА (рис. 1).

Металлохелаты меди (II) имеют псевдотетраэдрическое строение хелатного узла, что подтверждается данными исследования ЭПР спектров комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № 213.01-07-2014/03ПЧВГ) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА

Е.Ю. Бобкова, М.А. Ксенофонтов, Л.Е. Островская, М.Б. Шундалов
НИИ Прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ,
г. Минск, Россия
lab_dozator@mail.ru

Развитие современных технологий и разработка технических устройств требует создания новых полимерных материалов. Одним из подходов к созданию таких материалов является введение в их состав молекулярных объектов, способных к донорно-акцепторному взаимодействию.

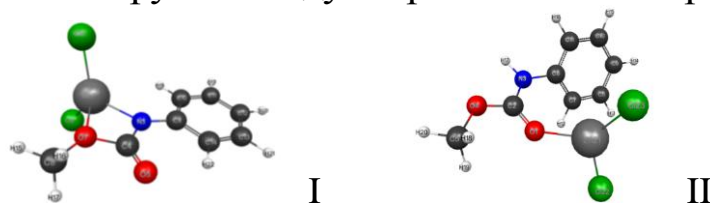
Методами ИК-спектроскопии исследованы образцы пенополиуретанов (ППУ), полученных путем введения в полимерную матрицу смеси мелкодисперсных наполнителей: полифосфата аммония (АПП), борной кислоты (H_3BO_3), окиси цинка (ZnO), моногидроксида алюминия ($\gamma\text{-AlOOH}$) и мочевины в различных синергических сочетаниях. Установлено, что по сравнению с исходным полимером для композита, модифицированного AlOOH или смесью $\text{AlOOH} + \text{H}_3\text{BO}_3$, происходит увеличение интенсивности полос 1654 , 1635 см^{-1} на крыле широкой интенсивной полосы с максимумом при 1704 см^{-1} , отвечающей за поглощение $\text{C}=\text{O}$ групп, участвующих в образовании H -связей. Для синергических смесей $\text{АПП} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{мочевина}$ и $\text{АПП} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{ZnO}$ максимум этой полосы смещается к 1669 и 1673 см^{-1} соответственно. Кроме этого происходит существенный рост интенсивности полосы 1594 см^{-1} , что может свидетельствовать как о значительном увеличении числа вовлеченных в водородные связи групп $\text{C}=\text{O}$, так и об образовании координационных связей функциональных групп полимера с Zn^{2+} .

Проведено квантово-химическое моделирование в приближении V3LYP/LANL2DZ (атом Zn) + cc-pVDZ (остальные атомы) комплекса метилфенилкарбамата (МФК) с молекулой хлорида цинка при замещении водорода уретановой группы (см. рисунок, I) и при координации последней к атому карбонильного кислорода (см. рисунок, II).

Для комплекса I получена бидентатная равновесная конфигурация. Межатомные расстояния $r(\text{Zn}\dots\text{O}^{\text{ether}}) = 2,260 \text{ \AA}$ и $r(\text{Zn}\dots\text{N}) = 2,149 \text{ \AA}$, порядки связей (по Малликену) равны 0,192 и 0,345. При данном способе координации происходит смещение частоты колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ уретановой группы в коротковолновую область к 1950 см^{-1} (рассчитанная частота несколько завышена вследствие ангармонизма колебаний). Такое смещение по сравнению с исходным МФК (1766 см^{-1}) может служить характерным признаком координации через азот и кислород эфирной группы.

При координации хлорида цинка к атому кислорода карбонильной группы (комплекс II) структура уретановой группы в целом сохраняется, $r(\text{Zn}\dots\text{O}^{\text{carbonyl}}) = 2,033 \text{ \AA}$, порядок связи равен 0,345. При этом расчетная частота $\nu(\text{C}=\text{O})$ смещается в длинноволновую область до 1681 см^{-1} . Ранее [1] подобный сдвиг полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ уретановой группы наблюдался при исследовании взаимодействия ППУ с хлоридами металлов. Полосы в области $1646\text{--}1648 \text{ см}^{-1}$, проявляющиеся в спектрах композитов, были объяснены образованием координационных связей ионов металлов с карбонильной группой, что хорошо согласуется с проведенными нами теоретическими расчетами.

Анализ теоретических расчетов свидетельствует о возможности как бидентатной координации катиона цинка через азот и эфирный кислород, так и через карбонил уретановой группы. При этом во втором случае устанавливается более сильная связь (её длина оказывается меньше, а порядок – больше). Принимая во внимание длинноволновый сдвиг полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ в экспериментальных ИКС полимеров, модифицированных синергическими смесями АПП + H_3BO_3 + мочевины и АПП + H_3BO_3 + ZnO , координацию через карбонил уретановой группы следует признать более вероятной.



Равновесные структуры комплексов МФК с ZnCl_2

1. Liu X., Zhao Y., Liu Z., Wang D., Wu J., Xu D. Investigation on the interactions between polyurethane and metal chloride // J. Mol. Struct. 2008. Vol. 892. P. 200–204.

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ С ХИНАЛЬДИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

И.В. Калиновская

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

kalinovskaya@ich.dvo.ru

В связи с разработкой функциональных оптических полимерных материалов для нужд оптоэлектроники, лазерной техники, сенсорики, медицины актуальным является поиск новых люминесцирующих комплексных соединений редкоземельных элементов.

Перспективным классом соединений редкоземельных элементов являются интенсивно люминесцирующие разнолигандные комплексные соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами. Представителями группы соединений, имеющих развитую систему сопряженных связей и высокий квантовый выход люминесценции, являются разнолигандные комплексные соединения европия(III) с хинолинкарбоновыми кислотами.

Получены интенсивно люминесцирующие комплексные соединения европия с хинальдиновой кислотой островного, димерного и полимерного строения: $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot x \text{D}$, $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{D}]_2$, $[\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$, где Quin – хинальдиновая кислота, D – 1,10-фенантролин, 2,2 – дипиридил, трифенилфосфиноксид, гексаметилфосфотриамид, дифенилгуанидин. Изучено их строение, термические и спектрально-люминесцентные характеристики.

Синтезированные две группы разнолигандных комплексных хинальдинатов европия(III) существенно различаются спектрально-люминесцентными свойствами. Хинальдинаты полимерного строения обладают яркой оранжевой люминесценцией – наиболее интенсивны линии, относящиеся к штарковским переходам ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ (580 – 590 нм) и ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ (700 нм). В спектрах люминесценции хинальдинатов островного, димерного типа $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{D}]_2$, люминесцирующих красным цветом, наиболее интенсивны линии, относящиеся к электродипольному ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ -переходу (612 нм).

Методами инфракрасной, электронно-колебательной и рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что в хинальдинатах европия(III) островного и димерного строения реализуется бидентатная координация карбоксильной группы кислоты; в полимерных комплексах европия координирование кислоты к Eu^{3+} осуществляется одновременно атомами азота и кислорода (монодентатная и мостиковая координация карбоксилатогрупп). В рентгеноэлектронных спектрах полимерных хинальдинатов европия(III), в отличие от хинальдинатов островного и димерного строения, полоса N1s представляет собой суперпозицию частично разрешенных линий с максимумами $\approx 400,1$ и 401 эВ, что указывает на координацию хинальдинатных групп атомами азота. При этом наблюдается заметное увеличение энергии связывания N1s-электронов в данных комплексных соединениях по сравнению со свободной хинальдиновой кислотой и хинальдинатами европия(III), имеющими островную и димерную структуру.

Для соединений $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{D}]_2$, где D – 1,10 – фенантролин, 2,2–дипиридил обнаружены триболоминесцентные свойства.

Показано, что полученные люминесцирующие разнолигандные комплексные хинальдинаты европия(III) перспективны для разработки функциональных оптических полимерных материалов.

ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖУРНАЛЕ «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

Г.Н. Коннова

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
редакция, г. Москва, Россия
konnova@orc.ru*

Журнал «Известия Академии наук. Серия химическая» основан в 1936 г. и, начиная с 1952 г., публикуется на английском языке под названием Russian Chemical Bulletin. В 2015 г. журналу исполняется 79 лет. За эти годы журнал стал одним из ведущих российских периодических изданий по химии. На русском языке журнал издается Российской академией наук, в то время как англоязычная версия публикуется издательством Springer. В редколлегию журнала входят известные ученые-химики, в частности, тринадцать действительных членов и десять членов-корреспондентов РАН.

Обе версии журнала реферируются и цитируются ведущими реферативными журналами, в том числе Chemical Abstracts, Chemical Titles, Current Contents/Physical, Chemical and Earth Sciences, Reaction Citation Index, Science Citation Index, Science Citation Index Expanded, The ISI Alerting Services, Chemistry Citation Index, Energy Research Abstracts и др., и включены в электронные базы данных: Web of Science, Scopus и др. С 2005 г. все работы, опубликованные на английском языке, начиная с первого выпуска журнала, который появился в 1952 г., имеются в электронной библиотеке Springer.

Журнал публикует материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений и писем редактору, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки. К публикации принимаются материалы по всем направлениям химической науки, а также статьи междисциплинарного характера. Кроме обычных номеров, содержащих материалы по разным направлениям химической науки, журнал выпускает специализированные номера, в том

числе работы по химии координационных соединений. В последнее время издан выпуск по химии координационных соединений (2015. № 8).

В 2014 г. было опубликовано более чем 350 статей из 100 научных центров Российской Федерации и 30 научных центров из стран бывшего СССР и дальнего зарубежья.

Журнал публикует работы независимо от государственной и ведомственной принадлежности авторов (не только РФ, не только РАН, рекомендация академика не требуется). Журнал имеет нелимитированный объем номера. Все подготовленные статьи сразу идут в текущий номер. Хорошо подготовленные статьи выходят в свет через 2–4 месяца (статьи с участием аспирантов рассматриваются в первую очередь).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

stblevskaya@ich.dvo.ru

Для получения люминофоров чаще всего используются методы твердофазного синтеза [1]. Достижение однородности химического, фазового состава и однородного морфологического строения синтезированных продуктов – это те условия, которые определяют высокие показатели функциональных материалов РЗЭ и изделий на их основе. Для улучшения однородности продукта процессы синтеза проводят золь-гель, криохимическим, гидротермальным, экстракционно-пиролитическим [2–4]. В последнем случае возможно получение различных форм простых и сложных по составу композитов на основе РЗЭ как в виде порошков, в том числе наноразмерных, так и тонкопленочных покрытий на различных подложках при низкотемпературном пиролизе органических экстрактов.

При использовании экстракционно-пиролитического метода состав экстрактов определяет состав, форму и размерность образующихся в результате пиролиза материалов. Предварительно для выбора наиболее эффективных экстракционных систем с точки зрения времени и энергозатрат были изучены условия термического разложения экстрактов-прекурсоров. Размеры частиц полученных экстракционно-пиролитическим методом люминофоров на основе оксидов, оксисульфидов и фосфатов РЗЭ по данным АСМ составляют 5–10 нм. Для выбора наиболее оптимальной температуры синтеза каждого из люминофоров с эффективными функциональными свойствами было изучено влияние температуры синтеза образцов люминофоров на одну из основных характеристик – интенсивность люминесценции. Температура окончания термолиза с образованием конечного продукта и составы промежуточных и конечных продуктов определяются составом

экстрагирующихся координационных соединений РЗЭ. Следует отметить, что для каждого образца люминофора состав в изучаемом интервале температур оставался неизменным в соответствии с данными рентгенофазового анализа.

В области 600–700 нм люминофоры на основе оксида, фосфата и оксисульфида европия показывают интенсивную люминесценцию красного цвета. Наибольшей интенсивностью обладают оксисульфид европия, полученный при температуре 550 °С. При повышении температуры пиролиза от 600 до 700 °С интенсивность люминесценции иона Eu^{3+} постепенно снижается, что может быть связано с образованием при более низких температурах наноразмерных соединений [4]. Люминофор на основе фосфата европия, обладающий максимальной интенсивностью люминесценции, получен при более высокой температуре пиролиза, равной 700 °С. Введение в состав композитов соактиватора – иттрия, приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu^{3+} в пять раз.

На основе фосфата тербия синтезирован люминофор зеленого цвета свечения. При введении в состав люминофора соактиваторов – гадолиния или неодима интенсивность люминесценции возрастает. Причем введение неодима в состав композита приводит к увеличению интенсивности люминесценции в два раза.

1. Ge Shi-Chao, Huang X. Properties $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nano-crystals prepared by thermo-decomposition of benzoic acid and nitrobenzoioc acid complexes // Proc. SID. 1997. Vol. 28. № 4. P. 371–374.

2. Siemons M., Weirich T., Mayer J., Simon U. Preparation of Nanosized Perovskite-type Oxides via Polyol Method // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. Vol. 630. № 3. P. 2083–2088.

3. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М., 2006.

4. Стороженко Г.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 27–39.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Banks D.J.	24	Бачурин С.О.	158
Chernysh Y.E.	280	Белдовская А.Д.	132
Denisov S.A.	112	Белобелецкая М.В.	317
Freeman R.	119, 280	Белых Л.Б.	89, 91
Gayfulin Y.M.	172	Бердюгин С.Н.	31
Ivanov S.P.	49	Беспалов А.В.	241
Jonusauskas G.	7, 112	Бобкова Е.Ю.	311
Konkina I.G.	49	Боженко Т.Г.	84
Kuratieva N.V.	172	Бойко М.В.	84
Litvinova I.M.	172	Бонарь С.Н.	33
McClenaghan N.D.	112	Бондаренко В.В.	243
McNeill C.X.	24	Бондаренко Г.И.	309
Mironov Y.V.	172	Борисенко Н.И.	34, 113, 115
Murinov Yu.I.	49	Бородкин Г.С.	119, 156, 274
Mitchel J.B.	24	Бородкин С.А.	117, 309
Morozov M.G.	280	Брень Д.В.	216
Poler J.C.	24	Бузько В.Ю.	21, 23
Shcherbakov I.N.	24, 99	Буиклиский В.Д.	241
Shitikova O.V.	49	Буквецкий Б.В.	14
Šipoš R.	247	Буков Н.Н.	36, 243, 255
Tsaturyan A.A.	99	Буланов А.О.	121, 224
Volynkin V.A.	280	Бурдуков А.Б.	37, 247
Yarkieva N.G.	49	Бурлов А.С.	84, 117, 119,
Zakiryanova O.G.	49		122, 124, 126,
Абубикерова Ю.Р.	179		128, 134, 136,
Аверясова М.П.	144		138, 156, 162,
Агеева Е.С.	176, 201		164, 166, 209,
Адамович С.Н.	8		211, 268, 270,
Александров В.А.	100		272, 274
Александров Г.Г.	17, 28, 128,	Буров О.Н.	183, 185
	162, 166, 230,	Ванников А.В.	122, 126
	232, 239, 253,	Васильченко Д.Б.	31
	270	Васильченко И.С.	119, 156, 274
Аляев В.А.	51	Вашурин А.С.	39, 97, 213
Андрейченко Е.О.	235, 237	Вдовенко А.В.	179
Антина Е.В.	77	Великожон А.А.	282, 284, 286
Артюшкина Ю.М.	185	Вердизаде Н.А.	249, 262
Анцышкина А.С.	134	Вершинин А.О.	33, 41, 79, 130,
Бабайлов С.П.	30		247
Бабайлова А.С.	30	Вершинин М.А.	37, 248
Бажина Е.С.	239	Ветрова Е.В.	34, 113, 115

Викрищук Н.И.	132		
Витухновский А.Г.	306	Доброхотова Ж.В.	17, 47, 244, 306
Власенко В.Г.	122, 124, 126, 128, 134, 136, 138, 162, 164, 166, 174, 190, 202, 209, 228, 272	Дога П.Г.	142
Вовна В.И.	43, 160	Доценко В.В.	144, 146, 308
Вологжанина А.В.	222	Дудина Н.А.	77
Волошин Н.А.	226	Душенко Г.А.	19, 132, 148, 150, 181, 183, 185, 294
Волынкин В.А.	304, 308	Евстифеев И.С.	306
Воронина А.А.	97, 213	Егиазарьян Д.К.	79
Воронов В.К.	8	Егорова М.И.	152
Гавриков А.В.	244	Егров А.В.	152
Галяметдинов Ю.Г.	57, 74	Езерницкая М.Г.	257
Гарновская Е.Д.	268, 270, 272, 274	Ельцов И.В.	37, 247
Гарновский Д.А.	59, 122, 124, 126, 134, 136, 162, 170, 274	Еременко И.Л.	17, 239, 253, 266, 306
Гельфанд Н.А.	43	Ершова Е.А.	257
Герасимова В.И.	306	Ефимов Н.Н.	47, 194, 197, 239, 244, 253
Глебов Е.М.	64	Жихарева П.А.	14
Гоголева Н.В.	17, 253	Журавлев К.П.	154, 222
Голубева П.А.	152	Журко Г.А.	195
Голубчиков О.А.	39	Заворотный Ю.С.	306
Горбачук В.В.	70	Зайченко С.Б.	84, 156
Гречин О.В.	53	Закирова Р.М.	100
Гривин В.П.	64, 83	Залов А.З.	249
Гулина Т.В.	235	Замниус Е.А.	106
Гусев А.Н.	45	Заполоцкий Е.Н.	30
Даниленко Т.Н.	202	Зеленов В.И.	235, 237, 251
Дацкевич Н.П.	306	Зильберберг И.Л.	110
Демина А.В.	288	Золин В.Ф.	222
Дергачёв И.Д.	81	Зорина-Тихонова Е.Н.	253
Джабраилова Л.Х.	246	Зубавичус Я.В.	95, 134, 272
Джужа А.Ю.	261	Иванов А.В.	33
Диваева Л.Н.	162	Иванова Я.О.	241
Дмитриев А.В.	122, 124, 126, 136, 138, 164	Ильин М.А.	66
Доброхотова Е.В.	140, 204	Илюхин А.Б.	47, 244, 306
		Казакова А.В.	261
		Казарникова А.В.	181
		Калиновская И.В.	14, 313

Калмыкова А.Г.	84	Кузьмин И.А.	213
Канашина Д.Л.	261	Кулиев К.А.	262, 264
Капустина А.А.	234	Култышкина Е.К.	140,204
Каракай Ю.Д.	72	Кулясов А.Н.	168
Касаткина Т.Б.	255	Куприянов П.А.	10
Келбышева Е.С.	257	Курбатов С.В.	183, 185
Кискин М.А.	17, 124, 239, 253, 266, 268	Курганский М.А.	293
Князев А.А.	57, 74	Куринная Ю.С.	122, 272
Коваль Т.В.	293	Курявый В.Г.	93
Коган В.А.	59, 108, 121,170, 187, 192, 230, 232	Лаврик Н.Л.	55
Козинкин А.В.	174, 190	Лапаев Д.В.	57, 74
Койфман О.И.	176	Левашов А.С.	255
Колечко Д.В.	292	Левченков С.И.	59, 62, 128, 134, 162, 166, 170, 187, 189, 192, 228, 230, 232, 268, 270, 272, 309
Колоколов Ф.А.	19, 76, 168, 177, 234, 259, 294	Лекарь А.В.	34,113, 115
Комаричева Т.А.	259	Лесников М.К.	288
Коник О.В.	106	Лидер Е.В.	60
Конкина И.Г.	158	Лим Л.А.	93
Коннова Г.Н.	315	Лифинцева Т.В.	124,136
Коробов М.С.	211	Лобков В.С.	57, 74
Коротеев П.С.	47, 244	Лобов А.Н.	158
Короченцев В.В.	160	Лойм Н.М.	257
Коршунова Е.В.	119, 209, 211, 216, 274	Лукина Д.Ю.	144
Косенков Д.В.	51	Луков В.В.	62, 189
Кощиенко Ю.В.	128, 138, 162, 164	Луценко И.А.	266
Крапивин Г.Д.	304	Лыпенко Д.А.	122, 124, 126, 136, 138, 164
Кривоколыско С.Г.	146	Лысакова Т.П.	138, 164
Критский И.Л.	53	Лысенко К.А.	274
Крупин А.С.	57	Ляшенко М.С.	295
Крылова Я.Е.	255	Магомадова М.А.	168
Ксенофонтов М.А.	311	Маевский О.В.	230, 232
Кудрев А.Г.	261	Мазепина Т.А.	126
Кудрик Е.В.	176, 206	Макарова Н.И.	134, 209
Кудряшова В.А.	154, 222	Максименко Е.В.	34, 113, 115
Кузнецова С.Л.	304	Максимова А.В.	174
Кузьменко Т.А.	119, 166	Мальцев Е.И.	122, 124, 126, 136, 138, 164

Мальцев Ю.Ф.	119, 156	Новоторцев В.М.	17, 47, 239, 244, 253
Марфин Ю.С.	86, 195	Носенко Т.Н.	290
Матвеева С.Г.	64	Островская Л.Е.	311
Матишов Г.Г.	181	Осьмушко И.С.	160
Махиня А.Н.	66	Офлиди А.И.	72, 73, 292
Машенко С.А.	268, 270, 272, 274	Пайвин А.С.	33, 41, 79, 130
Менгель Я.С.	176	Панков И.В.	62, 189, 309
Меркулов М.В.	177	Панюшкин В.Т.	4, 303, 308
Метелица А.В.	68, 122, 126, 226	Петров А.И.	81
Метелица Е.А.	179	Петров В.Г.	100
Метелица И.А.	179	Петров Н.Н.	293
Минин В.В.	12, 47, 194, 197, 207	Петроченкова Н.В.	14
Минкин В.И.	148, 150, 199, 226	Питиримова К.С.	294
Мирочник А.Г.	14, 43, 93	Плотникова Л.В.	290
Михайлов И.Е.	19, 132, 148, 150, 181, 183, 185, 294	Плюснин В.Ф.	64, 83
Михайлова О.И.	148, 150	Плюснин П.Е.	37
Морозов А.Н.	187, 192	Подсухина С.С.	190
Морозов М.Г.	276, 278	Подъячев С.Н.	102
Москвич А.В.	73	Поздняков И.П.	83
Муллоев Н.У.	55	Пономарева Е.Н.	181
Муринов Ю.И.	158	Пономаренко А.Г.	84
Мустафина А.Р.	70, 102	Попов Л.Д.	59, 62, 117, 132, 170, 187, 189, 192, 211, 230, 232, 309
Мутузова М.Х.	281	Пуля А.В.	197
Мухаметшина А.Р.	70	Пуховская С.Г.	39, 213
Назаренко М.А.	72, 73, 292	Разумов М.И.	213
Наймушина Е.А.	100	Распопова Е.А.	170, 187, 192
Некрасов И.В.	79	Ревинский Ю.В.	132, 183, 185
Нетреба Е.Е.	282, 284, 286	Репина И.Н.	295
Никитенко В.Р.	122	Реутов В.А.	93
Никифоров В.Г.	57, 74	Родина Т.А.	297, 299
Николаев А.А.	76, 234	Романова К.А.	74
Николаевский С.А.	28, 124, 253, 268	Ростовцева И.А.	226
Никонова А.Ю.	77	Ротов А.В.	194
Нищименко Г.А.	45	Рудницкая О.В.	140, 204
Новикова Г.В.	288	Румянцев Е.В.	86, 195
		Рыжкова Н.А.	301
		Рябов В.В.	33
		Сагадеев В.В.	51

Садиков Г.Г.	134	Трофимова Н.С.	226
Салычева А.А.	288	Троценко И.В.	290
Самородняя Д.С.	192	Туполова Ю.П.	117, 224, 309
Сафиуллин Г.М.	57	Тюрин Д.В.	201, 206
Светличный Д.А.	183	Уголкова Е.А.	194, 197, 207, 306
Севастова И.А.	303	Ульянов А.Л.	100
Седакова Т.В.	14	Ураев А.И.	59, 119, 124, 126, 134, 136, 170, 209, 211, 274, 309
Сейфуллина И.И.	104, 197, 228	Успенская М.В.	290
Селиверстов А.М.	168	Ушаков И.А.	8
Сергеев Н.М.	15	Федоренко Е.В.	14, 43, 93
Сергиенко В.С.	88, 134	Федотова И.В.	100
Сидоров А.А.	17, 239, 253	Филиппова А.А.	97, 213
Скороход Л.С.	197	Филонова О.В.	34, 113, 115
Смирнов П.Р.	53	Фомина И.Г.	28, 306
Соколов М.Е.	21, 23, 295	Фролов К.А.	146
Соловьева Е.В.	226	Хамдуш М.	220
Сомов Н.В.	100	Харабаев Н.Н.	214, 216, 218
Сорокин А.Б.	206	Харитонов Н.В.	220
Стариков А.Г.	199	Хохлова Е.В.	237
Стариков А.С.	201, 206	Хохряков А.А.	41, 79, 130
Старикова А.А.	199	Царюк В.И.	154, 222
Стеблевская Н.И.	26, 317	Цатурян А.А.	117, 121, 170, 224, 230, 232, 309
Степаниденко Е.А.	295	Чаусов Ф.Ф.	95, 100
Стороженко Т.П.	251	Черная О.В.	117
Стужин П.	220	Черныш Ю.Е.	119, 276, 278
Судакова С.Н.	102	Чернышев А.В.	226
Тайдаков И.В.	306	Чернышова А.В.	168
Таратута Е.А.	304	Чесноков В.В.	119
Татевосян М.М.	202	Четверикова В.А.	84, 117, 309
Телегина Л.Н.	257	Чигорина Е.А.	146
Терёшина Т.А.	204	Чижик В.И.	10, 152
Тимошевский Д.А.	162	Чуйко Г.Ю.	21, 23
Титова Ю.В.	187	Чураков А.Б.	88
Титова Ю.Ю.	89, 91	Шабанов С.В.	282, 284, 286
Ткачев В.В.	230, 309	Шабанова И.В.	251
Ткачёв С.В.	66	Шабанова И.Н.	100
Ткачева Ю.О.	192		
Толстых Г.Ю.	261		
Третьякова Г.О.	14, 93		
Тригуб А.Л.	95, 134, 136, 138, 164, 190		
Трифонов А.В.	93		

Шамсутдинова М.Х.	246, 281
Шамсутдинова Н.А.	102
Шапиева Х.К.	168
Шарапов К.С.	308
Швыдко Т.В.	121, 224
Шевченко Д.А.	237
Шепеленко К.Е.	226
Шешуков О.Ю.	79
Шилов Г.В.	309
Ширяева Т.А.	84
Шишов А.С.	14
Шматкова Н.В.	104, 228
Шмелев М.А.	17
Шмидт Ф.К.	89, 91
Шокуров А.В.	37
Шульгин В.Ф.	45, 106
Шумилова М.А.	100
Шундалов М.Б.	311
Шурыгин А.В.	160
Щербаков И.Н.	59, 62, 108, 117, 121, 170, 187, 189, 192, 224, 230, 232, 309
Юрков Г.Ю.	190
Ямалетдинов Р.Д.	110

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XII Международная конференция
г. Туапсе, 13–19 сентября 2015 г.

Дизайн и компьютерная верстка
А.А. Николаев, Е.В. Шкуропат

Кубанский государственный университет
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Подписано в печать 03.09.2015. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать лазерная.

Тираж 500 экз. Заказ №

Издательско-полиграфический центр
Кубанского государственного университета
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149