Российский фонд фундаментальных исследований
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тезисы докладов
XVI Международной конференции
г. Туапсе, 16 – 21 сентября 2019 г.

Краснодар
2019

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344
С 714

Редакционная коллегия:
Доктор химических наук
В.Т. Панюшкин
Кандидат химических наук
В.А. Волынкин

С 714 Спектроскопия координационных соединений: тез. докл. XVI Международной конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2019. – 388 с. – 300 экз.

Настоящее издание содержит тезисы докладов XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», посвященных актуальным проблемам развития спектроскопических методов исследования координационных соединений. Изложены результаты спектроскопических исследований процессов комплексообразования в растворе, вопросы строения и свойств комплексных соединений, а также использование практически важных свойств комплексных соединений в электронике, экологии, медицине, фармакологии и других областях науки и техники.

Сборник предназначен специалистам в области координационной химии и физических методов исследования, а также магистрантам и аспирантам высших учебных заведений.

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-20068 Научные мероприятия

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344

ISBN 978-5-6043165-5-9

©Кубанский государственный университет, 2019

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
XVI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

В.Т. Панюшкин	***председатель***, д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Н.Н. Буков	***зам. председателя***, д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.А. Волынкин	***ученый секретарь***, канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
G. Jonusauskas	Cand. Sci. (Phys.-Math.), Bordeaux University (Talence)
B.I. Kharisov	Dr. Sci. (Chem.), Universidad Autonoma de Nuevo Leon (Mexico)
J. Poler	Prof., University of North Carolina (Charlotte)
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)
Т.В. Костырина	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.В. Минин	д-р хим. наук, ИОНХ РАН (Москва)
В.И. Минкин	академик РАН, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
А.Г. Мирочник	д-р хим. наук, ИХ ДВО РАН (Владивосток)
И.Е. Михайлов	д-р хим. наук, ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону)
В.Ф. Плюснин	д-р хим. наук, ИХКГ СО РАН (Новосибирск)
Н.М. Сергеев	д-р хим. наук, химический факультет МГУ (Москва)
М.Е. Соколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.И. Царюк	д-р физ.-мат. наук, ИРЭ РАН (Фрязино)
Ю.Е. Черныш	д-р хим. наук, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
В.И. Чижик	д-р физ.-мат. наук, СПбГУ (Санкт-Петербург)
В.Ф. Шульгин	д-р хим. наук, КФУ им. Вернадского (Симферополь)

РАБОЧАЯ ГРУППА ОРГКОМИТЕТА

В.А. Волынкин	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
А.И. Офлиди	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
М.Е. Соколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
А.А. Николаев	аспирант, КубГУ (Краснодар)
Ю.Д. Девтерова	аспирант, КубГУ (Краснодар)
Д.А. Линдт	студент, КубГУ (Краснодар)
М.В. Папежук	студент, КубГУ (Краснодар)

СЕКЦИЯ

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ЗОНД В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

В.Т. Панюшкин
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
panyushkin@chem.kubsu.ru

Определение строения координационного центра в различных агрегатных состояниях – важнейшая задача координационной химии. Одним из методов решения этой задачи является редкоземельное спектроскопическое зондирование – использование физических (спектральных) свойств ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) для изучения строения их окружения. Например, при изучении комплексообразования «металлов жизни» (щелочноземельных) с биолигандами спектрохимические методы вообще неприменимы, а к ионам переходных металлов применимы лишь некоторые из них и в ограниченной степени. Напротив, при изучении комплексообразования РЗЭ (La – Lu) можно использовать различные ионы РЗЭ для каждого спектроскопического метода. Очень интересным является квазиизоморфное замещение ионами РЗЭ, щелочноземельных и переходных металлов, при котором зондирующий ион РЗЭ попадает в те же самые координационные узлы, в которых находились замещаемые ионы. При этом не происходит ни изменения конформации молекул, ни существенного искажения координационного узла. Таким образом, редкоземельное зондирование дает сведения о строении окружения замещаемых ионов. Сопоставление различных спектроскопических характеристик комплексных соединений РЗЭ позволяет получить весьма ценную информацию.

Для трехзарядных свободных ионов РЗЭ электронной конфигурацией является $4f^n5s^25p^6$, $0 < n < 14$, где n характеризует число электронов на не полностью заполненной 4f-электронной оболочке. При достаточно низких энергиях возбуждения спектры ионов РЗЭ обусловлены в основном переходами между энергетическими уровнями $4f^n$-конфигурации. Для свободных ионов и ионов в сферически симметричном окружении эти уровни определяются прежде всего межэлектронным

отталкиванием и спин-орбитальным взаимодействием 4f-электронов. Эти взаимодействия и обусловленные ими энергетические уровни слабо меняются при изменении ближайшего окружения иона РЗЭ. Наличие анионов в ближайшем окружении редкоземельных ионов слабо влияет на 4f-электроны, которые экранированы замкнутыми 5s- и 5p-оболочками, но все же приводит к некоторому расщеплению энергетических уровней $4f^n$-электронной конфигурации, которое характеризуется параметрами кристаллического поля. Необходимо отметить, что взаимодействие редкоземельных ионов с окружением в основном является ионным. На языке квантовой химии это означает, что 4f-электронные орбитали слабо участвуют в образовании связей РЗЭ–лиганд в комплексах лантаноидов. Поэтому в оптических спектрах соединений РЗЭ сдвиги линий незначительны, а их интенсивность под влиянием окружения изменяется слабо. Именно это обстоятельство и обеспечивает применимость ионов РЗЭ в качестве спектроскопических зондов для изучения структуры окружения в комплексных соединениях.

Редкоземельное зондирование аминокислот. Проблема редкоземельного зондирования аминокислот представляет не только теоретический, но и практический интерес. Как известно, аминокислоты являются компонентами белков, поэтому установление типов координации аминокислот ионами РЗЭ до некоторой степени проливает свет на взаимодействие этих ионов с белками.

Все аминокислоты содержат карбоксильную и аминогруппы, с помощью которых они могут связывать ионы металлов, в том числе и РЗЭ. Кроме того, некоторые из них имеют способные к комплексообразованию донорные группы в радикалах. Таким образом, если не учитывать радикалы, то аминоксилоты являются бидентатными лигандами.

В докладе приводятся примеры редкоземельного зондирования аминокислот различной дентатности, а также некоторых нуклеотидов, лекарственных препаратов и супрамолекулярных соединений.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПО СПЕКТРАМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ, ИЗМЕНЕННОГО ПАРАМАГНИТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

В.К. Воронов
Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия
voronov@istu.edu.ru

Рассматриваются пионерские работы, характеризующие специфику трансформации спектров ядерного магнитного резонанса добавками парамагнитных комплексов элементов группы железа на примере комплексов кобальта и никеля, а также редкоземельных элементов на примере комплекса европия. Излагаются основные положения метода парамагнитных добавок, использование которого позволяет преодолеть трудности, связанные с большим парамагнитным уширением резонансных линий в спектрах ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.

Трудности, обусловленные парамагнитным уширением, можно обойти, если снимать спектры растворов образцов, в которых молярная доля парамагнитной добавки много меньше единицы. В результате быстрого обмена молекул между координационной сферой комплекса и свободным лигандом наблюдаемый спектр оказывается усредненным. При этом вид его будет зависеть, в частности, от характера электронно-ядерного взаимодействия в парамагнитном комплексе, а также от его пространственного строения (от относительного расположения молекул лигандов и координирующего иона). В условиях быстрого обмена наблюдаемое уширение (Δ) сигналов в спектрах ЯМР определяется выражением:

$$\Delta = Br^{-6} + C\delta^2$$

δ – наблюдаемый контактный парамагнитный сдвиг резонансной линии (смещение сигнала данного резонирующего ядра в спектре образца с парамагнитной добавкой по отношению к положению в спектре образца, не содержащего парамагнитную добавку); r – расстояние от координирующего иона до резонирующего

ядра; ***B*** и ***C*** – постоянные величины для исследуемого образца при данной температуре. Для комплексов, в спектрах которых парамагнитные сдвиги являются псевдоконтактными, уширение сигналов определяется выражением:

$$\Delta = Br^{-6}$$

Использование метода сводится к записи спектров ЯМР с добавками парамагнитного комплекса и без них. Требования, которые предъявляются к растворителю, сводятся к тому, что молекулы его не должны координировать с парамагнитной добавкой. При использовании лантанидных сдвигающих реагентов типичными растворителями являются четыреххлористый углерод, хлороформ, бензол. Нередко для этого подходит метиловый спирт, если в качестве субстрата выступают вещества, координирующие с лантанидными сдвигающими реагентами пиридиновым атомом азота. Дейтерированные аналоги этих растворителей в настоящее время являются легкодоступными. При использовании в качестве добавок парамагнитных комплексов элементов группы железа, помимо $CHCl_3$, удобно использовать CH_3NO_2, а также ДМСО. В качестве стандарта удобно применять ГМДС. Опыт показывает, что для получения качественных спектров ^1H достаточно растворить в образце стандартного объема (0,7 см^3) примерно 10 мг субстрата (при молекулярном весе его порядка 100 – 200). Такое количество вещества оказывается достаточным, чтобы оперативно записать спектры высокого качества (с хорошим соотношением сигнал/шум).

В докладе будет показано, что из элементов подгруппы железа именно парамагнитный ион Co^{2+} можно использовать в качестве эффективного сдвигающего реагента. В ряде случаев подходящим для этих целей может оказаться также и ион Ni^{2+}.

1. Воронов В.К. Исследование молекулярного строения по спектрам ЯМР высокого разрешения, трансформированным парамагнитными комплексами // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019., Т. 9., № 2., С. 43 – 53.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ *3d*-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ВОЗМОЖНОСТИ И ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ

А.А. Павлов, Д.Ю. Алешин, Я.А. Панкратова, В.В. Новиков
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
pavlov@ineos.ac.ru

Спектроскопия ЯМР является одним из наиболее популярных физических методов для установления строения и исследования свойств химических соединений. Между тем, распространённым является мнение, что данный метод применим только лишь к диамагнитным соединениям, в то время как анализ спектров парамагнитных соединений сильно затруднен из-за влияния магнитного момента неспаренных электронов. Действительно, спектры ЯМР парамагнитных соединений часто характеризуются значительным уширением сигналов (до тысяч Гц) и увеличением диапазона химических сдвигов (до тысяч м.д.). Несмотря на то, что анализ таких нехарактерных для диамагнитных соединений спектральных характеристик может быть весьма трудоемок, он зачастую позволяет получить подробную информацию о строении соединений и о его магнитных свойствах и электронной структуре.

В настоящем докладе будут рассмотрены современные теоретические подходы к анализу спектров ЯМР парамагнитных комплексов *3d*-переходных металлов, а также примеры их успешного применения.

В частности, спектроскопия ЯМР в комбинации со спектроскопией ЭПР в терагерцовом диапазоне была применена для изучения бис[трис(пиразолил)]бората кобальта(II). Проведенная работа не только позволила надежно установить электронную структуру комплекса, но и сформулировать модель корректного описания данных магнитного резонанса 6-координированных комплексов кобальта(II), обладающих высокой магнитной анизотропией [1].

Вторая часть настоящего доклада будет посвящена применению спектроскопии ЯМР для изучения соединений,

демонстрирующих температурно-индуцируемый спиновый переход. Суть предлагаемого метода основана на различии в электронном строении соединения в разных спиновых состояниях. Как результат, химические сдвиги для разных спиновых состояний также будут отличаться. Например, если при определенной температуре заселены как низкоспиновое (НС), так и высокоспиновое (ВС) состояния, значение химического сдвига *i*-го ядра будет принимать средневзвешенное значение (1). Последующий анализ парамагнитных сдвигов ядер позволяет найти заселенности спиновых состояний.

$$\delta = \delta_{HC} \cdot \eta_{HC} + \delta_{BC} \cdot \eta_{BC} \quad (1)$$

Предлагаемый подход, который ранее был нами апробирован на комплексах кобальта(II) [2], был протестирован в рамках данной работы применительно к спин-переходным комплексам железа(II) [3].

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-199.2019.3).

1. Pavlov A.A., Nehrkorn J., Pankratova Y.A., Ozerov M., Mikhalyova E.A., Polezhaev A.V., Nelyubina Y.V., Novikov V.V. Detailed electronic structure of a high-spin cobalt(II) complex determined from NMR and THz-EPR spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019., № 21., С. 8201–8204.

2. Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin M.A., Nelyubina Y.V., Novikov V.V.. Probing spin crossover in a solution by paramagnetic NMR spectroscopy // Inorg. Chem. 2017., № 56., С. 14759 – 14762.

3. Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A., Polezhaev A.V., Efimov N.N., Korlyukov A.A., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. New spin-crossover complexes of substituted 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridines // Eur. J. Inorg. Chem. 2019., DOI: 10.1002/ejic.201900432.

THE PROBLEM OF «WATER POCKETS» IN MIXTURES OF IONIC LIQUIDS WITH WATER

V.I. Chizhik[1], V.V. Matveev[1], S.S. Bystrov[1], V. Balevicius[2], Yu.S. Chernyshev[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт- Петербург, Россия*

[2]*Vilnius University, Vilnius, Lithuania*

v.chizhik@spbu.ru

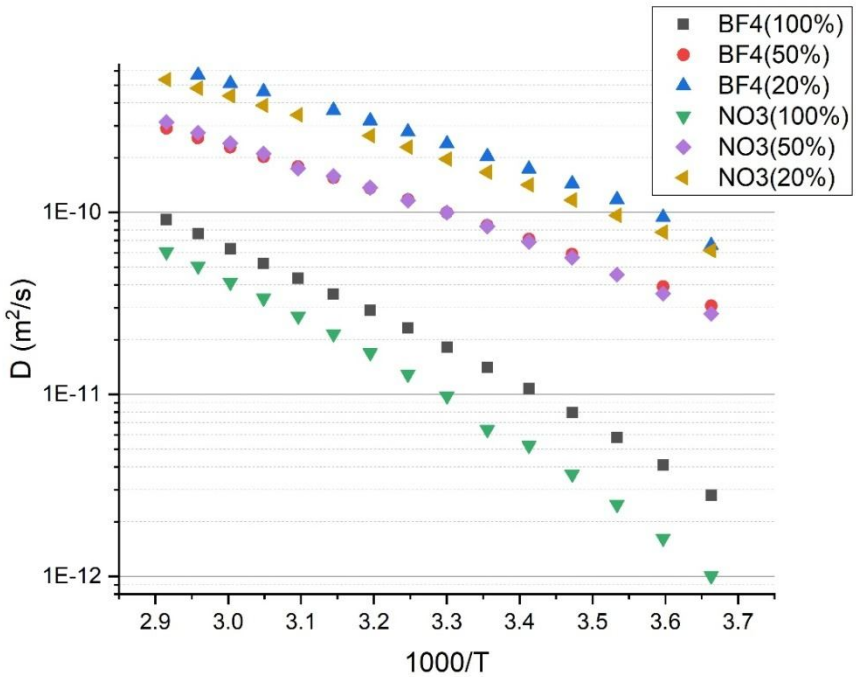
Room temperature ionic liquids (RTILs), or simply ionic liquids (ILs), are ionic compounds that are composed of asymmetric organic cations and nearly any type of anions. In contrast to typical salts these substances remain in liquid phase at the room temperature or at temperatures close to it. Unique physical and chemical properties of ionic liquids, neat and in solutions, such as high thermal stability, low vapor pressure, high boiling point, and the ability to dissolve a wide range of chemical species, determine numerous applications in "green" chemistry and material science.

Aqueous solutions of ILs play a large role in various practical applications. In the past few years, the hypothesis about the existence of so-called "water pockets" in mixtures of water with a number of ionic liquids has been discussed in the literature. The concept of "water pockets" was introduced by a group (groups) of Japanese researchers [1–3]. They believed that in the region of water concentrations of 75 – 90 mol%, water molecules were grouped (formed «water pockets»), and in these structures water was in a special state, which was characterized by a slow hydrogen exchange. The hypothesis is based on a certain set of experimental data (obtained by various methods: SANS/SAXS, Raman, NMR, ... etc.) about the heterogeneous structure of such mixtures at a nanometer level.

It should be noted that the hypothesis of «pockets» is popular but not generally accepted to date. In a number of papers, the «IL – water mixtures» are discussed within the framework of more traditional models like micellar and quasi-micellar models of heterogeneity of local structures.

In the report we give a critical review of existing models of the microstructure of mixtures «IL – water» and the justification of a new

hypothesis about the structure of systems such as “[bmim]A – H_2O”. In addition to the data available in the literature, we carried out measurements of the self-diffusion coefficients of various components of mixtures at different temperatures (see an example in figure 1) and computer simulations of molecular dynamics.



The temperature dependences of diffusion coefficients of the cation in solutions of [bmim]BF_4 and [bmim]NO_3. Concentrations in mol % of ILs.

This work was supported by a grant from the RFBR 17-03-00057.

1. Abe H., Takekiyo T., Shigemi M., Yoshimura Y., Tsuge S., Hanasaki T., Ohishi K., Takata S., Suzuki J. Direct evidence of confined water in room-temperature ionic liquids by complementary use of small-angle x-ray and neutron scattering // J. Phys. Chem. Lett. 2014., V. 5., № 7., P. 1175–1180.

2. Saihara K., Yoshimura Y., Ohta S., Shimizu A. Properties of water confined in ionic liquids // Scientific Reports. 2015., V. 5., P. 10619.

3. Abe H., Takekiyo T., Yoshimura Y., Saihara K., Shimizu A. Anomalous freezing of nano-confined water in room-temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate // ChemPhysChem. 2016., V. 17., № 8., P. 1136–1142.

ПАРАДОКСЫ ТОЧНОСТИ

Н.М. Сергеев
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
sergeyev2010@yandex.ru

Нет более интересной темы для научного работника как обсуждение ошибок экспериментальных данных [1, 2]. По существу это даже не вопрос ошибок, который обсуждается, а вопрос веры. Однако тема точности и ошибок всегда окружена многочисленными мифами и парадоксами.

1. Статистических ошибок не существует. Все погрешности все равно пишутся с потолка

Статистика требует повторных экспериментов. Сама процедура вычисления ошибок требует того или иного времени и поэтому эксперименты могут изменяться по ходу времени.

2. Статистикой вообще никто не занимается

Серьезная статистическая обработка требует значительного времени причем по ходу времени и значительных сил.

3. Три вида лжи

Говорят также что статистика – это третий вид лжи. Т.е. существует ложь умышленная, ложь неумышленная и ... статистика.

4. Все виды точности можно изобразить словами

Все виды численных соотношений можно отобразить словами. Так две величины a и b могут находиться в следующих соотношениях $a >> b$, $a > b$, $a \approx b$, $a < b$, $a << b$

5. Система должна быть устойчивой

Никакая хорошо организованная система не должна быть перерегулирована. Следовательно, требования к точности должны быть понижены так, чтобы система в целом приобрела устойчивость.

6. Мифы о статистике и точности

О статистике и точности столько сказано, что пожалуй одних афоризмов можно набрать на целую книгу. Напомню только две крылатых мысли. Первую я услышал на одном семинаре. Некто сказал: "Цифры без точности – просто не цифры". Другая мысль

принадлежит, кажется, В.В. Налимову [3]: «Занижение точности – такое же преступление, как завышение точности.»

7. ЯМР спектры

Сейчас, как правило, сведения об ЯМР-спектре органических соединений даются в стандартной форме, например: 1,23 с (3), 2,34 д-д (2), 7,55 мультиплет (5). Такая форма приведения данных соответствует точности для химических сдвигов в ± 0,01 м.д. Ошибка интегрирования не приводится, а просто утверждается, что данный сигнал соответствует определенному числу протонов (например, синглет при 1,23 м.д. соответствует якобы 3 протонам). Хотя, конечно, для корректности должны приводиться значения относительных интегралов (с ошибкой!). Тут типичная путаница фактов и гипотез. Факт мог состоять в том, что относительные интегральные интенсивности трех указанных выше сигналов соотносились как 61:40:98 (это был факт), что было интерпретировано как 60:40:100 или 3:2:5 (а это уже гипотеза!).

Однако, если пойти несколько глубже, то оказывается, что некоторые дополнительные сведения (которые, как правило, не приводятся) такие как концентрация изучаемого соединения в растворителе, а также концентрация эталона (ТМС), температура образца могут повлиять на значения химического сдвига. Степень этого влияния *априори* оценить трудно, но в отдельных случаях (например для мобильных протонов групп OH или NH) колебания могут достигать и ± 1 м.д. И тогда неясно, что же все-таки означают приводимые данные по ЯМР спектрам [4].

1. Дюмонд Дж. Точные измерения универсальных физических постоянных // Наука и человечество. 1964., С. 241.

2. Каршенбойм С.Г., Фундаментальные физические константы: роль в физике и метрологии и рекомендованные значения // Успехи физических наук. 2005., Т. 175., № 3., С. 271

3. Налимов В.В., Мульченко З.М. Наукометрия. Изучение развития науки как информационного процесса. М: «Наука». 1969., 192 с.

4. Сергеев Н.М. Бытовая точность // Новости ЯМР в письмах. 2001.

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СИСТЕМЕ $LiNO_3$ – $NaNO_3$ – H_2O ПРИ 25 ^oC

М.И. Егорова, В.Э. Баранаускайте, А.В. Егоров, В.И. Чижик
Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия
maryaverina@gmail.com

Выявление закономерностей, связывающих характеристики локальной микроструктуры с подвижностью компонентов в концентрированных многокомпонентных водных растворах, является важнейшей проблемой в современной теории жидкого состояния. При этом особый интерес представляют растворы на основе нитратных солей, которые характеризуются аномально высокой взаимной растворимостью.

В данной работе проведено систематическое исследование влияния соотношения компонентов на структурные переходы и молекулярную подвижность в тройной системе $LiNO_3$ – $NaNO_3$ – H_2O. Методика исследования основана на сочетании классического метода Молекулярной динамики (компьютерное моделирование) и ЯМР диффузометрии. Рассмотрено 12 вариантов различных соотношений компонентов тройного раствора, а также бинарные растворы $LiNO_3$ и $NaNO_3$ в широком диапазоне концентраций. По данным моделирования рассчитывались функции радиального распределения для всех пар атомов, координационные числа ионов, коэффициенты самодиффузии ионов и молекул воды. На основе сопоставления полученных величин с экспериментальными данными предложена модель, связывающая молекулярную подвижность компонентов тройной системы с перестройкой локального окружения ионов.

ЯМР измерения были проведены в ресурсном центре “Магнитно-резонансные методы исследования” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

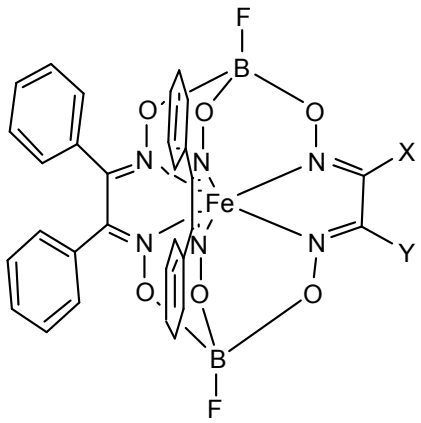
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРВИЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ О СТРОЕНИИ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)

И.В. Ельцов[1], А.Б. Бурдуков[2], М.А. Вершинин[2]

[1]Новосибирский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
eiv@fen.nsu.ru

Основным методом получения структурной информации в современной химии координационных соединений является метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Однако даже для такого мощного и информативного метода встречаются ситуации, когда он не может дать полной информации о продукте химического процесса. Примером такой ситуации может выступать и невозможность выращивания качественного монокристалла, и непредставительность кристалла по отношению ко всей твердой фазе, и другие ситуации.

В связи с этим является актуальной задача выбора альтернативного метода для исследования строения координационных соединений.



В настоящем докладе представлены примеры использования спектроскопии ЯМР для получения первичной информации о строении различных координационных соединений на основе клатрохелата $FeBd_2Gm(BF)_2$, (Bd и Gm – анионы бензилдиоксима и глиоксима). Попытки модификации глиоксиматного ребра в ряде случаев приводили к образованию продуктов, строение которых отличалось от ожидаемого. Так же были обнаружены случаи расхождения строения комплексов в твердой фазе и в растворе.

Имея свой ряд ограничений к применению, метод ЯМР в некоторых ситуациях оказался чрезвычайно информативным для полной идентификации новых координационных соединений.

НОВАЯ ЯМР-МЕТОДОЛОГИЯ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИЗОТОПОВ ^{2}Н И ^{17}О В ВОДЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Г.А. Калабин, В.А. Ивлев, В.Г. Васильев

Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

kalabinga@mail.ru

Определение природного содержания изотопов ^{2}Н и ^{17}О в воде любых водно-органических и водно-неорганических растворов без пробоподготовки с погрешностью от ±1 ppm предложено осуществлять по совокупности количественных спектров ЯМР ^{1}Н, ^{2}Н, ^{17}О. Это дает уникальную информацию, необходимую для идентификации ее географического, сырьевого и технологического происхождения, оценки безопасности.

Общепринятыми прецизиоными методами изотопного анализа в случае индивидуальной воды являются масс-спектрометрия изотопных отношений ^{2}Н/^{1}Н и ^{18}О/^{16}О, которые в случае водных растворов требуют трудоемкой пробоподготовки, состоящей в выделении воды. Подобная процедура необходима для всех иных методов. Единственное исключение – спектроскопия ЯМР, поскольку в спектрах ЯМР ^{2}Н и ^{17}О сигналы воды имеют известные характеристичные значения, иные чем у этих ядер присутствующих компонентов, которые варьируются незначительно от содержания последних. Это позволяет проводить прецизионные измерения интегральной интенсивности интересующих сигналов, которые сравниваются с интенсивностями соответствующих сигналов внешнего эталона воды, находящегося в капилляре, внесенном в ЯМР ампулу с аналитом большего диаметра. Вода в капилляре несколько обогащена изотопами ^{2}Н и ^{17}О, что обеспечивает соизмеримость интенсивностей их сигналов с сигналами аналита при минимальном объеме капилляра, способствующего повышению чувствительности методики. Сигналы этих изотопов во внешнем эталоне смещены относительно сигналов аналита с помощью варьируемой добавки парамагнитного сдвигающего реагента. Калибровка внешнего эталона осуществляется по сигналам ^{2}Н и ^{17}О воды с известными содержаниями изотопов.

Поскольку атомы водорода воды во многих растворах могут находиться в межмолекулярном обмене с атомами водорода других компонентов, учет их вклада осуществляется путем точного измерения интегральной интенсивности сигнала ^{1}H в области, характерной для сигнала воды (4,8 м.д.) и ее сравнения с интенсивностью сигнала чистой воды в калиброванной ампуле. Этот подход безальтернативен в случае, если компоненты раствора неизвестны или вообще не проявляются в спектре ^{1}H характерными сигналами. Для регулирования скорости H-обмена с целью получения узких или раздельных сигналов в некоторых случаях целесообразно применение калиброванных добавок сильных кислот или оснований в анализируемые растворы.

Поскольку в спектрах ЯМР ^{17}O сигнал воды имеет фиксированное значение и не перекрывается с другими сигналами, учет вклада других компонентов в этом случае не требуется. Известно, что между значениями содержаний ^{2}H и ^{17}O в природных водах существует линейная связь. Отклонения от нее являются дополнительным источником информации о природе воды анализируемого объекта.

Апробация подхода осуществлена как на различных модельных водно-органических системах, содержащих одно- и многоатомные спирты, углеводы, органические кислоты и аминокислоты, так и растворы некоторых солей, что позволило оценить его универсальность и прецизионность.

Практическое применение упрощенного варианта методологии использовано для характеризации подлинности различных минеральных вод, а также вин Краснодарского края [1].

1. Kalabin G.A., Ivlev V.A., Komarov N.A., Kolesnov A.Yu. Deternination of deuterium content in componens of water-organic solutions y a combination of the NMR 1H and 2H methods // Аналитика. 2018., Т. 39., № 2., С. 94 – 100.

DIFFUSION MOTION IN SOLUTIONS OF $[BMIM]^+A^-$ IONIC LIQUIDS ACCORDING TO NMR AND COMPUTER SIMULATION DATA

S.S. Bystrov, A.V. Egorov, Y.S. Chernyshev
St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation
barigapunk@gmail.com

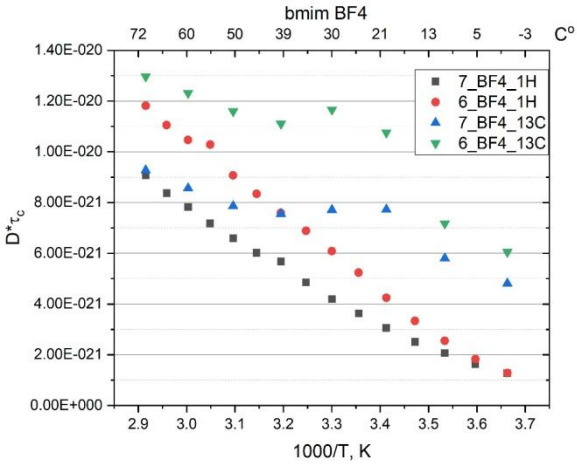
Ionic liquids (IL) are often defined as ionic compounds, which, unlike ordinary molten salts, are characterized by a melting point below 100 °C. The first ILs were discovered more than 100 years ago, but they became the object of intensive research only in the last few decades. Ionic liquids usually consist of an asymmetric organic cation and an anion of almost any type.

Ionic liquids possess unique properties, such as low vapor pressure, high boiling point, thermal stability, the possibility of the formation of nanoscale aggregates, as well as the ability to dissolve a wide range of chemical species [1]. These systems can be considered as one of the most successful breakthroughs in the creation of multifunctional materials and composites used, particularly, in “green chemistry”, chemical separation, purification and other technological processes [2]. In addition to the physical and chemical properties, biological activity, antimicrobial and cytotoxic properties of ILs are of considerable interest to scientists, searching for the possible applications of ionic liquids in the pharmaceutical and medicine.

This study is devoted to the investigation of translational diffusion in ionic liquids based on the BMIM (butyl-methyl-imidazolium) cation with seven variants of anions (Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-, TfO^-, NO_3^-, Ac^-) in a wide temperature range (0 – 75°C) using NMR methods (high resolution NMR and NMR with a bipolar pulsed magnetic field gradient (bpSTE)). All studied samples were previously dehydrated in a special fore-vacuum installation with nitrogen trapunder the pressure of 10^{-6} Pa at temperature of 80 °C during a week period. The measurements were carried out on the basis of equipment of "Center for Magnetic Resonance" of the St. Petersburg State University.

Special attention was paid to the analysis of the effect of water (a mixture of heavy (D_2O) and light (H_2O) water) in samples on the

diffusion and reorientational motion, as well as testing the hypothesis of the existence of the so-called "water pockets" i.e. nanoscale water aggregates in a narrow range of concentrations of IL [3].



Temperature dependence of the product of the self-diffusion coefficient and the correlation time (^{1}H and ^{13}C) for $[BMIM]^{+}BF_4^{-}$.

On the basis of the obtained results (see for example figure 1), that also included a series of molecular dynamics simulations (MD), peculiar features of microstructure of the “IL-water” systems in the range of concentrations studied (0 – 0,8 mol.%) are discussed. In addition, the MD data do not indicate the existence of nanoscale water aggregates for the entire simulation time of 15 ns.

This work was supported by the RFBR grant 17-03-00057.

1. Ghandi K.A. Review of ionic liquids, their limits and applications // Green and Sustainable Chemistry. 2014., V. 4., № 1., P. 44 – 53.

2. Fredlake C.P.; Crosthwaite J.M., Hert D.G., Aki S.N.V.K., Brennecke J.F. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids // Journal of Chemical & Engineering Data. 2004., V. 49., № 4., P. 954 – 964.

3. Abe H., Kishimura H., Aono M. Anomalous phase behavior of excess iodide in room-temperature ionic liquid: 1-methyl-3-propylimidazolium iodide // Chemical Physics. 2018., V. 502., P. 72 – 76.

ЯМР ИССЛЕДОВАНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II) И Cd(II) НА ОСНОВЕ 2-(БЕНЗОКСАЗОЛ-2-ИЛ)-1,3-ТРОПОЛОНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕГРУППИРОВКИ

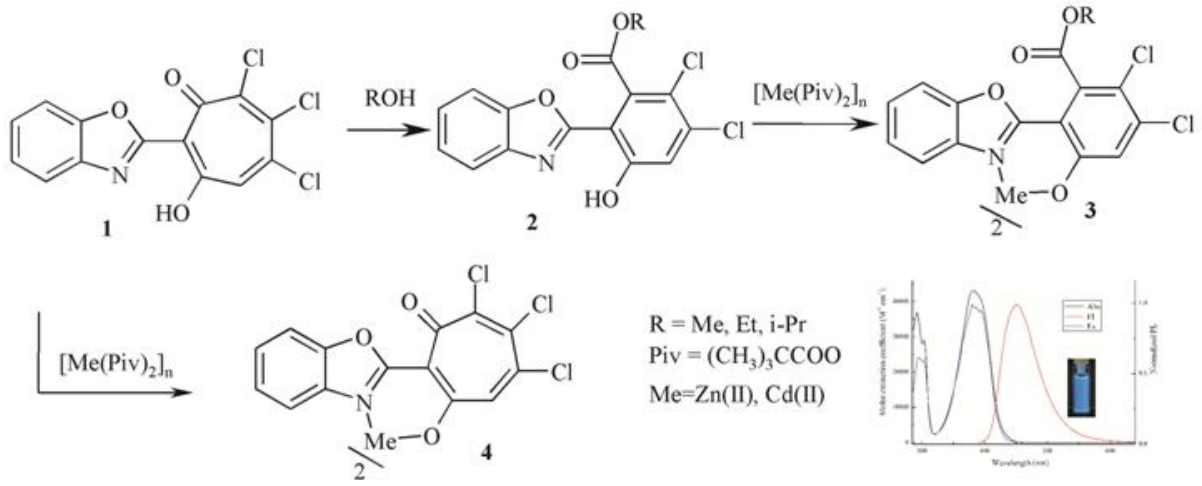
Г.С. Бородкин[1], А.А. Гусева[1], И.О. Тупаева[1], Е.А. Гусаков[1], П.Б. Чепурной[1], Н.В. Станкевич[1], И.Г. Бородкина[1], Е.В. Ветрова[1], Ю.А. Саяпин[2], А.В. Метелица[1], В.И. Минкин[1]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

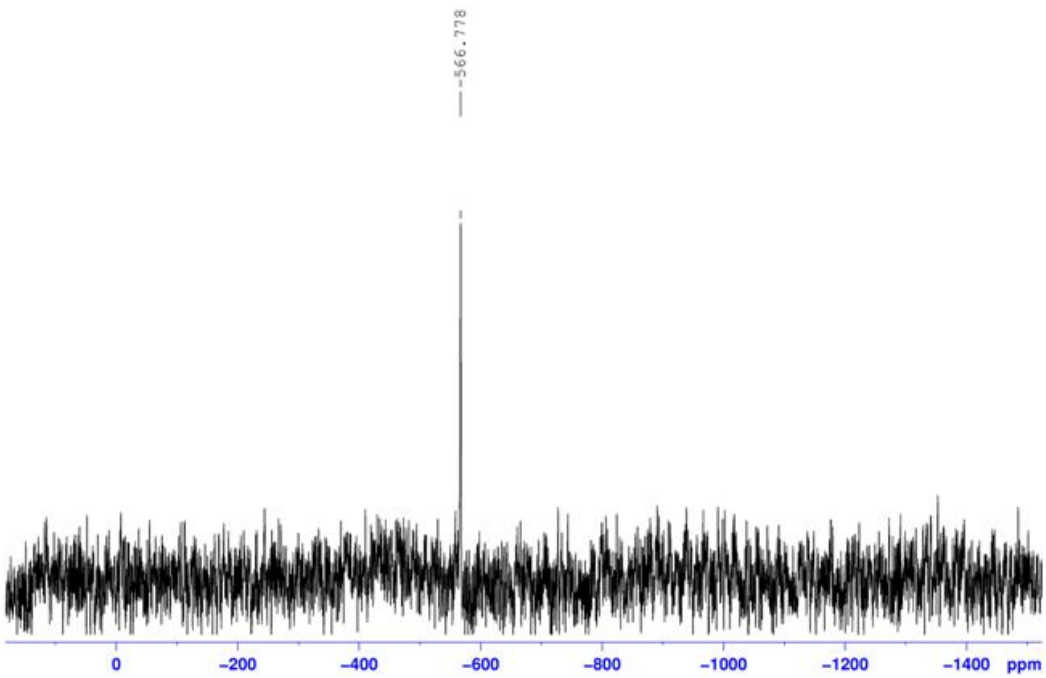
[2]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

nmr@ipoc.sfedu.ru

Перспективными материалами для создания излучающего или дырочно-блокирующего слоя в OLED устройствах являются комплексные соединения Zn(II) и Cd(II) на основе 2-гидроксфенилбензазолов. Ранее нами было установлено, что при взаимодействии 2-метилбензазолов с *о*-хлоранилом образуются производные 2-(бензокса(тиа)зол-2-ил)-1,3-трополонов **1**, кипячение в спиртах которых сопровождается изомеризацией трополонового цикла и приводит к образованию замещенных 2-гидроксфенилбензоксазолов **2**, которые представляют интерес в синтезе новых материалов. В результате нами получены новые металлокомплексные соединения Zn(II) и Cd(II) 2-(карбалкокси-6-гидроксифенил)-бензоксазола **3**, а также 2-бензоксазол-2-ил-1,3-трополонов **4** (схема).



Состав и строение комплексов подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии. Строение полученных соединений исследовали методами гетероядерной (^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{113}Cd) и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР. Для полного отнесения химических сдвигов в спектрах ^{1}H ЯМР использована двумерная импульсная последовательность COSY. Для полного отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C использованы двумерные импульсные последовательности HSQC, по которым однозначно определяются химические сдвиги протонированных углеродных атомов, и HMBC для отнесения химических сдвигов четвертичных углеродов. На рисунке приведен спектр ЯМР на ядре ^{113}Cd комплекса **3** (Me = Cd, R = Et).



Спектр ЯМР на ядре ^{113}Cd комплекса **3** (Me = Cd, R = Et)

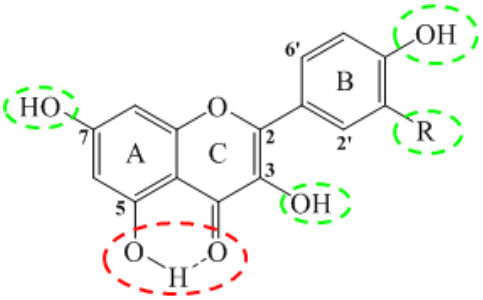
Структурные характеристики комплексов **3** определены методами квантовой химии (PBE0/6-311+G(d,p)). По данным УФ спектроскопии комплексы **3** проявляют фотолюминесцентные свойства ($\lambda_{фл}$ = 445 – 455 нм, квантовые выходы ФЛ φ = 0,17 – 0,20).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 18-33-01137_мол_а).

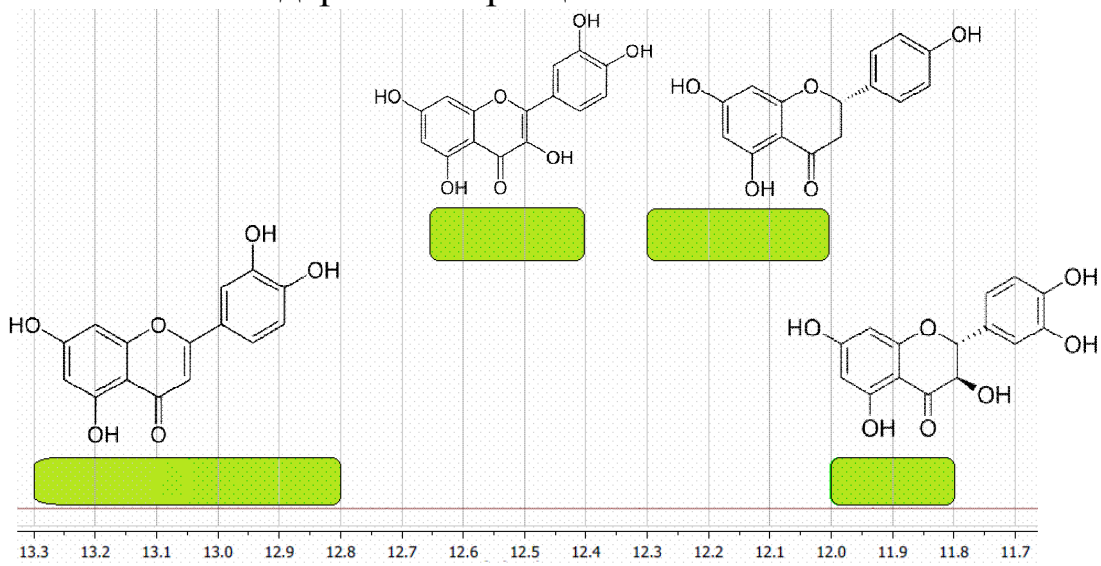
ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСОКПИИ ЯМР ^{1}Н

В.Г. Васильев, Р.А. Абрамович, Г.А. Калабин
Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
vasyavasilyev@mail.ru

Флавоноиды – важнейший класс биологически активных веществ природного происхождения, в котором значительное место занимают соединения с внутримолекулярной водородной связью между протоном ОН-группы в положении 5 и кислородом карбонильной группы. В спектрах ЯМР ^{1}Н сигналы этих протонов появляются в области выше 11 м.д. и не перекрываются с другими сигналами, характеризуя природу связи С2-С3, наличие и тип заместителей во всех положениях циклов.



Спектры ЯМР ^{1}Н различных флавоноидов, флавоногликозидов и флавонолигнанов зарегистрированы в ДМСО-d6 и построена классификационная модель, предсказывающая положение и тип заместителей в циклах А и С по положению сигналов протонов группы 5-ОН, что позволяет идентифицировать некоторые классы флавоноидов в растительных экстрактах с простой пробоподготовкой и без использования стандартных образцов.



КРУГОВЫЕ МИГРАЦИИ АЛЛИЛЬНОЙ ГРУППЫ В КОЛЬЦЕ ПЕНТАМЕТОКСИКАРБОНИЛ-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

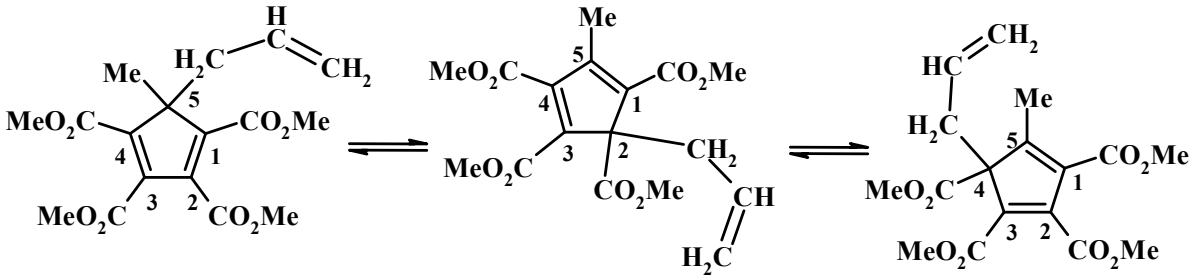
Г.А. Душенко [1], И.Е. Михайлов [1,2], О.И. Михайлова [1], Р.М. Миняев [1], В.И. Минкин [1]

[1] НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

mikhail@ipoc.sfedu.ru

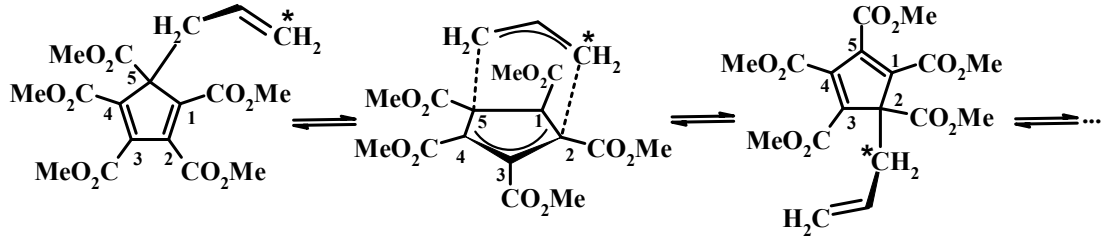
Перегруппировки Коупа, связанные с необратимыми сдвигами аллильных групп, широко используются в синтезе природных соединений. Нами были получены аллил-5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиены в виде смеси изомеров **1 – 3** при взаимодействии $C_5Me(CO_2Me)_4^-Tl^+$ с аллилбромидом и разделены путем низкотемпературной кристаллизации. Методами ЯМР ^1H и ^{13}C было показано, что изомеры **1 – 3** взаимопревращаются в о-дихлорбензоле при 80 – 130°C путем сдвигов аллильной группы, достигая равновесного соотношения **1**:**2**:**3** = 0,10:0,45:0,45 в течение 0,5 – 3 ч., с активационными барьерами $\Delta G^{\neq}_{25C}$ 28,5 – 30,2 ккал/моль.



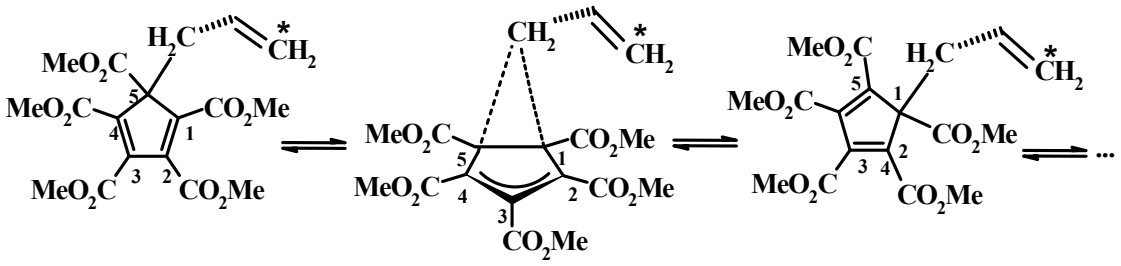
1 **2** **3**

Экспериментальные данные не дают возможности установить точные механизмы данных перегруппировок, которые могут быть связаны с 1,5-, 1,3- или 3,3-сигматропными сдвигами аллильной группы. Для их установления нами при помощи расчетов DFT B3LYP/6-311++G(d,p) изучены возможные пути реакций миграций аллильной группы по периметру пятичленного кольца в 5-аллил-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиене **4** в газовой фазе. По данным расчетов конформер **4endo** с эндо расположением аллильной группы относительно кольца

циклопентадиена устойчивее на ΔE_{ZPE} 3,4 ккал/моль, чем конформер **4exo** с экзо расположением аллильной группы.

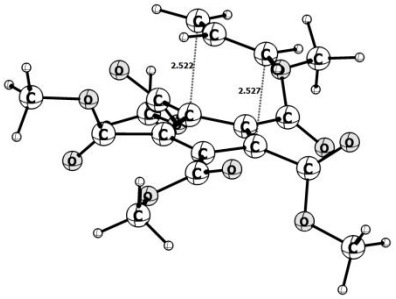


4endo **ПС5** **4endo’**

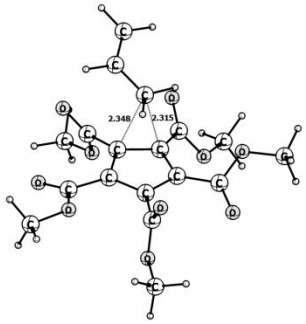


4exo **ПС6** **4exo’**

Рассчитанный энергетический барьер 3,3-сигматропных сдвигов аллильной группы по периметру пятичленного кольца в конформере **4endo** через переходное состояние **ПС5** составляет $\Delta G^{\neq}_{298K}$ 27,4 ккал/моль, а барьер соответствующих 1,5-сигматропных сдвигов в **4exo** через **ПС6** – $\Delta G^{\neq}_{298K}$ 30,8 ккал/моль, что указывает на энергетическую предпочтительность пути 3,3-сдвигов (перегруппировок Коупа). Данные расчетов находятся в хорошем соответствии с экспериментом для родственных соединений **1 – 3**.



ПС5



ПС6

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части Госзадания Минобрнауки России (проект № 4.844.2017/4.6). М.И.Е. благодарит ПФИ Президиума РАН I.38 (подпрограмму “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”) за финансовую поддержку.

КРУГОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ 3-АЛЛИЛ-1,2,3-ТРИФЕНИЛЦИКЛОПРОПЕНА

Г.А. Душенко[1], И.Е. Михайлов[1,2], О.И. Михайлова[1], Р.М. Миняев[1], В.И. Минкин[1]

[1] НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

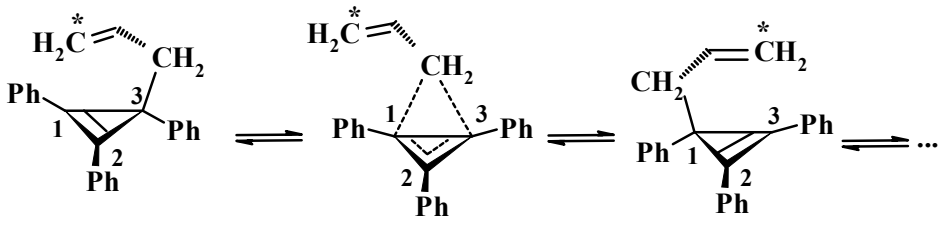
[2] Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

mikhail@ipoc.sfedu.ru

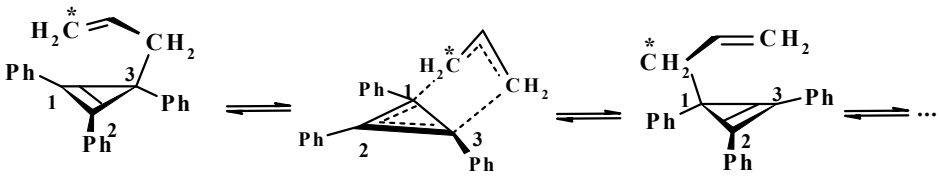
Перегруппировки производных циклопропена, приводящие к образованию новых гетероциклов и каркасных структур, широко применяются в органическом синтезе [1]. Термолиз 1,2-дифенил-3-аллил-3-метилциклопропена **1** при 150 ^{0}C в течение 48 ч. приводит к равновесной смеси **1** (37%), 1,3-дифенил-3-аллил-2-метилциклопропена **2** (11%) и 1,2-дифенил-6-метилтрицикло[2.2.0.0]гексана **3** (53%) [2].

Для определения механизмов данных перегруппировок, которые могут быть связаны с 1,3-, 3,3-сигматропными сдвигами аллильной группы или с двухстадийными перегруппировками Коупа, включающими синглетные бирадикальные интермедиаты, нами при помощи расчетов методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p) изучены возможные пути реакций миграций аллильной группы по периметру трехчленного кольца в 3-аллил-1,2,3-трифенилциклопропене **4** в газовой фазе. По данным расчетов конформеры **4endo** и **4exo** с эндо- и экзо-расположением аллильной группы относительно кольца циклопропена имеют одинаковую устойчивость. Рассчитанный активационный барьер 1,3-сигматропных сдвигов аллильной группы по периметру кольца циклопропена в конформере **4exo** через переходное состояние **ПС5** составляет $\Delta E^{\neq}_{ZPE}$ 55,9 ккал/моль. Барьер согласованных 3,3-сигматропных сдвигов аллильной группы по периметру трехчленного кольца в **4endo** через **ПС6**, имеющего конформацию шестичленного бицикла типа ванны, составляет $\Delta E^{\neq}_{ZPE}$ 44.2 ккал/моль. Напротив, барьер 3,3-сдвигов аллильной группы в **4endo** через **ПС7** с промежуточным образованием интермедиата **8** значительно ниже и равен $\Delta E^{\neq}_{ZPE}$ 35,3 ккал/моль. При этом переходное состояние **ПС7** и интермедиат **8** имеют

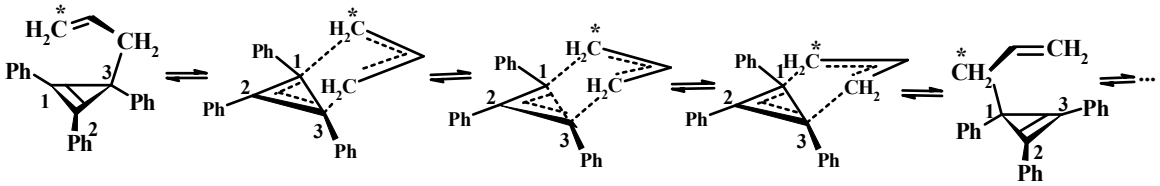
конформацию шестичленного бицикла типа кресла. Интермедиат **8** менее устойчив, чем минимум **4endo** на ΔE_{ZPE} 35,2 ккал/моль. Таким образом, для соединения **4** энергетически предпочтительными являются двухстадийные перегруппировки Коупа **4⇄ПС7⇄8⇄ПС7'⇄4'⇄…**, протекающие с образованием стабильного синглетного бирадикального интермедиата **8**, что хорошо соответствует экспериментальным данным для **1 – 3**.



4exo **ПС5** **4exo'**



4endo **ПС6** **4endo'**



4endo **ПС7** **8** **ПС7'** **4endo'**

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части Госзадания Минобрнауки России (проект № 4.844.2017/4.6). М.И.Е. благодарит ПФИ Президиума РАН I.38 (подпрограмму “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”) за финансовую поддержку.

1. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. Круговые перегруппировки циклополиенов, содержащих элемент-центрированные мигранты // Усп. хим. 2003., Т. 72., № 10., С. 978 – 1010.

2. Padwa A., Blacklock T.J. On the Mechanism of the Thermal Cope Rearrangement of Allyl-Substituted Cyclopropenes // J. Am. Chem. Soc. 1978., V. 100., № 4., P. 1321 – 1323.

НЕОБЫЧНЫЕ МЕХАНИЗМЫ МИГРАЦИЙ ГАЛОГЕНОВ В СИСТЕМЕ ГЕПТАФЕНИЛЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА

Г.А. Душенко[1], И.Е. Михайлов[1,2], О.И. Михайлова[1], Р.М. Миняев[1], В.И. Минкин[1]

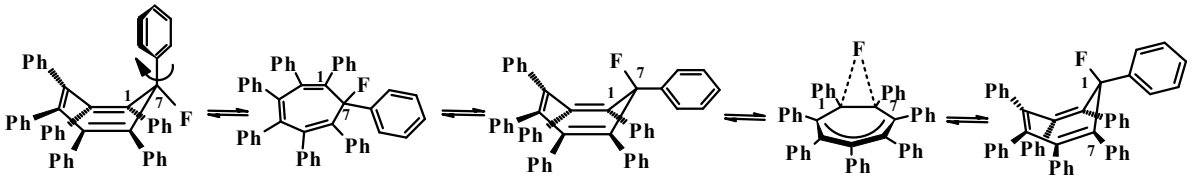
[1] НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

mikhail@ipoc.sfedu.ru

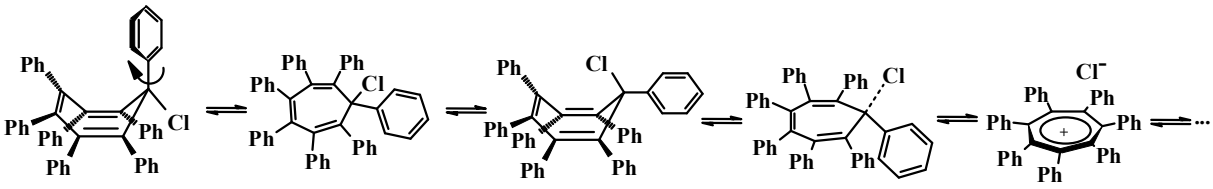
Гептафенилциклогептатриенилгалогениды **1 – 4** являются прекурсорами гептафенилциклогептатриенильных производных, в том числе и металлокомплексов с каталитическими свойствами. Кроме того, производные гептафенилциклогептатриена относятся к классу флуоресцентных молекулярных роторов, в которых эмиссия индуцируется внутри- и межмолекулярными взаимодействиями фенильных колец [1]. Нами был синтезирован гептафенилциклогептатриенилбромид **3** и сняты его спектры ^{1}H и ^{13}C ЯМР, которые указывают на ионную структуру **3**. Напротив, известно, что 7-хлор- и 7-бром-гептаметоксикарбонил-циклогептатриены по данным РСА имеют ковалентную структуру. Для изучения устойчивости ионной и ковалентной форм гептафенилциклогептатриенилгалогенидов **1 – 4** и механизмов миграций галогенов по периметру семичленного кольца нами были выполнены соответствующие расчеты при помощи методов DFT B3LYP/6-311++G(d,p) и B3LYP/Gen 6-311++G**/SDDAll (для соединений брома и иода) в газовой фазе с использованием программы Gaussian-09.

По данным расчетов ковалентные структуры фторида и хлорида **1a, 2a** с атомом галогена в экваториальном положении и фенильным заместителем в аксиальном, развернутым ортогонально относительно циклогептатриенового кольца, являются наиболее устойчивыми минимумами на соответствующих поверхностях потенциальной энергии.



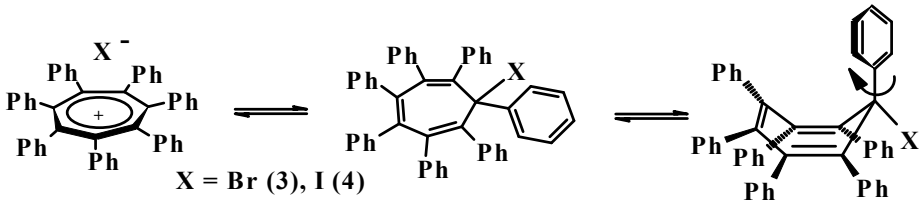
1a (ΔE_{ZPE} 0 ккал/мол) ПС1b (16,3) 1c (3,1) ПС1d (33,9) 1a'

Инверсия семичленного кольца через переходные состояния **ПС1b** и **ПС2b** приводит к структурам **1c, 2c** с аксиальным расположением галогена, в которых в случае фторида **1c** должны осуществляться 1,7-сигматропные миграции фтора по периметру семичленного кольца через **ПС1d** с барьером $\Delta E^{\neq}_{ZPE}$ 30,8 ккал/моль, а для хлорида **2c** предпочтителен процесс диссоциации через **ПС2d** с низким барьером $\Delta E^{\neq}_{ZPE}$ 3,5 ккал/моль и промежуточным образованием тесной ионной пары **2e**.



2a (ΔE_{ZPE} 0 ккал/мол) ПС2b (14,7) 2c (1.9) ПС2d (5,4) 2e (4,3)

По данным расчетов для бромида и иодида ионные формы **3a**, **4a** более устойчивы, чем ковалентные **3c**, **4c** на ΔE_{ZPE} 3,0 и 6,3 ккал/моль соответственно, и их взаимопревращение должно осуществляться через переходные состояния инверсии семичленного кольца **ПС3b**, **ПС4b** (с барьерами $\Delta E^{\neq}_{ZPE}$ 15,1 и 17,9 ккал/моль), поскольку структуры с аксиальным расположением брома и иода являются неустойчивыми.



X = Br (3), I (4)

3a, 4a **ПС3b, ПС4b** **3c, 4c**

Работа выполнена при финансовой поддержке ПФИ Президиума РАН I.38 (подпрограмма “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”).

1. Sturala J., Etherington M.K., Bismillah A.N., Higginbotham H.F., Trewby W., Aguilar J.A., Bromley E.H.C., Avestro A.-J., Monkman A.P, McGonigal P.R. Excited-state aromatic interactions in the aggregation-induced emission of molecular rotors. // J. Am. Chem. Soc. 2017., V. 139., № 49., P. 17882 – 17889.

CP-MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИЯ И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ДВОЙНЫХ ДИ-*ИЗО*-БУТИЛДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-ЦИНКА СОСТАВА $([Au(S_2CNR_2)_2][Zn(S_2CNR_2)Cl_2])_n$ И $[Au(S_2CNR_2)_2]_2[Zn_2Cl_6]$

О.В. Лосева[1], Т.А. Родина[2], А.В. Иванов[1]

[1]Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

[2]Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия

losevao@rambler.ru

Получены новые дитиокарбаматно-хлоридные гетероядерные Au(III)-Zn(II) комплексы: $([Au\{S_2CN(iso\text{-}C_4H_9)_2\}_2][Zn\{S_2CN(iso\text{-}C_4H_9)_2\}Cl_2])_n$ (**1**) и $[Au\{S_2CN(iso\text{-}C_4H_9)_2\}_2]_2[Zn_2Cl_6]$ (**2**), спектральные характеристики и структурная организация которых изучены методами CP-MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N) и РСА.

Спектры MAS ЯМР ^{13}C соединений **1**, **2** включают резонансные сигналы неэквивалентных =NC(S)S–, =NCH_2–, –CH= и –CH_3 групп ^{i}BuDtc лигандов. Наиболее информативная область =NC(S)S– групп в спектрах ЯМР представлена двумя (1:2) или четырьмя (1:1:1:1) резонансными сигналами ^{13}C, что указывает на соответствующее число групп неэквивалентных ^{i}BuDtc лигандов в структуре **1** и **2** (рис. 1*а*, 2*а*).

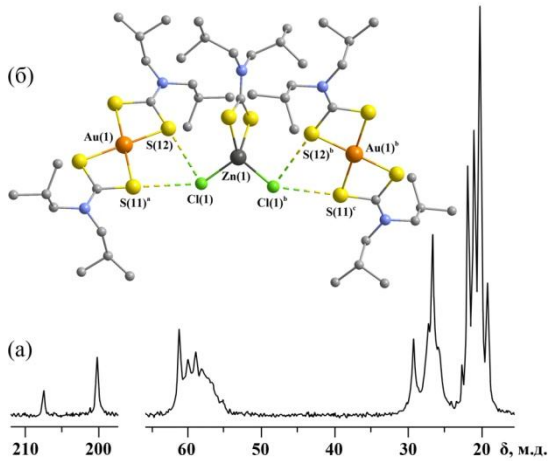


Рис. 1. MAS ЯМР ^{13}C спектр (*а*) и структурный фрагмент полимерной цепи (*б*) соединения **1**. Вторичные связи показаны пунктиром

В полном соответствии с данными MAS ЯМР ^{13}C в состав соединения **1** (рис. 1*б*) входят центросимметричные комплексные катионы $[Au\{S_2CN(iso\text{-}C_4H_9)_2\}_2]^+$, включающие по два

структурно-эквивалентных ^{i}BuDtc лиганда, и разнолигандные комплексные анионы $[Zn\{S_2CN(iso\text{-}C_4H_9)_2\}Cl_2]^-$ с единственным ^{i}BuDtc лигандом. Таким образом, менее интенсивный резонансный сигнал ^{13}C дитиокарбаматной группы (рис. 1*а*) следует отнести к менее экранированному положению =N**^{13}C**(S)S– в комплексном анионе цинка. Тогда как сигнал ^{13}C с удвоенной интенсивностью обусловлен центросимметричным катионом золота(III), электронная система которого более эффективно участвует в дополнительном экранировании ядер ^{13}C в составе двух эквивалентных дитиокарбаматных групп. Напротив, из данных MAS ЯМР ^{15}N следует, что более экранированным является структурное положение =**^{15}N**C(S)S– в анионе цинка, а менее экранированным – в катионе золота(III), как следствие совместного проявления (+)индуктивного эффекта алкильных заместителей и мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп.

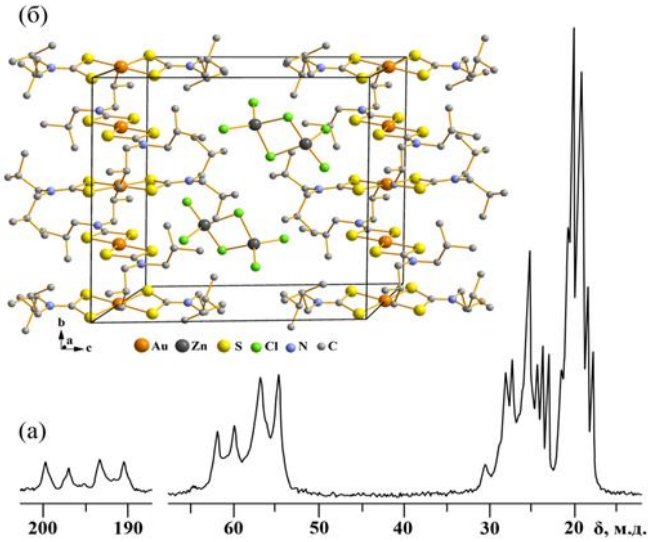


Рис. 2. MAS ЯМР ^{13}C спектр (*а*) и элементарная ячейка (*б*) соединения **2**

Структурными единицами соединения **2** являются изомерные комплексные катионы золота(III) $[Au\{S_2CN(iso\text{-}C_4H_9)_2\}_2]^+$, соотносящиеся как конформеры: центросимметричные *A* с атомом Au(1) и *C* – Au(3), а также нецентросимметричный *B* – Au(2) и нецентросимметричный анион $[Zn_2Cl_6]^{2-}$ (рис. 2*б*). Элементарная ячейка **2** включает комплексные катионы *A*, *B* и *C* в соотношении 1:2:1, что полностью согласуется с данными MAS ЯМР ^{13}C о присутствии в структуре **2** четырех неэквивалентных дитиокарбаматных лигандов в соотношении 1:1:1:1.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА(III) СОСТАВА$[Bi(S_2CNR_2)_2X]_n$(X = Cl, NO_3): РСА, ИК- И CP-MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИЯ

Е.В. Новикова, А.В. Иванов

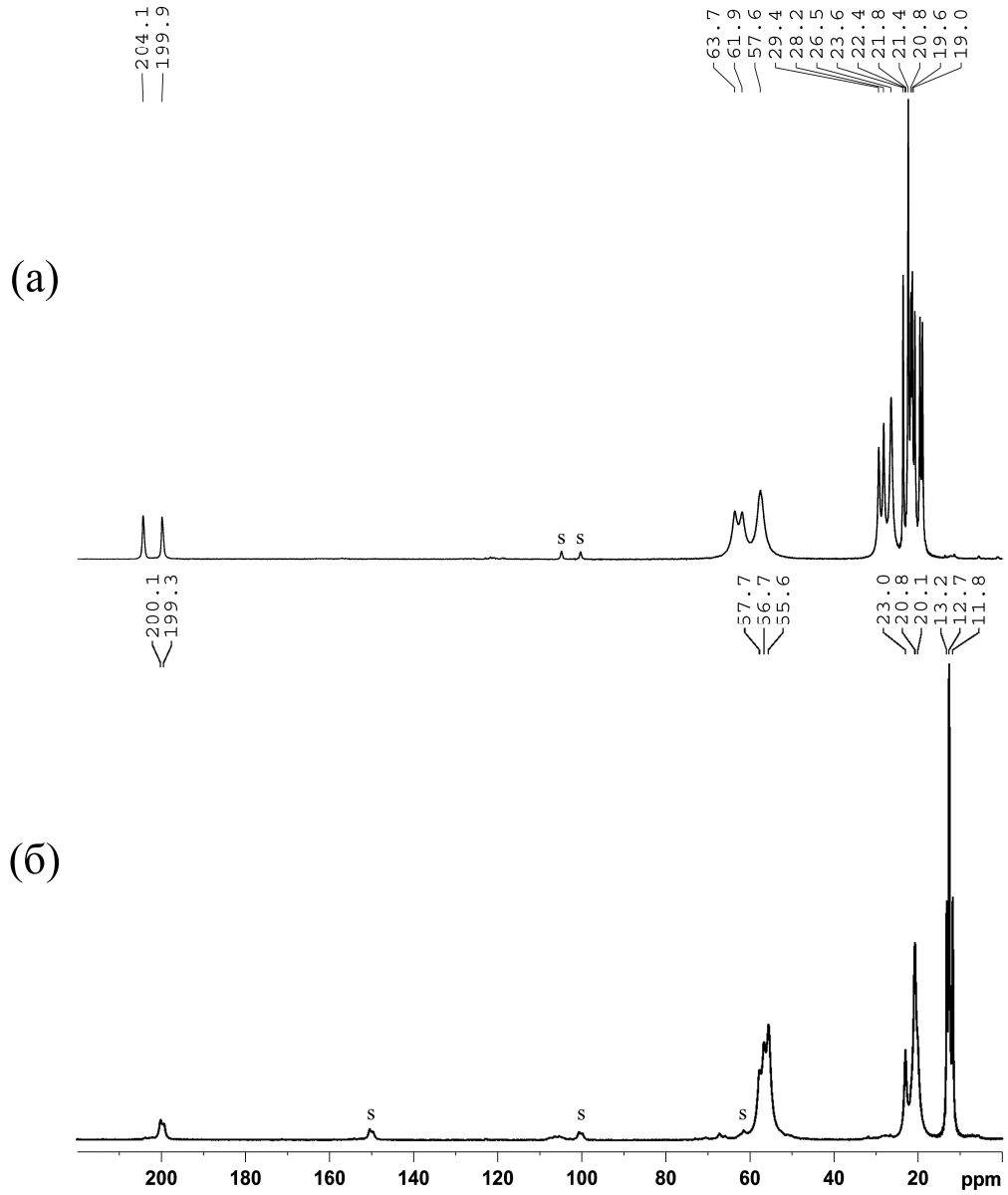
Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия
elena_novikova123@mail.ru

В работе полученыи охарактеризованы методами РСА, ИК и CP-MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N) спектроскопии кристаллические 1D-полимерные комплексы висмута(III): *катена*-поли[(μ_2-нитрато-*O*,{*O′*,*O″*})-*бис*(*N*,*N*-ди-*изо*-бутилдитиокарбамато-*S*,*S′*)висмут(III)], $[Bi\{S_2CN(iso\text{-}C_4H_9)_2\}_2(NO_3)]_n$ (**I**) и *катена*-поли[(μ_2-хлоро)-*бис*(*N*,*N*-дипропилдитиокарбамато-*S*,*S′*)висмут(III)], $[Bi\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2Cl]_n$ (**II**).

По данным РСА в I/II атом висмута S,S′-анизобидентатно координирует два неэквивалентных Dtc-лиганда (одна из связей Bi–S, 2,6199, 2,6309/2,6180, 2,6369 Å, значительно короче другой, 2,7335, 2,8012/2,7207, 2,8290 Å), что приводит к образованию в комплексах двух малоразмерных четырехчленных металлоциклов $[BiS_2C]$ с общим атомом металла. Взаимное расположение атомов в $[BiS_2C]$ близко к копланарному; угол между среднеквадратичными плоскостями металлоциклов в комплексах I/II составляет 84,68°/87,71°. Неорганические анионы NO_3^- и Cl^- выполняют μ_2-мостиковую структурную функцию, участвуя в попарном связывании соседних атомов Bi, что приводит к формированию зигзагообразных полимерных цепей: угол Bi-Bi-Bi составляет 163,436°/140,983° (группа NO_3 характеризуется тетрадентатно-мостиковой координацией).

ИК-спектры соединений I/II включают полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям связей N–C(S)S (1501/1493 см$^{-1}$), связей C–H алкильных групп (2962–2871/2964–2870 см$^{-1}$), к асимметричным и симметричным валентным колебаниям групп CS_2 (1149, 970/1148, 962 см$^{-1}$), а также к колебаниям связей группы NO_3 в составе комплекса I: ν_s(N=O) 1634 см$^{-1}$, ν_{as} и ν_s (NO_2) 1385 и 1032 см$^{-1}$, δ (NO_3^-) 714, 707 (пл) см$^{-1}$.

Спектры CP-MAS ЯМР ^{13}C I/II (см. рисунок) включают резонансные сигналы от двух структурно неэквивалентных Dtc-лигандов: =NC(S)S– (1:1), =NCH_2– (1:1:2), =CH– (1:1:2)/–CH_2– (1:2:1) и –CH_3 (1:2:1:1:1:1:1)/(1:2:1) групп.



Спектры MAS ЯМР $^{13}C[Bi\{S_2CN(iso\text{-}C_4H_9)_2\}_2(NO_3)]_n$ (а) и $[Bi\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2Cl]_n$ (б). Число накоплений/частота вращения образцов (в Гц): 23400/10000 (а) и 30000/5000 (б).

Спектры MAS ЯМР ^{15}N I/II представлены двумя равноинтенсивными резонансными сигналами=NC(S)S– групп от неэквивалентных Dtc-лигандов (δ, м.д.): 146,4, 140,1/143,7, 141,3; а также низкоинтенсивным сигналом NO_3 группы в комплексе I: δ(^{15}N) 336,5 м.д.

AGGREGATION OF RRM2 DOMAIN OF TDP-43 PROTEIN STUDIED BY NMR RELAXATION OF SOLVENT NUCLEI

S.O. Rabdano[1], S.S. Bystrov[1], C. Cabal[2,3], V.I. Chizhik[1]
[1]Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
[2]University Oriente, Santiago de Cuba, Cuba
[3]Havana University, Havana, Cuba
sevastyan@rabdano.ru

The protein aggregation is the common trouble for pharmaceutics, industry, and research since all of these areas suffer from uncontrolled unfolding, self-association, and precipitation of protein molecules. The evolution has optimized protein molecules to function properly in the presence of their co-partners and under certain conditions. When they lack specific contact, gain nonspecific contact or face with unfavorable fluctuations of conditions the chaotic process of protein structure disassembly starts. Residual nonspecific interactions lead to aggregation. The hydration of folded and well-being protein is different from one of unfolded protein aggregate. In the aqueous solution of proteins, we consider the hydrogen atoms of three types: bulk water molecules, water molecules in hydration shells and exchangeable hydrogen in protein molecules. The exchange rates could be obtained experimentally thus paving the way to the estimation of NMR relaxation parameters for each group individually. This approach allows us to study the difference between solutions of folded and aggregated proteins in the aspect of solvent microstructure and dynamics.

In the present report, the recent results of a case study on the RRM2 domain of TDP43 protein are discussed. The investigated system undergoes aggregation upon the addition of oxidant to the solution for controlling the aggregation process. The experimental R_1 and R_2 relaxation rates of solvent nuclei for this system were compared to simulated values obtained in the assumption of three-site exchange. Simulation of Bloch-McConnell equations for this model has yielded a description of the behavior of magnetization components.

The reported study was funded by RFBR and CITMA according to the research project №18-53-34003.

ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.А. Волынкин
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
vva@chem.kubsu.ru

Одним из наиболее многообещающих направлений современной супрамолекулярной химии в настоящее время является химия циклодекстринов (ЦД) Обусловлено это тем уникальным сочетанием свойств, которыми могут обладать получаемые системы, и широким спектром их применения – фарминдустрия, разделение оптических изомеров, люминесцентные сенсоры, комплексы включения с молекулами ЦД, закрепленных на поверхности полимеров и т.д.

Рассмотрены на нескольких примерах возможности метода ЯМР для исследования соединений включения ЦД с биологически активными лигандами, такими как 1-(3-н-бутоксипропил)-4-винилацетилен-4-бензоилоксипиперидин, 4-ацетокси-1-(2-этоксиэтил)-4-фенилпиперидин, 1-метил-4,5-дигидро-6Н-пиролло [1,2-а] [1,4]бензодиазепин-6-он с применением методов ЯМР ^{1}H, диффузионно-упорядоченной спектроскопии (DOSY), а также метода ROESY для определения состава и структуры образующихся комплексов.

Приведены данные по исследованию методом ЯМР равновесий в системах Eu (III) – Trp – β- ЦД, Pr (III) – Trp – β-ЦД, а также Pr (III) – Phe – β-ЦД и Pr (III) – Phe – β-ЦД в водном растворе в зависимости от pH раствора и концентрации иона РЗЭ.

Исследована зависимость химических сдвигов соединений включения при изменении состава среды на примере системы β-ЦД – бензойная кислота в смешанных средах типа вода – этанол.

Наиболее часто встречающейся проблемой при получении ЯМР-спектров высокого разрешения является наличие сильных сигналов растворителя, перекрывающихся с сигналами исследуемых соединений. Рассмотрены методы подавления резонансных сигналов растворителя, а также альтернативный путь решения проблемы: селективное возбуждение спектров.

СЕКЦИЯ

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

ЭПР спектроскопия координационных соединений является мощным инструментом решения задач координационной химии. ЭПР является высокоинформативным, неразрушающим и экспрессным методом исследования парамагнитных центров различной природы. С помощью спектроскопии ЭПР возможно определения координационного окружения центрального атома, его степени окисления и основного состояния, распределения электронной плотности и концентрации парамагнитных центров в веществе [1].

Метод ЭПР уникален в силу своей высокой чувствительности, позволяющей определить наличие микропримесей, а возможность исследования веществ как в твердом, так и в растворённом состоянии, позволяет, в свою очередь, выявить влияние растворителя.

В работе рассматривается ряд примеров конкретных задач химии координационных соединений, решение которых было получено в основном или исключительно благодаря применению ЭПР спектроскопии [2, 3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 16-13-10407).

1. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М. : Наука. 1993.

2. Efimenko I.A., Erofeeva O.S. et al. Paramagnetic Pd^{+} centers in the polymeric matrices of palladium(I) sorbates and 4-pentenate // Mendeleev commun. 2008., Т. 28., С. 632 – 634.

3. Koroteev P.S., Ilyukhin A.B. et al. Charge transfer adducts of rare earth 3,5-dinitrobenzoates with N,N,N0,N0-tetramethyl-p-phenylenediamine // Inorg. Chim. Acta. 2016., 442., С. 86 – 96.

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ДЕЛОКАЛИЗАЦИЮ ЭЛЕКТРОНОВ В ДИМЕРАХ МЕДИ И ВАНАДИЯ

В.В. Минин

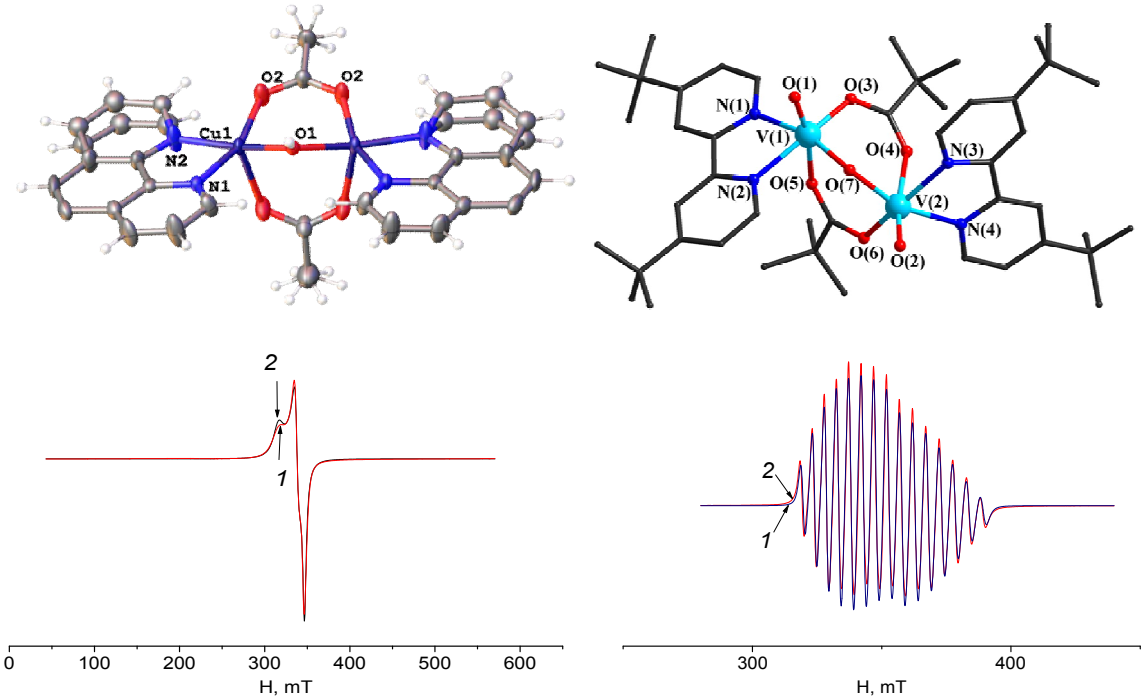
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

minin@igic.ras.ru

На примере двух наиболее широко исследуемых переходных металлов – меди(II) и ванадия(IV) иллюстрируются особенности электронного строения комплексов на их основе, определяемые геометрическим строением лигандного окружения. Популярность указанных металлов обусловлена наличием одного неспаренного электрона на орбитали $d_{x^2-y^2}$ в случае меди и d_{xy} в случае ванадила. То есть комплексы этих металлов всегда парамагнитны и низкоспиновы. Явным преимуществом меди является тот факт, что «лепестки» орбитали, на которой локализован неспаренный электрон, направлены на лиганды и в случае наличия ядерного спина у координированных атомах наблюдается дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС). В случае ванадия орбиталь d_{xy} повернута на 45° и ДСТС от лигандов не наблюдается никогда. В спектре ЭПР фталоцианина меди(II), имеющего плоско-квадратное строение, наблюдается ДСТС из 9 линий от магнитного взаимодействия неспаренного электрона с ядерными спинами 4-х эквивалентных атомов азота ($I_N = 1$). А в спектре ЭПР $Cu(dipy)_3$ (где dipy – дипиридил), в котором атом меди координирован также атомами азота, никакой СТС не наблюдается. Это связано с октаэдрическим строением комплекса и отклонением угла N-Cu-N от 90°. Тетраэдрические искажения комплексов также приводят к исчезновению СТС от лигандов и даже изменению основного состояния металла.

В димерах меди и ванадия влияние стерического фактора лигандов чрезвычайно велико. Ниже приведены спектры ЭПР димеров меди(II) (слева) и ванадия(IV) (справа), хелаты которых соединены практически одинаковыми мостиками. Легко видеть, что в димере меди спектр соответствует комплексу мономера, а в димере ванадия наблюдается СТС от двух ядер металла.

Последнее связано с сильным искажением координационного полиэдра и примешиванием к основному состоянию внеплоскостных орбиталей, участвующих во взаимодействии с мостиковыми цепочками.



Спектры ЭПР и строение димеров меди(II) (слева) и ванадия(IV) (справа)

Наиболее ярко динамические эффекты проявляются в спейсерированных димерах меди в зависимости от длины спейсера – полиметиленовой цепочки. Ширина линий в спектрах ЭПР димеров описывается следующим выражением:

$$\sigma = \mu + \nu \cdot (m_1 + m_2) + \lambda \cdot (m_1^2 + m_2^2) + \delta (m_1 - m_2)^2$$

где δ – вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями одного ядра металла (m_1) относительно другого (m_2). Таким образом учитывается стереохимическая нежесткость молекулы. В случае жидких растворов делокализация исчезает при их замораживании, что однозначно указывает на динамический вклад колебаний металлхелатов на делокализацию неспаренных электронов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СТРОЕНИЕ ГИДРОКСАМАТОВ МЕДИ(II) В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ РСА И ЭПР

А.В. Ротов, И.А. Якушев

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

rotov@igic.ras.ru

Методами РСА и ЭПР изучено строение соединений CuL_2, $L = R_1N(O)–(O)CR_2$; R_1 , R_2 = Me, Ph, *трет*-Bu. По данным РСА в кристаллическом состоянии соединения, у которых R_1 или R_2 объемные заместители *трет*-Bu, существуют только в виде моноядерных островных структур. В моноядерных соединениях гидроксаматные лиганды находятся в транс-положении. Соединение, у которого R_1, R_2 = Me, является димером. Координационный полиэдр атомов меди тетрагональная пирамида, образованная четырьмя атомами кислорода двух транс-координированных гидроксаматных лигандов в экваториальной плоскости и мостиковым атомом кислорода в аксиальной позиции. Координационный полиэдр атомов меди соединения, у которого R_1 = Me, R_2 = Ph, тетрагональная бипирамида, образованная четырьмя атомами кислорода двух транс-координированных гидроксаматных лигандов в экваториальной плоскости и двумя мостиковыми атомами кислорода в аксиальных позициях. Таким образом образуется линейная цепь фрагментов CuL_2.

Спектры ЭПР растворов соединений регистрировались на радиоспектрометре Bruker Elexsys – E680X. В работе анализируются параметры спиновых гамильтонианов, описывающих спектры ЭПР в жидких и замороженных растворах. Показано, что в растворах слабополярных растворителей при комнатной температуре комплексы существуют в виде двух форм. Обе формы по данным ЭПР являются мономерными. В замороженных растворах могут наблюдаться моноядерные и биядерные формы комплексов. Возможность образования димерных форм связана со свойствами растворителя и со скоростью охлаждения раствора.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

К.В. Холин[1,2], В.П. Широбоков[2], С.Т. Минзанова[1,2], М.К. Кадиров[1,2]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, Россия

[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

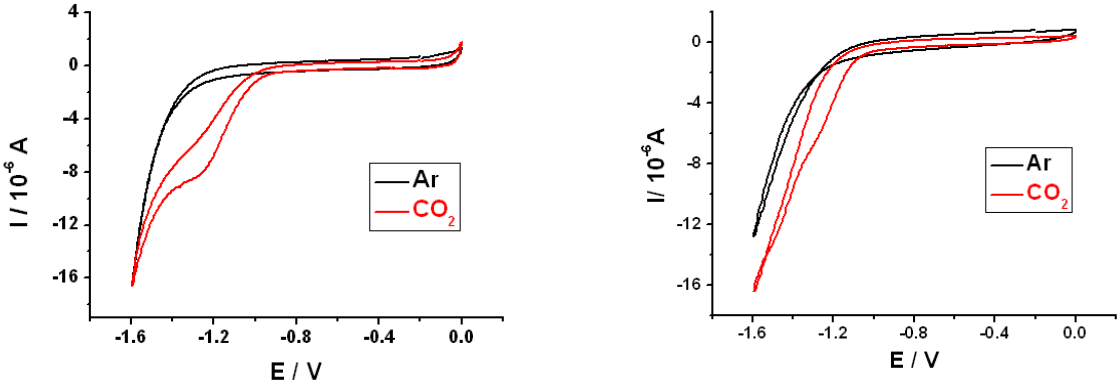
kholin06@mail.ru

На данный момент объемная доля CO_2 в атмосфере более 400 мл/м^3 и продолжает увеличиваться, в то время как в доиндустриальную эпоху она составляла около 280 мл/м^3. Изменить сложившуюся ситуацию можно, если сделать процесс извлечения углекислого газа из атмосферы выгодным, а именно, преобразованием CO_2 в продукт с добавленной стоимостью, например в топливо. Каталитическое электрохимическое восстановление CO_2 является одним из основных подходов, претендующих на разрешение этой проблемы.

В 2014 г. группой австрийских исследователей было сообщено о получении трикарбонильного комплекса Re(I)[(dpp-bian)Re(CO)$_3$Cl] и некоторых родственных комплексов, являющихся перспективными катализаторами восстановления CO_2 [1]. С помощью спектроэлектрохимии ЭПР нам удалось пролить свет на механизм восстановления комплекса [(dpp-bian)Re(CO)$_3$Br] в полярных растворителях CH_3CN и ДМФА.

Первичным продуктом восстановления [(dpp-bian)Re(CO)$_3$Br] является лиганд-центрированный парамагнитный комплекс [(dpp-bian-•)Re(I)(CO)$_3$Br], после чего происходит спонтанное выбрасываение лиганда Br^- и образование 5-координированного нейтрального комплекса [(dpp-bian-•)Re(I)(CO)$_3$]. В CH_3CN быстрый обмен Br^- с молекулой растворителя приводит к образованию парамагнитного [(dpp-bian-•)Re(I)(CO)$_3$CH$_3$CN]. В ДМФА скорость выброса Br^- меньше, чем в CH_3CN. Впервые удалось идентифицировать методом ЭПР существование активной формы комплекса с трианион-радикальным лигандом dpp-bian.

В ходе поисков новых катализаторов восстановления CO_2 мы заинтересовались также металл-органическими каркасными структурами (МОКС), как одними из самых актуальных в данной области исследований на сегодняшний день [2]. Одним из проверенных нами типов соединений были металлокомплексы с полигалактуронатом натрия. На рисунке можно увидеть обнаруженные нами каталитические пики восстановления CO_2 для комплексов Cu и Mn.



а б

Кривые ЦВА в ходе электрохимического восстановления водных растворов насыщенных аргоном (черные кривые) и CO_2 (красные кривые) с нанесенными на рабочий стеклоуглеродный электрод а) медным и б) марганцевым комплексами полигалактуроната натрия (vs Ag/AgCl)

Таким образом, нами также открыт совершенно новый тип дешевых и доступных катализаторов восстановления CO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта МК-1555.2019.3.

1. Portenkirchner E. et al. Two-electron carbon dioxide reduction catalyzed by rhenium(I) bis (imino) acenaphthene carbonyl complexes // ChemSusChem. 2014., Т. 7., № 5., С. 1347 – 1351.

2. Lin S. et al. Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO_2 reduction in water // Science. 2015., Т. 349., № 6253., С. 1208 – 1213.

ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАМЕРА МЕДИ(II)

Е.А. Уголкова, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, В.В. Минин
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
tipperiri@yandex.ru

В работе рассмотрены три соединения меди(II), содержащие тетраядерный комплексный катион $[Cu_4(bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4]^{4+}$ и различные противоионы: **1** – два аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и две молекулы DMSO, **2** – полимер $[Ag_4[B_{10}H_{10}]_4]_n^{n-}$, **3** – олигомер $[Cu^I{}_2[B_{10}H_{10}]_3]^{4-}$.

Катион имеет центросимметричное двухпалубное строение Z-типа (см. рисунок 1). Атомы меди(II) имеют уплощенное окружение из двух атомов азота молекул *bipy* и двух атомов кислорода.

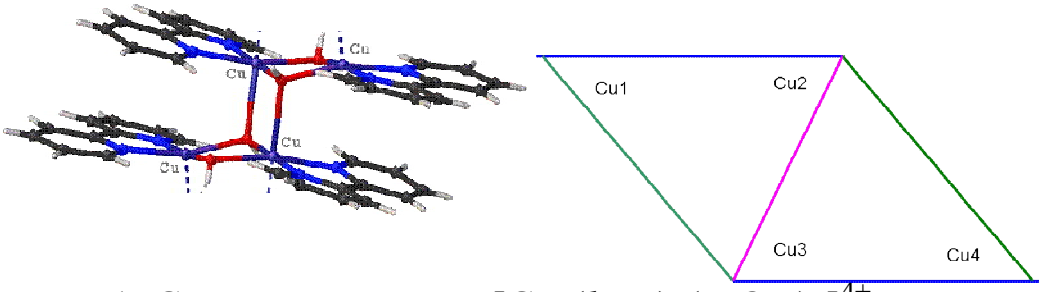


Рис. 1. Строение катиона $[Cu_4(bipy)_4(\mu\text{-}OH)_4]^{4+}$ и схема магнитного обмена четырех ионов меди

Магнитные катионы в соединениях идентичны, однако зависимость магнитного момента от температуры имеет различный характер: **1** – ферромагнитный, **2** – практически независимый, **3** – антиферромагнитный (см. рисунок 2). При интерпретации магнитной восприимчивости тетрамера использовали спиновой гамильтониан (СГ):

$$\hat{H} = -2J_1(S_1 \cdot S_2 + S_3 \cdot S_4) - 2J_2 S_2 \cdot S_3 - 2J_3(S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_4)$$

где J_i – параметр изотропного обмена между связанными ионами меди согласно приведенной схеме обмена. Четыре спина ½ могут образовать одно состояние с полным спином $S = 2$, три состояния $S = 1$ и два состояния $S = 0$.

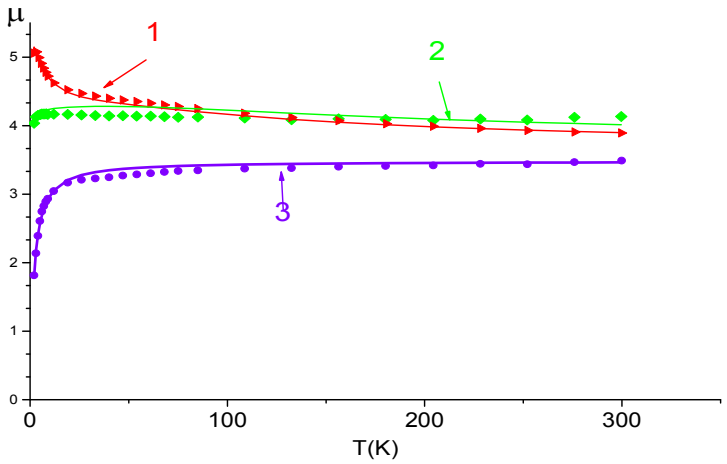


Рис. 2. Зависимость магнитного момента комплексов 1, 2, 3 от температуры

Собственные энергии спиновых состояний:

$$E(2) = -J_1 - J_3 - \frac{1}{2}J_2 \; E_1(1) = J_1 + J_3 - \frac{1}{2}J_2 \; E_{2,3}(1) = \frac{1}{2}J_2 \pm \sqrt{J_2^2 + (J_1 - J_3)^2}$$

$$E_{1,2}(0) = \frac{1}{2}J_2 + J_1 + J_3 \pm \sqrt{(J_2 - J_1 - J_3)^2 + 3(J_1 - J_3)^2}.$$

Наилучшие значения параметров спинового гамильтониана приведены в таблице.

Таблица 1

Наилучшие значения параметров спинового гамильтониана

	g	J_1, cm^{-1}	J_2, cm^{-1}	J_3, cm^{-1}
1	2,11	64	5,7	0
2	2,35	1	–0,75	0
3	2,01	–1,74	–1,93	–1,54

Магнитное взаимодействие в тетраядерном катионе осуществляется через мостиковые OH группы, величина и знак такого взаимодействия имеют сильную угловую зависимость. Роль противоиона в изменении магнитного поведения соединений заключается, по-видимому, в небольшом искажении структуры магнитного катиона, а именно в изменении углов Cu–O–Cu для мостиковой группы OH от 96° до 99°.

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ГОМОБИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И ИХ ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ

С.Ф. Абдурахмонов[1], Э.А. Худоярова[1], Б.Б. Умаров[1], В.В. Минин[2]

[1]*Бухарский государственный университет, г. Бухара, Узбекистан*

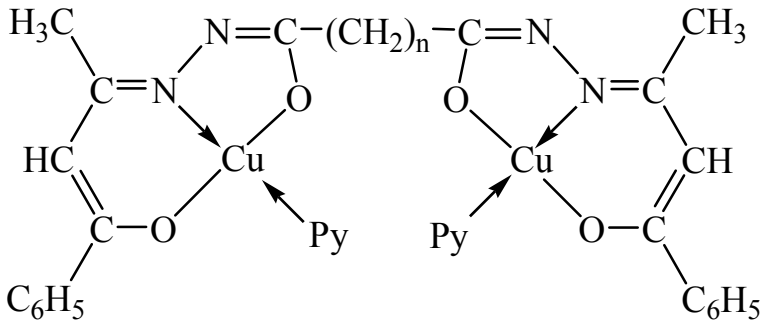
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия*

abdu_sayfiddin@mail.ru

Метод ЭПР широко применяется для исследования строения и геометрической структуры полиядерных комплексов 3d-металлов. В жидких растворах спектры ЭПР полиядерных комплексов обычно не наблюдаются из-за уширения линий, обусловленного спин-спиновыми взаимодействиями.

В данном сообщении приведены результаты исследования гомобиядерных комплексов меди(II) в жидких растворах методом ЭПР, где проявляется сверхтонкая структура (СТС) от двух эквивалентных ионов Cu(II).

На основе гексадентатных лигандов синтезированы гомобиядерные комплексы Cu(II), и эти металлхелаты соединены между собой полиметиленовыми мостиками $(CH_2)_n$, где n = 0 (I), 1 (II), 2 (III), 4 (IV), 8 (V) строения А:



n = 0 (I), 1 (II), 2 (III), 4 (IV), 8 (V)

Статическая магнитная восприимчивость χ(T) поликристаллических образцов I – V измерена относительным методом Фарадея, в интервале температур 77 – 300 К. В полученных значениях χ внесены поправки на температурно-независимый парамагнетизм и диамагнетизм лигандов.

Исследование статической магнитной восприимчивости показало, что для I эффективный магнитный момент $\mu_{эфф.} = 8\chi'_m \cdot T$ уменьшается от 1,62 при 300 К до 1,26 М.Б. при 77 К. Экспериментальная зависимость $\mu_{эфф.}(T)$ хорошо описывается в рамках модели изотропного антиферромагнитного обмена для двух центров со спинами $S_1=S_2=1/2$ при значениях обменного параметра $-2\boldsymbol{J} = 80$ см$^{-1}$.

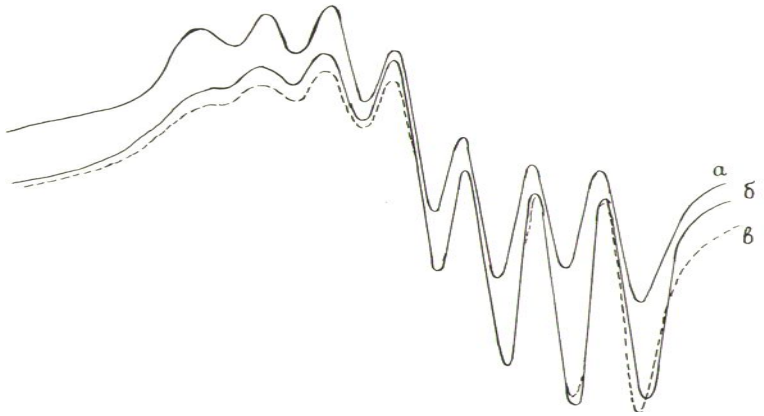
В случае комплексов II – V $\mu_{эфф.}$~1,8 М.Б. и не зависит от температуры. Это означает, что соединения II – V содержат только ионы Cu(II) с $S_i=1/2$.

Спектры ЭПР замороженных растворов II – V имеют вид плохо разрешенной анизатропной СТС, что для моноядерных комплексов Cu(II) в общем не типично. Поскольку тонкая структура, обусловленная анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями, также не разрешается, такие спектры разумно интерпретировать как суперпозицию сверхтонкой и тонкой структуры (**ТС**) при низких значениях констант ТС и СТС.

Наиболее интересны спектры ЭПР жидких растворов, представляющие хорошо разрешенную СТС от двух ионов меди(II). Как известно, спектры ЭПР моноядерных комплексов с s=½ без учета дополнительной СТС (**ДСТС**) от лигандов описывается спиновым гамильтонианом (**СГ**):

$$H_i = \beta S_i g_i H + S_i A_i I_i$$

Так как подобные спектры для биядерных комплексов меди(II) наблюдаются впервые, на их интерпретации подробнее остановимся в докладе.



Спектры ЭПР для биядерных комплексов меди(II): с n = 2 – (а) и n = 4 – (б) в растворе, теоретический – (в).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ С БЕТА-ДИКЕТОНАМИ

С.Н. Иванин, В.Ю. Бузько, В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

ivanin18071993@mail.ru

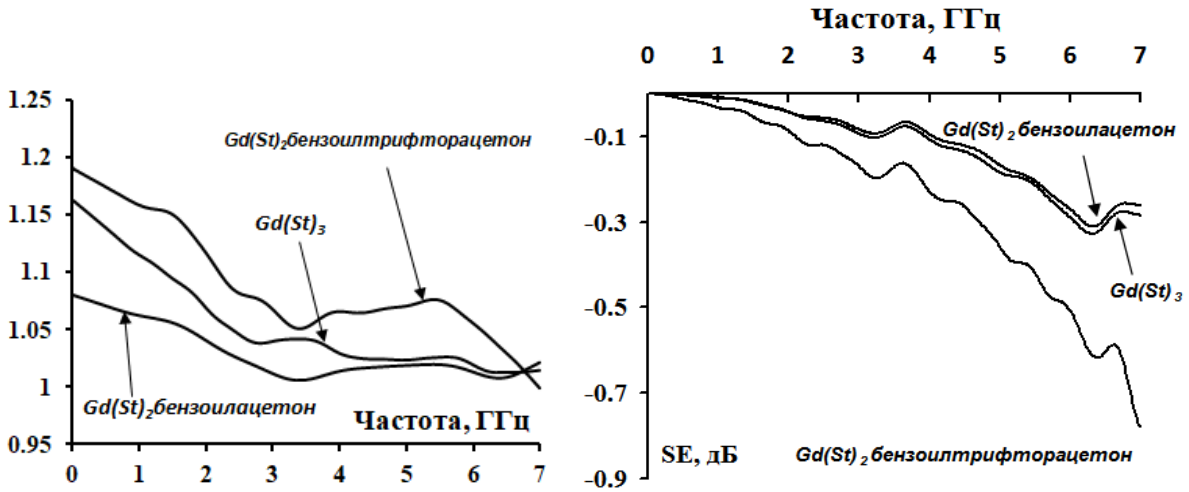
Стеарат гадолиния, проявляющий выраженные магнитные свойства, имеет большой потенциал применения в качестве компонента липофильных контрастных агентов для МРТ, материала для магнитных пленок Ленгмюр-Блоджетт, в качестве молекулярного магнетика для спинтроники. Нами было исследовано влияние вхождения бета-дикетонатных лигандов, а именно бензоилацетона (БА) и бензоилтрифторацетона (БТФА), в координационную сферу стеарата гадолиния на частотные магнитные и диэлектрические свойства комплексов.

Порошки гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния синтезировались растворным методом при 76 ^{0}C и pH = 7,0 путем добавлением по каплям водного раствора гидроксида аммония к смеси водного раствора $GdCl_3$, стеариновой кислоты и используемого бетадикетона в соотношении 1:2:1 соответственно с постоянным контролем температуры в течение часа. После завершения реакции восковидный порошок комплекса отделялся от маточного раствора центрифугированием, трижды промывался смесью деионизированной воды с этанолом (1:1) и высушивался при 75 ^{0}C в течение 24 часов в сушильном шкафу.

Состава синтезированных гетеролигандных комплексов был установлен методом термогравиметрического анализа в среде воздуха с использованием NETZSCH STA 409 PC/PG и C,H,N-анализатора vario MICRO cube. Магнитные и диэлектрические характеристики порошка стеарата гадолиния и его гетеролигандных комплексов с БА и БТФА были рассчитаны на основании измереных параметры рассеяния в коаксиальной ячейке диаметра 3,05×7,0 мм с использованием векторного анализатора цепей «Deepace KC901V» в диапазоне частот 0,03 – 7 ГГц. Магнитная и диэлектрическая проницаемости исследованных комплексов в комплексном виде были рассчитаны

из экспериментально измеренных значений S_{11} и S_{21} по алгоритму Николсона-Росса-Вейра. Коэффициент электромагнитного экранирования для исследуемых комплексов при толщине 3,0 мм рассчитывался через модуль коэффициента передачи, то есть $|S_{21}|$.

Обнаружено, что для гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с БТФА характерно наибольшее значение магнитной проницаемости в исследованном диапазоне частот (см. рисунок), а для гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с БА наблюдается ухудшение магнитной проницаемости. Также, для гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с БТФА характерен наибольший коэффициент электромагнитного экранирования, что совпадает с наибольшей диэлектрической проницаемостью этого комплекса.



Магнитная проницаемость и коэффициент электромагнитного экранирования для порошка стеарата гадолиния и его гетеролигандных комплексов с бензоилацетоном и бензоилтрифторацетоном

Таким образом, в исследованном диапазоне частот, обнаружено наличие более сильных магнитных и диэлектрических свойств у гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с бензоилтнрифторацетоном по сравнению с индивидуальным стеаратом гадолиния.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРАНСФОРМИРОВАННОСТИ ПОЧВ ЗЕМЕЛЬ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

С.Н. Болотин, Л.С. Федючок, Т.Ф. Бочко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
bolotka@listl.ru

Антропогенное воздействие на экосистему почвы, заметно усиливает трансформацию их структурно-функциональных параметров. Почва, являясь важнейшим звеном биологического круговорота и обладая такими важнейшими для устойчивости экосистем параметрами, как плодородие, буферность по отношению к неблагоприятным воздействиям, способность к обезвреживанию и разложению загрязняющих веществ, в полной мере ощущает антропогенное давление, оказываемое на неё в большей мере при сельскохозяйственном использовании.

Парамагнитная активность является значимой структурной характеристикой гумусовых кислот, потому её количественная оценка в совокупности с другими важнейшими структурно-функциональными параметрами позволит оценить экологический потенциал почвенного органического вещества в условиях интенсивного антропогенного воздействия [1].

Сельскохозяйственное использование приводит к накоплению в пахотном горизонте биотермодинамически высокоустойчивых инертных органических соединений, что уменьшает концентрацию свободных радикалов и влияет на связанные с ней физиологическую и биопротекторную активности гумусовых веществ.

Для исследования было отобрано 9 проб на территории ФГБНУ «ВНИИ риса» в п. Белозерном в 3-х точках: на участке рисовой оросительной системы, где затопление производится с 1974 года; на богарном поле; в березовой посадке парка, заложенного в конце 1970-х гг.

Также было исследовано 14 образцов, отобранных в п. Рисоопытном Красноармейского района на участке рисовой оросительной системы элитно-семеноводческого предприятия «Красное», которое входит в состав ФГБНУ «ВНИИ риса», с

различными вариантами возделывания риса, а также целинного участка, расположенного в непосредственной близости с рисовой системой.

Тип почвы на исследуемых территориях – лугово-черноземная. Почвообразующие породы – аллювиальные отложения глинистого или тяжелосуглинистого гранулометрического состава.

В результате проведенного методом ЭПР исследования образцов лугово-черноземной почвы было отмечено, что парамагнитная активность обусловлена особенностями почвообразования и изменяется вниз по профилю в зависимости от типа использования и нарушенности почвы.

Содержание свободных радикалов в образцах почв земель сельсхозяйственного назначения в почвенных образцах ВНИИ риса колеблется от $4{,}98 \cdot 10^{-9}$ до $19{,}68 \cdot 10^{-9}$ моль/г.

Наименьший сигнал дают образцы ненарушенного сельскохозяйственым использованием участка (парка). Более высокие концентрации свободных радикалов в почвах богары и рисовой оросительной системы обусловлены интенсивным новообразованием гумусовых кислот, менее конденсированных, чем химически более зрелые гумусовые кислоты образцов с территории парка. Стимулирование новообразования малоконденсированных гумусовых веществ может происходить за счёт применения удобрений.

Содержание свободных радикалов в почвенных образцах с территории элитно-семеновоческого предприятия «Красное» колеблется от $2{,}15 \cdot 10^{-9}$ до $8{,}77 \cdot 10^{-9}$ моль/г.

Более высокой парамагнитной активностью обладают образцы, отобранные на целинном участке, который расположен в непосредственной близости от РОС. Это может быть связано с тем, что в поливной период повышается уровень грунтовых вод и увеличивается количество подвижных фракций.

1. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: С.-Пб. ун-т. 2001., 216 с.

СЕКЦИЯ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕХАНО- И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ И БОРА

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

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

mirochnik@ich.dvo.ru

В докладе представлены данные о новых лантанидных триболюминофорах и “включающихся” люминесцентных хемосенсорах на основе соединений бора, европия и тербия, люминесценция которых “включается” при механическом воздействии (триболюминофоры, механофлуорохромы), либо связывании субстрата (аналита) за счет внутри- и межмолекулярных процессов переноса энергии (оптические хемосенсоры).

Предложены модель и возможный механизм формирования триболюминесцентных свойств в лантанидных комплексах, выявлена ключевая роль плоскостей спайности, введено понятие зоны и ширины зоны деструкции в кристалле при механическом воздействии [1]. В ряду бета-дикетонатов и кетоиминатов дифторида бора выявлены эффективные механофлуорохромы, меняющие оптические свойства при внешнем воздействии (нагревание, растирание, изменение давления). Полученные нами оптические хемосенсорные композиции на основе комплексных соединений европия и бора перспективны для мониторинга окружающей среды и медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00-409.

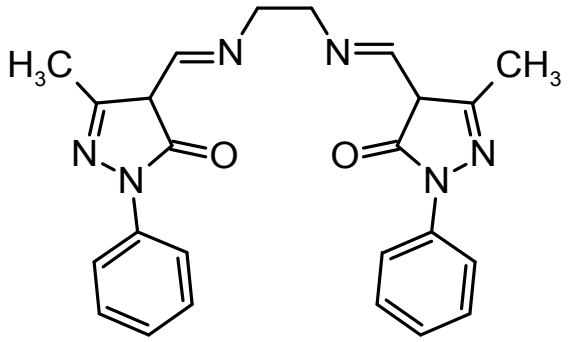
1. Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A. Structural model for intrinsic mechanoluminescence of Sm(III) complex // Inorganica Chimica Acta, 2018., V. 48., P. 565 – 570.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С АЗОМЕТИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА

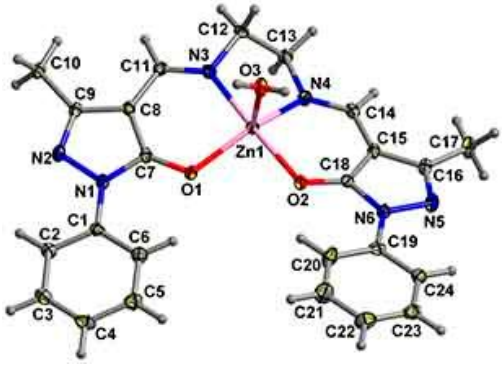
Е.В. Брага, А.Н. Гусев
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
braga-yelena@ya.ru

На сегодняшний день ключевыми направлениями материаловедения являются получение новых высокоэффективных органических светодиодов (OLED), разработка полноцветных дисплеев и твердотельных источников света (SSL). Однако производство синих монохроматических материалов, которые могли бы использоваться в качестве активных эмиссионных слоев в ЭЛУ остается нерешенной проблемой, препятствующей массовому внедрению таких устройств в промышленность. Интрузия синих излучателей в дисплеи и технологии SSL ограничена их низким сроком службы и быстрым «выгоранием», кроме того, спектры люминесценции таких материалов очень широкие и не удовлетворяют требованиям чистоты цвета.

В настоящем сообщении описываются синтез, строение и фотофизические параметры нового комплекса цинка с азометиновым производным 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и 1,2-этилендиамина, продемонстрировавшего превосходные электролюминесцентные свойства в качестве синего источника света.



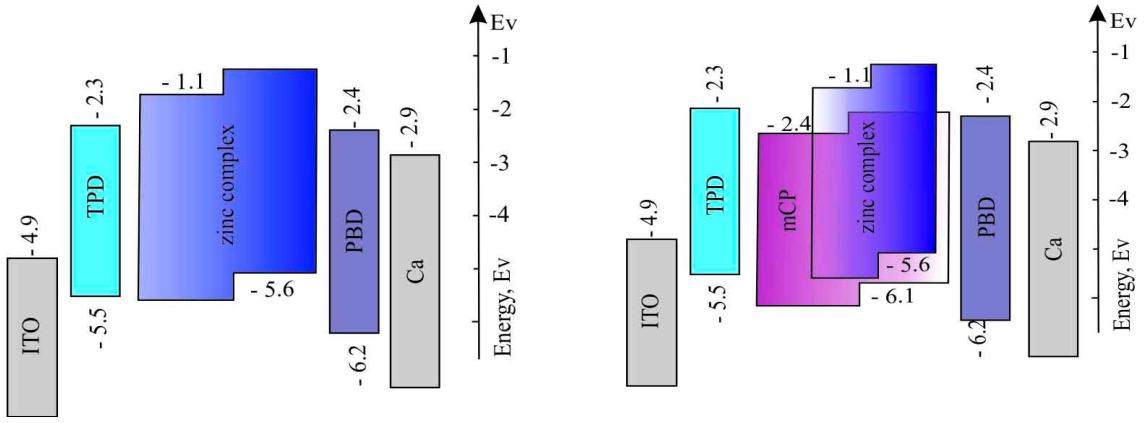
H_2L



ZnL

Полученное соединение охарактеризовано по данным элементного, термогравиметрического, анализа, ИК-, УФ- и масс-спектроскопии. Изучены люминесцентные свойства вещества в кристаллическом состоянии и растворах. Энергия межмолекулярных взаимодействий в кристалле оценивалась по данным QTAIM. Характеристика возбужденных синглетных состояний для изолированных комплексов установлена методом функционала плотности.

Для оценки потенциала исследованного комплекса в качестве эмиттера на его основе были созданы два типа ЭЛУ.



a b

Схематическая энергетическая диаграмма ЭЛУ 1(a) и 2(b)

Оба устройства показали синее свечение высокой интенсивности. Сводные характеристики ЭЛУ приведены в таблице.

Таблица 1

Характеристики устройств OLED

Прибор	Max. яркость, Кд/м^2	Max. эффективность по току, Кд/А	Max. эффективность по мощности, lm/W	Max. EQE, %	Цветовые координаты
OLED a	13 000 (10V)	8,6	2,6	2,9	(0,24; 0,27)
OLED b	17 000 (14V)	13,8	7,6	5,0	(0,22; 0,19)

Работа выполнена при финансовой поддержке – грант президента Российской Федерации MD-1765.2019.3.

ВЛИЯНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПИРИДИЛТРИАЗОЛОВ

А.Н. Гусев[1], В.Ф. Шульгин[1], Е.В. Брага[1], М.А. Кискин[2]

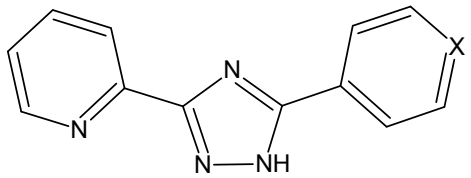
[1]Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия

[3]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

galex0330@rambler.com

В последние десятилетия повышенное внимание уделяется материалам, которые демонстрируют различный отклик на внешнее воздействие (температура, облучение, давление и пр.). Однако получение таких соединений является нетривиальной задачей. Результаты исследований последнего десятилетия показывают очевидную перспективность использования методов супрамолекулярной химии для контроля свойств координационных соединений.

В данном сообщении обобщены результаты исследования координационных соединений цинка с 5-фенил-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазолами, для которых плавная настройка строения и физико-химических свойств может быть достигнута введением различных заместителей в фенильный фрагмент.



X - CH, CF, CCH_3, $COCH_3$, N

Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии. Строение комплексов установлено по данным РСА. Комплексы имеют однотипное молекулярное строение, но различную супрамолекулярную упаковку, за счет реализации различных типов межмолекулярного взаимодействия (стэкинг, водородные связи и короткие контакты).

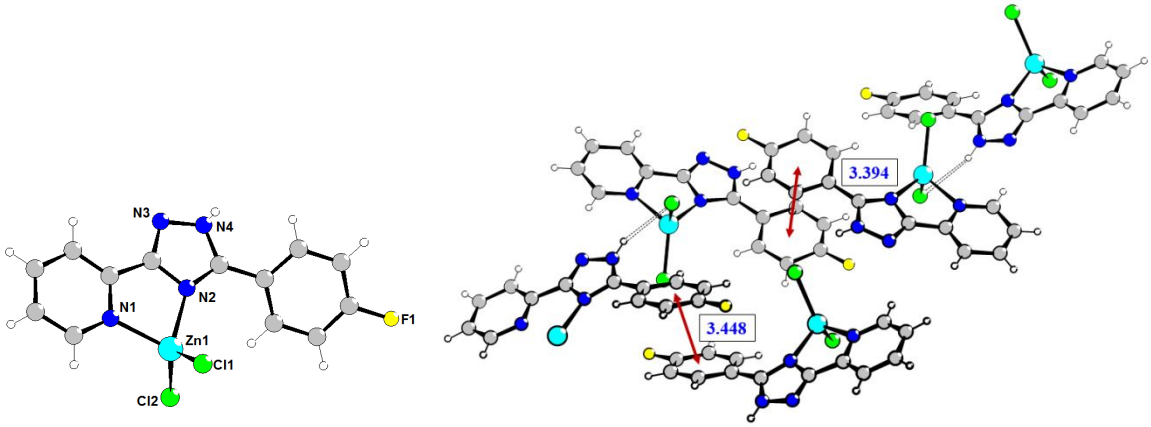


Рис. 1. Молекулярная структура и фрагмент кристаллической решетки комплекса цинка с 5-(4-фторфенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазолом

Комплексы проявляют интенсивную фотолюминесценцию в видимой области при возбуждении длиной волны 350 нм. Комплексы, содержащие в фенильном кольце различные заместители демонстрируют батохромное смещение максимума излучения при изменении возбуждения от 350 до 430 нм. Визуально это сопровождается изменением цвета излучения от синего до желто-зеленого. Квантово-химические расчеты показывают, что появление длинноволновой полосы связано с рекомбинацией димерных пар молекул в кристалле.

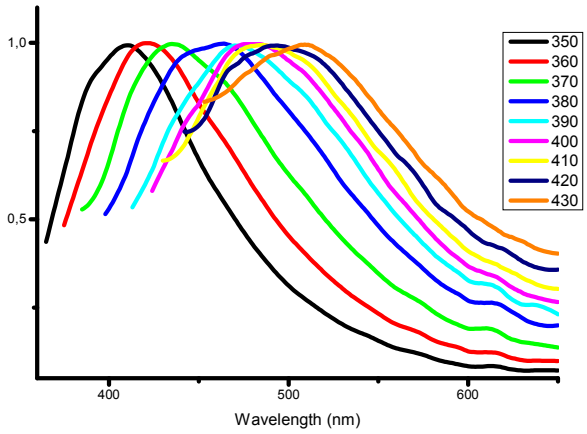


Рис. 2. Спектры люминесценции комплекса цинка с 5-(4-фторфенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазолом при различном возбуждении

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-04005.

ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

И.В. Калиновская, А.Г. Мирочник
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
kalinovskaya@ich.dvo.ru

Соединения лантаноидов, имеющие люминесценцию в ближней инфракрасной области, представляют интерес в качестве преобразователей ультрафиолетового и видимого излучения. Эти преобразователи могут найти применение в качестве люминесцентных меток в иммунофлуоресцентном анализе, в оптоэлектронике.

Синтезированы новые интенсивно люмиуесцирующие в ИК-диапазоне комплексные соединения Nd(III) и Yb(III) с карбоновыми кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Методами химического элементного, рентгенофазового анализа, рентгеноэлектронной и ИК-спектроскопии установлен состав и строение инфракрасных люминофоров.

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики разнолигандных комплексных соединений редкоземельных элементов с карбоновыми кислотами. Установлена зависимость между интенсивностью люминесценции и составом координационной сферы полученных соединений лантаноидов. Выявлены комплексные соединения лантаноидов, обладающие максимальной интенсивностью люминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне [1].

Получены полимерные композиции на основе соединений Nd(III) и Yb(III), полиэтилена и полиметилметакрилата. Изучена кинетика фотораспада композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания 0265-2014-0001.

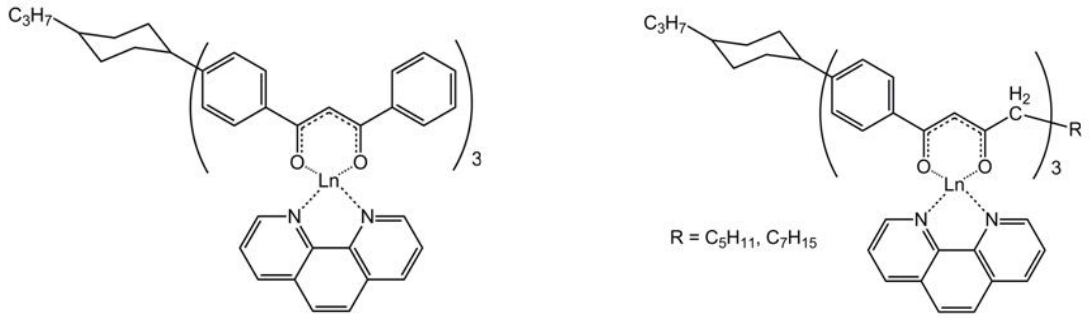
1. Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N. Ytterbium(III) luminescence in *m*-methylbenzoic acid-containing compounds // J. Fluoresc. 2015., V. 25., № 3., P. 551 – 555.

АНИЗОМЕТРИЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ЭФФЕКТИВНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

А.А. Князев, А.С. Крупин, М.Е. Карякин, Ю.Г. Галяметдинов
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
knjazev2001@mail.ru

Координационные соединения лантаноидов(III) представляют собой перспективный класс веществ, которые могут быть использованы в качестве эффективных люминесцентных материалов для различных применений. Их основным свойством и преимуществом является эффективное свечение, обеспечиваемое ионом Ln(III), а не органическими лигандами. Анизометричные комплексы, за счет наличия большого числа длинных алкильных и циклогексановых фрагментов, являются аморфными, имеют хорошую растворимость в органических растворителях, смешиваемость с полимерами и низкие температуры плавления. Это позволяет получать на их основе оптически прозрачные малодефектные нано- и микроразмерные пленочные материалы высокой однородности различными методами, применяемыми в современных технологиях, такими как полимеризация в объёме, напыление из растворов или путем плавления [1].

В работе были получены анизометричные аналоги комплексов $Ln(DBM)_3Phen$ и $Ln(bzac)_3Phen$ (см. рисунок 1).



а б

Рис. 1. Структура синтезированных анизометричных аналогов комплексов $Ln(DBM)_3Phen$ (а) и $Ln(bzac)_3Phen$ (б)

Повышение эффективности люминесценции достигается за счет изменения надмолекулярной упаковки анизометричных

молекул при формировании пленок. При этом появляется возможность более широко варьировать порог концентрационного тушения и значительно повысить концентрации излучающего иона при внедрении комплексов лантаноидов в различные полимерные матрицы.

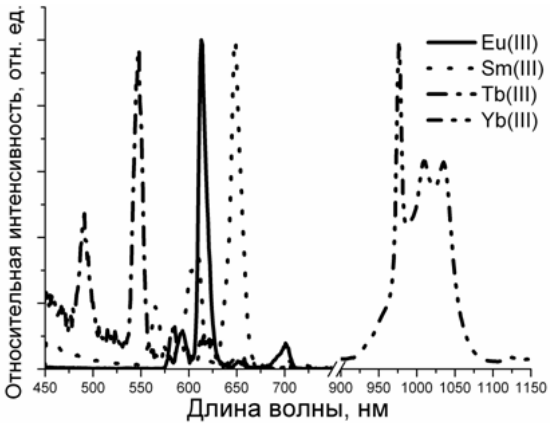


Рис. 2. Спектры люминесценции анизометричных комплексов Ln(III)

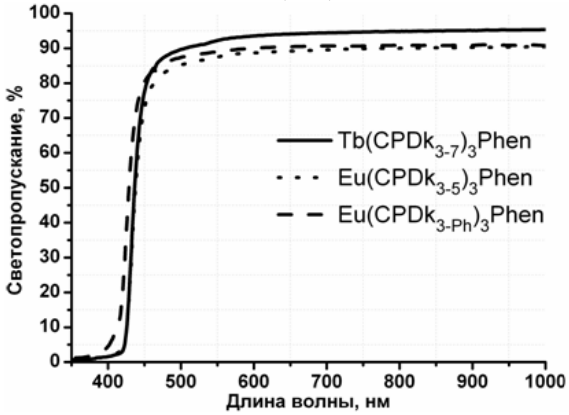


Рис. 3. Спектры светопропускания пленок анизометричных комплексов Ln(III)

При облучении ультрафиолетовым светом комплексы лантаноидов(III) проявляют характерную люминесценцию (см. рисунок 2). Коэффициент светопропускания пленок, полученных на их основе, достигал 95% во всем видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (450 – 1000 нм). При этом они практически полностью поглощали УФ излучение (см. рисунок 3). Благодаря вышеперечисленным свойствам пленки малочувствительны к солнечному излучению или искусственному освещению (лампы накаливания, галогенные и люминесцентные лампы) в видимой области спектра, которые могут служить мощным источником оптических помех.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 18-13-00112.

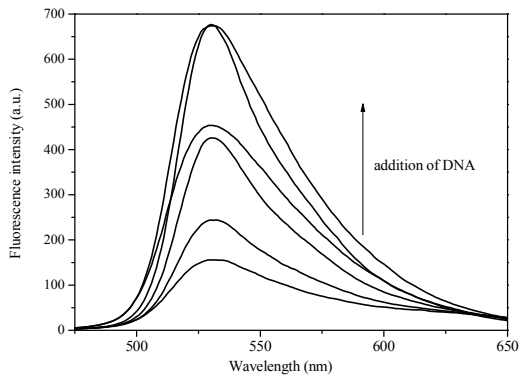
1. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Romanova K.A., Galyametdinov Y.G. Ifluence of Eu(III) complexes structural anisotropy on luminescence of doped conjugated polymer blends // Inorganic chemistry. 2002., V. 56., I. 11., P. 6067 – 6075.

FLUORESCENCE STUDY OF COMPLEX FORMATION BETWEEN DNA AND ACRIDINE ORANGE IN DMSO/WATER MIXTURE

S.A. Markarian, G.A. Shahinyan, A.Yu. Amirbekyan
Yerevan state university, Yerevan, Armenia
shmarkar@ysu.am

The study of DNA solutions containing additives is of great interest. The structural change of DNA significantly depends upon the presence of additives, such as acridine orange (AO), methylene blue (MB). It is well known that acridine orange base (AOB) acts as an intercalator and tends to the formation of complex with planar bases of double stranded DNA. On the other hand dimethylsulfoxide (DMSO) has significant biomedical applications.

In this work the effect of dimethylsulfoxide (DMSO) on complex formation of DNA with AOB is studied via fluorescence spectroscopy.The increase of DMSO and other dialkylsulfoxides concentration reduces the melting temperature of DNA [1].



Change of fluorescence spectra of [AO···DNA] complex in DMSO/water solution with addition of DNA. [AO] = $2{,}3\cdot10^{-5}$ M

The addition of DNA to AO aqueous solution leads to the increase of fluorescence intensity. During the measurements the concentration ratio of DNA and AO changes from 0 to 5, therefore it is reasonable to assume that in the presence of DNA the fluorescence is observed mainly due to [AO···DNA] complex. The addition of DNA leads to the increase of fluorescence intensity indicating that more AO

molecules are bonded to DNA due to the displacement of AO dimerization reaction to monomeric species.

DMSO leads to significant increase of fluorescence intensity (figure). This phenomenon indicates that DMSO promotes the formation of complex between DNA and AO:

$$(AO)_2^{2+} \xrightarrow{DMSO} 2AO^+$$

$$AO^+ + DNA \rightarrow [AO \cdots DNA]^+$$

The content of DMSO in solution is less than 10% and hence denaturation of DNA does not occur. The effect of DMSO on [AO···DNA] complex formation may be explained in terms of the influence of DMSO on dimerization reaction of AO. The studies of DMSO aqueous solutions of AO show that DMSO prevents the formation of dimeric form, moreover the increase of DMSO concentration leads to the formation of basic form of AO [2]. Thus it is reasonable to suggest that due to the effect of DMSO on dimerization reaction of AO the binding between AO monomeric species and DNA is promoted resulting in the increase of fluorescence intensity.

1. Markarian S.A., Asatryan A.M., Grigoryan K.R., Sargsyan H.R. Effect of diethylsulfoxide on the termal denaturation of DNA // Biopolymers. 2006., V. 82., P. 1 – 5.

2. Markarian S.A., Shahinyan G.A. The effect of dimethylsulfoxide on absorption and fluorescence spectra of aqueous solutions of acridine orange base // Spectrochim. Acta A. 2015., V. 151., P. 662 – 666.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu(III)

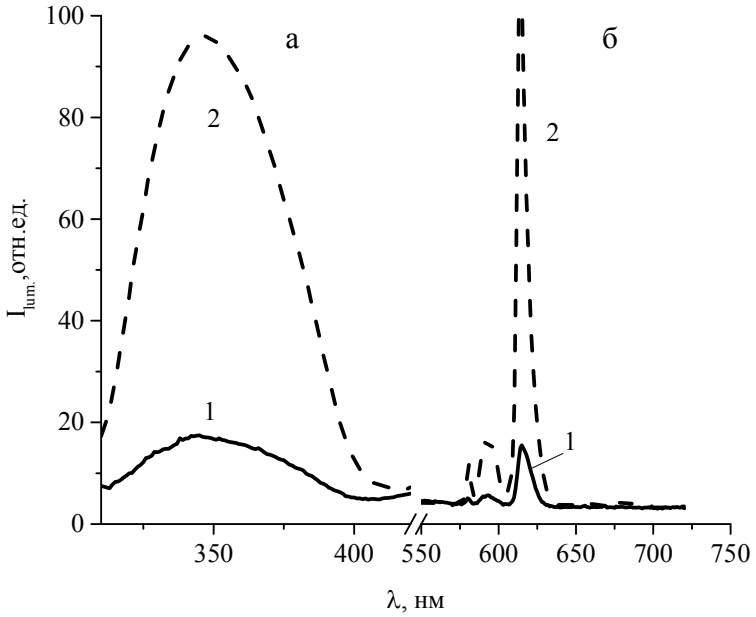
Н.В. Петроченкова[1,2], А.Г. Мирочник[1]
[1]Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
[2]Морской государственный университет
им. адм. Г.И. Невельского, г. Владивосток, Россия
envpetrochenkova@mail.ru

Потребность в сенсорах, контролирующих наличие экологически вредных паров летучих органических соединений, диктуется необходимостью постоянного мониторинга окружающей среды. В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими хемосенсорными свойствами. Одним из перспективных классов соединений для получения оптических хемосенсоров являются лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами.

Исследованы хемосенсорные оптические свойства трис-β-дикетонатов ($Eu(\beta)_3 \cdot nH_2O$) и карбоксилато-дибензоилметанатов ($Eu(Dbm)_2Acid \cdot nH_2O$, где $Acid^-$ – анион карбоновой кислоты). В качестве матрицы для иммобилизации соединений были использованы пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы Sorbfil. Также были приготовлены полимерные сенсорные композиции с различным содержанием люминофоров в полиэтилене, полиметилметакрилате и полистироле.

При действии паров аммиака или алифатических аминов на комплексные соединения наблюдается отчетливый оптический отклик: существенное увеличение интенсивности люминесценции Eu(III) (см. рисунок). Процесс детектирования паров аналита полностью обратим: после удаления паров аналита первоначальная люминесценция Eu(III) восстанавливается [1, 2]. Возможным механизмом сенсибилизации люминесценции Eu(III) при воздействии паров аналита является возникновение связей между молекулами аналита и воды в координационной сфере Eu(III) и, как следствие, ослабление связей между молекулами

воды (тушителями люминесценции) и люминесцирующим центром.



Спектры возбуждения (а) ($\lambda_{люм.}$ = 617 нм) и спектры люминесценции (б) ($\lambda_{возб.}$ = 365 нм) соединения $Eu(Dbm)_2$Kapron, (HKapron – капроновая кислота), адсорбированного на силикагеле: исходный образец (1); в присутствии паров аммиака (2)

Полученные люминесцентные хемосенсорные композиции перспективны для экспресс-детектирования экологически вредных паров в атмосфере, мониторинга окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00-409.

1. Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Emelina T.B. et al. Luminescent amine sensor based on europium(III) chelate // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2018., V. 200., P. 70 – 75.

2. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S. et al. Europium(III) tris-dibenzoylmethanate as an efficient chemosensor for detection of ammonia // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2016., V. 155., P. 111 – 116.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ТЕРБИЕМ СМЕШАННЫХ ФОСФАТОВ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ

Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
steblevskaya@ich.dvo.ru

Синтез и исследование редкоземельных люминофоров остается актуальным в связи с их широким практическим использованием. Материалы на основе оксисульфидов и фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ), активированные европием и тербием, широко применяются в технике цветного телевидения и электронно-лучевых приборах различного назначения, газоразрядных индикаторов, защитных покрытий, катодо- и рентгенолюминофоров Определенная комбинация РЗЭ в составе люминофора может привести к модификации его люминесцентных характеристик [1]. При этом важную роль играет используемый метод синтеза функционального материала, влияющий как на состав, структуру, размеры частиц, так и технологичность процесса получения. Для получения люминофоров чаще всего используются твердофазные методы. Так, для получения катодолюминофора на основе оксидов иттрия и активатора европия и соактиваторов тербия и празеодима к смеси исходных оксидов указанных РЗЭ добавляют минерализаторы: карбонаты щелочных металлов и серы, и прокаливают полученную шихту при температуре 1050 – 1150 ^{0}С в течение 3 – 4 часов [2]. Люминофоры на основе фосфатов РЗЭ с активаторами, в том числе на основе лантана, церия и тербия, получают соосаждением из растворов солей – нитратов, оксалатов и других, используя фосфат аммония или трибутилфосфат. Реакционную смесь подвергают созреванию в течение 4 – 10 часов при 80 – 120 ^{0}С, полученный осадок отделяют фильтрованием, промывают и прокаливают при 800 – 1200^{0}С до 40 часов [1 – 3]. Наряду с высокотемпературными методами твердофазного синтеза функциональных материалов предлагаются так называемые

методы «мягкой химии»: золь-гель и экстракционно-пиролитический [4, 5].

Разработана модифицированная низкотемпературная патентозащищенная методика синтеза люминофоров фосфата лантана, актированного тербием и церием $La_{0,31}Ce_{0,11}Tb_{0,03}PO_4$ и $La_{0,31}Ce_{0,11}Tb_{0,03}(PO_3)_3$, основными преимуществами которой по сравнению с известными методами являются снижение температуры и времени процесса, и исследованы их люминесцентные характеристики. Люминофоры $La_{0,31}Ce_{0,11}Tb_{0,03}PO_4$ и $La_{0,31}Ce_{0,11}Tb_{0,03}(PO_3)_3$ показывают интенсивную люминесценцию зеленого цвета в области 450 – 620 нм. По сравнению с простыми фосфатами Tb_0PO_4 и $Tb_0(PO_3)_3$ в соединениях $La_{0,31}Ce_{0,11}Tb_{0,03}PO_4$ и $La_{0,31}Ce_{0,11}Tb_{0,03}(PO_3)_3$ интенсивность люминесценции иона Tb^{3+} в присутствии ионов La^{3+} и Ce^{3+} значительно возрастает. Увеличение интенсивности полос в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции свидетельствует об увеличении передачи энергии возбуждения на ион Tb^{3+} в присутствии активаторов – лантана и церия.

1. Савин Ю.И., Бабаевская Н.В., Олейник С.С., Безкровная О.Н., Толмачев А.В. Люминесцентные свойства иттрий – гадолиниевых фосфатов, активированных европием // Неорган. материалы. 2009., Т. 45., № 4., С. 473 – 477.

2. Fujino S. Fluorescent lamp including fired non-luminescent material: pat. USA № 5614783 USA, МПК C 09 K 11/02, H 01J 61/38; fil. 31.01.1995; publ. 25.03.1997.

3. Samilian A., Fern G.R., Withnal R., Silver J. A novel method for the preparation of non-agglomerated nanometer sized particles of lanthanum phosphate phosphors utilizing a high surface area support in the fining process. J. Mater. Chem. 2012., V. 22., P. 21529 – 21532.

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

5. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокомпозитов. Саарбрюккен:Palmarium academic publishing. 2012., 371 с.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

В.И. Царюк
Институт радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, Россия
vtsaryuk@mail.ru

Применение координационных соединений лантанидов в различных областях науки и техники требует оптимизации их строения и фотофизических характеристик, основной из которых является квантовый выход люминесценции. Стратегия дизайна лантанидных материалов должна включать шаги, минимизирующие деградацию энергии возбуждения, обусловленную многофононной релаксацией, обратной передачей энергии с 4f-состояний ионов Ln^{3+} на триплетные состояния лигандов, участием низкоэнергетических состояний переноса заряда (СПЗ) «лиганд – металл» в тушении и др.

В докладе представлен краткий обзор результатов исследований алифатических и ароматических карбоксилатов европия и тербия, проводившихся в ИРЭ РАН в последние годы, которые направлены на поиск способов повышения эффективности люминесценции соединений. Исследованы метокси-, гидрокси-, амино- и нитропроизводные бензоата, фенил-, нафтил-, пиридин- и пирролкарбоксилаты европия и тербия, в том числе, с дополнительными лигандами: гетероциклическими дииминами. В работе использованы методы люминесцентной и колебательной ИК- и КР-спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа. Изучены пути передачи энергии возбуждения к ионам Ln^{3+} в зависимости от строения лигандов и архитектуры соединений. Проанализировано влияние относительного расположения синглетных и наиболее низких триплетных состояний лигандов, СПЗ «лиганд – металл», 4f- и 5d-состояний иона Ln^{3+} на эффективность передачи энергии, времена жизни излучательных состояний ионов Ln^{3+} и интенсивность люминесценции.

а) Исследованы особенности строения карбоксилатов европия, приводящие к появлению низкоэнергетических тушащих СПЗ «COO^-–Eu^{3+}». Продемонстрировано, что избыток электронной плотности в лиганде, способный сместиться к иону Eu^{3+}, возникает при размещении электронодонорных заместителей (–OCH_3, –OH, –NH_2) в орто- и пара-положениях бензольного кольца (в отличие от мета-положения), при встраивании метиленовых мостиков в лиганд, нарушающих π-π или p-π сопряжение, при образовании ароматического секстета электронов в пирролкарбоксилатах.

б) Рассмотрены каналы диссипации энергии возбуждения при введении –NO_2 заместителей в лиганд, ответственные за падение интенсивности люминесценции карбоксилатов европия и тербия до двух порядков величины.

в) Обсуждаются способы дизайна карбоксилатов, влияющие на энергию синглетных состояний, в частности, с помощью электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. Такая стратегия позволила получить нитросалицилаты европия с полосой внутримолекулярного переноса заряда, простирающейся до ~520 нм, и интенсивностью люминесценции, превышающей в десятки раз интенсивность бензоата.

г) Рассмотрены пути модификации строения соединений, приводящие к изменению энергии наиболее низкого триплетного состояния лиганда относительно $^5D_0$, $^5D_1$ (Eu^{3+}) и $^5D_4$ (Tb^{3+}) состояний для предотвращения обратной передачи энергии возбуждения и её последующей деградации.

д) На примере серии димерных карбоксилатов европия показано, что повышение вероятности индуцированных электродипольных f-f переходов может быть получено при увеличении искажений координационного полиэдра Ln с помощью объёмных карбоксилат-лигандов. Выявлена высокая «чувствительность» мостиково-циклических COO^- групп к искажениям полиэдра.

Автор благодарен коллегам, принимавшим участие в работе: К.П. Журавлёву, В.А. Кудряшовой, В.Ф. Золину (ИРЭ РАН), А.В. Вологжаниной (ИНЭОС РАН), P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, R. Szostak (University of Wrocław, Poland).

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТОВ И ДРУГИХ β- ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 2,2′-БИПИРИДИНА

В.И. Царюк[1], К.П. Журавлёв[1], А.В. Вологжанина[2], П.В. Дороватовский[3], Я.В. Зубавичус[3], В.А. Кудряшова[1]

[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

[3]НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

vtsaryuk@mail.ru

Синтезирована и исследована серия новых трис-дипивалоилметанатов лантанидов с производными 2,2′-бипиридина $Ln(DPM)_3 \cdot L$ (Ln = Eu, Gd, Tb; L = 2,2′-бипиридин (Bpy), 4,4′-диметилбипиридин (DMBpy), 4,4′-дифенилбипиридин (DPhBpy)). Определены кристаллические структуры $Eu(DPM)_3 \cdot Bpy$ и $Ln(DPM)_3 \cdot DMBpy$ (Ln = Eu, Tb), относящиеся к группе симметрии *P-1*, и структуры $Ln(DPM)_3 \cdot Bpy$ (Ln = Eu, Gd, Tb), относящиеся к $Pna2_1$. Выявлен полиморфизм кристаллов $Eu(DPM)_3 \cdot Bpy$. Показано, что орторомбический полиморф может превращаться в триклинный. Рассмотрено проявление полиморфизма в спектрах люминесценции.

Проанализированы структурные закономерности, связанные с отличием длин связей Eu-O и Eu-N в дипивалоилметанатах и других β-дикетонатах $Eu(\beta)_3 \cdot L$ с К.Ч. (Eu) = 8 при изменении донорно-акцепторных свойств заместителей и стерического фактора. Исследовано влияние основного искажения Δr [(Eu-N)-(Eu-O)] координационного полиэдра Eu на спектры люминесценции и спектры комбинационного рассеяния света. Качественно рассмотрены вклады скоростей излучательного и различных безызлучательных процессов в измеренные времена жизни электронных состояний $^5D_0$ (Eu^{3+}) и $^5D_4$ (Tb^{3+}). Обсуждается связь искажений координационного полиэдра Eu в $Eu(\beta)_3 \cdot L$ с естественным излучательным временем жизни и вероятностью индуцированных электродипольных f-f переходов.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ BODIPY ЛЮМИНОФОРОВ В АГРЕГИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ – МЕХАНИЗМЫ РЕАЛИЗАЦИИ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Е.А. Банакова, Д.А. Меркушев, Ю.С. Марфин
Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия
liza.banakova@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется получению сенсоров для биологических систем. Существует большое количество механизмов реализации флуоресцентного отклика, среди которых эффект усиления флуоресценции, вызванный агрегацией. Подобные сенсоры не флуоресцируют в разбавленных растворах, но во время агрегации их эмиссия разгорается. Данные материалы активно изучаются и находят своё применение во многих областях сенсорики [1], однако большинство таких материалов люминесцируют в синей или зеленой области. В тоже время смещение полос флуоресценции в область терапевтического окна представляет большую актуальность в современной науке.

Среди всех флуоресцентных сенсоров отдельно выделяются люминесцентные красители на основе бордипирриновых люминофоров (BODIPY). Данный класс соединений обладает необходимым сочетанием физико-химических свойств, а именно, высокими значениями квантовых выходов, высокой фотостабильностью, узкими спектрами поглощения и флуоресценции, низкой токсичностью и простой модификации бордипирринового ядра. И на данный момент известно лишь несколько примеров модификации структур BODIPY, приводящих к смещению максимумов поглощения и флуоресценции в область терапевтического окна [2]. Один из которых заключается в введении объемных ароматических гетероциклических соединений в α- и β-положения дипирринового ядра. Данный подход позволит реализовать ряд механизмов флуоресцентного отклика на изменение молекулярного окружения сенсора за счет молекулярного

комплексообразования при участии донорных атомов заместителей, контролируемых эффектов агрегации красителей.

В данной работе обсуждаются спектральные и фотофизические характеристики (длины волн максимумов поглощения и флуоресценции, коэффициенты экстинкции, квантовые выходы флуоресценции, константы излучательной и безызлучательной дезактивации, времена жизни возбужденных состояний) разбавленных растворов ряда люминофоров семейства аза-BODIPY, обладающих различными функциональными заместителями в 1-, 3-, 5-, 7-положениях в ряде органических растворителей различной природы и их смесях. Определено влияние сольватохромных эффектов на фотофизические параметры исследуемых соединений.

Ранее было доказано, что тетрафенил-замещенный BODIPY не обладает эффектом AIE-генов, что связано с сильной флуоресценцией в разбавленном растворе и при увеличении концентрации красителя в растворе наблюдалось тушение флуоресценции, то есть ACQ эффект. По литературным данным известно, что красители аза-BODIPY обладают слабой флуоресценцией, что позволяет предположить для них наличие AIE эффекта. Поэтому были изучены концентрационные эффекты в растворах посредством последовательного увеличения концентрации красителя в растворе и варьирования состава растворителя (увеличение доли воды в бинарной смеси ТГФ:вода).

Работа выполнена при финансовой поддержке – гранта Президента Российской федерации для государственной поддержки научных исследований молодых российских ученых МК-1098.2019.

1. Mei J., Leung N.L.C., Kwok R.T.K., Lam J.W.Y., Tang B.Z. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar // Chem. Rev. 2015, V. 115., № 21., P. 11718 – 11940.

2. Ni Y., Wu J. Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging // Organic and biomolecular chemistry. 2014, V. 12., № 23., P. 3774 – 3791.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 12Н-ХИНОКСАЛИН[2,3-b]ФЕНОКСАЗИНА

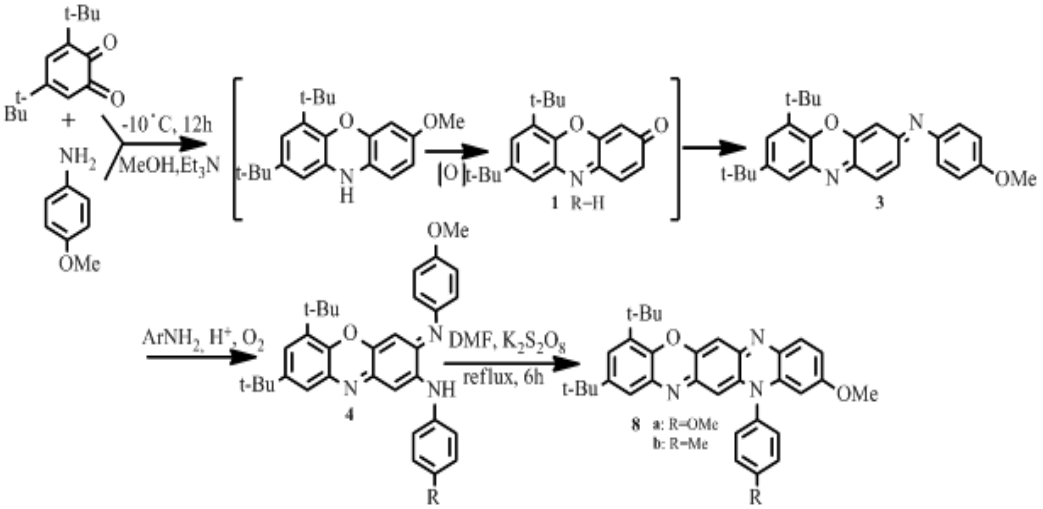
А.А. Коваленко[1], Е.П. Ивахненко[1], П.А. Князев[1], Г.В. Романенко[2], В.И. Минкин[1]

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

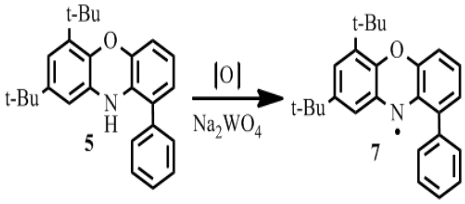
[2]Международный Томографический Центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия

nastya73.94@mail.ru

Изучена реакция стерически затрудненного 3,5-ди-(*трет*-бутил)-*о*-бензохинона и ароматических аминов, протекающая в окислительных условиях и приводящая к образованию соединений **8**, производных пентагетероциклической системы 12Н-хиноксалин[2,3-b]феноксазина.



Продукты, полученные на промежуточных стадиях, включая ди-(*трет*-бутил)производные трициклической 10Н-феноксазиновой системы: (Е)-N-3Н-феноксазин-3-илиден-4-метоксианилин **3**, N-(арил)-3-арилимин-3Н-феноксазин-2-амин **4**, 1-фенил-10Н-феноксазин **5** и 1-фенил-3Н-феноксазин-3-он **6** были выделены препаративно, а их молекулярные структуры определены методом рентгеновской кристаллографии. Стабильный 1-фенил-6,8-ди-(*трет*-бутил)-10Н-



феноксазиновый радикал **7**, первичный продукт окисления **5**, были получены и охарактеризованы методом ЭПР-спектроскопии.

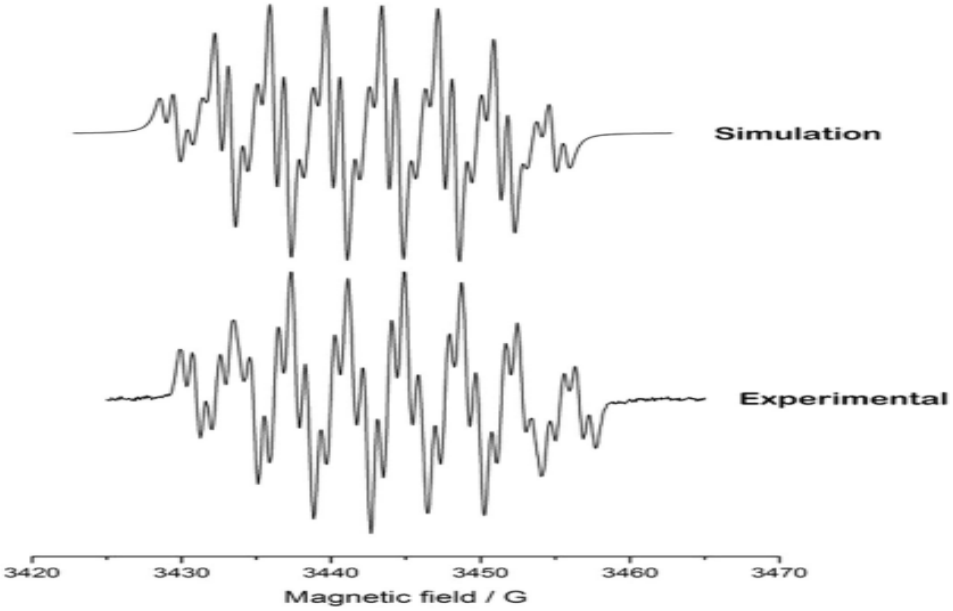


Рис. 1. Экспериментальный и симулированный ЭПР спектры радикала **7**

Соединения **8** демонстрируют интенсивное красное свечение, характеризующееся небольшими стоксовыми сдвигами, коротким временем жизни флуоресценции и высоким квантовым выходом.

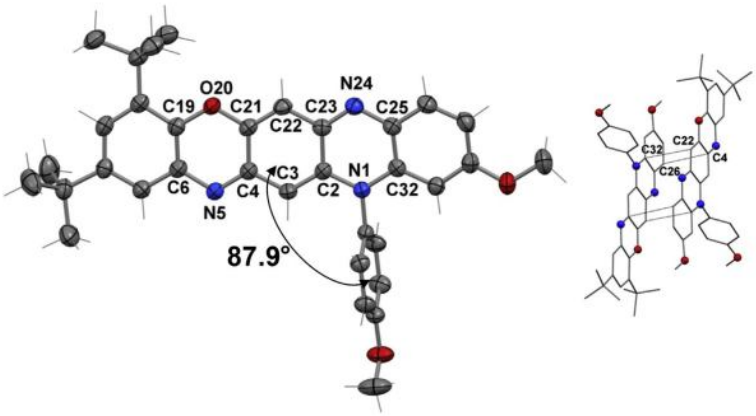


Рис. 2. Молекулярная структура 2,4-ди-(*трет*-бутил)-10-метокси-12-(4-мутоксифенил)-12Н-хиноксалин[2,3-b]феноксазина **8a**

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №19-13-00022).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 6,8-ДИ-(*ТРЕТ*-БУТИЛ)ФЕНОКСАЗИНА

А.А. Коваленко[1], Е.П. Ивахненко[1], П.А. Князев[1], Г.В. Романенко[2], В.И. Минкин[1]

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

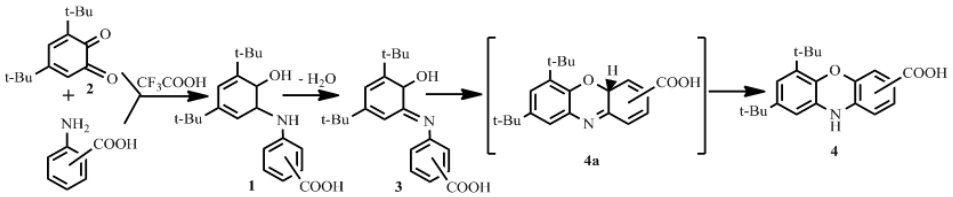
[2]Международный Томографический Центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия

nastya73.94@mail.ru

В последнее время большое внимание привлекает, феноксазин и его производные, благодаря применению в качестве красителей для твердотельных солнечных элементов и светодиодов, редокс-лигандов, представляющих интерес в области катализа и спинтроники [1], меток/зондов биомолекул. Эффективный способ связывания молекул на основе феноксазина с белками и ДНК заключается во введении в боковую цепь феноксазиновых красителей карбоксильных групп или использование их гидролизованных эфиров [2]. В связи с этим интерес могут представлять производные феноксазина, содержащие карбоксильные и алкоксикарбонильные группы, непосредственно связанные с его ароматическими кольцами.

Таким образом, основные цели настоящей работы заключались в разработке простой процедуры получения производных 10Н-феноксазин-3-карбоновой кислоты и 10Н-феноксазин-4-карбоновой кислоты, их удлинение до 1-карбокси-аналогов, а также исследование флуоресцентных свойств и реакции окисления.

Новые карбоксилсодержащие *о*-аминофенолы **1** и феноксазины **4** были синтезированы путем конденсации 3,5-ди-(*трет*-бутил)хинона с *п*-аминобензойной и антраниловой кислотами.



Окислительные превращения *о*-аминофенолов и промежуточных *о*-иминохинонов происходят с образованием ЭПР-детектированных феноксазинильных радикалов, которые, кроме того, превращаются в феноксазины или димерные продукты, возникающие в результате радикальной атаки на атом углерода С1 образованного феноксазина.

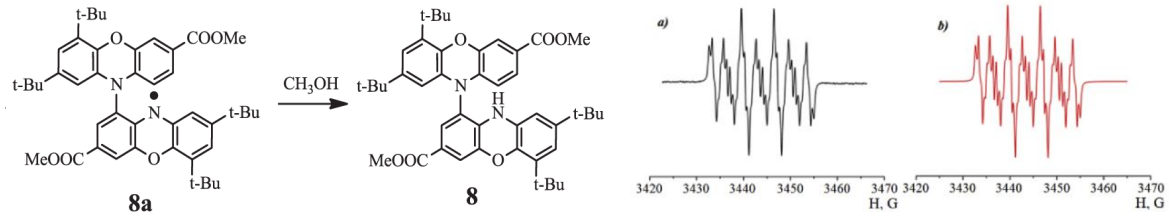


Рис. 1. Экспериментальный (a) и симулированный (b) ЭПР спектры радикала **8a** (PbO_2, толуол, 298К)

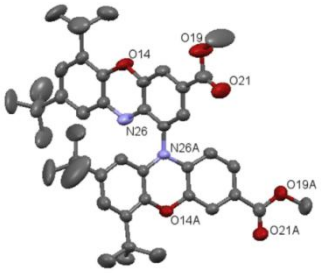


Рис. 2. Молекулярная структура 6,6´-диметил-8,8´-ди-(*трет*-бутил)-10Н-[1,10´-бисфеноксазин]-3,3´-дикарбоксилата **8**

Растворы метил-6,8-ди-(*трет*-бутил)-10Н-феноксазин-3-карбоксилатных растворителей проявляют интенсивную флуоресценцию, охватывающую широкую спектральную область в диапазоне 400 – 600 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант № 4.979.2017/4.6).

1. Antipin M.Yu., Ivakhnenko E.P., Koshchienko Yu.V., et. al. Adducts of cobalt(II) bis(salicylaldiminates) and redox-active phenoxazin-1-one: synthesis, structure, and magnetic properties // Russ. Chem. Bull. Engl. 2013., № 62., P. 1744 – 1751.

2. Frade V.H.J., Goncealves M.S.T., Moura J.C.V.P. Synthesis and fluorescence properties of side-chain carboxylated 5,9-diaminobenzo[*a*]phenoxazinium salts // Tetrahedron Lett. 2005., № 46., P. 4949 – 4952.

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И КАДМИЯ С БИС(БЕНЗАЗОЛИЛ)МЕТАНАМИ

К.С. Смирнова[1,2], Е.В. Лидер[1,2], Т.С. Сухих[1,2], А.С. Березин[1]

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

[2]Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

smirnova_ksenya96@mail.ru

Бис(бензазолил)алканы имеют в своем составе несколько донорных атомов азота, вследствие чего они способны проявлять различные способы координации к ионам металлов. Поэтому в координационной химии производные данного класса соединений используются в качестве гибких лигандов для получения соединений различной топологии и размерности [1, 2].

В данной работе для синтеза координационных соединений цинка(II) и кадмия(II) в качестве лигандов использовались бис(бензотриазол-1-ил)метан (**1**), бис(бензимидазол-2-ил)метан (**2**) и 1-(1*H*-бензимидазол-1-ил-метил)-1*H*-бензотриазол (**3**). При получении ряда комплексов галогенидов или нитратов цинка и кадмия с перечисленными лигандами методом рентгеноструктурного анализа были установлены координационные способности бис(бензазолил)метанов (см. рисунок 1): **1** координируется бидентатно-мостиковым способов атомами азота N(3) триазольных циклов, **2** – бидентатно-циклически с образованием шестичленного металлоцикла, а **3** – монодентатно атомом азота имидазольного цикла.

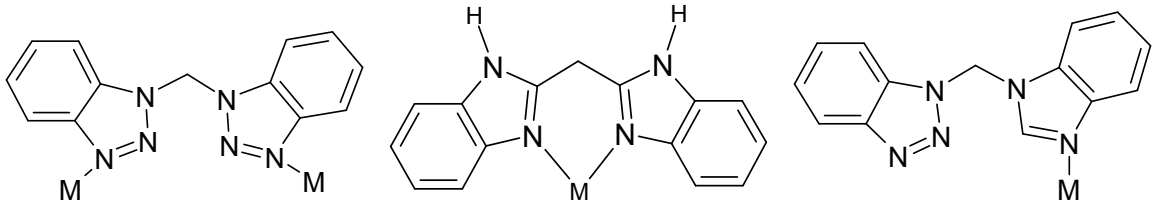


Рис. 1. Способы координации лигандов **1-3** к ионам металла.

В координационных соединениях Zn(II) и Cd(II) металлы имеют полностью заполненную d-оболочку, в связи с чем d-d переходы в таких системах реализоваться не могут. Поэтому

в данных комплексах поглощение энергии и ее излучение в основном происходит за счет переходов между уровнями органического лиганда. Было установлено, что используемые органические соединения излучают в сине-фиолетовой области видимого спектра, и большинство полученных соединений также излучают в данной области. Однако при получении комплексных соединений происходит уменьшение энергетической щели между HOMO и LUMO орбиталями лигандов, и в спектрах эмиссии наблюдается сдвиг максимума излучения (см. рисунок 2).

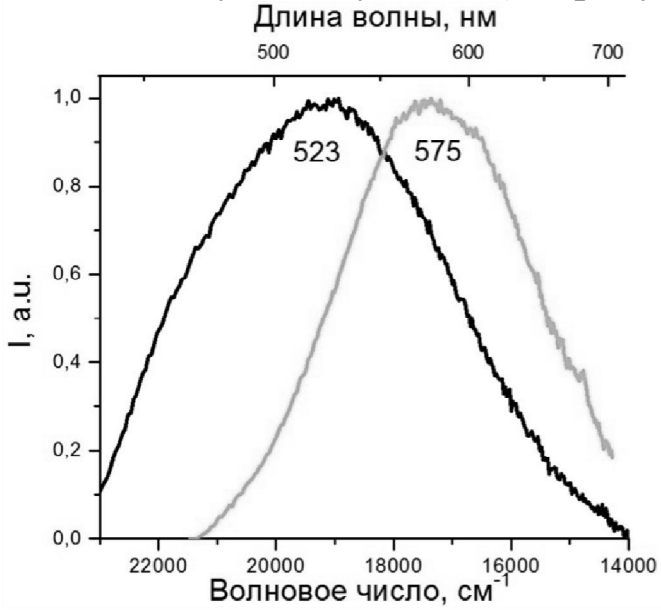


Рис. 2. Спектры эмиссии лиганда **2** при λ_{Ex} = 450 нм (серый) и комплекса бромида цинка с данным лигандом при λ_{Ex} = 420 нм (черный).

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00294)

1. Liu H-Y., Wu H. et al. Syntheses, structures, and photoluminescence of zinc(II) coordination polymers based on carboxylates and flexible bis-[(pyridyl)-benzimidazole] ligands // Cryst. Growth Des. 2010., V. 10., № 11., P. 4795 – 4805.

2. Hu M-Ch.et al. Synthesis, crystal structures, and photoluminescent properties of the Cu(I)X/α,ω-bis(benzotriazole)alkane hybrid family (X = Cl, Br, I, and CN) // Inorg. Chem. 2009., V. 48., № 4., P. 1449 – 1468.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ BODIPY И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

М.В. Шипалова[1], А.А. Ксенофонтов[2], А.В. Бобров[1], Ю.С. Марфин[1]

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

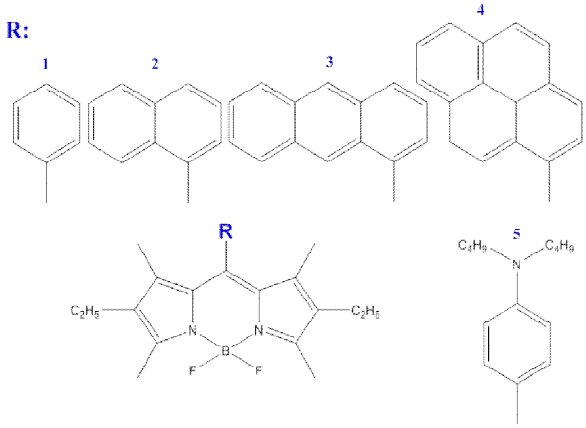
mariashipalova@mail.ru

В настоящее время одной из важных фундаментальных научных проблем аналитической химии и химического материаловедения является создание флуоресцентных молекулярных сенсоров, отличительной особенностью которых, в сравнении с хромофорными сенсорами, является высокая чувствительность и селективность. Среди перспективных флуоресцентных сенсоров стоит выделить борфторидные комплексы дипирринов (BODIPY), которые по своим спектральным характеристикам и устойчивости превосходят известные аналоги других химических групп [1]. Введение в структуру BODIPY функционально активных атомов и заместителей позволяет использовать их для определения свойств растворителей, молекул или отдельных ионов [2]. Новая тенденция в химии BODIPY заключается в иммобилизации красителя в полимерные матрицы различной природы. Матрицу подбирают, исходя из дальнейшего практического применения материала, соответственно [3].

В работе были изучены комплексы BODIPY отличающиеся заместителем в *мезо*-положении и проанализированы их свойства (см. рисунок). Были исследованы возможности применения соединений и материалов на их основе в качестве флуоресцентных молекулярных сенсоров кислотности и сольватного окружения.

Получены спектральные характеристики BODIPY-флуорофоров как в индивидуальных растворителях различной

природы, так и в полимерных матрицах. Показано, что N-дибутиламино- *ms* -фенил BODIPY дает отклик на изменение pH в растворе и в матрице оксида кремния, также спектральные характеристики соединения изменяются в зависимости от природы растворителя при иммобилизации красителя в матрицу на основе полиметилметакрилата. Получены гибридные материалы на основе производных целлюлозы, допированные *мезо*-замещенными BODIPY люминофорами. Определено влияние паров ацетона на изменение спектральных характеристик соединения 4 в матрице на основе этилцеллюлозы, а также определена концентрация данного флуорофора в полученном материале. Детально результаты проведенного исследования будут представлены в докладе.



Структуры исследуемых соединений

Исследования выполнены при поддержке грантов РФФИ (№ 18-43-370035 и 18-33-20218).

1. Escudero D. Revising intramolecular photoinduced electron transfer (PET) from first-principles // Acc. Chem. Res. American chemical society. 2016., V. 49., № 9., P. 1816 – 1824.

2. Boens N., Leen V., Dehaen W. Fluorescent indicators based on BODIPY //Chemical Society Reviews. 2012., V. 41., №. 3., P. 1130 – 1172.

3. Ksenofontov A.A., Stupikova S.A., Guseva G.B., Antina E.V., Vyugina A.I. Zinc(II) bis(dipyrromethenate)-doped ethyl cellulose sensors for ethanol vapor fluorescence detection // Sensors Actuators B Chem. Elsevier. 2018., V., 277., P. 462 – 466.

EUROPIUM AND TERBIUM PYRROLE-2-CARBOXYLATES: STRUCTURES, LUMINESCENCE, AND EXCITATION ENERGY TRANSFER

K.P. Zhuravlev[1], V.I. Tsaryuk[1], P. Gawryszewska[2], Ł. Michnik[2]

[1]V.A. Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Fryazino, Russia

[2]University of Wrocław, Wrocław, Poland

kpz225@mail.ru

A large number of studies have been devoted to the influence of the low-energy ligand-metal charge transfer (LMCT) states on the processes of the luminescence excitation of europium compounds. In this work, using the example of europium pyrrole-2-carboxylate, it was once again shown that the decisive role in the excitation energy transfer can belong to a low-energy LMCT state.

Lanthanide pyrrole-2-carboxylates $[\{Ln(L)_3(H_2O)_2\}\cdot H_2O]_n$ (Ln = Eu, Gd, Tb) were synthesized and investigated for the first time. Methods of single crystal X-ray diffraction and optical spectroscopy were used to study the structure and photophysical characteristics of the compounds. The europium compound crystallizes in the $P2_1/c$ space group of symmetry. The Eu^{3+} coordination polyhedron formed by five carboxylic groups and two water molecules can be described as a distorted single-capped square antiprism (C.N. = 9) (figure 1).

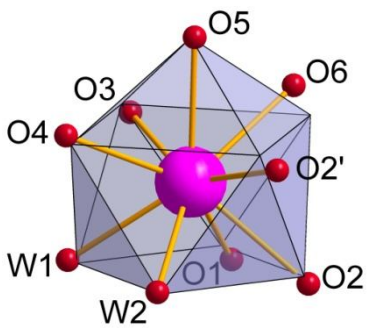


Fig. 1. The Eu^{3+}coordination polyhedron

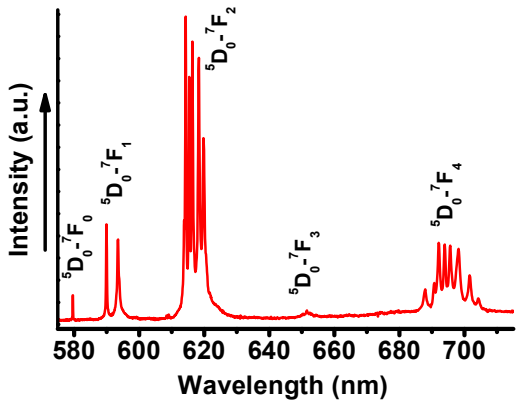


Fig. 2. Luminescence spectrum of $[\{Eu(L)_3(H_2O)_2\}\cdot H_2O]_n$ at 77 K

The luminescence spectra (figure 2) indicate a low symmetry of the charge distribution in the nearest surroundings of the Ln^{3+} ion that is consistent with the C_1 site symmetry for Eu^{3+} ion in the crystal lattice. The low-energy LMCT state was revealed in the europium compound (figure 3).The temperature dependence of the lifetime τ of the $^5D_0(Eu^{3+})$ state was analyzed in the 77 – 295 K range (figure 4). The shortening of the lifetime at a temperature above 230 K and the low luminescence intensity of the europium pyrrole-2-carboxylate are due to the participation of the LMCT state in the quenching processes. Using the Arrhenius equation, the energy of activation $E_a = 3900 \pm 100$ см$^{-1}$ for the crossover $^5D_0 \rightarrow$ LMCT was determined.

In pyrrole-carboxylates, the nitrogen p-orbital is included in conjugation with the π-electron system of the five-membered heterocycle due to the parallel orientation of the orbitals. An aromatic sextet of electrons distributed over five atoms of the cycle provides an excess electron density, which is shifted to the COO^- group. As a result, this causes a shift in the electron density to the Eu^{3+} ion and leads to the appearance of the low-energy LMCT state in the europium pyrrole-2-carboxylate.

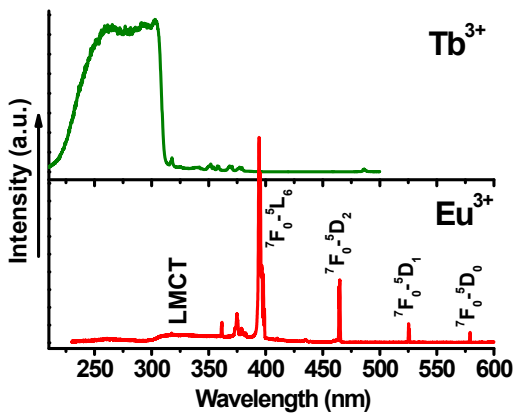


Fig. 3. Excitation spectra of $[\{Ln(L)_3(H_2O)_2\}\cdot H_2O]_n$ at 77 K

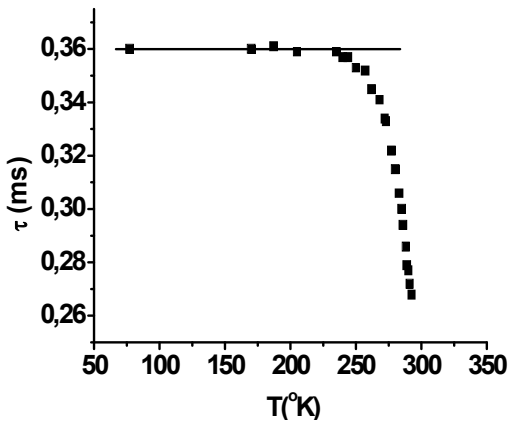


Fig. 4. Temperature dependence of the $^5D_0(Eu^{3+})$ lifetime

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК ПММА ДОПИРОВАННЫХ АНИЗОМЕТРИЧНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ТЕРБИЯ(III) И ЕВРОПИЯ(III)

М.Е. Карякин, Р.М. Зиятдинова, А.С. Крупин, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

belgesto@list.ru

Комплексы лантаноидов(III) все больше привлекают внимание исследователей различных областей науки и техники благодаря интенсивным и разрешенным пикам излучения в видимой и ближней инфракрасной области при возбуждении ультрафиолетовым светом. Основным недостатком большинства комплексов лантаноидов является их низкая фото- и термостабильность и сложность получения на их основе пленочных материалов. Это существенно ограничивает возможности их применения в современных оптических технологиях. Одним из решений этой проблемы является внедрение координационных соединений лантаноидов(III) в органические полимеры. Комплексы лантаноидов(III), включенные в полимерные матрицы, представляют собой новых класс материалов, перспективных для применения в широком спектре новых технологий. Одним из наиболее распространенных полимеров для создания таких материалов является полиметилметакрилат (ПММА) благодаря хорошей светопропускающей способности, дешевизне и доступности.

В работе исследована возможность получения светотрансформирующих пленок на основе полимерной матрицы ПММА и анизометричных комплексов Eu(III) и Tb(III) (см. рисунок 1), способных преобразовать УФ-излучение в видимое. Особенности строения анизометричных комплексов позволяют получать оптически прозрачные пленки полимерных композиционных материалов с использованием методов полимеризации в блоке и напыления при вращении (*spin coating)*. Наличие в структуре комплексов длинных торцевых углеводородных заместителей, затрудняющих кристаллизацию,

дает возможность варьировать соотношение компонентов в полимерном композите и добиться максимальной эффективности излучения.

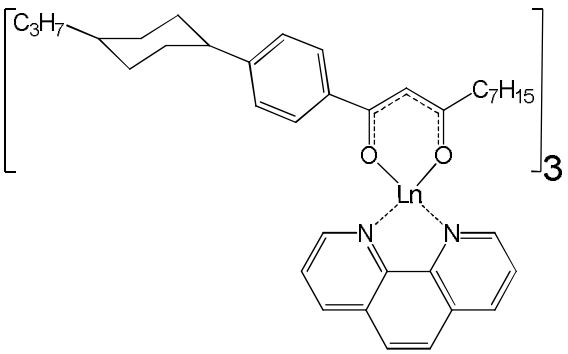


Рис. 1. Структурная формула комплексов, где Ln = Eu(III), Tb(III)

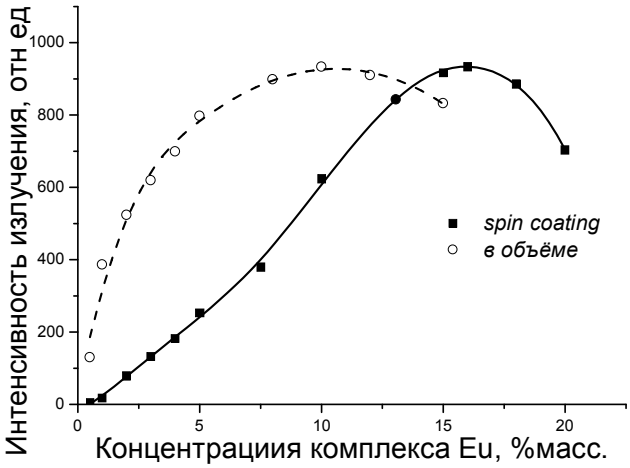


Рис. 2. Концентрационная зависимость интенсивности излучения пленок смесей, полученных различными методами

Исследованы оптические свойства пленок с различным содержанием комплексов Eu(III) и Tb(III) в полимерной матрице и установлен механизм преобразования УФ-излучения в данных композитах. Обнаружено, что пленки, допированные анизометричными комплексами вплоть до содержания 20% (см. рисунок 2) в матрице ПММА, полученные методами полимеризации в блоке, практически полностью поглощают УФ-излучение и обладают высокой степенью пропускания (70 – 80%) видимого света, а пленки, полученные методом spin coating пропускают более 98% света в интервале длин волн 400 – 800 нм.

Полученные пленки могут найти применение в качестве светотрансформирующих материалов, эмиттеров прозрачных световых панелей и органических светодиодов, компонентов оптоволокна и материалов для перестраиваемых лазеров с изменяемым излучением в широком диапазоне длин волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 18-33-00767 мол_а.

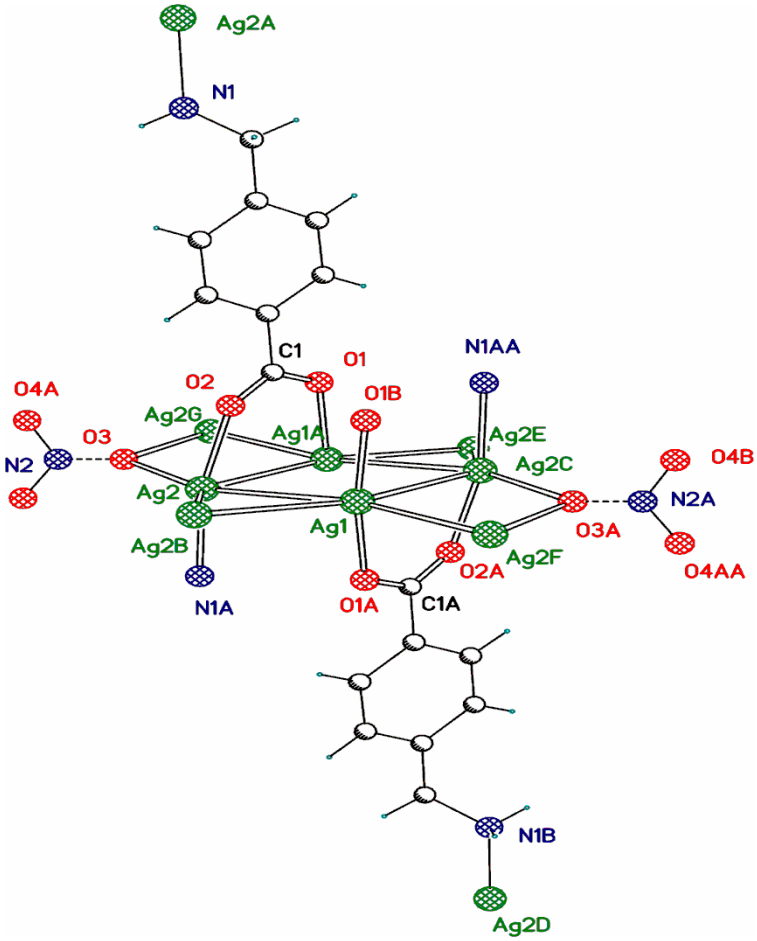
КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР СЕРЕБРА С 4-АМИНОМЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ. СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Ю.В. Кокунов, В.В. Ковалев, Ю.Е. Горбунова, С.А. Козюхин
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
kokunov@igic.ras.ru

В последнее время большой интерес вызывают синтез, изучение строения и люминесцентные свойства супрамолекулярных архитектур и координационных полимеров с мультифункциональными органическими лигандами, созданных посредством ковалентных, водородных связей и их комбинации. Координационные полимерные соединения с ароматическими органическими лигандами являются объектами исследования при получении веществ с фотолюминесцентными свойствами. Повышенный интерес к этому связан не только с возможностью контролировать и управлять процессом самосборки супрамолекулярных ансамблей, но и с их необычными структурами и потенциальным применением в фотохимии, в создании магнитных и нелинейных оптических материалов. Аминокислоты, обладающие нежесткими координационными возможностями, используются для создания разнообразных супрамолекулярных архитектур. Ароматические карбоксилатные лиганды, в том числе аминокислоты, интенсивно используются в получении металл-органических супрамолекулярных ансамблей. Структурной особенностью аминокислот является образование цвиттер-ионов.

При взаимодействии нитрата серебра с 4-аминометилбензойной кислотой (4-ambaH) в водном растворе при нагревании получен координационный полимерный ансамбль серебра со смешанными лигандами, 4-аминометилбензоатом и нитрат-ионом, состава $Ag_3(4\text{-amba})_2(NO_3)$ (**I**) (см. рисунок). В структуре ионы серебра объединяются в кластерные ленты. Расстояния Ag…Ag находятся в пределах 3,06 – 3,27 Å, Ионы серебра в кластере координируют 4-amba посредством бидентатной COO^- -группы и

монодентатной амино-группы, т.е. 4-amba выполняет дитопную мостиковую функцию. Карбоксилатная группа проявляет мостиковые свойства и связывает атомы серебра. Атомы Ag помимо этого имеют контакты с атомом кислорода NO_3^- -иона и координируют NH_2-группу 4amba. В спектре фотолюминесценции 4-ambaH характерно наличие широкой полосы с центром при 438 нм и плеча, образованного полосой меньшей интенсивности в районе 484 нм. Для соединения (I), $Ag_3(4\text{-amba})_2(NO_3)$ характерно наличие двух групп полос эмиссии с центрами в районе 484 нм и 543 нм. Интересно отметить, что изоникотиновая кислота не проявляет люминесценции в твердом состоянии и при комнатной температуре, а используемая нами кислота 4-ambaH обладает эмиссией при 438 нм. Как следует из спектра соединения (I) координированные бифункциональные лиганды показывают несколько полос в диапазоне 480 – 550 нм, смещенные относительно полосы кислоты в красную область спектра.



Структура $Ag_3(4\text{-amba})_2(NO_3)$

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ КОНВЕРТЕРЫ СВЕТА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

А.С. Крупин, М.Е. Карякин, Р.М. Зиятдинова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

krupin_91@mail.ru

Люминесцентные комплексы лантаноидов(III) все больше привлекают внимание исследователей различных областей науки и техники из-за их интенсивных пиков излучения в видимой и ближней инфракрасной области при возбуждении ультрафиолетовым светом. Включение координационных соединений лантаноидов(III) в органические полимеры представляет собой идеальный и многоцелевой подход к получению гибридных материалов. Комплексы с полимерной оболочкой обладают улучшенными фотолюминесцентными свойствами, термостабильностью и механической гибкостью и представляют собой перспективный класс материалов для применения в широком спектре новых технологий. В связи с вышесказанным получение и исследование новых композитных материалов на основе координационных соединений лантаноидов(III) и полимеров является весьма интересной и актуальной задачей.

В работе исследована возможность получения светотрансформирующих пленок на основе полимерной матрицы ПММА и мезогенных комплексов Eu(III) и Tb(III) (см. рисунок 1), способных преобразовать УФ-излучение в видимое.

Особенности строения мезогенных комплексов лантаноидов(III) позволяют получать прозрачные высокоэффективные светопреобразующие пленки различной толщины при сравнительно малых концентрациях комплексов Eu(III) в ПММА методами полимеризации *в блоке, методом смешения* и *spin coating* (напыления при вращении) (см. рисунок 2).

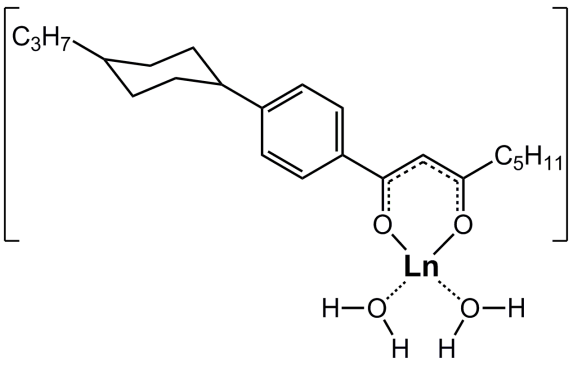


Рис. 1. Структурная формула комплексов, где Ln = Eu(III) и Tb(III)

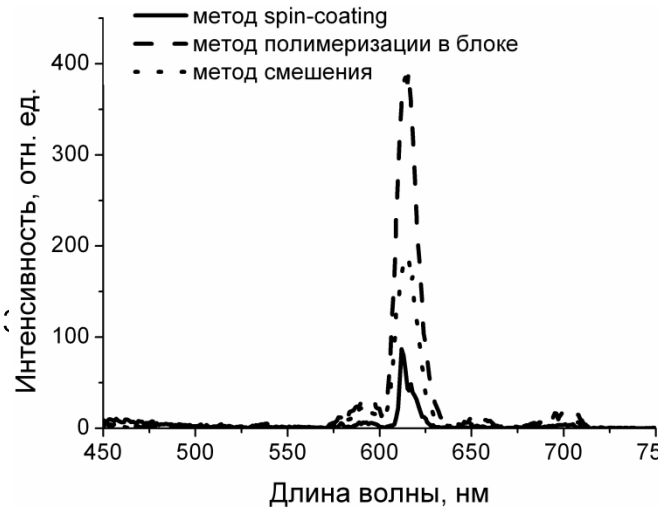


Рис. 2. Спектр излучения пленок на основе комплексов Eu(III)

Была изучена возможность создания новых гибридных материалов на основе полиметилметакрилата, допированного анизометричными соединениями редкоземельных элементов. При изучении концентрационных зависимостей было обнаружено, что в пленках, полученных методом полимеризации в объеме, концентрационное тушение наблюдалось при содержании комплекса выше 12,5%. Для пленок полученных методом смешения и напыления при вращении, при содержании комплекса более 15%, концентрационного тушения не наблюдалось, при этом известно, что концентрационное тушение люминесценции для аналогов наблюдается при содержании люминофора 3 – 5%

Полученные микро- и наноразмерные материалы могут найти применение в качестве светотрансформирующих покрытий, компонентов прозрачных световых панелей, органических светодиодов и оптоволокна, материалов для перестраиваемых лазеров с изменяемым узким излучением в широком диапазоне длин волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-33-00767 мол_а.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С 2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-5-(3,4,5-ТРИМЕТОКСИФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОМ И 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

И.Е. Михайлов[1], Г.А. Душенко[1], Н.И. Викрищук[2], Л.Д. Попов[2], Ю.В. Ревинский[3], В.И. Минкин[1]

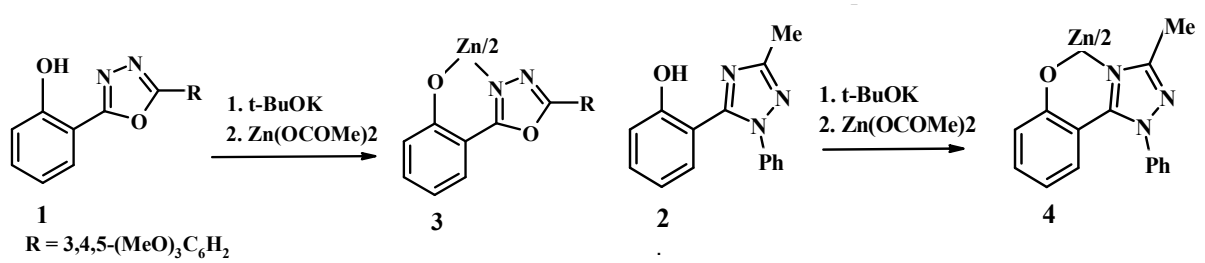
[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

[3]Федеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

mikhail@ipoc.sfedu.ru

Хелатные комплексы с 2-гидроксифенил-1,3,4-оксадиазолами и 2-гидроксифенил-1,2,4-триазолами интенсивно флуоресцируют в коротковолновой области видимого спектра [1, 2] в связи, с чем широко используются в качестве эмиссионных материалов в различных фото- и электролюминесцентных устройствах [3].



С целью расширения круга подобных соединений нами на основе 2-(2-гидроксифенил)-5-(3,4,5-триметоксифенил)-1,3,4-оксадиазола **1** и 1-фенил-3-метил-5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазола **2** были синтезированы соответствующие цинковые комплексы **3** и **4**, строение которых было установлено с помощью элементного анализа, ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК-спектроскопии и изучены их спектрально-люминесцентные свойства [4].

Максимумы длинноволновых полос поглощения цинковых комплексов **3** и **4** лежат в районе 345 – 373 нм и сдвинуты в красную область видимого спектра по отношению к своим лигандам на 29 – 38 нм и 32 – 42 нм соответственно из-за наличия

в них переноса заряда между лигандом и металлом. При этом, как сам оксадиазол **1** (λ_{max} = 334 – 337 нм), так и его цинковый комплекс **3** (λ_{max} = 366 – 373 нм) поглощают в более длинноволновой области, чем триазол **2** (λ_{max} = 305 – 313 нм) и его комплекс **4** (λ_{max} = 345 – 347 нм) из-за большей цепи сопряжения в соединениях **1**, **3** по сравнению с **2**, **4**. В отличие от лигандов **1**, **2** их цинковые комплексы **3** (λ^{fl}_{max} = 439 – 457 нм, φ = 0,51 – 0,56) и **4** (λ^{fl}_{max} = 432 – 452 нм, φ = 0,43 – 0,47) флуоресцируют с высоким квантовым выходом, что позволяет отнести их к широко востребованным металлокомплексным люминофорам интенсивно излучающим в синей области видимого спектра.

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания Министерства образования и науки РФ (№ 4.979.2017/4.6).

1. 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 бериллиевый комплекс. // ЖОХ. 2014., Т. 84., № 1., С. 164 – 166.

2. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Викрищук Н.И, Белдовская А.Д., Душенко Г.А.,. Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 5-(2-гидроксифенил)-3-этил-1-(пиридин-2-ил)-1*H*-1,2,4-триазола и его Be(II) комплекса. // ЖОХ. 2017., Т. 87., № 1., С. 162 – 164.

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 – 45.

4. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Gurskii M.E., Vikrischuk N.I., Popov L.D., Revinskii Yu.V., Lyssenko K.A., Minkin V.I. Synthesis, structure, spectral and luminescence properties of the tetracoordinated diphenylboron and zinc complexes with 1,3,4-oxadiazole and 1,2,4-triazole ligands // Polyhedron. 2019., V. 166., P. 73 – 82.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫХ ДИФЕНИЛБОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЬНЫМИ И 1,2,4-ТРИАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

И.Е. Михайлов[1], Г.А. Душенко[1], М.Е. Гурский[2], Н.И. Викрищук[3], Л.Д. Попов[3], Ю.В. Ревинский[4], К.А. Лысенко[5], В.И. Минкин[1]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия

[3]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

[5]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

mikhail@ipoc.sfedu.ru

Тетракоординированные комплексы бора с π-сопряженными лигандами широко используются в качестве высокоэффективных излучателей в области видимого спектра и ближнего диапазона инфракрасного излучения, электронно-транспортных и блокирующих дырочную проводимость материалов для OLEDs, молекулярных фотопереключателей, высокоселективных хемосенсоров, а также зондов для визуализации биологических объектов [1]. С целью расширения круга подобных соединений нами на основе 2-(2-гидроксифенил)-5-(3,4,5-триметоксифенил)-1,3,4-оксадиазола **1** и 1-фенил-3-метил-5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазола **2** были синтезированы дифенилборные комплексы **3** и **4**, строение которых было установлено с помощью элементного анализа, РСА, ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК-спектроскопии и изучены их спектрально-люминесцентные свойства.

В комплексах **3** и **4** атом бора тетракоординирован соответствующими лигандами и фенильными заметителями.

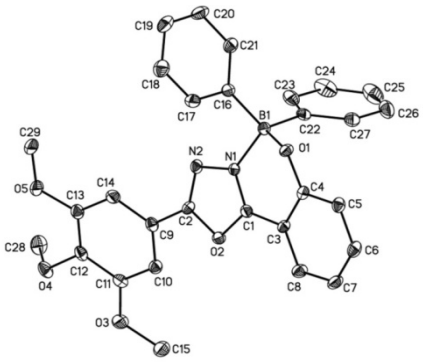


Рис. 1. Структура комплекса **3** по данным РСА

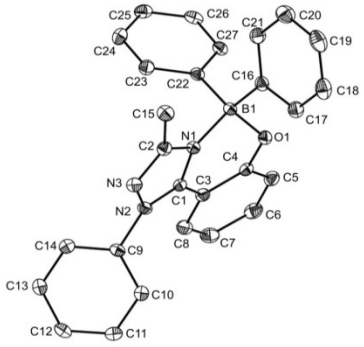


Рис. 2. Структура комплекса **4** по данным РСА

Оксадиазол **1** и триазол **2** бидентантно хелатируют борный центр через депротонированные фенольные кислороды и атомы азота N1 этих гетероциклов, образуя шестичленные N,O-хелатные циклы (см. рисунки 1, 2). В комплексе **3** длины связей B1–O1 и B1–N1 составляют 1,507(3) Å и 1,612(3) Å, а в комплексе **4** – 1,496(2) Å и 1,600(2) Å, соответственно, что характерно для тетракоординированных комплексов бора [1].

Максимумы длинноволновых полос поглощения борных комплексов **3** и **4** лежат в районе 345 – 373 нм и сдвинуты в красную область спектра по отношению к своим лигандам на 27 – 35 нм и 28 – 35 нм соответственно. В отличие от лигандов **1**, **2** их дифенилборные комплексы **3** (λ^{fl}_{max} = 432 – 439 нм, φ = 0,62 – 0,65) и **4** (λ^{fl}_{max} = 429 – 430 нм, φ = 0,51 – 0,53) интенсивно излучают с высоким квантовым выходом в синей области видимого спектра.

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания Министерства образования и науки РФ (№ 4.979.2017/4.6).

1. Rao Y.-L., Wang S. Four-Coordinate Organoboron Compounds with a *π*-Conjugated Chelate Ligand for Optoelectronic Applications. // Inorg. Chem. 2011., V. 50., P. 12263 – 12274.

2. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Gurskii M.E., Vikrischuk N.I., Popov L.D., Revinskii Yu.V., Lyssenko K.A., Minkin V.I. Synthesis, structure, spectral and luminescence properties of the tetracoordinated diphenylboron and zinc complexes with 1,3,4-oxadiazole and 1,2,4-triazole ligands // Polyhedron. 2019., V. 166., P. 73 – 82.

2-(2,6-ДИФТОРФЕНИЛ)-5-ФЕНИЛ[2-АЦЕТИЛ(БЕНЗОИЛ)-ОКСИФЕНИЛ]-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЫ И ИХ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

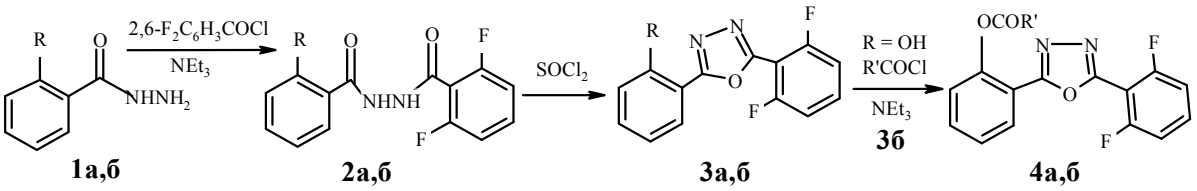
И.Е. Михайлов[1,2], Ю.М. Артюшкина[1], Г.А. Душенко[1], Ю.В. Ревинский[2], В.И. Минкин[1]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, Россия

mikhail@ipoc.sfedu.ru

2,5-Диарил-1,3,4-оксадиазолы и их производные широко используются при получении высокоэффективных органических [1] и металлокомплексных [2] люминофоров, интенсивно излучающих в коротковолновой области видимого спектра. Бензоилированием бензгидразида **1а** или салицилгидразида **1б** хлорангидридом 2,6-дифторбензойной кислоты с использованием триэтиламина в качестве основания были получены бензоилбензогидразиды **2а,б**, последующая циклизация которых хлористым тионилом привела к 2-(2,6-дифторфенил)-5-фенил(2-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолам **3а,б**. При ацилировании оксадиазола **3б** хлористым ацетилом или хлористым бензоилом были получены соответствующие ацетилокси и бензоилокси производные **4а** и **4б** [3].



R = H(а), OH(б); R' = Me(а), Ph(б)

В электронных спектрах поглощения соединений **3а** и **4а,б** максимумы длинноволновых полос, обусловленные электронными $S_0 \rightarrow S_1$ переходами $\pi \rightarrow \pi^*$-типа в сопряженных между собой 1,3,4-оксадиазольном и арильном фрагментах лежат в районе 268 – 280 нм. В спектрах излучения этих соединений присутствует коротковолновая полоса люминесценции в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 333 – 343 нм) со

сдвигом Стокса 6226 – 7676 см$^{-1}$, отнесенная по спектрам возбуждения флуоресценции к бензоидным структурам **3** и **4**. При этом квантовые выходы люминесценции оксадиазола **3а** (φ = 0,56 – 0,98) и ацетилоксиоксадиазола **4а** (φ = 0,49 – 0,95) существенно выше, чем бензоилоксиоксадиазола **4б** (φ = 0,009 – 0,027). Низкий квантовый выход люминесценции бензоилоксиоксадиазола **4б**, очевидно, обусловлен более низким положением синглетных и триплетных *n*-π*-уровней бензоильного заместителя, по сравнению с соответствующими π-π*-состояниями несопряженного с ним оксадиазольного фрагмента. Из-за этого вероятность интеркомбинационных синглет-триплетных переходов между π-π*- и *n*-π*-уровнями несопряженных между собой оксадиазольного и бензоильного фрагментов возрастает. Это способствует безизлучательной дезактивации возбужденного состояния, что и понижает квантовый выход люминесценции оксадиазола **4б** по сравнению с ацетилоксиоксадиазолом **4а**, у которого *n*-π*-уровни ацетильной группы лежат выше.

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания Министерства образования и науки РФ (№ 4.979.2017/4.6).

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 – 161.

2. 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., V. 84., № 1., С. 164 – 166.

3. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 2-(2,6-дифторфенил)-5-фенил[2-ацетил(бензоил)-оксифенил]-1,3,4-оксадиазолов // ЖОХ. 2018., V. 88., № 10., С. 1735 – 1738.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-(2,6-ДИФТОРФЕНИЛ)-5-[2-АЛЛИЛ(АРИЛСУЛЬФОНИЛ)ОКСИФЕНИЛ]-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

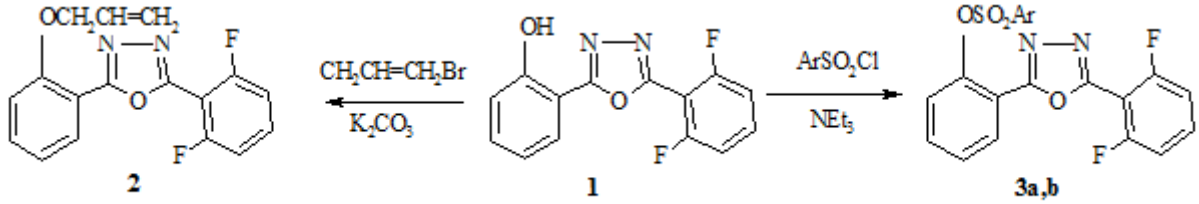
Ю.М. Артюшкина[1], И.Е. Михайлов[1,2], Г.А. Душенко[1], Ю.В. Ревинский[2]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

mikhail@ipoc.sfedu.ru

1,3,4-Оксадиазолы и их производные обладают широким спектром разнообразной биологической активности, хорошими электронно-транспортными свойствами, интенсивно люминесцируют в коротковолновой области видимого спектра и являются синтетически доступными соединениями. В связи с этим расширение круга подобных соединений и изучение их спектрально-люминесцентных свойств является актуальной задачей. При взаимодействии 2-(2,6-дифторфенил)-5-(2-гидрокси-фенил)-1,3,4-оксадиазола **1** с бромистым аллилом был получен 2-(2,6-дифторфенил)-5-(2-аллилоксифенил)-1,3,4-оксадиазол **2**, а реакцией оксадиазола **1** с арилсульфонилхлоридами синтезированы соответствующие бензолсульфонилокси и *п*-толуолсульфонилокси производные **3a** и **3b** [1].



Ar = C_6H_5(**3a**), 4-$CH_3C_6H_4$(**3b**)

В спектрах поглощения оксадиазолов **2** и **3a,b** максимумы длинноволновых полос, обусловленные электронными π→π*-переходами в сопряженных между собой 1,3,4-оксадиазольном и арильном фрагментах лежат в районе 266 – 306 нм, что указывает на существование их в растворах в

виде бензоидных структур **2**, **3**. В спектрах излучения соединений **2** и **3a,b** присутствует коротковолновая полоса люминесценции ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 334 – 374 нм) в ультрафиолетовой области со сдвигом Стокса 4378 – 8008 $см^{-1}$, отнесенная по спектрам возбуждения флуоресценции к бензоидным структурам **2** и **3**. Наиболее интенсивно излучает аллилоксиоксадиазол **2** ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 352 – 374 нм, φ = 0,54 – 0,80), в то время как у *п*-толуолсульфонилоксиоксадиазола **3b** квантовые выходы люминесценции ниже ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 335 – 339 нм, φ = 0,12 – 0,17), а в случае фенилсульфонилоксиоксадиазола **3a** ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 334 – 338 нм, φ = 0,012 – 0,090) существенно ниже, чем у оксадиазола **2**, при этом оксадиазолы **3a,b** люминесцируют в более коротковолновой области видимого спектра, чем аллилоксиоксадиазол **2**. Понижение квантового выхода люминесценции оксадиазола **3a** по сравнению с его аналогом **3b**, очевидно, обусловлено более низким расположением синглетного и триплетного *n*–π*-уровней бензолсульфонилоксо группы в нем по сравнению с соответствующими π–π*-состояниями несопряженной с этой группой оксадиазольным фрагментом. Из-за этого вероятность интеркомбинационных конверсий, приводящих к безизлучательной дезактивации возбужденного состояния оксадиазола **3a** возрастает, что и снижает интенсивность излучения. Введение метильного заместителя в арилсульфонилокси фрагмент меняет относительное расположение *n*–π*- и π–π*-уровней за счет понижения энергии последних и повышает квантовый выход люминесценции оксадиазола **3b**.

Работа выполнена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2019 г., № госрегистрации проекта 01201354239.

1. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 2-(2,6-дифторфенил)-5-[2-аллил(арилсульфонил)оксифенил]-1,3,4-оксадиазолов // ЖОрХ. 2018., Т. 54., № 12., С. 1821 – 1824.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-АРИЛ-5-(2,6-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-1*H*-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

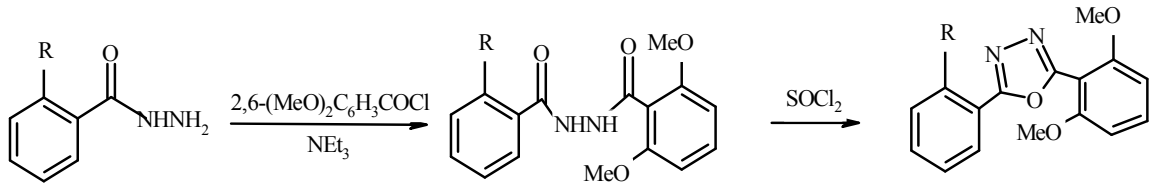
И.Е. Михайлов[1,2], Ю.М. Артюшкина[1], Г.А. Душенко[1], Ю.В. Ревинский[2]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, Россия

mikhail@ipoc.sfedu.ru

1,3,4-Оксадиазолы и их производные относятся к одному из наиболее интенсивно исследуемых классов пятичленных азотистых гетероциклов, характеризуемому хорошей синтетической доступностью, высокой структурной вариабильностью, а также наличием широкого спектра полезных для практического использования свойств [1]. С целью расширения круга подобных соединений этого класса и изучения их спектрально-люминесцентных свойств нами при взаимодействии гидразидов **1a-c** с хлорангидридом 2,6-диметоксибензойной кислоты были получены бензоилбензогидразиды **2a-c**, последующая циклизация которых привела к 2-арил-5-(2,6-диметоксифенил)-1*H*-1,3,4-оксадиазолам **3a-c** [2].



1a-c **2a-c** **3a-c**

R = H(a), OH(b), OMe(c)

В спектрах поглощения оксадиазолов **3a-c** максимум длинноволновой полосы обусловленный электронными π→π*-переходами лежит в районе 256 – 316 нм, что соответствует их бензоидной структуре. В спектрах люминесценции оксадиазола **3b** в изооктане, толуоле и ацетонитриле присутствуют две полосы: коротковолновая ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 353 – 378 нм, φ = 0,001 – 0,012) с нормальным

(3019 – 4992 см$^{-1}$) и длинноволновая ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 479 – 482 нм, φ = 0,006 – 0,013) с аномально высоким (10471 – 10799 см$^{-1}$) сдвигом Стокса. По данным спектрам возбуждения флуоресценции коротковолновая люминесценция была отнесена к исходной бензоидной структуре **3b**, а длинноволновая – к испусканию короткоживущего фототаутомера, образовавшегося в результате переноса протона в возбужденном состоянии от фенольного гидроксила на ближайший к нему атом азота гетероцикла по ESIPT-механизму (excited-state intramolecularly proton transfer). Низкий суммарный квантовый выход люминесценции оксадиазола **3b** (φ = 0,013 – 0,019) обусловлен безизлучательной дезактивацией его возбужденного состояния по ESIPT-механизму. Однако в высокополярном ДМСО в оксадиазоле **3b** присутствует только одна коротковолновая высокоинтенсивная полоса ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 363 нм, φ = 0,15) с нормальным сдвигом Стокса (4098 см$^{-1}$), отнесенная по спектрам возбуждения флуоресценции к исходной бензоидной структуре **3b**. Это объясняется образованием ингибирующей ESIPT-процесс прочной межмолекулярной водородной связи между фенольным гидроксилом оксадиазола **3b** и высокополярным апротонным ДМСО. Оксадиазолы **3a,c**, в которых ESIPT-процесс невозможен из-за отсутствия в них подвижного протона фенольного гидроксила, интенсивно излучают в близкой области спектра ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 352 – 363 нм, φ = 0,11 – 0,33).

Работа выполнена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2019 г., № госрегистрации проекта 01201354239.

1. Артюшкина Ю.М., Михайлов И.Е., Буров О.Н., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 2-(2-гидроксифенил)5-(2,6-дифторфенил)-1,3,4-оксадиазола и его метокси и бензилокси производных // ЖОХ. 2016., Т. 86., № 12., С. 2070 – 2073.

2. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Минкин В.И.Спектрально-люминесцентные свойства 2-арил-5-(2,6-диметоксифенил)-1*H*-1,3,4-оксадиазолов // ЖОХ. 2018., Т. 88., № 2., С. 342 – 345.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-СТИРИЛАРИЛ-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

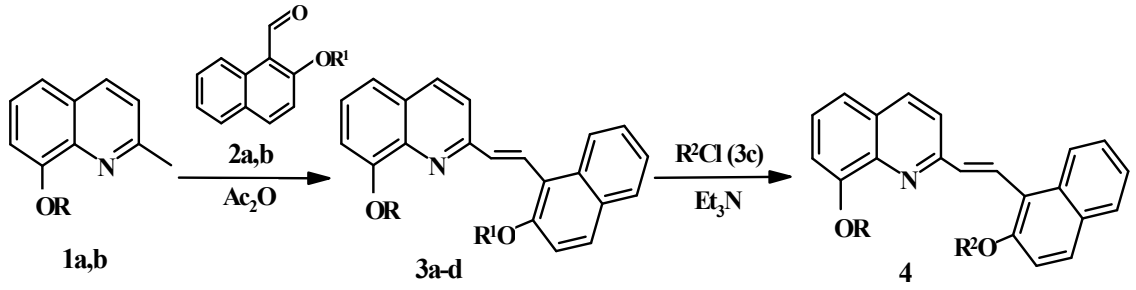
И.Е. Михайлов[1,2], Д.А. Светличный[1], Г.А. Душенко[1], Ю.В. Ревинский[2]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, Россия

mikhail@ipoc.sfedu.ru

2-Стириларил-8-гидроксихинолины и металлокомплекы на их основе широко используются для получения разнообразных фото и электролюминесцентных материалов [1–3]. Поскольку на электронные π-π*-переходы в этих соединениях оказывают существенное влияние донорно-акцепторные характеристики их заместителей, а также различные фотофизические процессы, протекающие в них, то с помощью структурной модификации можно осуществлять тонкое регулирование спектрально-люминесцентных свойств данных соединений, а также их электронных и дырочных транспортных характеристик. С этой целью конденсацией 2-метил-8-гидрокси(бензилокси)-хинолина **1a (1b)** с 2-гидрокси(бензилокси)нафтальдегидом **2a (2b)** в уксусном ангидриде были получены стирилхинолины **3a-d**, а тозилирование стирилхинолина **3c** привело к его тозильному производному **4**.



1, 2: R = H(a), $PhCH_2$(b); 3a: R, R^1 = H; 3b: R = H, R^1 = $PhCH_2$; 3c: R = $PhCH_2$, R^1 = H; 3d: R, R^1 = $PhCH^2$; 4: R = $PhCH_2$, R^2 = 4-$CH_3C_6H_4SO_2$

В электронных спектрах стирилхинолинов **3a-d** и **4** максимумы их длинноволновых полос поглощения,

обусловленные электронными $\pi \rightarrow \pi^*$-переходами, лежат в районе $\lambda_{макс.}$ = 338 – 381 нм, при этом у соединений **3a-c** со свободными гидроксильными группами с увеличением полярности растворителя происходит батохромный сдвиг этих полос, а у соединений **3d**, **4** с бензилокси и тозилокси заместителями проявляется обратная зависимость. Стирилхинолины **3a-c** излучают в фиолетово-синей области видимого спектра ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 412 – 463 нм) с низким квантовым выходом люминесценции (φ = 0,005 – 0,017) из-за фотоинициированного внутримолекулярного переноса протона с фенольного гидроксила на хинолиновый азот в возбужденном состоянии по ESIPT-механизму (**3a,b**), а также из-за наличия свободной гидроксильной группы в нафтилстирильном фрагменте (**3c**). Замена подвижного протона на бензильную или тозильную группы в этих соединениях блокирует протекание ESIPT-процесса и повышает квантовые выходы люминесценции в образующихся стирилхинолинах **3d**, **4** (φ = 0,16 – 0,41), излучающих в более длинноволновой области спектра ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 438 – 483 нм), чем соединения **3a-c**.

Работа выполнена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2019 г., № госрегистрации проекта 01201354239

1. 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.

2. Михайлов И.Е., Светличный Д.А., Буров О.Н., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Курбатов С.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства метилового и бензилового эфиров 2-[(E)-2-(пиридин-3-ил)винил]хинолин-8-ола // ЖОХ. 2016., Т. 86., № 4., С. 722 – 724.

3. 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 // ЖОрХ. 2012., Т. 48., № 1., С. 83 – 87.

СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ С 2-ФЕНИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Николаев, М.Е. Соколов, Д.С. Скляров
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
map_kompass@mail.ru

Комплексные соединения лантаноидов ввиду перспективности их химических и фотофизических свойств находят широкое применение в различных областях науки и техники. Одним из примеров такого применения могут служить светопреобразующие покрытия, используемые для конверсии света в теплицах и солнечных элементах.

Нами была изучена система, представляющая собой смесь полимерной матрицы из полиметилметакрилата и 2-фенилоксибезоата тербия. На стекле марки К8 были получены тонкие пленки с различным содержание метала в смеси (от 0 до 11% мас.), для которых были изучены их фотофизические свойства: светопропускание, возбуждение и испускание люминесценции. Был обнаружен слабый просветляющий эффект для таких покрытий (увеличение светопропускания стекла порядка 0,3%).

Пленки показали интенсивную люминесценцию в зеленой области, с набором пиков, характерных для люминесценции иона тербия(III) и максимумом возбуждения около 290 нм.

Изучение влияния пленок на эффективность работы трехкаскадных солнечных элементов GaInP/GaAs/Ge показало, что наличие пленок с содержанием тербия 10 и 11% мас. приводит к повышению тока короткого замыкания элемента, что свидетельствует о повышении его эффективности. Сравнение результатов измерений для пленок чистого полимера и для полимера с включением комплексного соединений тербия показало, что повышение эффективности не связано только с просветляющим эффектом покрытия.

МАГНИТНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ $(bath)_2Gd_2(piv)_6 \cdot x$Solv, x = 1-2, Solv = EtOH ИЛИ H_2O

И.Г. Фомина[1], Ю.С. Заворотный[2], А.Б. Илюхин[1], М.В. Федин[3], А.С. Богомяков[3], И.Л. Еременко[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

[2]Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

[3]Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия

fomina@igic.ras.ru

Разработаны методы синтеза кристаллов биядерных комплексов $(bath)_2Gd_2(piv)_6 \cdot 2EtOH$ (**1a**·2EtOH, **1b**·2EtOH) и $(bath)_2Gd_2(piv)_6 \cdot H_2O$ (**1c**·H_2O), где piv = $(CH_3)_3CCO_2^-$, bath = 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, в виде однофазных образцов. По данным РСА **1a**·2EtOH, **1b**·2EtOH и **1c**·H_2O отличаются молекулярным и кристаллическим строением. Для карбоксилатов **1a**·2EtOH, **1b**·2EtOH и **1c**·H_2O исследованы спектры диффузного отражения при 77 K и спектры фотолюминесценции (ФЛ) при возбуждении импульсным лазером 337 нм при 77 K и 297 K, выполнен анализ люминесцентных свойств, а также изучены магнитные свойства и проведено исследование методом ЭПР. По результатам анализа были получены относительные квантовые выходы ФЛ (см. рисунок 1*а* – относительные квантовые выходы синглетной и триплетной полос для двух температур приведены на рисунке в процентах). Были определены энергии синглетного возбуждённого состояния (см. рисунок 1*б* – для спектра поглощения, оцененного по спектру диффузного отражения и для спектра ФЛ обозначены первые колебательные компоненты спектров и проведена ось симметрии этих компонент, а также указана энергия первого возбуждённого синглетного состояния, определённая как частота, соответствующая этой оси симметрии [1]). Также были определены верхние пределы для энергии триплетного возбуждённого состояния как частоты,

соответствующие центру первого колебательного пика в полосе триплетной ФЛ при 77 К. Так, например, частота первого колебательного пика триплета для комплекса **1a**·2EtOH составила 20100±60 см$^{-1}$ (см. рисунок 1*а*), таким образом энергия первого возбуждённого триплетного состояния не может превосходить это значение.

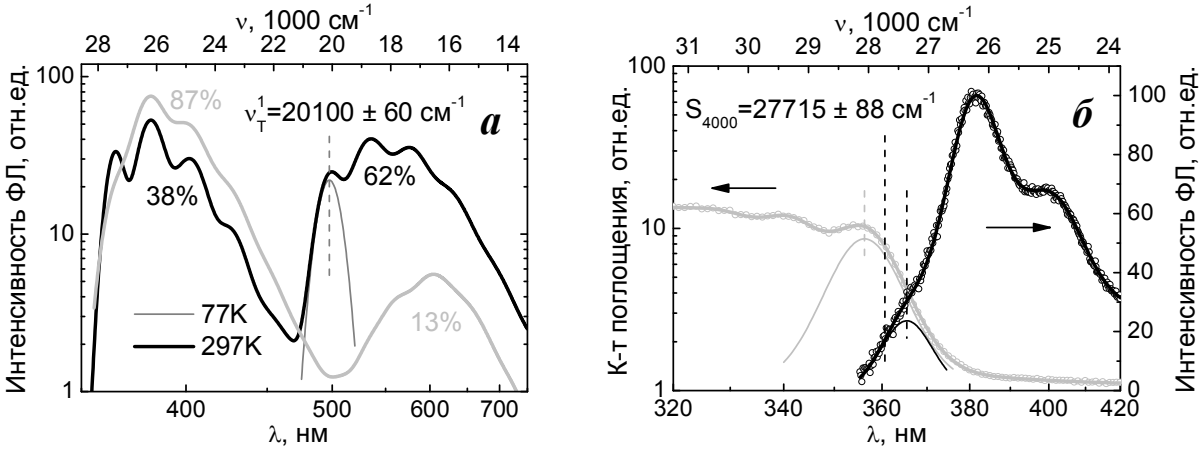


Рис. 1. Спектры поглощения и ФЛ для комплекса **1a**·2EtOH: (*а*) спектры ФЛ при 77 К и 297 К; (*б*) спектр поглощения и спектр ФЛ при 297 К

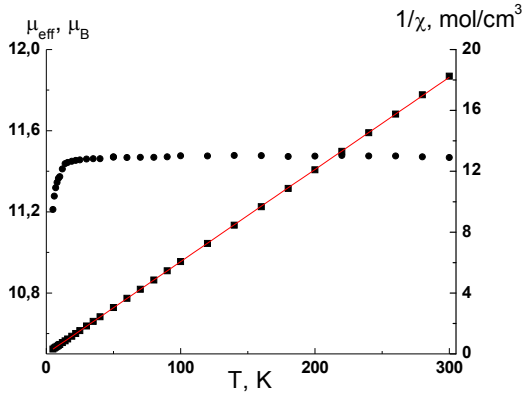


Рис. 2. Зависимости $\mu_{eff}(T)$ (●) и $1/\chi(T)$ (■) для **1b**·2EtOH, расчетные данные представлены линией

.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00252) и Российской Академии Наук (проект "Арктика").

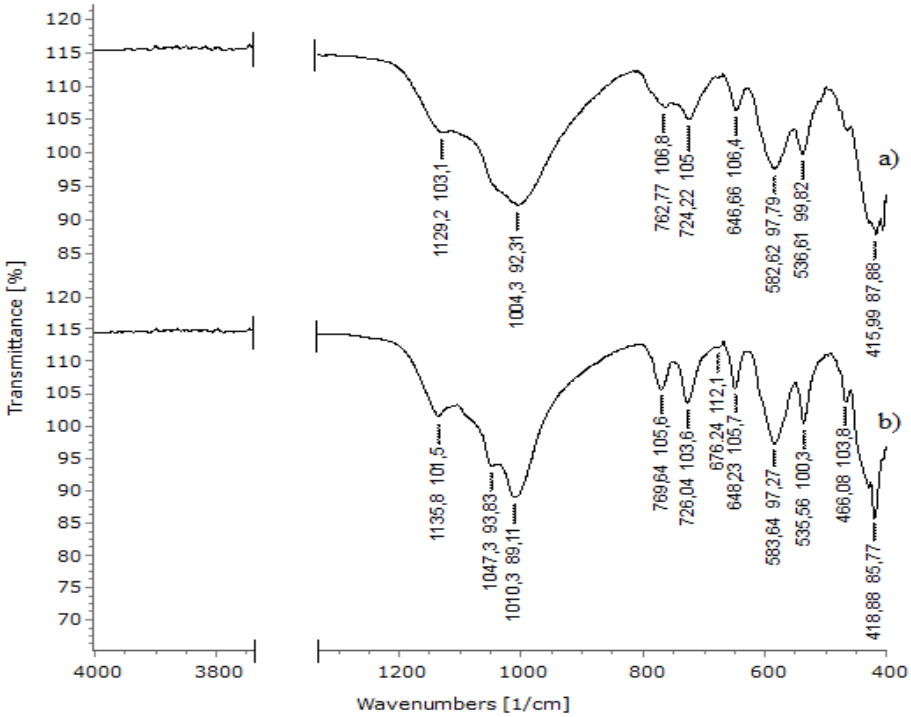
1. Левшин В.Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Гос. Изд. Технико-теоретической литературы. Москва: «Ленинград». 1951., 104 с.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ КРЫМА

В.В. Дубас, И.В. Алексашкин, А.Н. Гусев
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия
victoriadubas.VD@gmail.com

Крымские силикаты представлены всеми структурными типами, среди которых наиболее сложные минералы, обладающие структурой каркасного типа, к примеру, полевые шпаты. Натриевый и калиевый полевые шпаты в результате выветривания в большинстве случаев образуют залежи глины и различных осадочных горных пород.

Ниже (см. рисунок) представлены ИК-спектры щелочных полевых шпатов, относящихся к группе каркасных силикатов: альбита – $Na[AlSi_3O_8]$ и ортоклаза – $K[AlSi_3O_8]$. Оба представленных вида обладают люминесцентными свойствами, активаторами которых являются ионы-примеси Fe^{3+} и Mn^{2+}, находящиеся в координации с тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ или $[AlO_4]^{3-}$, что обуславливает образование свечения разных цветов и оттенков.



ИК-спектры полевых шпатов: a) Альбит; b) Ортоклаз

Полученные ИК-спектры крымских полевых шпатов обладают практически одинаковым набором полос поглощения (см. таблицу 1).

Таблица 1

Полосы поглощения в ИК-спектре полевых шпатов

Альбит		Ортоклаз	
Частоты в $см^{-1}$	Функциональная группа	Частоты в $см^{-1}$	Функциональная группа
1129 пл.	υ Si-O	1135 ср.	υ Si-O
-		1047 пл.	
1004 с.		1010 с.	
763 сл.	δ Si-O-Si	770 ср.	δ Si-O-Si
724 ср.		726 ср.	
676 сл.	υ Al-O	677 сл.	υ Al-O
647 ср.	δ Si-O	648 ср.	δ Si-O
583 ср.		584 с.	
537 ср.		536 ср.	
466 сл.		466 сл.	
416 с.		419 с.	

Так, для деформационных колебаний тетраэдров $[SiO_4]$ характерно наличие следующих полос поглощения: 416, 466, 537, 583, 647 $см^{-1}$ в альбите и 419, 466, 536, 584, 648 $см^{-1}$ в ортоклазе. Наличие дублета (пики при 724 и 763 $см^{-1}$ в альбите, 726 и 770 $см^{-1}$ в ортоклазе) характерно для структурных колебаний аналогичных колебаниям Si-O-Si колец $[SiO_4]$ в кварце. Основные же различия между двумя полученными ИК-спектрами кроются в области валентных колебаний Si-O групп. Для ИК-спектра ортоклаза характерно наличие трех пиков при 1010, 1047 и 1135 $см^{-1}$, в то время как для альбита характерно наличие двух пиков при 1004 и 1129 $см^{-1}$ (плечо).

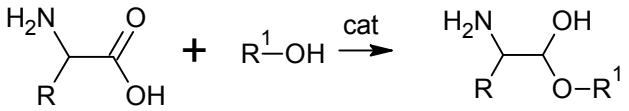
Незначительные полосы поглощения с пиками около 676 $см^{-1}$ вероятнее всего принадлежат Al-O группе. Практически все ионы Al^{3+} образуют тетраэдры $[AlO_4]$, некоторые из которых могут быть замещены на Fe^{3+} и Mn^{2+}, образующиеся люминофоры и вызывают свечение у минералов группы полевых шпатов.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

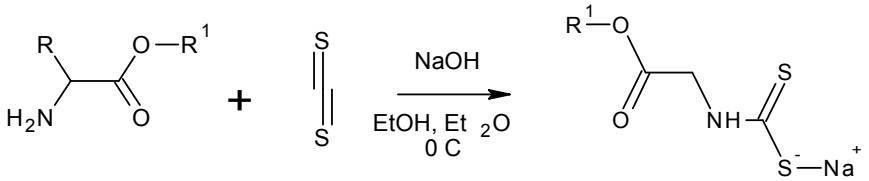
Н.С. Татарченко, В.Д. Стрелков
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
vladstrelkov@yandex.ru

Аминокислоты и их производные являются уникальными соединениями по своим биологическим и практически значимым свойствам, позволяющим применять эти соединения в различных сферах жизни. В настоящее время область использования отдельных аминокислот, а также их производных, все более увеличивается. Например, аминокислоты широко применяются в медицинской практике в качестве лекарственных средств, в сельском хозяйстве употребляются преимущественно в качестве добавок в корм.

Доступным способом были синтезированы новые производные ряда аминокислот. Эти полиреакционноспособные соединения легко вступают в реакцию этерификации. В результате на основе аминокислот нам удалось синтезировать ряд сложных эфиров:



Полученные в результате этерификации соединения подвергались реакции с сероуглеродом с получением дитиокарбаматов:



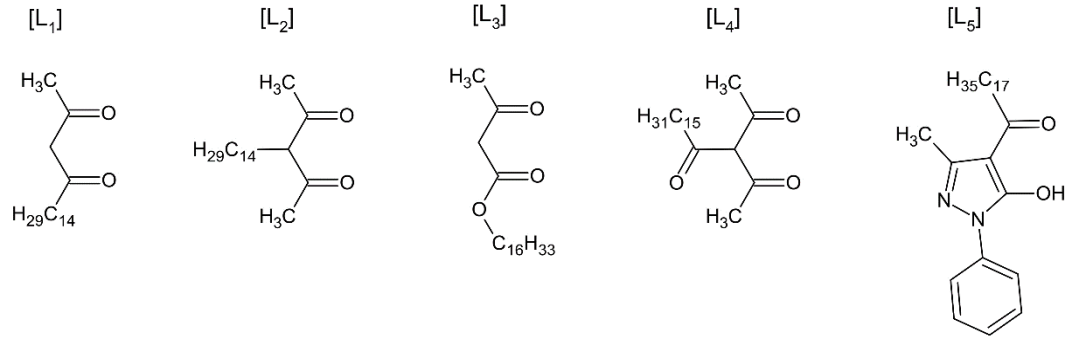
Синтезированные соединения охарактеризованы несколькими физико-химическими методами анализа: ИК- и ЯМР- спектроскопией. Наличие в структуре дитиокарбаматов отрицательно заряженных атомов серы позволяет предположить способность образования хелатных комплексов с переходными металлами.

ВЛИЯНИЕ pH СУБФАЗЫ НА ПРЕДЕЛЬНУЮ ПЛОЩАДЬ АМФИФИЛЬНЫХ β-ДИКЕТОНОВ В МОЛЕКУЛЯРНОМ СЛОЕ ЛЕНГМЮРА

М.Е. Соколов, Ю.М. Девтерова, К.А. Кириллов, И.Н. Репина
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
sokolovme@mail.ru

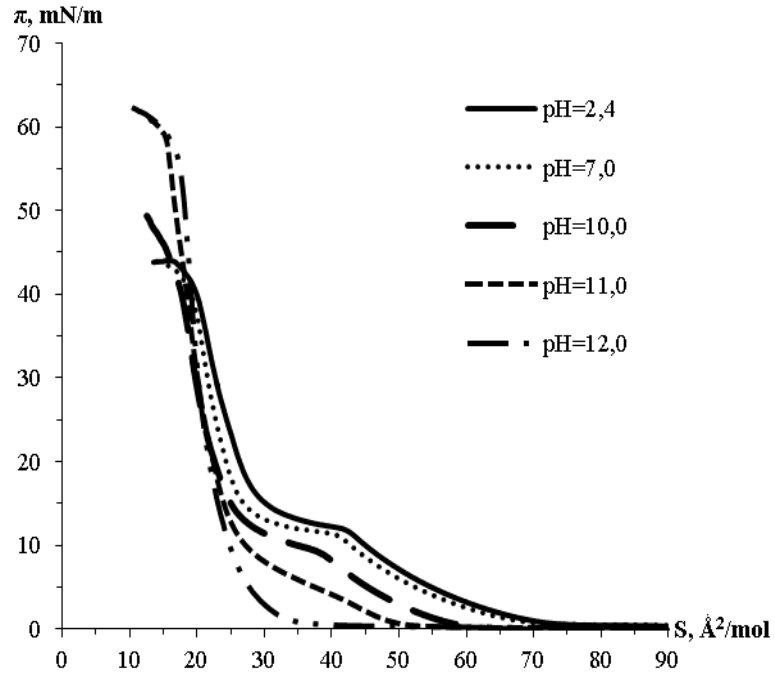
Амфифильные β-дикетоны и их комплексные соединения являются перспективными соединениями для создания упорядоченных пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) различных функциональных назначений, обладающие специфическими оптическими, магнитными и химическими свойствами [1, 2]. В связи со способностью молекул β-дикетонов к кето-енольной таутомерии, на структуру получаемых ПЛБ данного класса соединений сильно влияет состав (pH, наличие и концентрация ионов металлов) водной субфазы. В случае сильного отличия молекулярной структуры, а также свойств таутомерных форм это может существенно сказываться на форме изотерм сжатия таких монослоев, определяемых предельных площадей молекул A_0 при разных значениях pH водной субфазы ($pH_{суб}$) и условиях необходимых для переноса монослоя на подложки.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния $pH_{суб}$ на A_0 в монослое Ленгмюра ряда полифункциональных β-дикетонов с гидрофобными углеводородными заместителями в α- и γ-положении относительно β-дикетонатного фрагмента.



Как видно на рисунке, при варьировании значений $pH_{суб}$, форма изотерм сжатия и положение максимума коллапса монослоя существенно отличаются. Причем если для соединений

L_1 и L_2 эти изменения минимальны, то для соединений L_3, L_4, L_5 – изменения носят существенный характер.



Вид π-А изотерм сжатия L_3 при различных значениях $pH_{суб}$

Это можно объяснить тем, что в зависимости от $pH_{суб}$ амфифильные β-дикетоны в молекулярных слоях Ленгмюра могут существовать в той или иной таутомерной формах, отличающихся структурными параметрами гидрофильной части. При этом наличие в гидрофобных заместителях β-дикетонов электроноакцепторных атомов приводит к усилению их кислотных свойств и преобладанию енольной формы при $pH_{суб} > 7$. Кроме того, в молекулярном слое β-дикетонов при значениях $pH_{суб} > 7$ существует равновесие между протонированной и депротонированной формами, которое смещается в сторону депротонированной с повышением $pH_{суб}$. В связи с этим при получении ПЛБ на основе амфифильных β-дикетонов необходимой таутомерной формы необходимым является контроль и поддержание заданных значений $pH_{суб}$.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.9.

1. Binnemans K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier. 2005., V. 35., P. 107 – 272.

2. Pettinari C. et al. β-Diketones and related ligands // Comprehensive Coordination Chemistry II. 2003., V. 1., P. 97 – 115.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ 4-АЦИЛ-5-ПИРАЗОЛОНАТОВ ТЕРБИЯ(III)

К.А. Кириллов[1], Ю.М. Девтерова[1], М.Е. Соколов[1], В.Ф. Шульгин[2], А.Н. Гусев[2]

[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
[2]Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
kirillka.kir@bk.ru

Объектами исследования данной работы являлись комплексные соединения (КС) следующего состава: $H_3O[TbL'_4]\cdot 6H_2O(K_1)$, $TbL'_3\cdot bipy$ (K_2), $[TbL'_3\cdot 2H_2O]\cdot 3H_2O$ (K_3), $[Na(H_2O)_4][TbL_3L']$ (K_4), $Bu_4N[TbL'_4]$ (K_5), $[H_3O][TbL_3L']\cdot H_2O$ (K_6), где HL – 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5, HL' – 3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразол-5-он, bipy – 2,2'-бипиридин, Bu_4N – тетрабутиламмоний.

Предварительно нами были изучены фотофизические характеристики исходных КС при комнатной температуре и возбуждении УФ-светом с λ = 355 нм. Для определения максимальной излучательной способности образцов были зарегистрированы спектры возбуждения исходных КС и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на их основе. Возможности излучения ПЛБ изучались на десятислойных образцах, которые формировались вертикальным переносом монослоев с поверхности водной субфазы на стеклянные пластины со скоростью переноса 3 мм/мин, при температуре 24 ^{0}C и pH субфазы равной 5,7. Ориентация монослоев в полученных ПЛБ соответствовала Y-типу.

Спектры возбуждения регистрировались на установке «Флюорат-02-Панорама» («Люмэкс», Россия). Используемый спектральный диапазон в каналах возбуждения люминесценции и фотометрии 210 – 840 нм. Опытным путем были подобраны следующие параметры регистрации спектров: температура 296 К; длина волны возбуждения от 200 до 400 нм; длина волны регистрации 545 нм; усреднение: 25 вспышек; длительность

строба 2000 мкс; задержка строба 10 мкс. Спектры возбуждения исходных КС и ПЛБ на их основе приведены на рисунках 1, 2, 3.

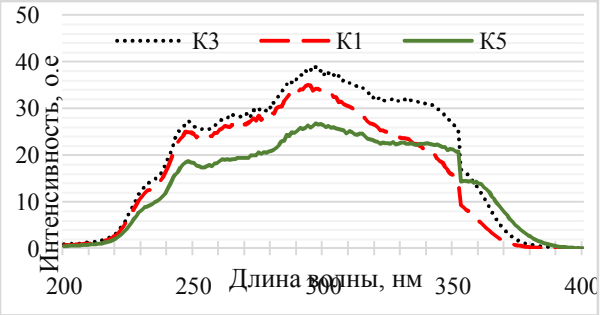


Рис. 1. Спектры возбуждения КС K_3, K_1 и K_5

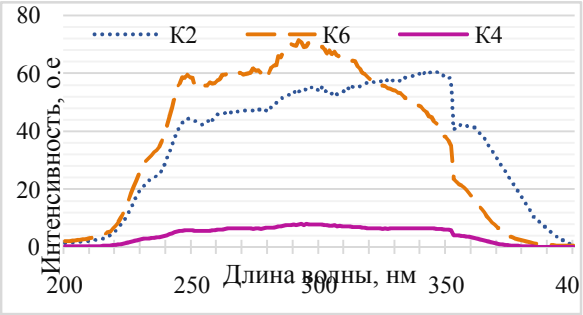


Рис. 2. Спектры возбуждения КС K_2, K_6 и K_4

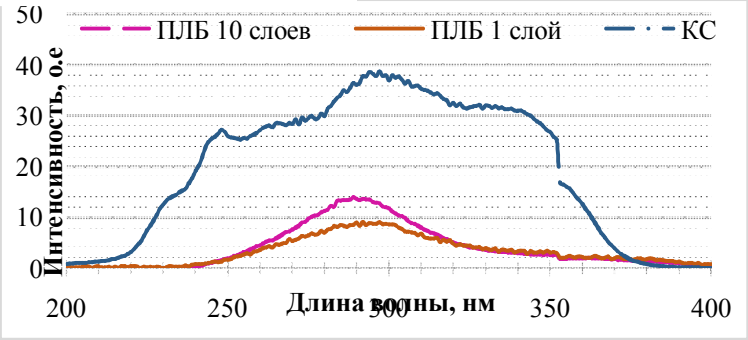


Рис. 3. Спектры возбуждения десятислойной и однослойной ПЛБ и КС состава Bu_4N [TbL'_4]

Из спектров возбуждения КС видно, что максимум свечения приходится на диапазон от 280 нм до 295 нм почти для всех соединений. Исходя из спектров видно, что молекулярный состав каждого КС существенно влияет как на интенсивность, так и на точку максимума переизлученной энергии. Максимум свечения K_2 приходится на отличающуюся от остальных КС длину волны 345 нм. Это можно объяснить присутствием в составе 2,2'-бипиридина. Для того, чтобы зарегистрировать максимальную по интенсивности люминесценцию нужно использовать светодиод с излучающей длиной волны 290 нм и 345 нм соответственно.

Авторы выражают благодарность Николаеву А.А. за снятие спектров возбуждения ПЛБ.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ 4-АЦИЛ-5-ПИРАЗОЛОНАТОВ ТЕРБИЯ(III)

К.А. Кириллов[1], Ю.М. Девтерова[1], М.Е. Соколов[1], В.Ф. Шульгин[2], А.Н. Гусев[2]

[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
[2]Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
kirillka.kir@bk.ru

Объектами исследования данной работы являлись комплексные соединения (КС) следующего состава: $H_3O[TbL'_4]\cdot 6H_2O(K_1)$, $TbL'_3\cdot bipy$ (K_2), $[TbL'_3\cdot 2H_2O]\cdot 3H_2O$ (K_3), $[Na(H_2O)_4][TbL_3L']$ (K_4), $Bu_4N[TbL'_4]$ (K_5), $[H_3O][TbL_3L']\cdot H_2O$ (K_6), где HL – 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5, HL' – 3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразол-5-он, bipy – 2,2'-бипиридин, Bu_4N – тетрабутиламмоний.

Спектры люминесценции регистрировались в области длин волн 430 – 700 нм с помощью волнового спектрометра «AvaSpec-ULS2048L-USB2» («Avantes», Голландия), Возбуждение люминесценции осуществлялось посредством модуля спектрометра «AvaLight-LED», оснащенного УФ светодиодом с максимумом длины волны 355 нм. Спектр люминесценции регистрировался посредством фокусируемой UV/VIS коллиматорной линзы с оптическим волокном спектрофотометра, расположенной под углом 45 градусов к нормали. Криостат использовался в качестве устройства для контроля и поддержания низкой температуры. Вся конструкция помещалась в светозащитный короб для исключения влияния на результаты измерений паразитных внешних источников излучения.

Спектры люминесценции исходных КС K_1 и K_3и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на их основебыли получены в диапазоне температур от 80 К до 300 К и приведены рисунках 1, 2. Для получения качественных спектров люминесценции определялось оптимальное время накопления излучения образцов. Для порошковых КС время накопления составило 0,4 секунды, а количество накоплений 500 шт, для пленок 10 секунд и 100 шт соответственно.

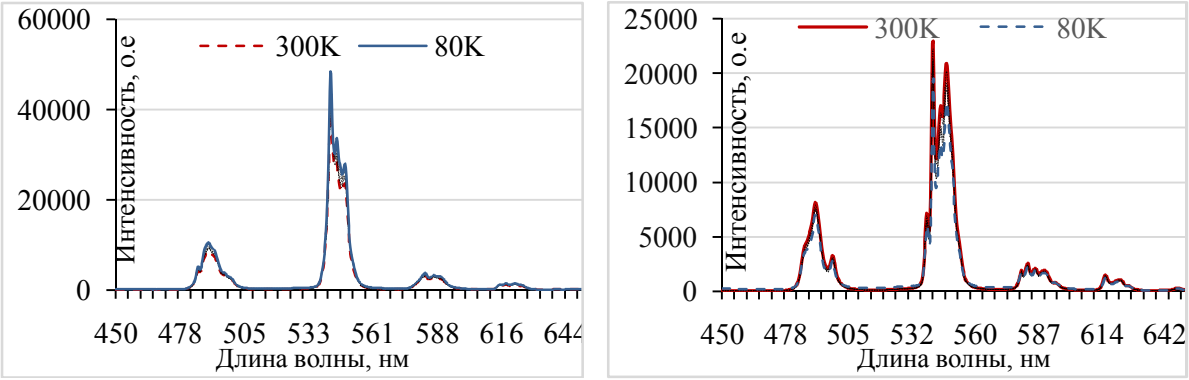


Рис. 1. Спектры люминесценции исходных КС $К_1$ и$К_3$

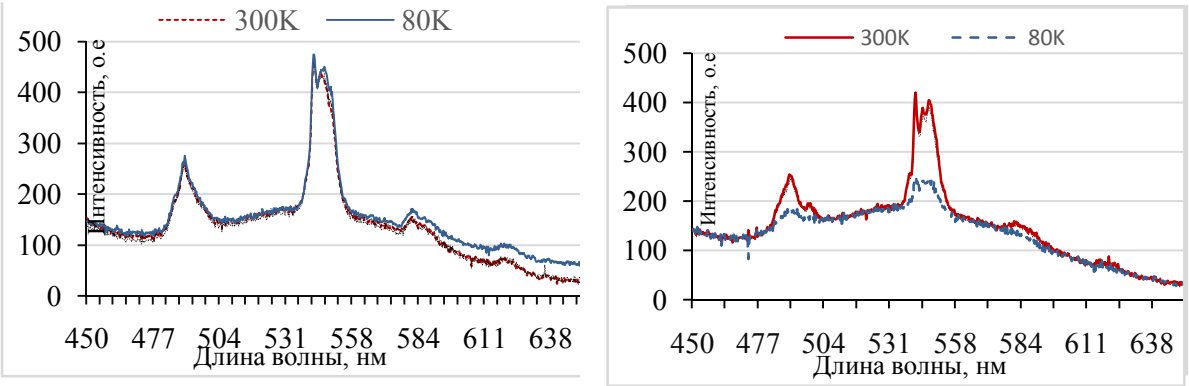


Рис. 2. Спектры люминесценции ПЛБ $К_1$ и $К_3$

При исследовании воздействия низких температур выявлено, что у исходных КС состава $TbL'_3 \cdot bipy$ и $H_3O[TbL'_4]$ возрастает интенсивность люминесценции, это связано с тем, что устойчивые комплексы способны передать большую энергию на ион тербия, а у комплексов состава $[TbL'_3 \cdot 2H_2O] \cdot 3H_2O$ и $[H_3O][TbL_3L']$ наоборот люминесцентные свойства снижаются, что можно объяснить тушащим действием молекул воды.У большинства исследуемых ПЛБ наблюдается нестабильность и неравномерность излучательных способностей, что свидетельствует о частичной или полной перестройке координационного узла, это подтверждается нарушением его симметрии на рисунке 2. ПЛБ состава $[TbL'_3 \cdot 2H_2O] \cdot 3H_2O$ теряет свои излучательные способности при понижении температуры за счет молекул воды.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.

СЕКЦИЯ

ФОТОХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРОМ И ОРГАНИЧЕСКИМИ ФОТОХРОМАМИ

В.В. Семионова[1], Е.М. Глебов[1], С.А. Сапченко[2], В.З. Ширинян[3]

[1]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, Россия

[2]Инситут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

[3]Институт органической химии им. Зелинского, г. Москва, Россия

semveronica2212@gmail.com

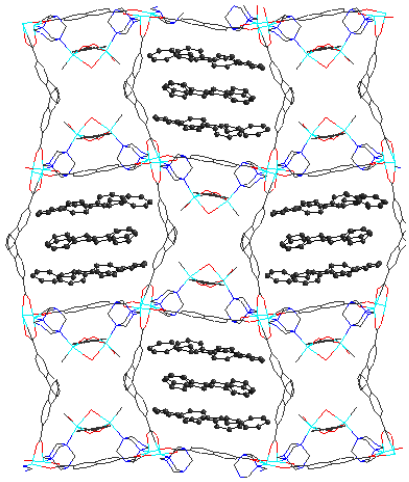
Органические фотохромные соединения в твердом состоянии представляют большой интерес для современной микроэлектроники. В твердом состоянии фотохромы более стабильны, поскольку к фотодеградации часто приводят побочные реакции, связанные с растворителем. Лишь немногие фотохромы активны в твердом состоянии, и квантовый выход обычно намного меньше, чем в растворе. Наша идея состоит в том, чтобы внедрить фотохром в полость металл-органического каркаса (MOF). Мы надеемся, что такие системы будут иметь более высокие квантовые выходы и будут более устойчивы к фотодеградации.

Для синтеза гибридных материалов мы использовали MOF $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]\cdot 5DMF\cdot H_2O$ (ndc^{2-} представляет собой 2,6-нафталиндикарбоксилат, ur – уротропин, dmf – N,N`-диметилформамид) с размерами каналов 10,5×10,5 Å и двумя фотохромами: *транс*-стильбеном [1] и диарилэтеном 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-оном) (DMTC) [2]. Аддукт-1 (*тран*с-стильбен + MOF) имеет состав 1:3 (см. рисунок 1). Аддукт-1 проявляет фотохимическую активность. Квантовый выход *транс-цис*-изомеризации стильбена в аддукте-1 равен 0,2, что на два порядка выше, чем в поликристаллическом состоянии. Аддукт обладает высокой фотостабильностью: в отличие от растворов в аддукте не наблюдалось побочных фотохимических реакций стильбена.

Аддукт-2 (DMTC + MOF) имел состав 1:1. Аддукт-2

проявлял фотохромные свойства, типичные для диарилэтенов. Квантовые выходы для Аддукта-2 были в 1,5 – 3 раза выше, чем для исходного DMTC. К сожалению, как DMTC так и Аддукт-2 подвергаются фотодеградации при длительном фотолизе, вызванном мономолекулярной побочной реакцией.

Таким образом, включение органических фотохромов в MOF представляется перспективным подходом для создания гибридных оптических материалов. Развивая этот подход, мы планируем создать аддукты с MOF семейства MIL-100, имеющие большие полости.



Фрагмент структуры Аддукта-1. Вид вдоль кристаллографической оси *a*. Для улучшения восприятия атомы водорода не показаны.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00161).

1. Semionova V.V., Glebov E.M., Korolev V.V., Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Fedin V.P. Photochemistry of supramolecular complex formed by trans-stilbene and the metal-organic coordination polymer // Inorg. Chim. Acta. 2014., V. 409 (part B)., P. 342 – 348.

2. Semionova V.V., Korolev V.V., Glebov E.M., Shirinyan V.Z., Sapchenko S.A. Photochromic properties of polycrystals: 2,3-diarylcyclopentenone and its adduct with a metal-organic coordination polymer // J. Struct. Chem. 2016., V. 57., № 6., P. 1216 – 1224.

ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА ЦИС-[$RuCl_2(DMSO)_4$]

С.Г. Матвеева[1], Е.М. Глебов[1], А.А. Шушаков[1], В.Ф. Плюснин[1], А.А. Мельников[2]

[1]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, Россия

[2]Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия

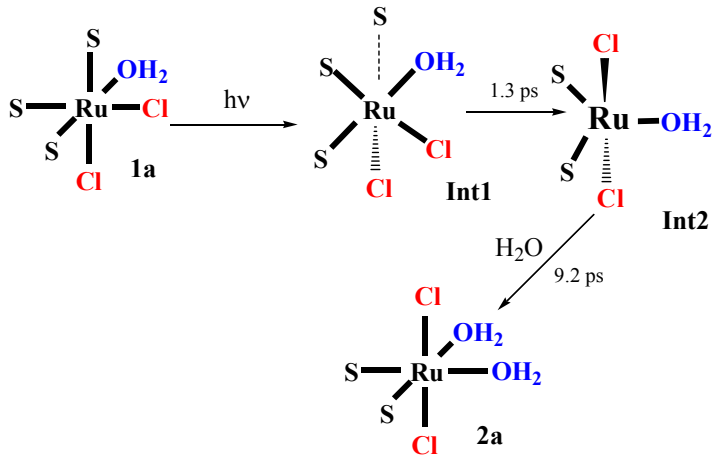
svetamat91@gmail.com

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является эффективным способом лечения рака. Для ее успешного применения в медицине необходимы фотосенсибилизаторы, которые не требуют присутствия кислорода в тканях. Комплексы рутения удовлетворяют этому условию.

При помощи стационарного фотолиза, лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой кинетической спектроскопии было показано, что комплекс цис-[$RuCl_2(DMSO)_4$] претерпевает фотоакватацию/перегруппировку в пикосекундном интервале времени.

Были обнаружены два интермедиата с характерными временами жизни 1,3 и 9,2 пс, был впервые предложен механизм реакции (см. рисунок).

Результатом работы является подробная информация о механизме фотопревращений комплекса цис-[$RuCl_2(DMSO)_4$], происходящих при лазерном облучении



Предложенный механизм фотоаквации/перестановки

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-33-00009.

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 3,3-ДИМЕТИЛ-7-ГИДРОКСИ-8-ФОРМИЛ-[2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2,1-[2]-ОКСАИНДАНА]

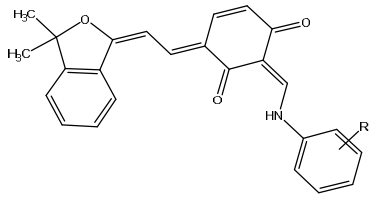
А.О. Буланов, С.Т. Нгуен, Ю.П. Туполова, Т.С. Колесникова, Р.Г. Арустамова

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

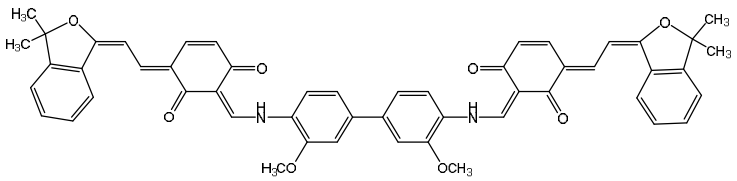
bob_1999@mail.ru

Направленный синтез новых производных спиропиранов позволяет в дальнейшем получать комплексные соединения на их основе, содержащие химически связанные, взаимовлияющие фрагменты, способные к отклику на определенные виды физических воздействий.

В этой связи нами были получены новые производные 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2] оксаиндана], на основе замещенного анилина типа 1, а также о-дианизидина типа 2. Согласно данным ЯМР-спектроскопии все новые производные существуют в виде плоских енаминокетонов, стабилизированных цепочкой водородных связей.



1



2

Строение полученных соединений подтверждены данными ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии, а также методами квантово-химического моделирования.

Были проведены квантово-химические расчеты с целью моделирования электронного и пространственного строения новых производных спиропирана, в том числе их электронных спектров. Исследованы флуоресцентные свойства и реакция комплексообразования с ионами солей переходных металлов в растворе.

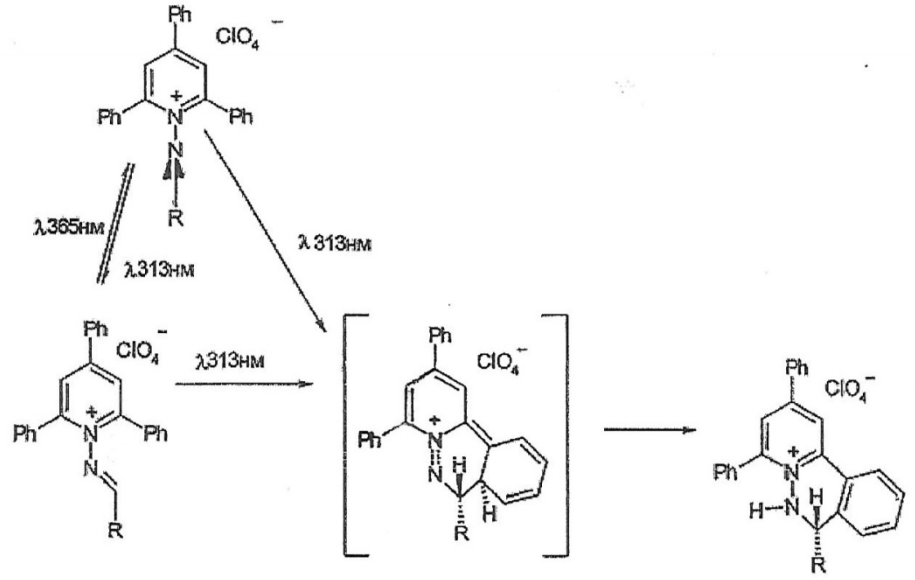
Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант ВнГр – 07/2017-19).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРАЗОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЗУЛЬТАТОВ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СООТВЕТСТВУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.С. Ореховский
Технион – Израильский институт технологии,
г. Хайфа, Израиль
chorekho@gmail.com

В [1] группой сотрудников, включая автора настоящего доклада, с использованием координационных соединений с гидразонами в качестве лигандов, было обнаружено явление фотоинициированного вращения в гидразонах по линии N–N связи, с фиксацией фотоформы с противоположно направленными в одной плоскости неподелёнными парами иминного и аминного атомов азота, в отличие от исходной формы, где эти пары взаимно ортогональны. Проверка, проведённая на многих гидразонах произвольной структуры [2] показала, что это свойство в той или иной степени характерно для гидразонов любой структуры. Учёт этого явления помог нам разобраться с особенностями реакции фотоциклизации катионов 2,4,6-трифенилпиридиния в том случае, когда эти молекулы являются, к тому же, гидразонами. В [2] показано, что флуктуации спектров поглощения, отражающих процесс фотоциклизации в гидразонах, производных N-амино-2,4,6-трифенилпиридиния, объясняемые в [3] внутримолекулярной фотобисциклизацией, на самом деле объясняются использованием в процессе фотореакции немонохроматического источника света, из-за чего стала возможна параллельно идущая реакция фотоинициированного внутримолекулярного вращения в гидразонах с фиксацией структуры, называемой в гидразонах *скошенной*, при последующем облучении всё равно переходящей в форму с замыканием 6-членного цикла с одной стороны молекулы исходного соединения. Все прилагаемые к докладу спектральные материалы показывают, что никаких данных, подтверждающих фотоинициированное замыкание 5-членного

цикла с другой стороны молекулы, нет, то есть представление фотореакции в гидразонах катионов 2,4,6-трифенилпиридиния, заявленное в [3], было ошибочным. Вместо него предложено новое объяснение и представлена (см. рисунок) уточнённая полная схема процессов в изучаемой фотореакции, исключающая стадию бисциклизации.



Уточнённая схема процессов в реакции фотоциклизации азометиновых производных (гидразонов) катионов N-амино-2,4,6-трифенилпиридиния, имеющих место в случае использования немонохроматического источника облучения

1. Гиляновский П.В., Княжанский М.И., Бурлов А.С., Коган В.А., Ревинский Ю.В., Ореховский В.С. Люминесценция и фотохимия ВКС металлов с 4-салицилиденамино-1,2,4-триазо-лом // Координационная химия. 1985., Т. 11., № 7., С. 889 – 895.

2. Попов Л.Д., Ореховский В.С., Ревинский Ю.В., Шепеленко Е.Н., Бородкин С.А., Корецкий И.В. Люминесцентные и фотохимические свойства гидразонов ароматических альдегидов // ЖОХ. 2017., Т. 87., С. 753 – 759.

3. Tymyanskii Ya.R., Feygelman V.M., Makarova N.I., Knyazhanskii M.I., Kharlanov V.A., Orekhovskii V.S., Zhdanova M.P., Zvezdina E.A. Photochemistry of pyridinium solts. 2: Photobiscyclization of N-azomethine pyridinium derivatives // J. Photochem. & Photobiol. 1990., T. 54., P. 91 – 97.

ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА ИОНА Fe(III) С ДИТИОКАРБАМАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МЕХАНИЗМЕ

А.В. Михейлис, В.Ф. Плюснин

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, Россия

mikheylis@kinetics.nsc.ru

Дитиокарбаматные комплексы (лиганд dtc^- = $^-S_2CNR_2$) переходных металлов широко используются в аналитической химии, органическом синтезе, медицине и биологии. Они проявляют фотохимическую активность в присутствии галогенуглеводородов, которые являются хорошими акцепторами электронов. Однако фотохимия таких комплексов исследована в основном стационарными методами, поэтому природа промежуточных частиц и механизм фотопроцессов для многих систем остаются неизвестными.

С помощью лазерного импульсного фотолиза мы показали, что фотохимические процессы для дитиолатных комплексов ионов Cu(II) и Ni(II) протекают с образованием промежуточных димеров, тримеров и тетрамеров [1]. Для дитиолатных комплексов Fe(III) механизм фотохимических превращений остается неизвестным. Из стационарных экспериментов известно только, что для комплекса $Fe(dtc)_3$ конечным продуктом фотолиза в таких растворителях, как $CHCl_3$ и CCl_4, является комплекс $Fe(dtc)_2Cl$. Квантовый выход зависит от концентрации галогенсодержащего соединения в нейтральном растворителе (ацетонитрил) и природы заместителей у dtc^- лиганда.

В литературе на основе стационарного фотолиза предложены противоречивые механизмы фотолиза $Fe(dtc)_3$. В работе [2] представлен механизм, связанный с образованием $dtc^\bullet$ радикала и иона Fe(II):

$$[Fe^{III}(dtc^-)_3] \xrightarrow{h\nu} [(dtc^-)_2Fe^{II}(dtc^\bullet)]^* \qquad (1)$$

$$[(dtc^-)_2Fe^{II}(dtc^\bullet)]^* + RX \longrightarrow [Fe^{III}(dtc^-)_2X] + Rdtc \qquad (2)$$

В другой работе [3] предполагается перенос электрона с возбужденного комплекса на молекулу галогенуглеводорода и появление иона Fe(IV):

$$[Fe^{III}(dtc^-)_3] \xrightarrow{h\nu} [Fe^{III}(dtc^-)_3]^* \quad (3)$$

$$[Fe^{III}(dtc^-)_3]^* + RCl \longrightarrow [Fe^{IV}(dtc^-)_3^+ \ RCl^{-\bullet}] \quad (4)$$

Интересно, что для комплекса $Fe^{IV}(dtc)_3BF_4$ предложен двухэлектонный перенос электрона [6]

$$[Fe^{IV}(dtc^-)_3]^+ \xrightarrow{h\nu} [Fe^{II}(dtc^-)_2...dtc^+]^* \quad (7)$$

$$dtc^+ + dtc^+ \longrightarrow (dtc)_2^{2+} \quad (10)$$

На основании импульсных измерений для комплексов $Cu(dtc)_2$ и $Ni(dtc)_2$ [1] можно предположить, что для комплекса $Fe(dtc)_3$ в первичном процессе образуется $dtc^\bullet$ радикал, координированный с ионом железа одним атомом серы, а затем происходит перенос электрона на акцептор (галогенуглеводород – RX)

$$[Fe^{III}(dtc^-)_3] \xrightarrow{h\nu} [(dtc^-)_2Fe^{II}(dtc^\bullet)]^* \quad (1)$$

$$[(dtc^-)_2Fe^{II}(dtc^\bullet)]^*...RX \longrightarrow [XFe^{III}(dtc^-)_2(dtc^\bullet)] + R^\bullet \quad (2)$$

Промежуточный комплекс $[XFe^{III}(dtc^-)_2(dtc^\bullet)]$ может затем участвовать в различных реакциях с образованием многоядерных кластеров. Мы расчитываем для $Fe(dtc)_3$ определить механизм реакций и природу кластеров с помощью лазерного импульсного фотолиза с детектированием промежуточного поглощения в широкой спектральной области и экспериментов с варьированием концентрации исходного комплекса и интенсивности лазерного импульса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (18-13-00246).

1. Solovyev A.I., Mikheylis A.V., Plyusnin V.F., Shubin A.A., Grivin V.P., Larionov S.V., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. Photochemistry of dithiophosphinate $Ni(S_2P(i\text{-}Bu)_2)_2$ complex in CCl_4 Transient species and TD-DFT calculations // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2019., V. 381., A. 111857.

2. Miessler G.L., Zoebisch E., Pignolet L.H. Photochemistry of dithiocarbamato complexes. 2. Photolysis of iron(III) and iron(IV) complexes // Inorg. Chem. 1978., V. 17., № 12., P. 3636 – 3644.

3. Schwendiman D.P., Zink J.I. Photoredox photochemistry of tris (dibenzyldithiocarbamato) iron(III) // J. Amer. Chem. Soc. 1976., V. 98., № 15., P. 4439 – 4443.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ И СВОЙСТВ СРЕДЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III) И ЦИНКА(II)

А.Ю. Критская, М.Б. Берези, Е.В. Антина
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия
AYNikonova@mail.ru

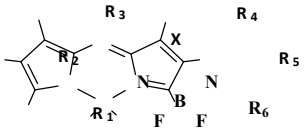
В настоящее время существенный научный и практический интерес вызывают люминофоры на основе дипиррометенатов бора(III) и цинка(II), которые отлично зарекомендовали себя в качестве флуоресцентных зондов и красителей для визуализации отдельных компонентов биологических систем, фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, компонентов активных сред лазеров на красителях. Для успешного практического применения этих соединений важнейшими являются представления не только о спектральных характеристиках, но и о количественных показателях фото- и термостабильности, а также механизмах процессов фотодеструкции в зависимости от особенностей их молекулярного строения, природы растворителя и пр.

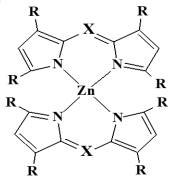
В связи с этим цель настоящей работы заключалась в изучении влияния типов структурной модификации дипиррометенатов бора(III) и цинка(II) на их фотостабильность в растворах толуола и циклогексана, а также термостабильность твердых образцов.

В качестве объектов исследования выбраны комплексы B(III) и Zn(II) **1** – **12** с алкил-, фенил- и галогензамещенными дипиррометенами и их *мезо*-аза-аналогами.

Дипиррометенаты бора(III) и цинка(II) устойчивы в растворах неполярных и ароматических растворителей при рассеянном освещении в течение длительного времени. Однако при УФ-облучении комплексы **1** – **12**, как и все другие красители, склонны к выцветанию с различной скоростью, зависящей от особенностей строения их молекул. Во всех случаях деградация красителя сопровождается уменьшением интенсивности $S_0 \rightarrow S_1$ полосы без смещения ее положения и заканчивается полным

обесцвечиванием раствора вследствие разрушения π-сопряжения в дипиррометеновом хромофоре.





1–8

1: $R_1=R_3=R_4=R_6=CH_3$; X=CH
2: $R_1= R_2=R_3=R_4= R_5=R_6=CH_3$; X=CH
3: $R_1=R_3=R_4=R_6=CH_3$; $R_2=R_5= C_7H_{15}$; X=CH
4: $R_1=R_3=R_4=R_6=CH_3$; $R_2=R_5=CH_2Ph$; X=CH
5: $R_1=R_3=R_4=R_6=Ph$; X=CH
6: $R_1=R_3=R_4=R_6=Ph$; X= N
7: $R_1=R_3=R_4=R_6=Ph$; $R_2=R_5=Cl$; X=N
8: $R_1=R_3=R_4=R_6=Ph$; $R_2=R_5=Br$; X=N

9-12

9: R: CH_3; X: CH
10: R: CH_3; X: Ph
11: R: Ph; X: CH
12: R: Ph; X: N

В зависимости от особенностей молекулярной структуры соединений **1** – **12** величина периода полураспада в циклогексане колеблется в очень широком интервале – от 19 до 276 часов.

При УФ облучении (365 нм) BODIPY **1** – **8** подвергаются фотодеградации с константами скорости $6.87\cdot10^{-6}$ – $0.52\cdot10^{-6}$ c^{-1}. Наиболее фотостабильным является тетрафенилзамещенный BODIPY **5**.

BODIPY **1** – **6** являются термически стабильными красителями в интервале t = 258 – 361°C. Наибольшее увеличение (на 100°C) термической стабильности достигается путем замены в *3,3',5,5'*-положениях дипиррометенового остова метильных групп BODIPY **1** на фенильные (BODIPY **5)**. Увеличение протяженности 2,6-алкильных заместителей приводит к росту температуры начала деструкции BODIPY **2–4** на 80 °C по сравнению с незамещенным BODIPY **1**. Замена метинового *мезо*-спейсера на аза-группу практически не влияет на термическую стабильность аза-BODIPY **6** по сравнению с незамещенным аналогом BODIPY **5**.

Проведенные исследования показали, что зависимость изменения фотостабильности BODIPY от строения молекулы симбатна их термостабильности.

Арильное замещение (3,3',5,5'- или *мезо*- положения) в молекуле дипиррометенов существенно увеличивает фото- и термостабильность их Zn-комплексов по сравнению с алкилированными аналогами.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

***О.А. Райтман*[1,2]**

[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

rightman@mail.ru

Фотохромные вещества занимают особое место среди соединений, представляющих интерес для молекулярной электроники [1]. Материалы на основе органических фотохромов используются для создания оптически активных регистрирующих сред, фоторегулируемых хемосенсорных систем, рабочих элементов запоминающих устройств, молекулярных переключателей и др. [2 – 3]. В ряду оптически активных соединений спиропираны и их производные спирооксазины выделяются благодаря высокой светочувствительности и интенсивному окрашиванию в видимом диапазоне [4]. Среди большого разнообразия известных в настоящее время спиросоединений, особое место занимают фотохромы индолиновой серии (см. рисунок 1), обладающие высокими значениями эффективности фотореакции и широкой спектральной разделенностью фотопереключаемых изомеров.

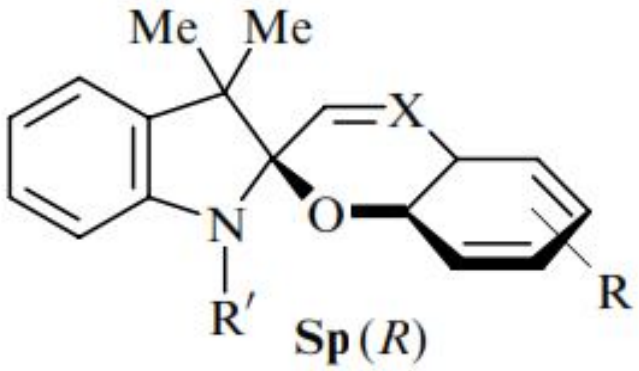


Рис. 1. Спиросоединения индолинового ряда. X = C; N

Для большинства практических приложений требуется высокая организация фотохромных молекул на рабочей

поверхности того или иного устройства. С этой точки зрения, метод Ленгмюра-Блоджетт, обеспечивающий самоорганизацию дифильных соединений на границе раздела фаз, необходимую для достижения заданной молекулярной архитектуры, представляется наиболее перспективным. Однако дифильные фотохромные соединения до сих пор остаются недостаточно изученными как в растворах, так и в ультратонких пленках, прежде всего из-за сложности их синтеза, а также в связи с возможным нежелательным изменением их фотофизических характеристик, обусловленным введением углеводородной цепи. Кроме того, для исследования и использования наноразмерных систем на границе раздела фаз требуется создание новых методов анализа, отличающихся низким пределом обнаружения, высокой селективностью и экспрессностью, возможностью использования их "вне лаборатории". Одним из новых методов для изучения поведения ультратонких пленок на границе раздела твердое тело/жидкость является спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (см. рисунок 2), обладающая несомненными преимуществами перед громоздкими и сложными спектрометрами, проведение одного эксперимента на которых занимает довольно продолжительное время.

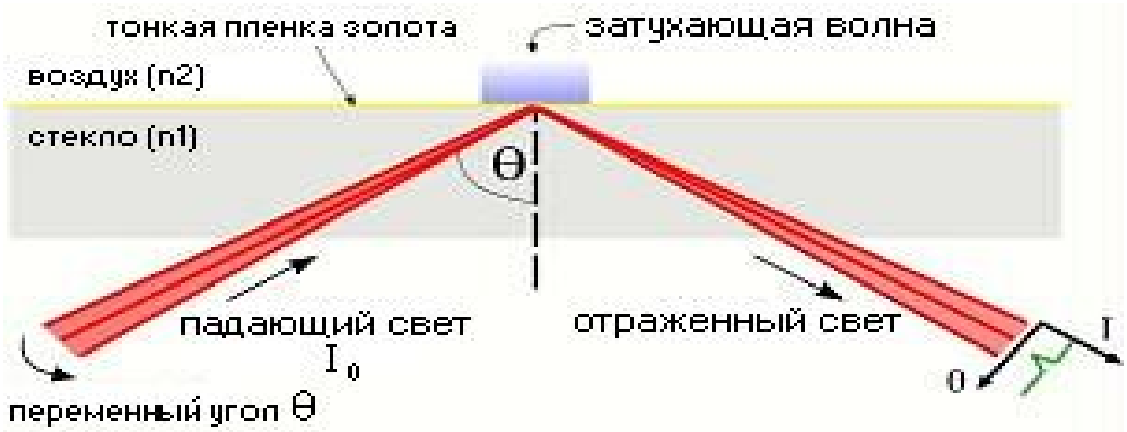


Рис. 2. Феномен поверхностного плазмонного резонанса

В лекции рассматриваются основы феномена полного внутреннего отражения света, явления поверхностного плазмонного резонанса (ППР) и возможность спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса *in situ* оценивать

оптические константы, геометрию тонких пленок и некоторые другие физическо-химические характеристики иммобилизованных на поверхности веществ. Показано использование этого метода в качестве средства контроля за механическими и информационными функциями молекулярных машин. Рассмотрено сочетание поверхностного плазмонного резонанса с электрохимическими методами исследования. Кроме того, показана возможность использования спектроскопии ППР для создания оптических сенсоров на основе молекулярно импринтированных полимеров. Особое внимание будет уделено вопросам применения метода поверхностного плазмонного резонанса для изучения оптических, хемосенсорных и других физико-химических свойств фотохромных соединений спиропиранового ряда в растворах и на границе раздела фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_а

1. Shirota Y., Kageyama H. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices // Chem. Rev. 2007., V. 107., № 2., P. 953.

2. Барачевский В.А., Валова Т.М. Спектрально-кинетическое исследование отрицательного фотохромизма систем на основе комплексов спиропиранов с ионами металлов // Оптика и спектроскопия. 2017., Т. 123., № 3., С. 377.

3. Hasegawa T., Terabe K., Tsuruoka T., Aono M. Atomic Switch: Atom/Ion Movement Controlled Devices for Beyond Von-Neumann Computers // Adv. Mater. 2012., V. 24., № 1., P. 252.

4. Ivakhnenko D.A., Shokurov A.V., Lyubimova G.V., Zaichenko N.L., Arslanov V.V., Raitman O.A. Photochromic transformations of amphiphilic spiropyran in acetonitrile solutions and at the air/water interface // Rus. Chem. Bull. 2018., V. 67., № 12., P. 2266 – 2270.

СЕКЦИЯ

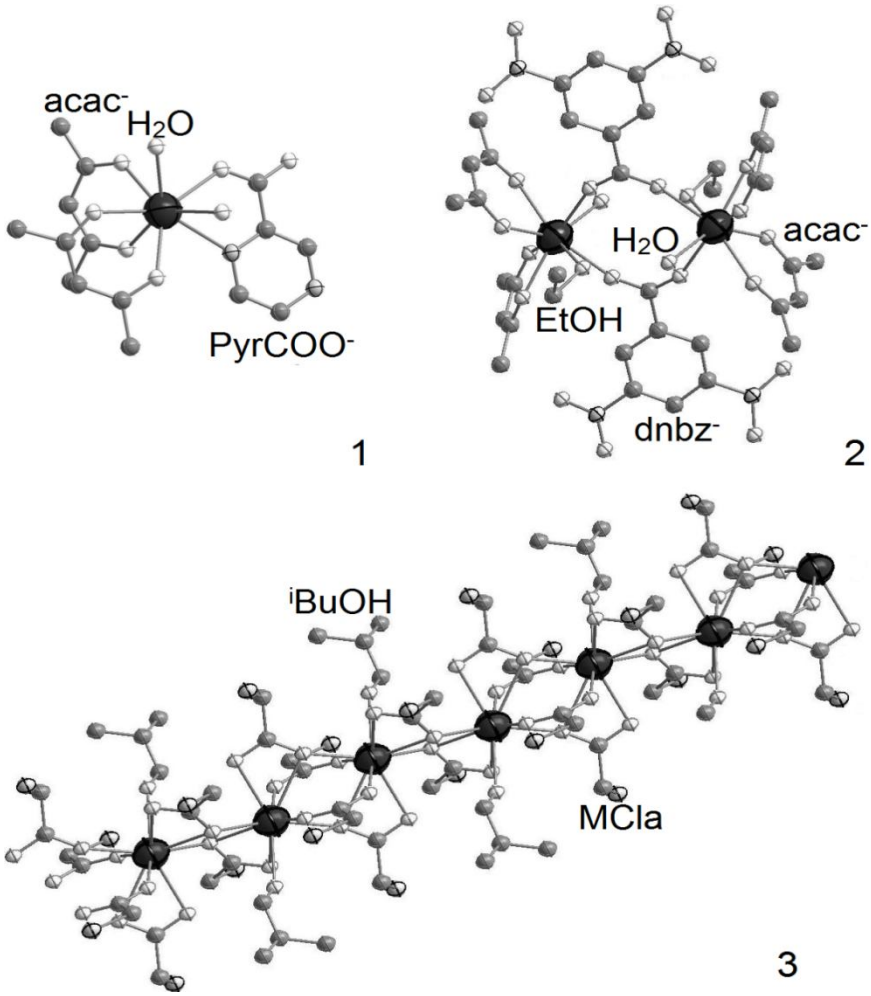
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ТРИС(β-ДИКЕТОНАТЫ) ЛАНТАНИДОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ – МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ

А.В. Гавриков, А.Б. Илюхин, Н.Н. Ефимов
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
penguin1990@yandex.ru

В настоящее время трис(β-дикетонатные) комплексы лантанидов $[Ln(BD)_3L_x]\cdot ySolv$ (BD – β-дикетонат-анионы, L – добавочные лиганды, Solv – молекулы растворителей) относятся к числу наиболее интенсивно исследуемых координационных соединений. Хотя структурное разнообразие этих комплексов фактически сводится к разнообразию добавочных лигандов L, диапазон проявляемых ими важных свойств достаточно широк и включает фотофизические [1] и магнитные [2], а также каталитические свойства и т.д. Однако преобладающее внимание при проведении подобных исследований уделяется модификации функциональных характеристик трис(β-дикетонатов) за счет варьирования добавочных лигандов L. Тогда как возможность модификации путем частичной (или полной) замены BD^- на другие анионы до сих пор остается значительно менее изученной. В то же время, имеющиеся результаты исследования комплексов, в структуре которых BD^- заменены на другие анионные лиганды (в частности, карбоксилат-анионы), свидетельствуют о возможности значительного улучшения физико-химических свойств таких комплексов по сравнению с исходными трис(β-дикетонатами), а также о большем структурном разнообразии таких комплексов (см. рисунок).

Настоящий доклад посвящен обсуждению указанных возможностей на примере комплексов состава $[Ln(BD)_{3-x}(RCOO)_xL_y]\cdot zSolv$ ($RCOO^-$ – карбоксилат-анионы). В частности, обсуждаются методы синтеза и структурное разнообразие указанных комплексов, а также результаты их исследования как молекулярных магнетиков (SMMs).



Структурное разнообразие комплексов состава $[Ln(BD)_{3-x}(RCOO)_xL_y]\cdot zSolv$: **1**-$[Ln(acac)_2(PyrCOO)(H_2O)_2]$; **2**-$[Ln_2(acac)_4(dnbz)_2(EtOH)(H_2O)]$; **3**-$[Ln(MCla)_3(^iBuOH)]_n$. $acac^-$ – ацетилацетонат анионы, $PyrCOO^-$ – пиразин-2-карбоксилат анионы, $dnbz^-$-3,5-динитробензоат анионы, MCla – монохлорацетат анионы

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 16-13-10407.

1. Kaczmarek A.M. Lanthanide “chameleon” multistage anti-counterfeit materials // Adv. Funct. Mater. 2017., V. 27., A. 1700258.

2. Koroteev P.S. Synthesis, structure, and physical properties of new rare earth ferrocenoylacetonates // Dalton Trans. 2016., V. 45., P. 6405 – 6417.

DETERMINATION OF STRUCTURES OF Cu(II) AND Ni(II) COMPLEXES BASED ON SCHIFF BASES CONTAINING PYRIMIDINE FRAGMENTS BY COMBINE EXPERIMENTAL AND THEORETICAL APPROACHES

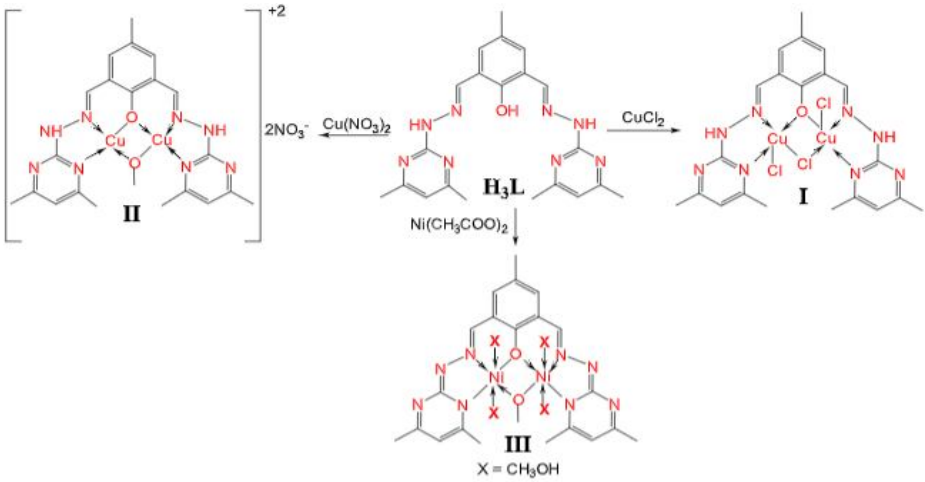
V.V. Lukov, A.A. Tsaturyan, Yu.P. Tupolova, I.V. Pankov, L.D. Popov, K.B. Gishko, V.A. Chetverikova, I.N. Shcherbakov
Southern federal university, Rostov-on-Don, Russia
vlukov@mail.ru

The presented report is the continuation of our study devoted to revelation of magnetostructural correlations for binuclear complexes based on 2.6-diformyl-4-methyl-phenol [1]. The main peculiarity of research is the combined approach including complimentary usage of both experimental methods and quantum-chemical modeling. The novel binuclear complexes $[Cu_2H_2L(\mu\text{-}OCH_3)](NO_3)_2$ and $[Ni_2L(\mu\text{-}OCH_3)\bullet 4CH_3OH]$, where H_3L – 2,6-diformyl-4-methyl-phenol-4,6-dimethyl-pyrimidyl hydrazone based on copper(II) nitrate and nickel(II) acetate have been synthesized and studied by IR and electronic spectroscopy, conductivity measurements, TGA and magnetochemical measurements as well as quantum-chemical calculations. The binuclear type II Cu(II) complex revealed rather strong antiferromagnetic exchange interaction ($2J = -410$ cm^{-1}), the experimental exchange parameter correlates well with DFT-BS calculated one ($2J_{calc} = -415{,}7$ cm^{-1}). In addition, the calculation protocol proposed by us makes possible to predict structure of compounds, on basis of the quantum chemical calculation's results of their various properties. The Ni(II) complex possesses pseudo octahedral structure of coordination unit due to axially coordinated water molecules.

The reaction between H_3L and Ni(II) or Cu(II) salts generates complexes I – III (figure 1).

The magnetic properties of complex I exhibited rather unusual character. The comparison of 2J values for complex I (table 1) with the similar Cu(II) metallochelates known in literature revealed that the closest 2J value can be attributed to complex based on bis-(8-quinolylhydrazone) with out-of-sphere coordination of the chlorine atom. The magnetochemical studies of complex II have been

shown more strong exchange antiferromagnetic interaction than in the complex I based on copper(II) chloride. (Table 1). To understand the influence of bridging between paramagnetic centers on 2J values, DFT-BS calculations were performed for complex II.



Synthetic scheme and proposed molecular structure of ligand H_3L and its Cu(II) (**I**, **II**) and Ni(II) (**III**) coordination compounds

Table 1

The data of magnetic measurement for complexes **I** and **II**

Complex	*T*, K	μ_{eff}, B.M.[a]	$-2J$, cm^{-1}	*g*	R
I	295	1.59	193	2.14	1.47
	10.2	0.18			
II	300	1.15	410	2.07	0.75
	146	0.55			

[a]μ_{eff} were calculated per one copper ion

The adequacy of used quantum chemical approach to the interpretation of magnetic properties of such exchange coupled system is supported by the excellent agreement between the theoretical and experimental 2J values as well as X-ray data [1].

1. Lukov V.V., Tsaturyan A.A., Tupolova Y.P., Levchenkov S.I., Vlasenko V.G., Popov L.D., Pankov I.V., Poler J.C. Crystal structure and nontrivial magnetic properties of CuII binuclear complex based on 4-methyl-2,6-bis{[2-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)hydrazono]-methyl}phenol // Mendeleev Communications. 2019., V. 29., № 1., P. 43 – 46.

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ(III) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА И ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Ю.А. Брылева[1,3], А.М. Агафонцев[2,3], Л.А. Глинская[1], В.Ю. Комаров[1,3], М.И. Рахманова[1], А.В. Ткачев[2,3]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, г. Новосибирск, Россия

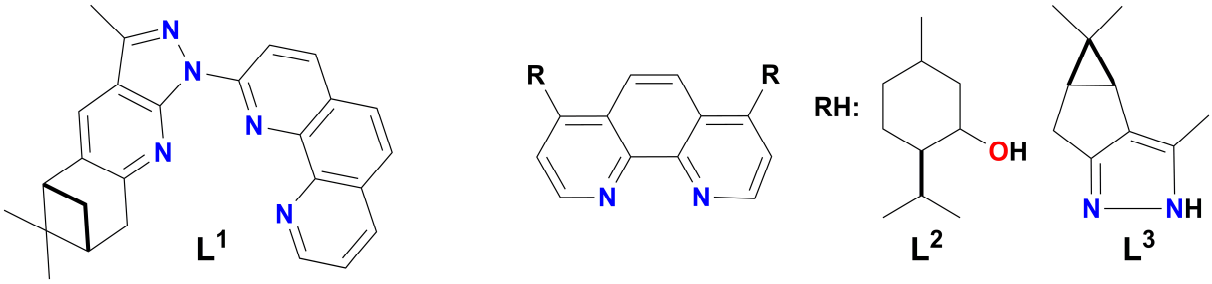
[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, г. Новосибирск, Россия

[3]Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

bryleva@niic.nsc.ru

Перспективно получение и исследование комплексов лантанидов(III) с хиральными лигандами, содержащими фрагменты молекул-флуорофоров (например, 1,10-фенантролина) и природных терпенов, поскольку такие соединения могут обладать ценными фотофизическими и магнитными свойствами.

Исследовано комплексообразование ионов Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+} с лигандами, содержащими фрагменты Phen и терпенов ((−)-α-пинена (L^1), (−)-ментола (L^2) (+)-3-карена (L^3)). Синтезированы комплексы $[LnL_2(NO_3)_3]$ и $[LnL_2(hfac)_3]$ (hfac = гексафторацетилацетонат-ион). Строение комплексов изучено методами ИК-спектроскопии, РФА и РСА.



Полученные соединения обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра в твердой фазе при 300 K. Исследованы фотофизические свойства соединений, установлено влияние входящих в состав комплексов терпенсодержащих лигандов и противоионов на люминесцентные свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00239.

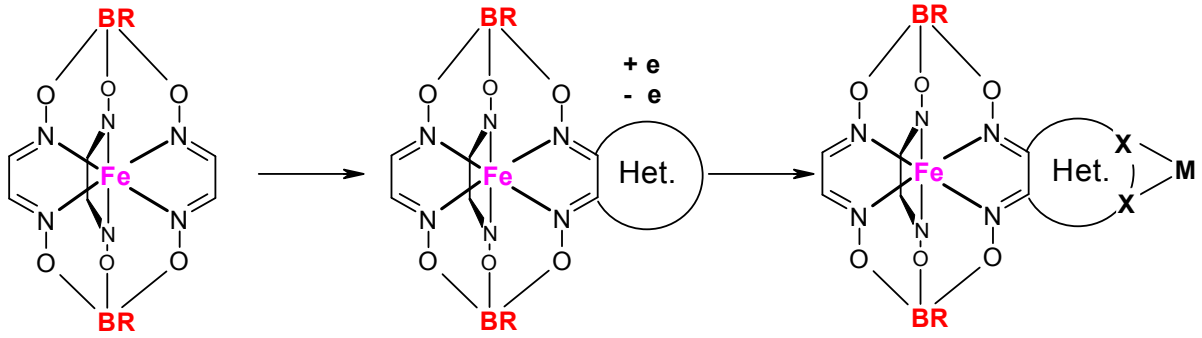
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)

М.А. Вершинин

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

mvershinin@ngs.ru

Бор-сшитые трис-диоксиматные клатрохелаты железа представляют собой класс клеточных координационных соединений, сочетающих значительную химическую устойчивость и механическую жесткость молекулы с возможностью направленной апикальной или реберной модификации. Это позволяет синтезировать комплексы с варьируемыми физико-химическими свойствами, такими как оптические спектры, металл/лиганд-центрированные электрохимические процессы, каталитическая активность, бистабильность, и т. д. [1].



В докладе будут представлены синтез новых клеточных комплексов и их характеризация различными спектроскопическими методами (1D и 2D ЯМР на ядрах: ^{1}H, ^{13}C, ^{11}B, ^{19}F и другие).

1. Voloshin Y.Z., Belaya I.G., Krämer R. Gage metal complexes. clathrochelates revisited. Cham: Springer. 2017., 467 p.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТРИМЕТИЛЭТИНИЛСИЛАНА

Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко
НИИ физики Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
tdanil1982@yandex.ru

В работе проведены расчеты электронного строения этинилтриметилсилана, а также молекулы C_2H_2 и радикала ($-C_2H$), в приближении теории функционала плотности (ТФП). На основе расчетных данных построены распределения плотностей электронных состояний (РПЭС) *s,p,d*-симметрии для центрального атома Si и *s,p*-симметрии для атомов углерода *C,* которые входят в состав как метильных групп, так и этинильной группы в сопоставлении с экспериментальным фотоэлектронным спектром (ФЭС) $(CH_3)_3SiC_2H$ [1] (см. рисунок 1).

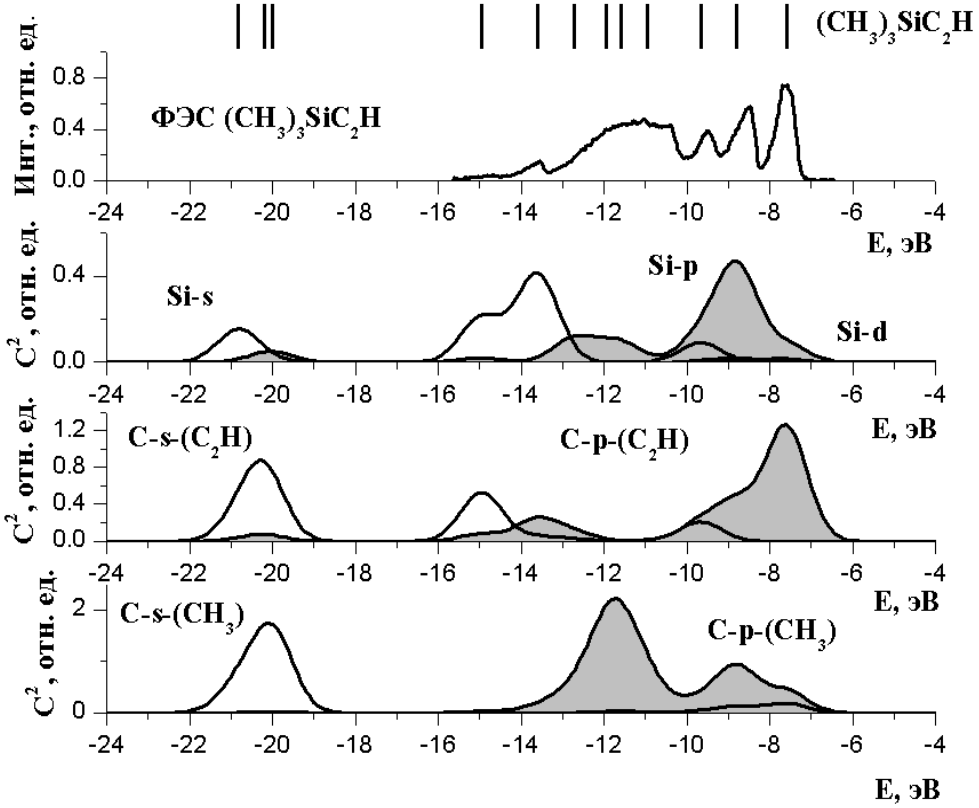


Рис. 1. Энергетическая диаграмма МО $(CH_3)_3SiC_2H$, ФЭС $(CH_3)_3SiC_2H$, РПЭС *s,p,d*-симметрии атома Si и *s,p*-симметрии для *C,* принадлежащих C_2H и CH_3

На рисунке 2 показаны 3D-изоповерхности основных связывающих молекулярных орбиталей $(CH_3)_3SiC_2H$. Связывающие взаимодействия атома Si с метильными функциональными группами в основном сохраняют характер, определенный ранее в работе [2]. Однако, кроме того наблюдаются дополнительные взаимодействиями с участием групповых $1\pi_u$ орбиталей ацетилена в области (–7,6 эВ).

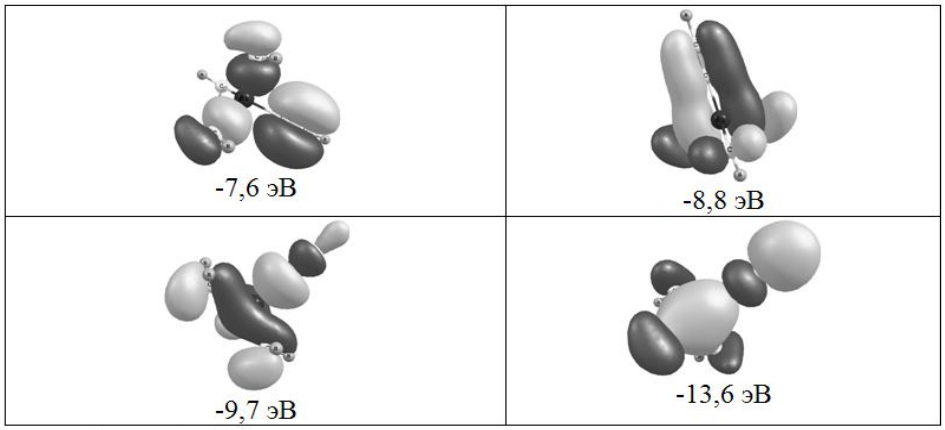


Рис. 2. 3D-изоповерхности основных связывающих молекулярных орбиталей $(CH_3)_3SiC_2H$

Основные химические связи атома кремния с этинильной группой осуществляются по σ-типу с участием Si-p $3\sigma_g$-групповой орбиталью (–9,7 эВ), а также с $1\pi_u$-групповой орбиталью (–8,8 эВ). Валентные Si-s АО комбинируют с $2\sigma_u$ и 1σ групповыми орбиталями ацетилена (–13,6 эВ, –15,0 эВ и –20,2 эВ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ,в рамках базовой части государственного задания проект № 3.6105.2017/8.9.

1. Bieri G., Brogli F., Heilbromer E., Kloster-Jensen E.A photoelectron spectroscopic investigation of the electronic structure of trimethylsilylhaloacetylenes // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. 1972/73., P. 67 – 82.

2. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. Рентгеноспектральное и теоретическое исследование электронного строения тетраметилсилана // Известия РАН. Сер. физ. 2015., Т. 79., № 11., С. 1576 – 1579.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТРИМЕЗИНАТА МЕДИ С ПОЛИПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ, КАК ПРЕКУРСОРОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Жинжило, И.Е. Уфлянд, А.А. Басс, Д.А. Иванова
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
i06993@yandex.ru

Металлоорганические каркасные структуры (MOF) представляют собой микропористые (линейные размеры полостей до 20 Å) или мезопористые (сечение пор от 2 до 50 нм) структуры с высокоразвитой площадью поверхности. Каркас MOF состоит из жестких органических молекул – линкеров, которые связывают вторичные структурные элементы, являющиеся кластерами или ионами металлов, координированные, чаще всего, атомами кислорода функциональных групп и гораздо реже другими неметаллами [1–3]. Нами синтезированы комплексы тримезината меди с полипиридиновыми лигандами в условиях постадийного синтеза методом “RT” в водно-спиртовом растворе. для подавления протонирования 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (тримезиновой кислоты, BTC) применяли гидроксид натрия вместо органического основания и на второй стадии проводили замещение ионов натрия на ионы меди. Полученный продукт последовательно обрабатывался абсолютным этанолом, затем метанолом и сухим метиленхлоридом, высушивался в вакууме при температуре 150 °C в течении 6 часов. Получен мелкокристаллический порошок фиолетового цвета с выходом 83,4%. Найдено: C – 34,2%; H – 0,29%; Cu – 30,91%. Вычислено: C – 34,59%; H – 0,4%; Cu – 30,5%. ИК-спектр: $\nu_{as}(COO^-)$ – 1578 см$^{-1}$, $\nu_s(COO^-)$ – 1372 см$^{-1}$. Разница $\Delta\nu$ ($\nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-) = 206$ см$^{-1}$) показывает, что BTC-лиганд выполняет бидентатно-мостиковую функцию и полученное вещество представляет собой координационный полимер (см. рисунок 1). На основе тримезинатата меди и полипиридинов синтезированы гетеролигандные комплексы: 2,2´-бипиридина (КП-1), 1,10-фенантролина (КП-2) и 4´-фенил-2,2´:6´,6´´-терпиридина (КП-3).

Изучено их термическое поведение и сорбционная способность по отношению к азоту и углекислому газу. Кривые сорбции-десорбции азота при 77 К приведены на рисунке 2. Анализ кривых позволяет судить о достаточно большой сорбционной способности изученных веществ. Комплексы КП-1 и КП-2 по сорбционной способности азота превосходят исходное вещество, а КП-3 уступает.

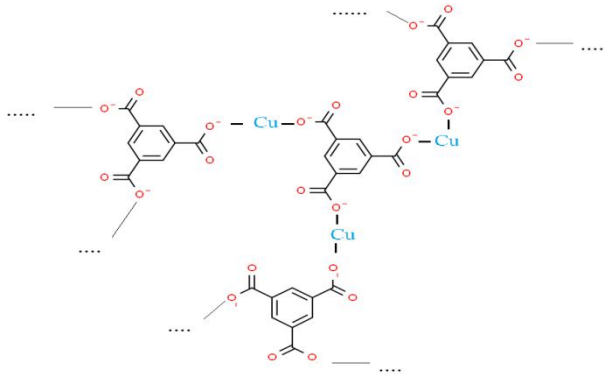


Рис. 1. Схематичное представление структуры тримезината меди Cu_3 (Try)2

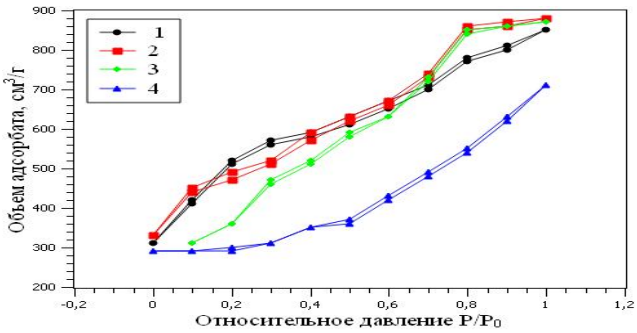


Рис. 2. Кривые сорбции десорбции азота при 77 К:
1 – тримезинат меди, 2 – КП-1, 3 – КП-2, 4 – КП-3

1. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Design and synthesis of coordination polymers with chelated units and their application in nanomaterials science // RSC Adv. 2017., V. 7., № 67., P. 42242 – 42288.

2. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Chemistry of polymeric metal chelates. Cham: Springer. 2018., P. 633 – 759.

3. Uflyand I.E., Zhinzhilo V.A., Lapshina L.S., Novikova A.A., Burlakova V.E., Dzhardimalieva G.I., Conjugated thermolysis of metal chelate monomers based on cobalt acrylate complexes with polypyridyl ligands and tribological performance of nanomaterials obtained // Chemistry Select. 2018., V. 3., № 31., P. 8998 – 9007.

ELECTRONIC SPECTRA AND MAGNETOCHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS OF 3d-METALS WITH ORGANOSILICON HYDROXYAMINES

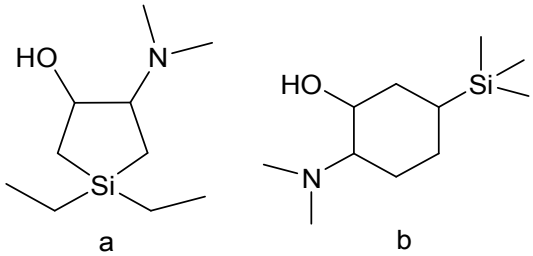
I.G. Konkina, Yu.I. Murinov

Ufa institute of chemistry of ufa federal research centre RAS, Ufa, Russia

irkonk@anrb.ru

The active development of the chemistry of organoelement compounds was stimulated by the efficiency of using these compounds in modern technology and in the creation of new materials [1]. Organosilicon compounds are used in the preparation of the currently sought-after low-valence forms of transition metals, heat-resistant materials, plant growth stimulants [2].

We have synthesized coordination compounds of the chelate type of three 3d-metals: cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with organosilicon hydroxyamines (L) a and b.



The compounds of the following composition MCl_2:2L were isolated by ligand exchange method and characterized by elemental analysis, melting point, molar conductivity, IR, electronic and NMR spectroscopy, and magnitudes of effective magnetic moments.

The electronic absorption spectra of violet $CoCl_2:2L_a$ and brown $CoCl_2:2L_b$ in acetone have parameters that are characteristic of the presence of equilibrium between the tetrahedral and octahedral configurations of the d^7 cobalt ion. There in the spectra are structured bands in the region of 14000 – 19000 cm^{-1}. Obviously, a superposition of the absorption bands corresponding to the $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ transitions in the tetrahedral field and $^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ to the octahedral one is observed. Effective magnetic moments (μ_{eff}) of $CoCl_2$:2L correspond to high-spin complexes without magnetic interaction, –4.57 μV for $CoCl_2:2L_a$ and 4,50 μV for $CoCl_2:2L_b$. However, their anomalous temperature dependence indicates also the presence of two

configurations in the solutions. Moreover, an equilibrium of an octahedral molecular complex with a doubly charged tetrahedral complex cation was established for $CoCl_2{:}2L_a$, while a solvolytic dissociation was noted for $CoCl_2{:}2L_b$. This may be due to steric hindrances during complexation with L_b.

The dependencies μ_{eff} – t° for these compounds have different character. A linear decrease of μ_{eff} with increasing temperature is observed for the $CoCl_2{:}2L_a$ complex, which most likely is associated with the transition to the tetrahedral configuration. This dependence passes through a maximum at 45 °C for $CoCl_2{:}2L_b$, which can be explained by a radical change in the coordination sphere when one ligand leaves it.

The presence of two configurations was also noted in solutions of $NiCl_2{:}2L$. The tetrahedron – square equilibrium is observed in solutions of the compound $NiCl_2{:}2L_a$, which is also reflected in the phenomenon of thermochromism. Blue solutions of this complex in acetone change color to light yellow-green when cooled.

Electronic spectra and the magnitudes μ_{eff} are characteristic of the octahedral structure of the $CuCl_2{\cdot}2L$. However, the presence of a weak temperature dependence of μ_{eff} may indicate the presence of a certain fraction of compounds of tetrahedral configuration. This is confirmed by the values of the molar conductivity and molecular masses of the copper complexes in this solvent.

The work was performed within the framework of the of the Ministry of Education and Science state task № AAAA- A17-117011910033-1.

All spectra were recorded on equipment at the Center for the Collective Use of UIC UFRS RAS.

1. Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. at all. Organoelement chemistry: promising growth areas and challenges // Russ. Chem. Rev. 2018., V.87., № 5., P. 393 – 507.

2. Tsurugi H., Mashima K. New Protocol to Generate CatalyticallyActive Species of Group 4–6 Metals by Organosilicon-Based Salt-Free Reductants // Chem. Eur. J. 2019., V.25., P. 913 – 919.

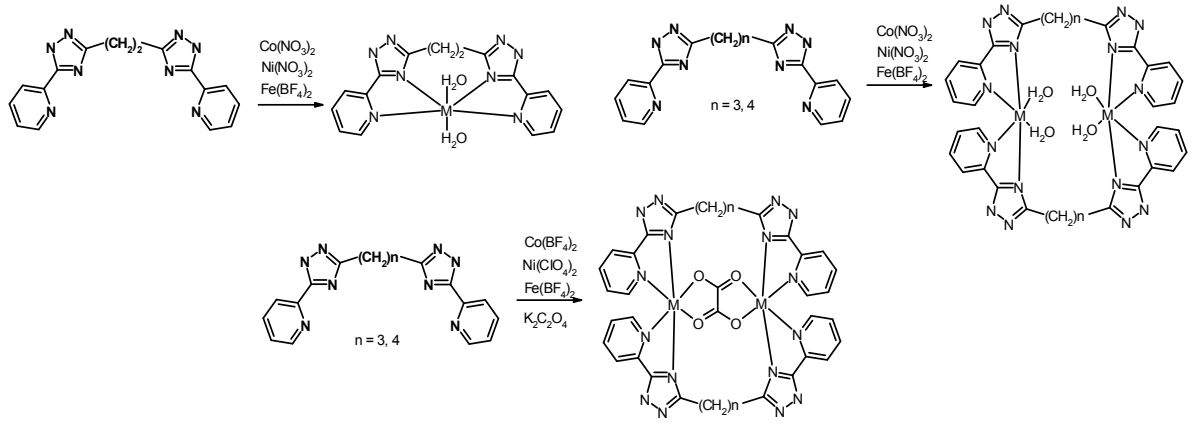
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ

И.О. Рюш, А.Н. Гусев

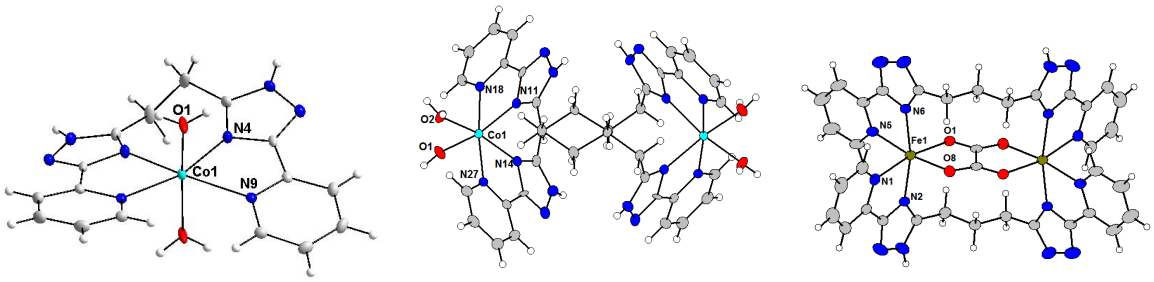
Крымский федеральный университет им. В.И.Вернадского, г. Симферополь, Россия

galex0330@rambler.ru

Бис-пиридилтриазолилалканы являются удобной матрицей для создания супрамолекулярных полиядерных комплексов с различной ядерностью. Однако наличие гибкого спейсера существенно уменьшает степень предсказуемости строения координационных кластеров и требует более глубокого исследования. В докладе проанализированы особенности получения, строения и свойствполиядерных координационных соединений Ni(II), Co(II), Fe(II) с бис-пиридил-триазолилалканами, в которых хелатирующиефрагменты связаны -$(CH_2)_n$- цепочками (n = 2, 3, 4).



Полученные комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, масс-, ИК-, УФ-спектроскопии. Молекулярное и кристаллическое строение соединений установлено методами РСА. Обнаружено, что для координационных соединений с длиной спейсера равной двум, более предпочтительным является мононуклеирующий способ координации в то время как дальнейшее увеличение числа метиленовых групп в спейсере лиганда до трех (n = 3) и четырех (n = 4) способствует выделению биядерных комплексов.



Были исследованы магнитные свойства полученных соединений. Установлено, что для биядерных комплексов реализуются слабые ферро- и антиферромагнитные взаимодействия между парамагнитыми центрами, в совокупности с эффектами расщепления в нулевом поле. Параметры спинового гамильтониана представлены в таблице.

Таблица 1

Параметры спинового гамильтониана для исследуемых комплексов

compound	D (cm^{-1})	g	zJ or J (cm^{-1})
$[Ni(L2)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	0,0	2,19	–
$[Co(L2)(H_2O)_2](NO_3)_2$	67,6	2,27	$zJ = -0{,}058$
$[Ni_2(L3)_2(H_2O)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	5,3	2,18	$J = +2{,}27$
$[Co_2(L3)_2(H_2O)_4](NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	66,1	2,49	$J = -0{,}082$
$[Fe_2(L3)_2(H_2O)_4](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$	5,7	2,03	$J = +0{,}84$
$[Ni_2(L4)_2(H_2O)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	5,2	2,20	$J = +1{,}65$
$[Co_2(L4)_2(H_2O)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	61,5	2,48	$J = -0{,}035$
$[Fe_2(L4)_2(H_2O)_4](BF_4)_4 \cdot 4H_2O$	5,9	2,06	$J = +0{,}89$
$[Ni_2(L3)_2(ox)](ClO_4)_2 \cdot 4MeOH$	14,0	2,35	$J = -40{,}0$
$[Co_2(L3)_2(ox)](BF_4)_2 \cdot 4MeOH$	75,8	2,74	$J = -9{,}4$
$[Fe_2(L3)_2(ox)](BF_4)_2 \cdot 4MeOH$	–5,1	2,37	$J = -6{,}60$
$[Ni_2(L4)_2(ox)](ClO_4)_2 \cdot 4H_2O \cdot 2C_3H_6O$	15,6	2,28	$J = -36{,}0$
$[Co_2(L4)_2(ox)](BF_4)_2 \cdot 4H_2O \cdot 2C_3H_6O$	46,3	2,57	$J = -10{,}8$
$[Fe_2(L4)_2(ox)](BF_4)_2 \cdot 4H_2O \cdot 2C_3H_6O$	–70,2	2,09	$J = -2{,}8$

Кроме этого комплексы кобальта проявляют слабый молекулярный магнетизм и демонстрируют полевую зависимость магнитной восприимчивости.

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С NHC-ЛИГАНДАМИ

С.С. Шаповалов, О.Г. Тихонова, А.В. Колос, И.В. Скабицкий
Институт общей и неорганической химии им. Н.С, Курнакова РАН, г. Москва, Россия
schss@yandex.ru

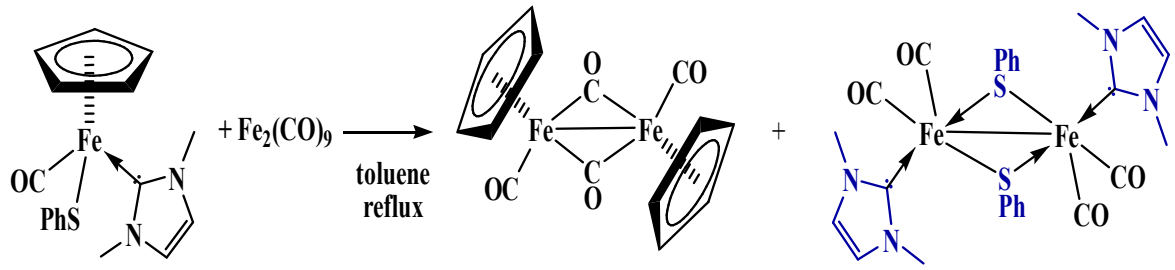
N-гетероциклические карбены (NHC) используются в качестве универсальных лигандов для синтеза координационных соединений железа и никеля, обладающих широкимспектром каталитических свойств [1]. Удобным способом синтеза подобных соединений является реакция комплексов Ni и Fe с 1,3-диметилимидазолилиден-2-карбоксилатом ($MeImCO_2$).

В ходе исследования было обнаружено, что комплексы циклопентадиенил железа (η^5-C_5H_5)$Fe(CO)_2Cl$, (η^5-C_5H_5)$Fe(CO)_2Br$ и [(η^5-C_5H_5)$Fe(CO)_2(CH_3CN)]PF_6$ взаимодействуют с $MeImCO_2$ в смеси толуол/ацетонитрил с образованием димера $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, т.е. в данной серии реакций $MeImCO_2$ неожиданно выступает в роли восстановителя.

Показано, что димер $(C_5H_5Fe(CO)_2)_2$ взаимодействует с $MeImCO_2$ и образуется продукт замещения CO-группы (η^5-$C_5H_5)_2Fe_2(CO)_3$(MeIm) (**I**) (MeIm = 1,3-диметилимидазол-2-илиден). Реакция **I** с избытком $SnCl_2$ в присутствии хлорид-аниона приводит к образованию гетрометаллического комплекса (η^5-C_5H_5)Fe(CO)(MeIm)$SnCl_3$ (**II**) с низким выходом. **II** также можно получить в реакции (η^5-C_5H_5)Fe(CO)(MeIm)I с избытком $SnCl_2$, а также в комплексе (η^5-C_5H_5)Ni(MeIm)$SnCl_3$ (**III**) из (η^5-C_5H_5)Ni(MeIm)I. Замещение тиолатной группы в присутствии избытка хлорида олова использовали для получения новой связи металл-олово. Димеры ((η^5-C_5H_5)$Fe(CO)_2SPh)_2$ и ((η^5-C_5H_5)$NiS^nPr)_2$ реагируют с карбоксилатом диметилимидазолия с образованием мономерных комплексов NHC никеля и железа: (η^5-C_5H_5)Fe(CO)(MeIm)SPh (**IV**) и (η^5-C_5H_5)Ni(MeIm)SnPr (V) соответственно. Гетерометаллические комплексы **II** и **III** получают по реакции **I** и **II** с избытком $SnCl_2$ с хорошим выходом. Для комплекса **II** можно наблюдать одноэлектронную квазиобратимую волну окисления при пике

потенциала 1,15 В с (ΔЕр = 87 мВ). Для комплекса **III** можно наблюдать одноэлектронную необратимую волну окисления при пиковом потенциале 0,84 В.

При взаимодействии карбенового комплекса железа **IV** с димерным карбонилом железа $Fe_2(CO)_9$ наблюдается перенос как карбенового, так и сульфидного лигандов. Карбен и тиолатный заместитель от циклопентадиенильного атома железа переносятся к карбонильному остову (см. рисунок). Продукт реакции представляет собой сокристаллизат двух симметричных димерных комплексов железа $[C_5H_5FeCO_2]_2$*$[Fe_2(SPh)_2(Me_2Im)_2(CO)_4]$, т.е. оба продукта реакции оказались в одном кристалле.



Реакция переноса лигандов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного фонда (грант 17-73-10503.).

1. Riener K., Haslinger S., Raba A., Höger M.P., Cokoja M., Herrmann W.A., Kühn F.E. Chemistry of iron n-heterocyclic carbene complexes: syntheses, structures, reactivities, and catalytic applications // Chem. Rev. 2014., V. 114., P. 5215.

КОМПЛЕКСЫ ДИФОСФОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

В.Ф. Шульгин[1], Ю.И. Балуда[1], Н.С. Певзнер[1], А.Н. Гусев[1], М.А. Крюкова[2], М.А. Кискин[3]

[1]Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия

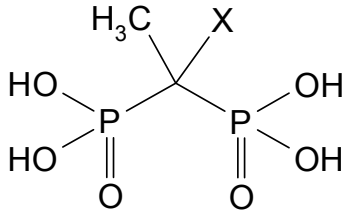
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

[3]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, Россия

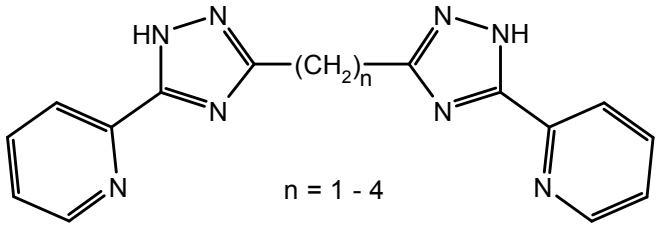
shulvic@gmail.com

Дифосфонатные лиганды способны реализовывать различные способы связывания с катионами металлов, что в сочетании с разнообразием геометрии координационных полиэдров создает предпосылки для получения координационных соединений с оригинальными молекулярными и супрамолекулярными структурами.

В данном сообщении обобщены результаты исследования комплексов некоторых дифосфоновых кислот и спейсерированных 2-пиридил-1,2,4-триазолов, которые являются удобной матрицей для сборки координационных соединений различной ядерности и топологии.



X = OH,NH_2



Установлено, что использование 2-пиридил-1,2,4-триазолов с длинным спейсером (n = 2 – 4) приводит к самосборке биядерных комплексов, в которых катионы металла соединены спейсерированным бис(2-пиридил-1,2,4-триазолом. При этом бифосфонатный лиганд может выполнять функцию терминального бидентатного лиганда (см. рисунок 1) или

дополнительно связывать два координационных полиэдра с образование димерных субединиц (см. рисунок 2).

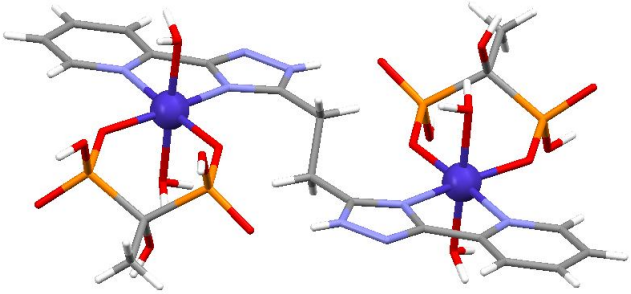


Рис. 1. Молекулярная структура $[Co_2(L4)\cdot 2H_2P^{OH}(H_2O)_4]^{2+}$

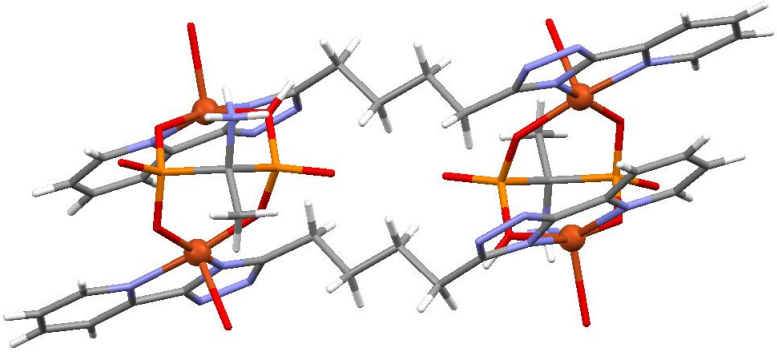


Рис. 2. Молекулярная структура $[Cu_4(L2)_2 2H_2P^{NH2}(H_2O)_4]$

Использование 2-пиридил-1,2,4-триазола с коротким монометиленовым спейсером позволяет дифосфоновым лигандам дополнительно связывать димерные субъединицы с образованием оригинальных тетраядерных комплексов (см. рисунок 3).

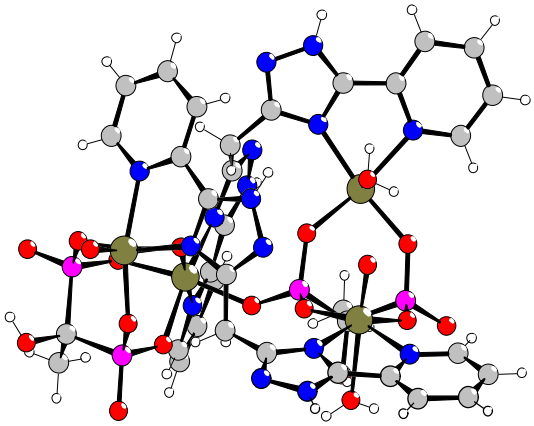


Рис. 3. Молекулярное строение $[(VO)_4(L1)_2H_2P^{OH}(H_2O)_2]$

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 18-13-00024.

КОМПЛЕКСЫ ТИОЦИАНАТА ДИСПРОЗИЯ С S-ТРИАЗИНОМ -МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ

К.А. Бабешкин[1], С.П. Петросянц[1], А.Б. Илюхин[1], Е.В. Белова[1,2], А.В. Гавриков[1], Н.Н. Ефимов[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

bkonstantan@yandex.ru

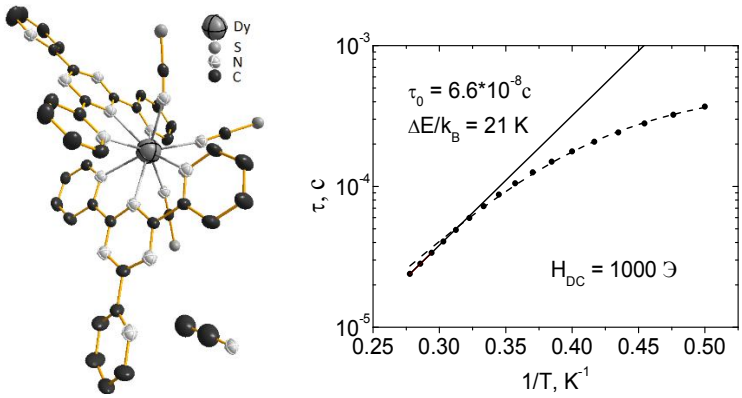
Наиболее перспективными для создания эффективных молекулярных магнетиков (SMM) являются комплексы *f*-элементов. Уникальность магнитных свойств ионов лантанидов, обусловленная природой *f*-орбиталей [1], определяет их перспективность в создании систем с интересными характеристиками. В свою очередь, бистабильность основного состояния иона Dy^{3+} ($4f^9$) в сочетании с его значительной магнитной анизотропией обуславливает наиболее вероятное (среди всех Ln^{3+}) проявление свойств SMM координационными соединениями именно этого лантанида.

В настоящей работе изучено взаимодействие $Dy(NCS)_3 \cdot 6H_2O$ с 2,4,6-трис(2-пиридил)-s-триазином (Tptz) в MeOH, MeCN иH_2O, которое приводит к образованию моноядерных нейтральных и ионных тиоцианатных комплексов с тридентатным лигандом Tptz – $[Dy(H_2O)(MeOH)(Tptz)(NCS)_3] \cdot Tptz$ (**1**), $[Dy(Tptz)_2(NCS)_3] \cdot MeCN$ (**2**) и $[Dy(H_2O)_3(Tptz)(NCS)_2] \cdot NCS \cdot Tptz \cdot 1{,}5H_2O \cdot 1{,}25MeOH$ (**3**), соответственно. Структурные особенности полученных соединений определены с привлечением данных РФА, ИК-спектроскопии и термоаналитических методов (ТГ и ДСК).

Магнитные свойства соединений **2** и **3** исследовали в диапазоне температур 2 – 300 К в магнитном поле 5000 Э. Магнитное поведение **2** и **3** определяется исключительно природой иона Dy^{3+}. С целью установления наличия у полученных комплексов свойств SMM, было проведено исследование магнитного поведения **2** и **3** в переменных магнитных полях. Для минимизации влияния эффекта квантового туннелирования в

этих комплексах, и, соответственно, увеличения времени релаксации, были проведены измерения изотерм частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости в оптимальном внешнем магнитном поле H_{DC} = 1000 Э.

Для определения параметров релаксационных процессов в комплексах **2** и **3**, проводили аппроксимацию зависимостей τ(1/T) с использованием различных наборов механизмов релаксации. Наилучшее приближение экспериментальных данных и теоретической кривой во всем температурном интервале (2 – 3,6 К) были получены для суммы прямого механизма релаксации и механизма релаксации Орбаха (см. рисунок).



Молекулярная структура комплекса **2** (слева). Зависимость времени релаксации комплекса **2** в магнитном поле 1000 Э от обратной температуры (справа). Сплошная линия – аппроксимация высокотемпературного участка уравнением Аррениуса; пунктирная линия – аппроксимация с использованием суммы прямого и орбаховского механизмов релаксации

Таким образом, комплексы **2** и **3** демонстрируют медленную релаксацию намагниченности при приложении постоянных магнитных полей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 16-13-10407).

1. Huang Ch. Rare earth coordination chemistry:fundamentals and applications. Singapore: John Wiley & Sons. 2010., 588 p.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С АЗОМЕТИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 4-БЕНЗОИЛПИРАЗОЛОНА

Ю.И. Балуда[1], А.Н. Гусев[1], М.А. Крюкова[2], I. Nemec[3]

[1]Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия

[2]Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

[3]Central european institute of technology, Brno, Czech Republic

yury.baluda@yandex.ru

Координационные соединения кобальта(II) представляют собой одно из перспективных направлений поиска новых молекулярных магнетиков (SMMs и SIMs). В частности, целевые свойства проявляют многие моноядерные комплексы кобальта(II) с основаниями Шиффа, где катион металла обладает КЧ = 4 и его тетраэдрическое окружение более или менее искажено в сторону квадратного [1]. В связи с этим, объектами настоящего исследования были выбраны комплексные соединения кобальта(II) с азометиновыми лигандами, полученными конденсацией 4-бензоил-3-метил-1-фенилпиразол-5-она и 2-хлор-анилина (HL1), а также 2-фторанилина (HL2).

Синтезированные комплексы являются нейтральными и имеют состав $Co(L1)_2$ (**1**) и $Co(L2)_2$ (**2**). Соединения были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, масс-спектрометрии. Монокристаллические образцы были исследованы методом рентгеноструктурного анализа.

Согласно результатам РСА (см. рисунок 1), комплексы **1** и **2** изоструктурны и имеют дискретное строение. Ион кобальта имеет КЧ = 4 и геометрию окружения, промежуточную между тетраэдром и квадратом. Длины связей Co–O в соединении **1** составляют 1,93 – 1,94 Å, связей Co–N 1,98 – 1,99 Å; угол O–Co–O равен 127,19°, угол N–Co–N достигает 133,17°; величины углов O–Co–N находятся в диапазоне значений 95,65 – 104,07°.

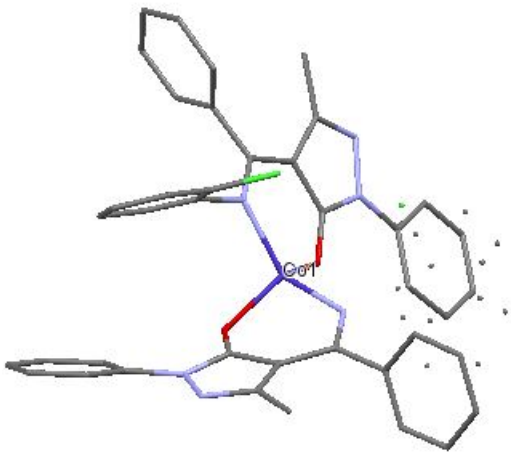


Рис. 1. Строение молекулы соединения **1**

Исследования динамической магнитной восприимчивости комплекса **1** в нулевом постоянном поле показали, что данное вещество обладает выраженным молекулярным магнетизмом (см. рисунок 2). Установлено, что величина энергетического барьера релаксации намагниченности составляет 29,5 К, $\tau_0 = 8{,}4 \cdot 10^{-9}$ с.

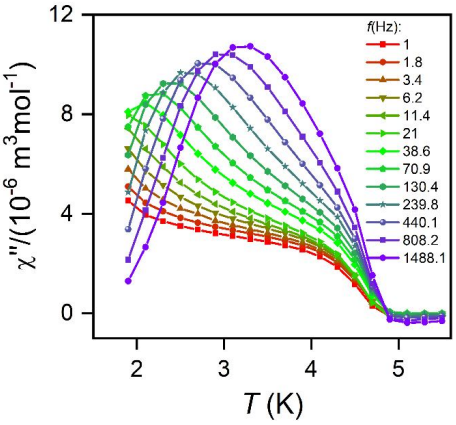


Рис. 2. Температурные зависимости χ_{imag}, $H_{DC} = 0$

Рентгеноструктурный анализ соединений **1** и **2** выполнен на оборудовании РЦ РДМИ СПбГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ, проект МД-1765.2019.3.

1. Ziegenbalg S., Hornig D., Görls H. [et al.] Cobalt(II)-based single-ion magnets with distorted pseudotetrahedral $[N_2O_2]$ coordination: experimental and theoretical investigations // Inorg. Chem. 2016., V. 55., № 8., P. 4047 – 4058.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ d-МЕТАЛЛОВ И ПИРРОЛИДИНО-ФУЛЛЕРЕНЫ

Н.Г. Бичан[1], Е.Н. Овченкова[1], А.А. Цатурян[2], Н.О. Кудрякова[1], Т.Н. Ломова[1]

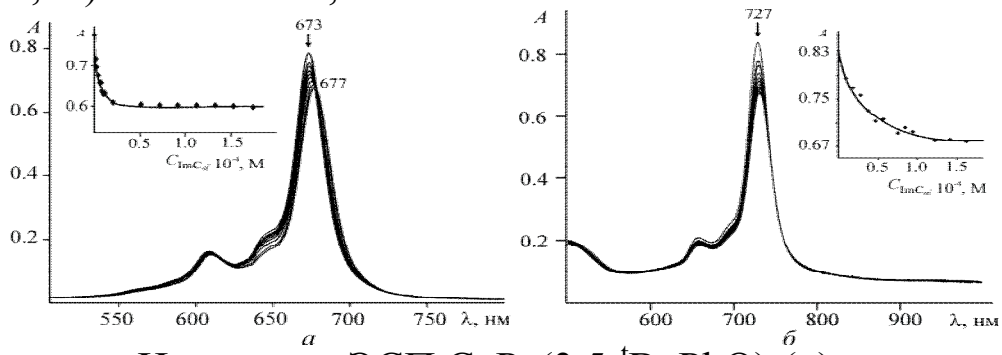
[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

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

bng@isc-ras.ru

В настоящее время известно большое количество фуллеренсодержащих систем с различными органическими донорами. Фталоцианины, порфирины и их металлические производные хорошо зарекомендовали себя в качестве последних. Подавляющее число исследований посвящено изучению надмолекулярных фуллереновых систем, в которых в качестве доноров электронов выступают порфирины/фталоцианины цинка. Для расширения возможностей дизайна фотоактивных супрамолекулярных систем перспективным подходом является использование порфириновых/фталоцианиновых комплексов других d-металлов. В докладе будут представлены данные по изучению реакций образования донорно-акцепторных комплексов на основе высокозамещенных (октакис-3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)кобальта(II) $CoPc(3,5\text{-}^{t}BuPhO)_8$ и (ацетато)(октакис-3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато) марганца(III)$(AcO)MnPc(3,5\text{-}^{t}BuPhO)_8$ с 1-метил-4-(1H-имидазол-1'-ил)фенилфуллеро[60]пирролидином (ImC_{60}). Реакции были изучены спектрофотометрическим методом молярных отношений в среде толуола при 298 К и методом избыточных концентраций. Экспериментально установлено, что $CoPc(3,5\text{-}^{t}BuPhO)_8$и $(AcO)MnPc(3,5\text{-}^{t}BuPhO)_8$ медленно взаимодействуют с одной молекулой ImC_{60} с образованием донорно-акцепторных комплексов стехиометрического состава 1:1. Изменения электронных спектров поглощения (ЭСП) при

различных добавках ImC_{60} к раствору комплексов представлены на рисунке. Константы устойчивости $(ImC_{60})CoPc(3,5\text{-}^{t}BuPhO)_8$ и $(AcO)(ImC_{60})MnPc(3,5\text{-}^{t}BuPhO)_8$ равны $(6,60\pm1,13)\cdot10^5$ и $(3,83\pm0,79)\cdot10^4$ л·моль$^{-1}$, соответственно.



Изменение ЭСП $CoPc(3,5\text{-}^{t}BuPhO)_8$(*а*) и $(AcO)MnPc(3,5\text{-}^{t}BuPhO)_8$(*б*) с добавками ImC_{60} ($C_{ImC_{60}} = 0 \div 1,74\cdot10^{-4}$ моль/л (*а*); $C_{ImC_{60}} = 0 \div 1,41\cdot10^{-4}$ моль/л (*б*)) в толуоле и соответствующие кривые спектрофотометрического титрования

Полученные диады охарактеризованы данными циклической вольтамперометрии, ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Для синтезированных соединений были проведены квантово-химические расчеты DFT (B3LYP+D3BJ/6-31G). Энергетическая разница между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями (МО) весьма близка (~1,4 эВ) в исследуемых диадах и не зависит от типа металла, что можно объяснить отсутствием значительного вклада атомных орбиталей металла в граничные МО диад. Синтезированные диады обладают свойством внутримолекулярного фотоиндуцированного переноса электрона и отвечают основным требованиям, предъявляемым к фотоактивным компонентам для различных фотовольтаических ячеек.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” и при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области (№ 18-43-370023). Квантово-химическое моделирование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение №4.1774.2017/4.6).

ОКСО-ЭТОКСО(5,10,15,20-ТЕТРА-*p*-ТОЛИЛ-ФЕНИЛПОРФИНАТО)МОЛИБДЕН(V) – НОВЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ХЕМОСЕНСОР VOCs ОСНОВАНИЙ

Н.Г. Бичан, Е.В. Моторина, Е.Г. Можжухина, Т.Н. Ломова
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
г. Иваново, Россия
evm@isc-ras.ru

Изучена реакция взаимодействия пиридина (Py) с оксо-этоксо(5,10,15,20-тетра-*p*-толил-фенилпорфинато)молибденом(V) в среде толуола с использованием методов спектроскопии (УФ-, видимая, ИК- и ^{1}H ЯМР-, масс-спектрометрии) и химической термодинамики. Оптические характеристики в контролируемых условиях (C_{MP}, C_{Py}, $\lambda_{раб}$, T(K), среда – толуол) были получены путем измерения электронных спектров поглощения комплекса Mo^V в толуоле и в смесях толуол–Py с нарастающей концентрацией последнего. Реакция (OEt)O=Mo(TPTP) с Py представляет собой сложный процесс, изученный в широком диапазоне концентраций ($4{,}13\cdot10^{-3}$ – 11,38·моль/л). Конечным продуктом является донорно-акцепторный комплекс состава (OEt)O=Mo(Py)(TPTP). Ранее в нашей лаборатории были изучены подобные реакции [1]. В докладе обоснована перспектива использования (OEt)O=Mo(TPTP) в качестве оптического хемосенсора высоколетучих органических соединений (VOCs), к которым относится Py, и азотистых оснований – «строительных блоков» фармацевтических препаратов, компонентов пищи и загрязнителей окружающей среды.

Работа выполнена в соответствии с Программой государственных академий наук (Тема № 0092-2014-0002), на оборудовании «Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований».

1. Моторина Е.В., Можжухина Е.Г., Ломова Т.Н. Химическая структура пиридиновых комплексов оксо(5,10,15,20-тетрафенил21H,23H-порфинато)хлорониобия(V) по данным термодинамики/кинетики образования и спектроскопии // Журн. структ. химии. 2018., Т. 59., № 8., С. 1942 – 1952.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА СВОЙСТВА SMM ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ 3d-4f ИОННЫХ НИТРАТНЫХКОМПЛЕКСОВ

П.Н. Васильев, А.В. Гавриков, Н.Н. Ефимов, А.Б. Илюхин, В.В. Минин, Е.А. Уголкова

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

anubisvas@gmail.com

В настоящее время гетерометаллические 3d-4f координационные соединения можно с уверенностью назвать одной из наиболее широко исследуемых групп координационных соединений, благодаря проявлению ими интересных, зачастую уникальных свойств, в частности, магнитных [1], люминесцентных [2] и т. д. Поэтому необходимость всесторонней, комплексной характеризации каждого подобного соединения представляется очевидной.

По методике, разработанной в нашей лаборатории, были синтезированы новые ионные комплексы $[M(phen)_3][Ln(NO_3)_5]$, $[M(bipy)_3][Ln(NO_3)_5]$ ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+}, Zn^{2+}, $Ln = Yb^{3+}$, Dy^{3+}). Полученные соединения охарактеризованы РСА и РФА.

Для подтверждения характера координации лигандов – молекул фенантролина и нитрат-ионов – в комплексах нами был использован метод ИК-спектроскопии. Анализ наиболее характеристических областей полученных спектров подтверждает данные РСА и свидетельствует о том, что молекулы phen и NO_3^- являются бидентатными хелатными лигандами.

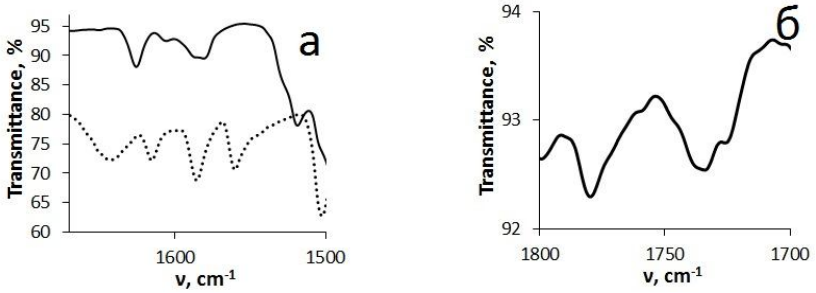


Рис. 1. ИК-спектр комплекса $[Co(phen)_3][Yb(NO_3)_5]$ (сплошная линия) и 1,10-фенантролина (пунктирная линия) в области 1760 – 1500 см$^{-1}$ (а); ИК-спектр комплекса $[Co(phen)_3][Yb(NO_3)_5]$ в области 1800 – 1700 см$^{-1}$ (б)

Для всех полученных ионных комплексов по результатам исследования магнитного поведения в динамическом режиме показано наличие свойств, характерных для ионных магнитов (SIM). Были определены важнейшие характеристики релаксационных процессов: величины эффективных энергетических барьеров $\Delta E_{eff}/k_B$ и наискорейших времен релаксации τ_0. Исследованные комплексы также были охарактеризованы методом ЭПР. Ион иттербия содержит один неспаренный электрон, основной мультиплет иона L = 3, S = 1/2, J = 7/2 в кристаллическом поле расщепляется на четыре крамерсовых дублета. Спектр ЭПР наблюдается для переходов между состояниями нижнего дублета, расщепленного магнитным полем. Наилучшее приближение теоретической модели к экспериментальным данным комплекса **3а** было получено при $g_z = 5{,}126$, $g_x = 2{,}303$, $g_y = 1{,}985$.

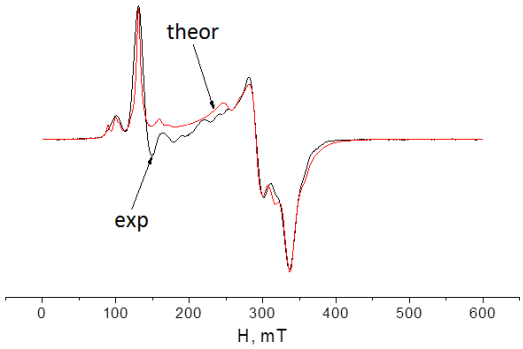


Рис. 2. Спектр ЭПР порошка $[Zn(phen)_3][Yb(NO_3)_5]$ при T = 9 K в X – диапазоне

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 16-13-10407. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Efimov N.N., Koroteev P.S., Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.M. Magnetic behavior of carboxylate and diketonate lanthanide complexes containing stable organometallic moieties in the core-forming ligand // Magnetochemistry. 2016., V. 2., P. 38 – 53;

2. Cheng J.-W., Zhang J., Zheng Sh.-T., Yang G.-Yu. Linking two distinct layered networks of nanosized {Ln(18)} and {Cu-24} wheels through isonicotinate ligands // Chem. Eur. J. 2008., V. 14., P. 88 – 97.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ ЦИТОТОКСИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ТЕТРАЗОЛА И ИЗОТИАЗОЛА В БИОСОВМЕСТИМЫХ РАСТВОРАХ

Ю.А. Еремина[1,2,3], Е.В. Лидер[1,2], Л.С. Клюшова[3]

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

[2]Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

[3]НИИ молекулярной биологии и биофизики – структурное подразделение ФИЦ Фундаментальной и трансляционной медицины, г. Новосибирск, Россия

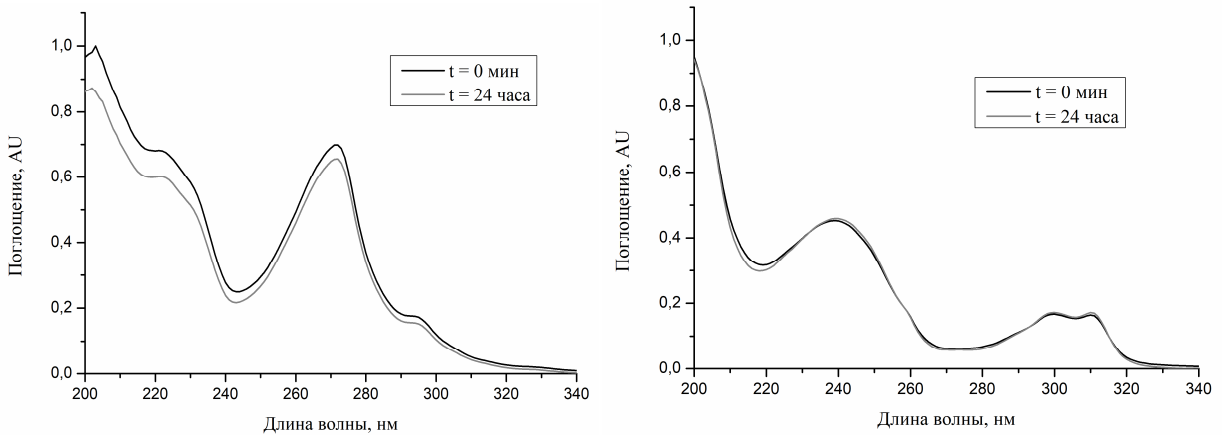
julia1995@ngs.ru

Раковые заболевания по-прежнему остаются одной из основных проблем здравоохранения во всех развитых странах мира. В последние годы продолжается разработка новых противоопухолевых лекарственных средств для улучшения клинической эффективности, снижения общей токсичности и расширения спектра действия, при этом многократно возрос интерес к координационным соединениям на основе эндогенных металлов (Cu, Zn, Fe, Mn и др.) с азотсодержащими гетероциклами (фенантролин, бипиридин и др.). Серия смешаннолигандных комплексов меди(II) с фенантролином и различными аминокислотами/ацетилацетонатами (Casiopeínas), находится на стадии доклинических испытаний [1].

В рамках данной работы синтезирован и охарактеризован ряд разнолигандных комплексов меди(II) с производными изотиазола (4,5-дихороизотиазол-3-карбоновой кислотой (L^1), бензотриазол-1-иламид-4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислотой) и тетразола (5-метилтетразол, 5-фенилтетразол(L^2)), содержащих также 2,2’-бипиридин и 1,10-фенантролин. Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии. Молекулярные и кристаллические структуры комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Исследование цитотоксической активности полученных комплексов и лигандов проводилось на клеточной линии Hep2 (клетки карциномы гортани) с помощью прибора IN Cell Analyzer 2200. Цитотоксический эффект после 48 часов инкубации наблюдается для всех комплексов в нижнем микромолярном диапазоне концентраций. Для ряда соединений с помощью оптической спектроскопии изучена способность связывания с ДНК.

Исследование стабильности синтезированных комплексов в водном растворе проводилось с помощью спектрофотометра Agilent 8453 UV-visible в начальный момент времени и спустя 24 часа. В отличие от спектра $[Cu_2(2,2'\text{-bipy})_2(L^2)_4]$ в спектре комплекса $[Cu(1,10\text{-phen})(L^1)_2(H_2O)]$ через 24 часа наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в УФ-области, что, вероятно, связано с медленным разложением комплекса в воде (см. рисунок).



Спектры поглощения комплексов $[Cu(1,10\text{-phen})(L^1)_2(H_2O)]$ (слева) и $[Cu_2(2,2'\text{-bipy})_2(L^2)_4]$ (справа) при t = 0 мин и t = 24 ч

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-43-543019).

1.Serment-Guerrero J., et.al. Genotoxic assessment of the copper chelated compounds Casiopeinas: Clues about their mechanisms of action // J Inorg Biochem. 2017., V. 166., P. 68 – 75.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(I) С АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ [Ir(COD)Cp^{X}]

И.Ю. Ильин, Д.В. Бонегардт, И.В. Мирзаева, Н.Б. Морозова
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
ilyin@niic.nsc.ru

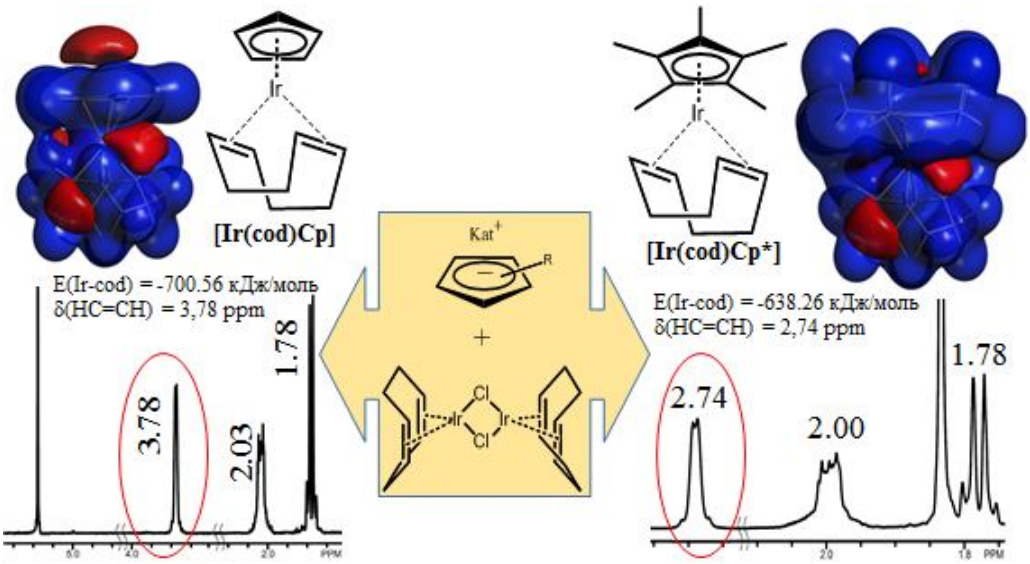
Иридий обладает уникальным сочетанием свойств: высокая температура плавления и твердость, стойкость к окислению, биосовместимость, рентгеноконтрастность и каталитическая активность. Это делает его перспективным материалом для медицины, электрохимии, катализа и т.д. Одной из возможностей применения иридия является получение тонких пленок, которые рассматриваются как барьерные материалы для микроэлектроники, защитные покрытия в высокотемпературных процессах (в горячих частях газотурбинных и ракетных двигателей), антикоррозионные покрытия электродов промышленных электрохимических установок, биосовместимые покрытия электродов кардиостимуляторов, стентов и рентгеноконтрастных маркеров.

Метод CVD (в частности MOCVD – химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров) является привлекательным способом получения пленок из иридия или его оксида благодаря простоте организации эксперимента, возможности варьирования состава, морфологии и структуры покрытий, а также возможности использования субстратов сложной формы. Поскольку организация CVD эксперимента и характеристики пленок напрямую зависят от свойств выбранных прекурсоров, особое внимание уделяется получению новых прекурсоров и изучению их термохимических характеристик.

Одними из наиболее перспективных иридий содержащих MOCVD прекурсоров являются циклопентадиенильные комплексы иридия(I). Благодаря возможности модифицировать ароматический фрагмент путем добавления различного

количества заместителей различной величины, такие комплексы становятся идеальными объектами для изучения влияния состава и структуры прекурсора на его термические свойства, что крайне важно для развития MOCVD технологии.

В ходе данной работы были синтезированы и охарактеризованы различными методами (РСА, ИК, ЯМР, CHN) комплексы иридия(I) [Ir(cod)Cp^X] (cod – циклооктадиен-1,5; Cp^X – алкилзамещенный циклопентадиенил: Cp^{Me}, Cp^{Me4}, Cp*, Cp^{Et}, Cp^{Pr}, $Cp^{n\text{-}Bu}$, $Cp^{(t\text{-}Bu)3}$). Полученные комплексы переходят в газовую фазу полностью и без разложения, что является важным качеством для использования их в качестве MOCVD прекурсоров. Анализ результатов квантово-химических расчетов и ЯМР-спектров показал, что модификация ароматического кольца оказывает сильное влияние на связь Ir–cod, что отражается на положении сигнала протонов при двойной связи циклооктадиена и величине энергии связи (см. рисунок). Сила взаимодействия иридия с нейтральным лигандом может существенно повлиять на температуру разложения комплекса, что является важной характеристикой для MOCVD процесса



Спектры ЯМР и электронная структура изучаемых соединений

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-43-543041.

АНОДНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТОНОИДОВ С 2,5-ДИМЕТОКСИФЕНИЛУКСУСНОЙ И 2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТАМИ

М.А. Назаренко, А.И. Офлиди, Ф.А. Колоколов
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, РФ
oflidi@mail.ru

В настоящее время применение электрохимического синтеза позволяет при анодном окислении лантаноида в неводном растворе лиганда в инертной атмосфере получать безводные координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, которые являются более эффективными и устойчивыми люминофорами по сравнению с аналогичными гидратированными комплексами.

В качестве лигандов были выбраны две карбоновые кислоты различного строения: 2-фуранкарбоновая и 2,5-диметоксифенилуксусная. Первая интересна своими очень эффективными комплексообразующими способностями и влиянием такого гетероатома, как кислород, на люминесцентные свойства комплексных соединений с лантаноидами. На примере же 2,5-диметоксифенилуксусной кислоты интересно изучить влияние теории «барьерного эффекта» на люминесценцию комплексов за счёт заместителей в бензольном кольце и метиленового мостика между сопряжённой системой и карбоксильной группой.

Электрохимический синтез координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с указанными кислотами осуществляли в ацетонитрильном растворе лиганда в двухэлектродной ячейке при перемешивании. В результате были получены белые аморфные малорастворимые вещества. Полученные комплексные соединения тербия(III) интенсивно люминесцируют при комнатной температуре.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-233003 р_мол_а.

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛАТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

О.Г. Тихонова, А.В. Колос, С.Г. Сахаров, С.С. Шаповалов
Институт общей и неорганической химии им. Н.С, Курнакова РАН, г. Москва, Россия
olga_tikhonova12@mail.ru

В последние годы наблюдается активный интерес к замещению атомов кислорода в карбоксилатных лигандах комплексов переходных металлов. O=C-NH-фрагмент фталазинона может рассматриваться как изолабальный аналог карбоксилата и использоваться для образования комплексов с переходными металлами. Для фталазинонов известно множество фармакологических эффектов: противоопухолевая, антидиабетическая, антиастматическая, антигистаминная активность и т. д. [1]. Введение в структуру фталазинона металлосодержащих групп (ферроценил и цимантренил), позволит влиять на фармакологические свойства.

Новые фталазиноны были синтезированы из *о*-ферроценилкарбонилбензойной кислоты $FcC(O)C_6H_4COOH$ и *о*-цимантренилкарбонилбензойной кислоты $(CO)_3MnC_5H_4C(O)C_6H_4COOH$ и их эфиров (см. рисунок 1). Для ферроценилсодержащих лигандов проведены электрохимические исследования [2].

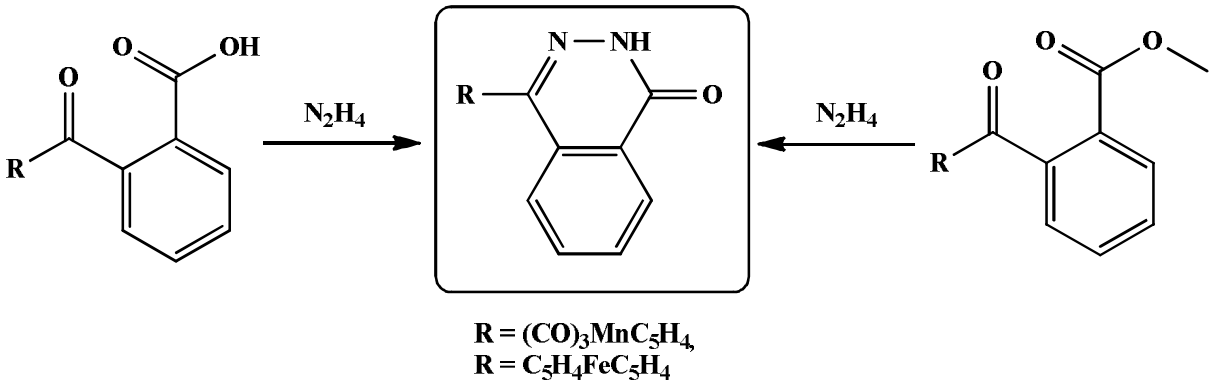


Рис. 1. Получение металлосодержащих фталазинонов

Проведены исследования химии карбоксилатов и фталазинонов как лигандов. Так, *о*-ферроценилкарбонилбензоат и *о*-цимантренилкарбонилбензоат образуют с атомом меди(II) структуры типа «китайского фонарика», однако в случае комплекса рутения (cymene)Ru($FcCOC_6H_3COO$)(dbu) происходит ортометаллирование *о*-ферроценилкарбонилбензоата.

О-цимантренилфталазинон может выступать как монодентатным, так и бидентатным лигандом. Бидентатная координация осуществляется через атом кислорода и один из атомов азота, что можно наблюдать в комплексе, полученном в результате реакции фталазинона с фосфиновым комплексом рения $(PPh_3)_2ReOCl_3$ (см. рисунок 2). Стоит отметить, что продукт реакции содержит связь Re—Re, а фталазинон выступает в качестве мостикового лиганда к димерному фрагменту.

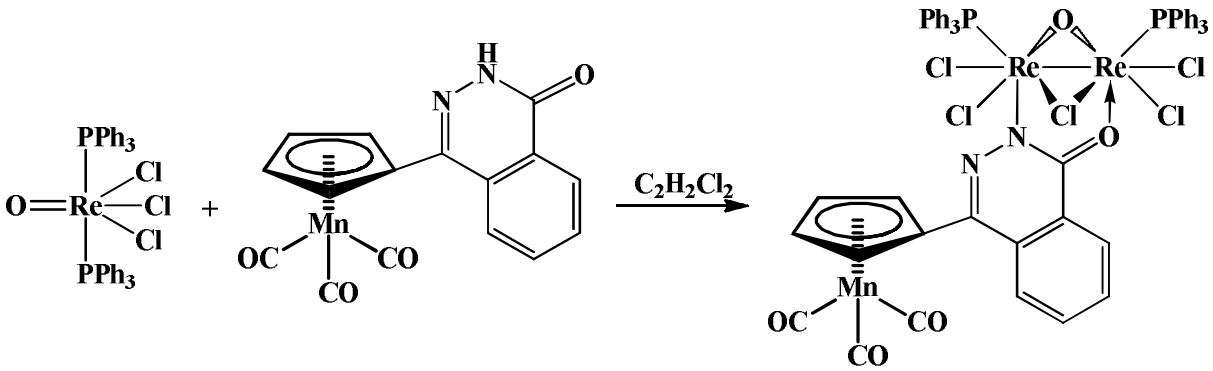


Рис. 2. Получение рениевого комплекса о-цимантренилбензоата

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного фонда (грант 18-73-10206). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Vila N., Besada P., Costas T., Costas-Lago M.C., Terán C. Phthalazin-1(2H)-one as a remarkable scaffold in drug discovery // Eur. J. Med. Chem. 2015., V. 97., P. 462

2. Shapovalov S.S., Tikhonova O.G., Kolos A.V., Skabitsky I.V., Sakharov S.G., Grinberg V.A. Organometallic phthalazin-1(2H)-ones: Electrochemistry and advantage of solvothermal synthesis // Polyhedron. 2019., V. 169., P. 253

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, Л.В. Синецкая
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
const-91@mail.ru

К настоящему времени в литературе опубликовано значительное количество работ, посвященных синтезу и исследованию комплексных соединений меди. Однако подавляющее большинство этих работ выполнено с применением метода обмена лигандов в водных и неводных средах. Задачей нашего исследования являлось изучение возможности получения комплексных соединений меди, в том числе и гетеролигандных, методом электролиза с растворимым анодом, а также проведение сравнительного анализа веществ, полученных обменным и электрохимическим методом.

В рамках решения данных задач нами были установлены оптимальные условия электрохимического синтеза комплексных соединений меди с рядом карбоновых кислот и фенантролином.

Спектроскопическое исследование синтезированных соединений позволило выявить предполагаемое строение координационного узла. В ИК-спектрах полученных веществ наблюдается расщепление полосы в области 700 см$^{-1}$, что является свидетельством образования гетеролигандных комплексных соединений фенантролина [1].

Термографические и спектроскопические исследования позволили установить различия между веществами, полученными методами электрохимического синтеза и обмена лигандов.

1. Калиновская И.В., Карасев В.Е, Романченко А.В., Курявый В.Г. Механохимический синтез разнолигандных β-дикетонатов европия с азотсодержащими нейтральными лигандами // Журнал неорганической химии. 2007., Т. 52., № 4., С. 574 – 579.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Zn(II) И Cu(II) С АЗОМЕТИНОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ 7-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-8-ФОРМИЛКУМАРИНА С 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛОМ-2

С.А. Бородкин[1], Л.Д. Попов[1], Ю.П. Туполова[1], В.Г. Власенко[2], И.Н. Щербаков[1], Ю.В. Ревинский[3]

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

[2]НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

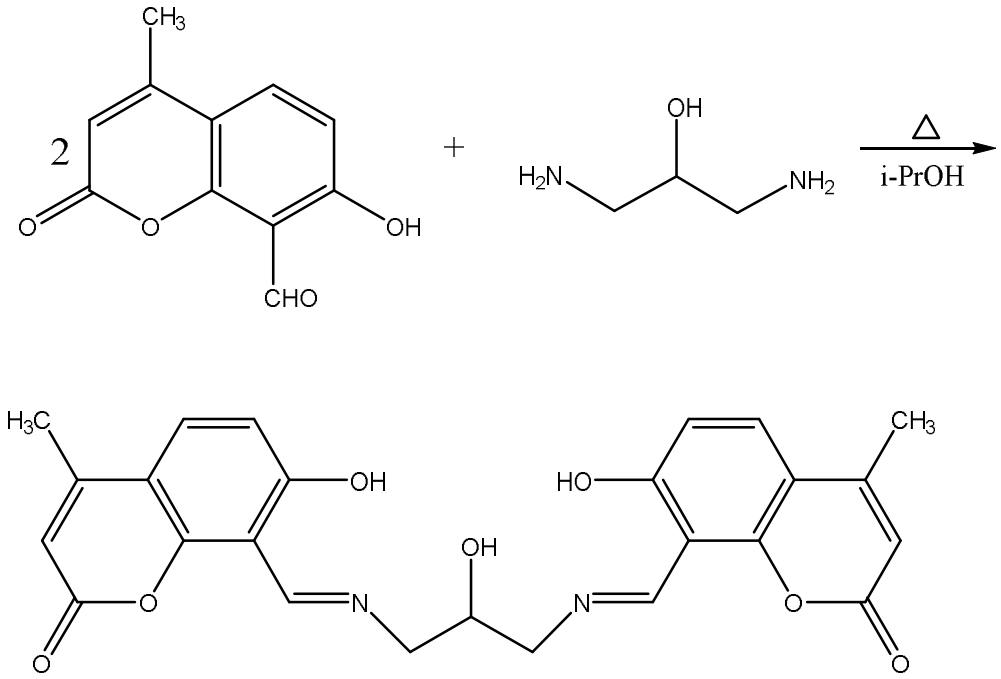
saborod@list.ru

Постоянный интерес исследователей к азометинам обусловлен широким спектром их полезных свойств в различных областях химии. Особый интерес представляют гетероциклические основания Шиффа, поскольку многие из них являются фармакофорными, а также содержат в своем составе гетероатомы, образующие устойчивые связи с ионами металлов, что приводит к образованию моно- и полиядерных комплексов с металлами. Особое место среди таких систем занимают бис-азометины на основе 1,3-диаминопропанола-2, поскольку они способны образовывать как моно-, так и би-, и полиядерные металлохелаты.

Ранее нами были получены комплексы с лигандами такого типа, изучены их строение и свойства. В настоящей работе для синтеза бис-азометина на основе 1,3-диаминопропанола-2 был использован 7-гидрокси-4-метил-8-формилкумарин. Синтез лиганда был осуществлен по схеме 1.

В спектре ЯМР ^{1}H соединения **1** в DMCO-d_6 сигналы от алифатических протонов наблюдаются в области 3,6 – 4,1 м.д., от ароматических – в области 6,0 – 7,6 м.д., сигнал от азометиновых протонов наблюдается в виде синглета в области 8,86 м.д.; сигналы от кислых протонов наблюдаются в областях 14,45 м.д. (интенсивностью 2H) и 5,71 м.д. (интенсивностью 1H), причем последний проявляется в виде дублета с J = 5,1 Гц за счет

расщепления на соседнем СН-протоне. Таким образом, в растворе соединение **1** присутствует в гидроксииминной форме.



1

При взаимодействии лиганда **1** с ацетатом и трифторацетатом меди(II) в соотношении 1:2 (лиганд:металл) были получены хелаты **2** и **3** состава 1:2 (лиганд:металл). В ИК-спектрах комплексов **2** и **3** наблюдается исчезновение валентных колебаний ОН-групп в области 3100 – 3300 см$^{-1}$, полоса поглощения от карбонильной группы сдвигается в коротковолновую область на 15 – 20 см$^{-1}$, в то время как полоса поглощения от группы C=N сдвигается на 15 – 20 см$^{-1}$ в длинноволновую область, что свидетельствует о координации этой группы к иону металла. Исходя из данных элементного анализа, наиболее вероятной является биядерная структура комплексов **2** и **3**, что подтверждается данными рентгеновской спектроскопии поглощения. При взаимодействии лиганда **1** с перхлоратом меди(II) в соотношении 1:2 (лиганд:металл) был выделен моноядерный комплекс **4** состава 1:1. Таким образом, полученный нами лиганд **1**, в зависимости от исходной соли металла, способен образовывать комплексы различного строения.

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА БИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

А.С. Бурлов[1], В.Г. Власенко[2], Е.И. Мальцев[3], Ю.В. Кощиенко[1], А.В. Дмитриев[3], Д.А. Лыпенко[3], Н.И. Макарова[1], Я.В. Зубавичус[4], В.А. Лазаренко[5], В.Н. Хрусталев[5,6]

[1]*НИИ физической и органической химии Южного федеральнго университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

[2]*НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

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

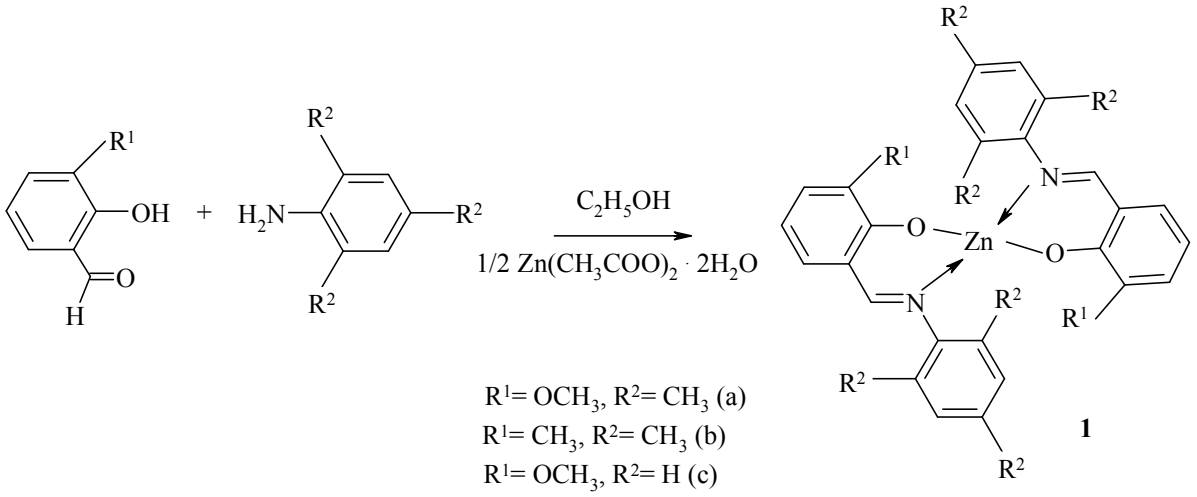
[4]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

[5]*НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия*

[6]*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия*

anatoly.burlov@yandex.ru

В последние годы комплексы цинка азометиновых лигандов находят применение в качестве эмиссионных материалов в OLED-устройствах. С этой целью методом темплатного синтеза – непосредственным взаимодействием 3-метил (или 3-метокси) замещенных 2-гидроксибензальдегидов, 2,4,6-триметиланилина (или анилина) и дигидрата ацетата цинка в этаноле в мольном соотношении (2:2:1) получены новые комплексы цинка **1a-c**.



Согласно данным элементного анализа комплексы имеют состав ZnL_2. Строение комплексов цинка **1a-c** установлено на основе данных ИК-, ^{1}H ЯМР-спектроскопии и РСА.

Получены спектральные характеристики комплексов **1a-c**, их количественные значения приведены в таблице.

Таблица 1

Электронные спектры поглощения (ЭСП) и фотолюминесценция комплексов цинка **1a-c** в DMSO при 293 K: ε – коэффициент экстинции, φ – квантовый выход флуоресценции, sh – плечо

Комплекс	Поглощение λ_{max}, нм (ε, $M^{-1}см^{-1}$)	Фотолюминесценция		
		Возбуждение λ_{max}, нм	Эмиссия λ_{max}, нм	φ
1a	391 (8190), 330_{sh} (9160), 277 (26780)	393	495	0,047
1c	409 (13460), 315 (34670)	409	541	0,016
1b	382 (10570), 330_{sh} (8870), 273 (27420)	384		0,056

Интерпретация ЭСП с отнесением полос к определенным электронным переходам между граничными МО и анализ вида переноса заряда в молекулах при их возбуждении выполнены с использованием квантово-химических расчетов в приближении нестационарной теории функционала плотности TD-DFT B3LYP/6-31G(d).

На основе комплексов цинка **1a-c** в качестве эмиссионных слоев изготовлены OLED устройства, имеющие структуру ITO/TAPC(30нм)/**1a-c**(20нм)/3TPYMB(30нм)/LiF(1нм)/Al(100нм). Цвет излучения менялся от голубого **1b (**CIE x = 0,162 y = 0,271) до зеленого **1a** (CIE x = 0,247 y = 0,512) и желто-зеленого **1c** (CIE x = 0,413 y=0,551). Яркость OLED устройств составила при 17 В около 3500 кд/м^2 для **1a**, 3000 кд/м^2 для **1b** и 8000 кд/м^2 для **1c**.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки (проект 4.5388.2017/8.9).

ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Ni(II), Co(II) ТЕТРАДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ 2-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА И ИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

А.С. Бурлов[1], Т.В. Лифинцева[2], В.Г. Власенко[3], Ю.В. Кощиенко[1], Д.А. Гарновский[4], С.А. Мащенко[1], С.И. Левченков[2,4], Н.И. Макарова[1], А.Л. Тригуб[5], В.Н. Хрусталев[5,6]

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

[2] *Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*

[3]*НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

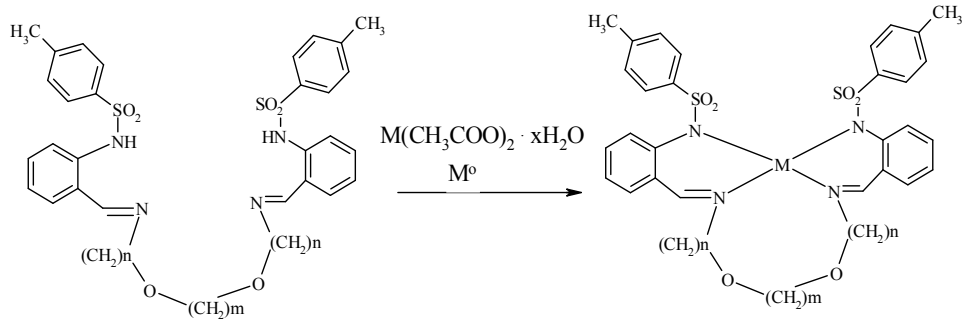
[4]*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*

[5]*НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия*

[6]*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия*

anatoly.burlov@yandex.ru

Методами химического (ХС) и электрохимического (ЭС) синтезов получены комплексы Cu(II), Ni(II), Co(II) тетрадентатных азометиновых соединений (H_2L^1 и H_2L^2) продуктов конденсации 2-N-тозиламинобензальдегида с 3,4-диокса-1,8-октандиамином и 4,9-диокса-1,12-додекандиамином.



I

n=m=2 H_2L^1 (**а**)

n=3, m=4 H_2L^2 (**б**)

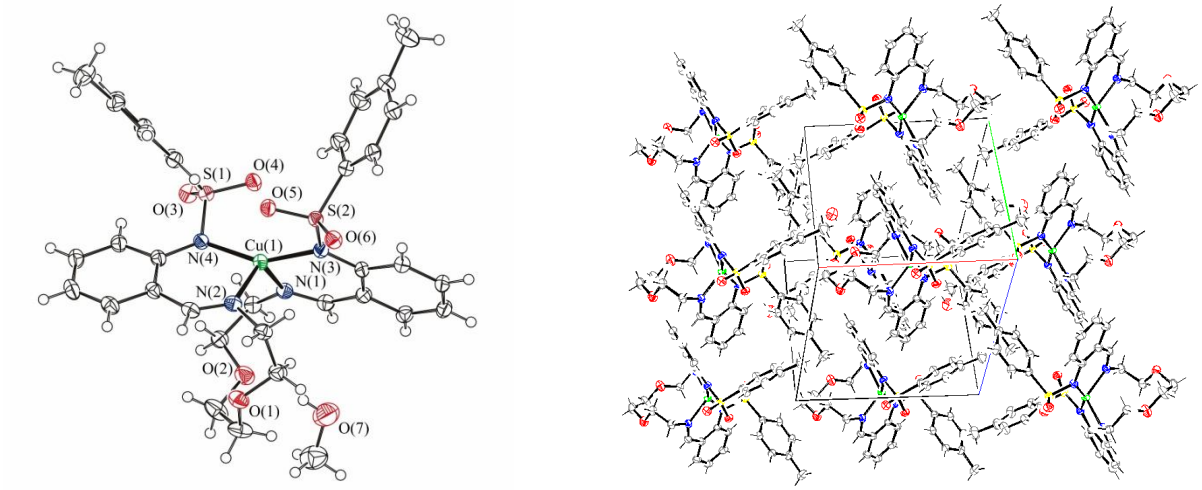
n=m=2 (**II**)

n=3, m=4 (**III**)

M=Cu (**а**), Ni (**б**), Co(**в**)

Строение тетрадентатных лигандов **Iа,б** и комплексов **IIа-в**, **IIIа-в** установлено методами элементного анализа, ИК-, ^{1}H ЯМР (для **I**), рентгеновской спектроскопии поглощения и РСА.

Молекулярное строение комплекса **IIа** показано на рисунке.



а **б**

Структура (а) и упаковка молекул (б) комплекса **IIа** в кристаллической решетке

В молекулах ML макроциклический лиганд координирует атом металла тетрадентатно-хелатно четырьмя атомами азота с формированием полиэдра в форме искаженного тетраэдра; полиэдр Cu(II) несколько более уплощен (двугранный угол между плоскими фрагментами N(1)M(1)N(3) и N(2)M(1)N(4) составляет 69,1º в **IIа** , 79,2º в **IIб** и 76,9º в **IIв**).

Локальное атомное строение комплексов **IIIа**,**б,в** определено из анализа XANES и EXAFS соответствующих *K*-краев поглощения. Результаты расчетов моделей строения **IIIа,б,в** указывают на близкие структурные параметры координационного центра в этих комплексах, где вокруг ионов металла на среднем расстоянии 1,98 Å (**IIIа)**, 2,00 Å (**IIIб**) и 2,01 Å (**IIIв)** находятся четыре атома азота.

Комплексы типа **II** – **III** парамагнитны. Значения $\mu_{эфф}$ составляют при комнатной температуре 1,94 – 2,0 (Cu), 3,19 – 3,30 (Ni), 4,70 – 4,72 (Co) и практически не меняются с понижением температуры, что свидетельствует о моноядерном тетраэдрическом строении комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки (проект 3.6105.2017/8.9).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С ЗАМЕЩЕННЫМИ 2-(2'-БЕНЗАЛЬИМИНОФЕНИЛ)БЕНЗТИАЗОЛАМИ И БЕНЗОКСАЗОЛАМИ

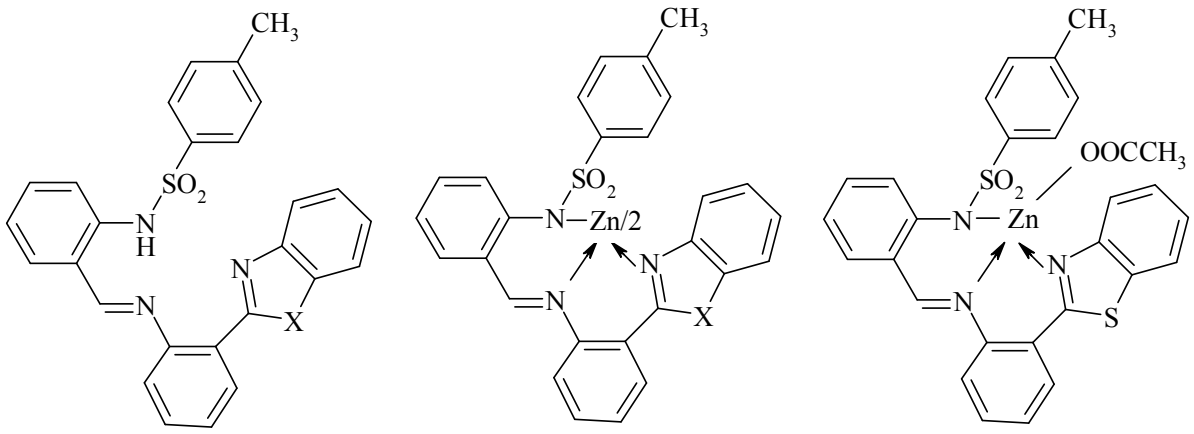
А.С. Бурлов[1], М.С. Милутка[1], В.Г. Власенко[2], Е.В. Коршунова[1], А.В. Бичеров[1], Ю.В. Кощиенко[1], А.А. Колодина[1], Н.И. Макарова[1]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

anatoly.burlov@yandex.ru

Конденсацией 2-(2'-аминофенил)бензтиазола или 2-(2'-аминофенил)бензоксазола с 2-N-тозиламинобензальдегидом получены новые азометиновые соединения **1а,б**.



1а,б **2а,б** **3**

а X= S, **б** X= O

Взаимодействием азометинов **1а,б** с дигидратом ацетата цинка получены два типа комплексов: бисхелатные **2а,б** и монохелатные **3** с сохранением ацетатаниона.

Строение лигандов **1а,б** установлено методами элементного анализа, ИК-, ^{1}ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах **1а,б** наблюдаются интенсивные полосы поглощения 1614 см$^{-1}$ (ν(CH=N)), 1339 см$^{-1}$ ($\nu_{as}(SO_2)$), 1158 см$^{-1}$($\nu_s(SO_2)$). В ^{1}ЯМР спектрах **1а,б** обнаружены сигналы всех протонов в

соответствии с их структурой. Сигналы протонов NH-групп проявляются при 12,11 и 12,08 м.д., CH=N групп при 8,41 и 8,39 м.д., соответственно.

Комплексы **2а,б** согласно данным элементного анализа имеют состав ZnL_2, а **3** $ZnLCH_3COO$. Хелатное строение комплексов доказано методами ИК- и ^{1}ЯМР-спектроскопии В ИК-спектрах комплексов **2а,б** происходит незначительное смещение (на 3 – 4 см$^{-1}$) в коротковолновую область полос поглощения ν(CH=N) и длинноволновую область поглощения $\nu_{as}(SO_2)$ (на 30 – 36 см$^{-1}$) и $\nu_s(SO_2)$ (на 24 – 27 см$^{-1}$). В ^{1}ЯМР спектрах комплексов **2а,б** исчезают сигналы NH протонов, а положение протонов CH=N групп практически не меняется. В случае комплекса **3** в ^{1}ЯМР спектре проявляются сигналы трех протонов группы CH_3COO в виде синглета при 1,84 м.д.

Локальное атомное строение комплексов **2а,б** и **3** установлено методом ренгеновской спектроскопии поглощения из анализа спектров XANES и EXAFS соответствующих Zn*K*-краев. Изучены спектры поглощения и фотолюминесценции. Интерпретация электронных спектров поглощения комплексов проведена на основе квантово-химических расчетов в приближении нестандартной теории функционала плотности (TD-DFT). Комплексы **2а,б** и **3** обладают фотолюминесцентными свойствами и излучают в синей области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки (проект 4.5388.2017/8.9).

СТРОЕНИЕ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С 4-МЕТИЛ-N-[2-[(Z)-2-(2-ПИРИДИЛ)АЛКИЛИМИНОМЕТИЛ]ФЕНИЛ] БЕНЗОЛСУЛЬФАМИДАМИ

В.Г. Власенко[1], А.С. Бурлов[2], Ю.В. Кощиенко[2], Н.И. Макарова[2], М.А. Кискин[3], Д.А. Гарновский[4], А.А. Зубенко[5], Ю.Д. Дробин[5]

[1]*НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

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

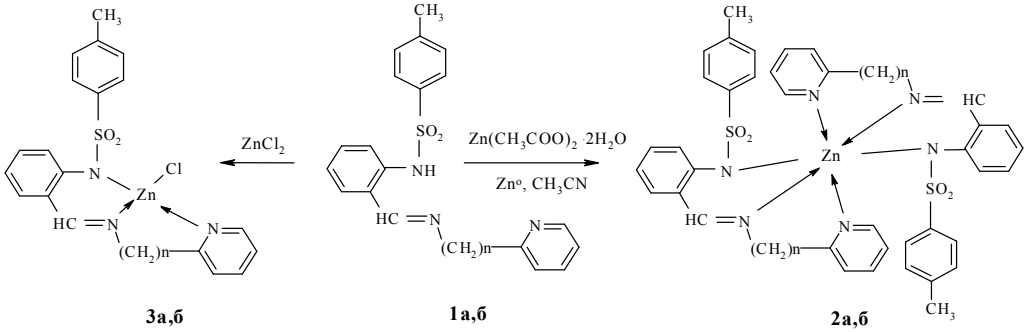
[3]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, Россия*

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

[5]*Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, г. Новочеркасск, Россия*

anatoly.burlov@yandex.ru

Бисхелатные комплексные соединения цинка **2а,б** получены химическим (ХС) и электрохимическим (ЭС) способами. Монохелатные комплексы цинка **3а,б** были получены только ХС.



n=1 (**а**); n=2 (**б**)

Строение азометинов **1а,б** и комплексов цинка **2а,б** и **3а,б** установлено на основе данных ИК-, ^{1}H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Локальное атомное строение комплексов цинка **2а,б** и **3а,б** установлено из анализа данных EXAFS-рентгеновских Zn*K*-краев поглощения. Показано, что в комплексах **2а,б** имеется искаженное октаэдрическое окружение, тогда как в комплексах **3а,б** ионов цинка является искаженным тетраэдрическим с существенно различными расстояниями Zn–N и Zn–Cl.

Структура комплекса **3б** установлена из данных РСА (см. риунок 1).

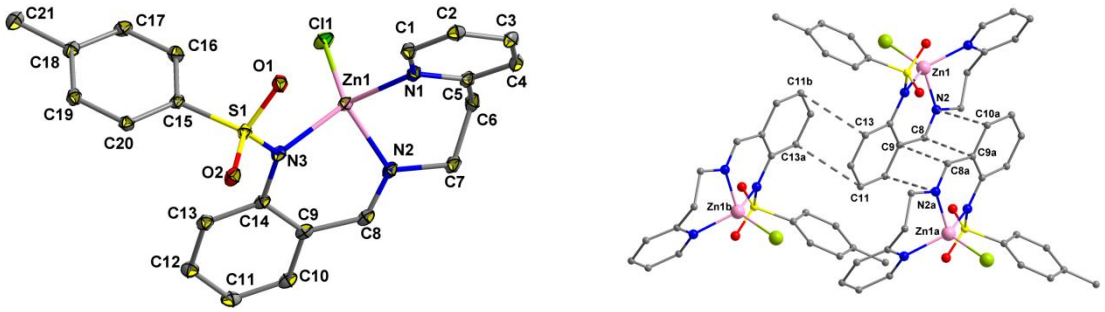


Рис. 1. Молекулярное и кристаллическое строение комплекса **3б**

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов комплексов Zn(II) **2а,б** и **3а,б** (см. рисунок 2) в ДМСО характеризуются сходными по форме и положению, но отличающимися по интенсивности, длинноволновыми полосами поглощения с максимумами при 351 – 353 нм (ε = 4230 – 10640 моль·л$^{-1}$·см$^{-1}$).

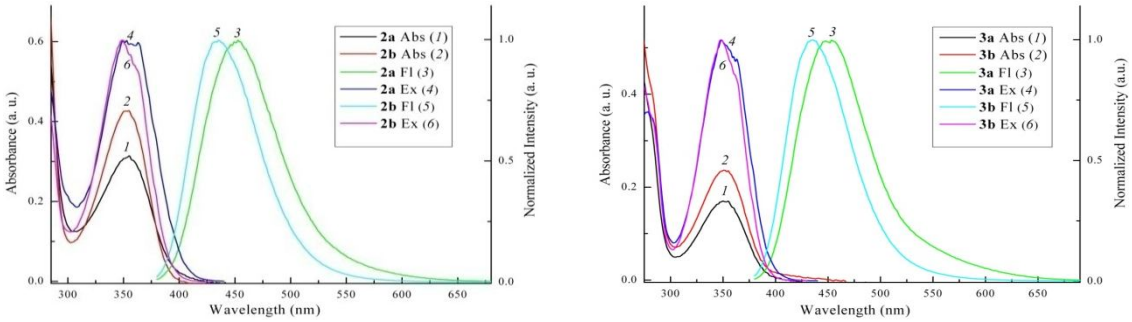


Рис. 2. ЭСП (1,2), спектры возбуждения (4,6) и ФЛ (3,5) **2а,б** и **3а,б**

Комплексы цинка **2а,б** и **3а,б** обладают ФЛ свойствами, их растворы в ДМСО люминесцируют в синей ($\lambda_{ФЛ}$ = 435 – 451 нм) области спектра с квантовыми выходами флуоресценции 0,20 – 0,31, термостабильны до температур свыше 230 °С.

Комплекс **3б** проявил высокую протистоцидную активность в отношении *Colpodasteinii,* которая превышает активность хлорохина в 2 раза. Лиганды **1а,б,** комплексы **2а,б** и **3а,б** обладают бактериостатической активностью, однако они менее активны в отношении *Escherichiacoli* в 2 – 4 раза, а в отношении *Staphylococcusaureus* в 1,8 – 3,4 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки (проект 4.5388.2017/8.9).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,5-(α-ЦИАНОСТИРИЛ)-1,2.4-ТИАДИАЗОЛОВ

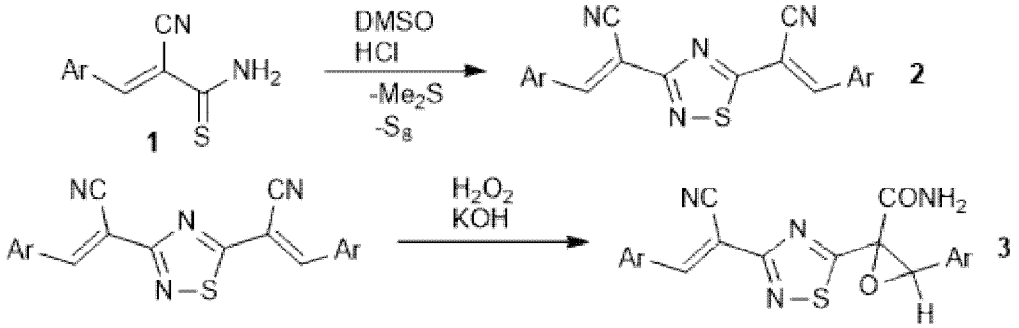
П.Г. Дахно[1], В.В. Доценко[1,2]

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

Северо-Кавказский государственный университет, г. Ставрополь, Россия

p.dahno@yandex.ru

Ранее было установлено [1], что в результате окислительной димеризации арилметиленцианотиоацетамидов **1** в системе ДМСО–HCl образуются функционально замещённые производные 1,2,4-тиадиазола **2**. Благодаря наличию акрилонитрильных фрагментов, полученные соединения **2** могут быть подвергнуты дальнейшим превращениям. Известно, что акрилонитрилы вступают в реакцию Радзишевского (окислительный гидролиз нитрилов до амидов) с одновременным эпоксидированием и образованием эпоксиамидов. Полученные нами производные 1,2,4-тиадиазола **2** были окислены в условиях реакции Радзишевского (H_2O_2, KOH) с вовлечением одного из акрилонитрильных фрагментов и образованием эпоксиамидов **3** с умеренными выходами (до 50%). Полученные амиды **3** представляют интерес как реагенты для гетероциклического и супрамолекулярного синтеза, так как способны выступать в качестве лигандов.



1. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Окисление тиоамидов системой ДМСО–HCl: удобный и эффективный метод синтеза 1,2,4-тиадиазолов, изотиазоло[5,4-b]пиридинов и гетероциклических дисульфидов // Химия гетероциклических соединений. 2013., № 4., С. 682 – 690

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)

Е.О. Екотова, Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
ekotova.l@mail.ru

Синтез комплексных соединений меди является актуальной задачей современной неорганической химии в связи с необходимостью получения новых лекарственных препаратов, наноматериалов, катализаторов и т.п. [1, 2].

Целью данной работы является электрохимический синтез карбоксилатов меди(II) в смешанных средах, так как полученные комплексные соединения могут быть использованы в качестве эффективных прекурсоров функциональных материалов.

В рамках данной работы был синтезирован ряд соединений меди с такими лигандами, как гетероциклические, дикарбоновые и аминокислоты. Показано, что процессы синтеза могут эффективно протекать как в органических, так и в смешанных средах, а состав растворителя является одним из важнейших параметров, влияющих на выход целевых соединений.

Все синтезированные вещества были исследованы методами химического и физико-химического анализа.

Спектроскопические исследования и термографические измерения позволили установить предполагаемое строение координационного узла, а также выявить влияние состава растворителя на процесс электрохимического синтеза.

1. Drewry J.A., Gunning P.T. Recent advances in biosensory and medicinal therapeutic applications of zinc(II) and copper(II) coordination complexes // Coord. Chem. Rev. 2011., V. 255., № 3 – 4., P. 459 – 472.

2. Печенюк С.И., Домонов Д.П. Свойства двойных комплексных соединений // Журнал структурной химии. 2011., Т. 52., №2., С. 419 – 435.

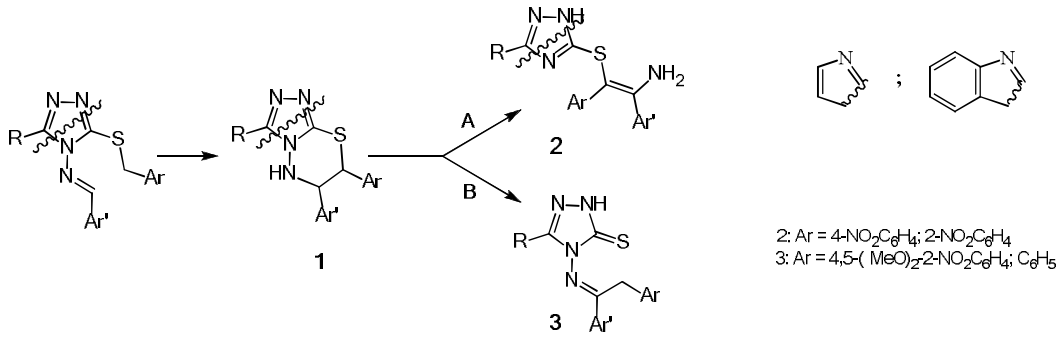
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ 1,3,4-ТИАДИАЗИНОВОГО ЦИКЛА

А.А. Колодина, М.С. Галкина, Н.С. Трофимова, А.А. Цатурян, А.В. Метелица

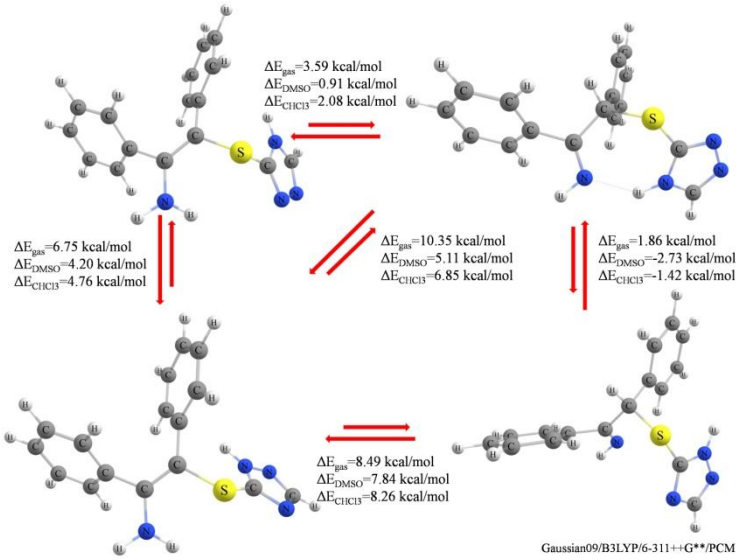
НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

akolodina@sfedu.ru

Ранее нами была показана возможность проведения основной катализируемой внутримолекуляной циклизации *S*-бензил производных *N*-азолилиминов с аннелированием тетрагидротиадиазинового цикла [1, 2]. Также было установлено, что действие сильных оснований ведет к раскрытию тиадиазинового цикла соединений **1** либо через разрыв связи N–N, либо связи C–S с образованием продуктов **2** и **3**, соответственно [2, 3]. Полученные соединения **2** представляют собой новый класс полидентантных хелатирующих лигандов.



Было обнаружено, что раствор соединения **2** меняет цвет с увеличением полярности растворителя от желтого до красного. В спектрах ЯМР ^{1}H соединений **2** в $CDCl_3$ присутствует синглет NH_2-группы при δ_H 5,2 м.д. и уширенный однопротонный синглет при δ_H 11,0 м.д. В то же время, при использовании ДМСО-d_6 в спектре наблюдаются два синглета CH и NH при δ_H 6,6 и 6,9 м.д., соответственно, и два синглета NH протона триазольного цикла с интенсивностью 0,5 протона при δ_H 14,0 м.д. Таким образом, наблюдаются два вида таутомерии: амино-иминная и прототропная азольная. Нами были рассчитаны энергии взаимного перехода таутомерных форм соединения **2** (см. рисунок).



Энергии перехода (kcal/mol) таутомерных форм соединения **2**

Исследование факторов, определяющих направление раскрытия тиадиазинового цикла, выявило следующую зависимость от природы C(7)-заместителя соединений **1**: наличие донорных метоксигрупп или отсутствие акцепторной нитрогруппы в фенильном кольце направляет реакцию по пути B, тогда как 2- и 4-нитрофенильные заместители обеспечивают расщепление по пути A. Варьирование строения азольного фрагмента не оказывает существенного влияния на направление реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания по проекту No. 4.6759.2017/8.9.

1. Колодина А.А., Гапоненко Н.И., Лесин А.В. Синтез 3,4-дигидро-2Н-имидазотиадиазинов // ХГС. 2007., № 9., С. 1415 – 1423.

2. Колодина А.А., Гапоненко Н.И., Лесин А.В. Синтез и раскрытие тиадиазинового цикла 6,7-дигидро-5Н-1,2,4-триазоло[3,4-b][1,3,4]тиадиазинов // Изв. АН. Серия химическая. 2008., № 6., С. 1249 – 1252.

3. Kolodina A.A., Lesin A.V., Nelyubina Y.V. Ring formation and ring opening reactions of dihydrothiadiazine cycle fused to 1,2,4-triazole // Mendeleev Communications. 2008., V. 5., № 1., P. 253.

КОМПЛЕКСЫ d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИМЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ-4-КАРБОКСИЛАТА

А.В. Колос, С.С. Шаповалов, И.В. Скабицкий, Н.П. Симоненко, В.В. Минин

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

Kolos.Andreij@gmail.com

Комплексы d- и f-металлов, содержащие в качестве лиганда цвиттер-ион, широко описаны в литературе. Обычно они имеют бо́льшие углы связи O–C–O, чем обычные карбоксилаты, благодаря индуктивному эффекту положительно заряженного атома азота и могут использоваться для получения легкорастворимых комплексов, в которых металлический центр несет дополнительные анионные лиганды [1]. Бетаин норзооанемонин (1,3-диметилимидазолий-4-карбоксилат, **L**), проявляющий противотуберкулезную активность, был выделен из морских губок *Astrosclera Willeyana Porifera* [2]. В случае термического декарбоксилированиянорзооанемонина образуется абнормальный карбен [3]

При взаимодействии норзооанемонина (**L**) с $CuBr_2$ образуются два типа кристаллов: фиолетовые $[Cu(L)_2Br_2][CuBr_4][CuL_4]$ (**I**) и голубые $[CuL_4][CuBr_3]$ (**II**) (см. рисунок 2). Для соединений меди (**I**) и (**II**) были получены спектры ЭПР.

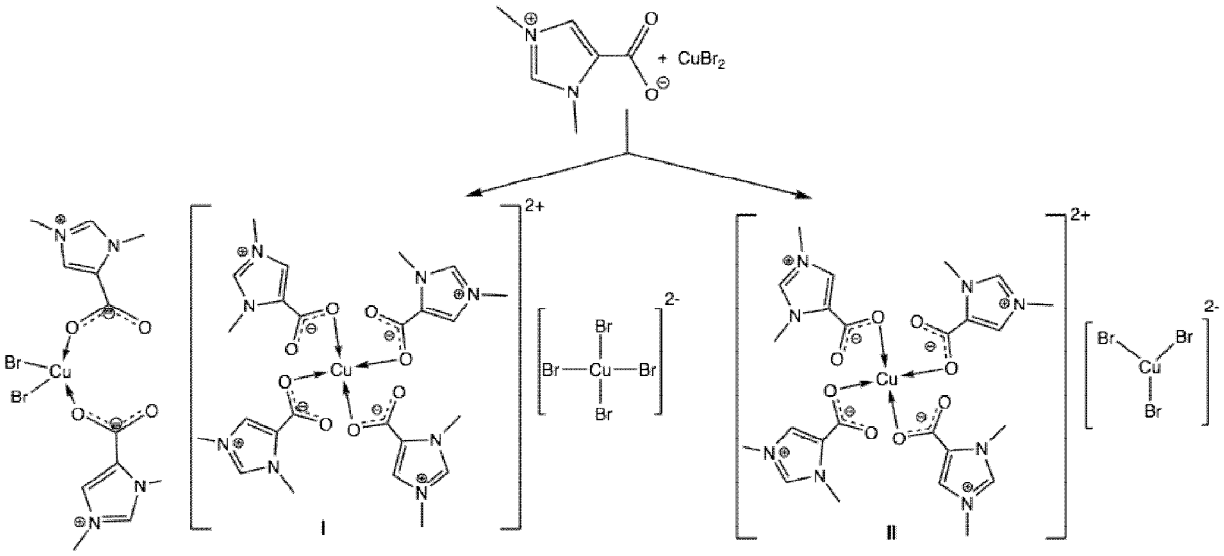


Рис. 1. Реакция норзооанемонина с бромидом меди(II)

В реакции **L** с $CoCl_2$ в метаноле образуется нейтральный комплекс $Co(L)_2Cl_2$ (**III**) (см. рисунок 2), для этого комплекса был изучен термораспад, в ходе которого на первой стадии отщепляется два эквивалента CO_2 в диапазоне 218 – 275 ºС, после этого идет двухэтапное отщепление двух эквивалентов **L** и образование $CoCl_2$.

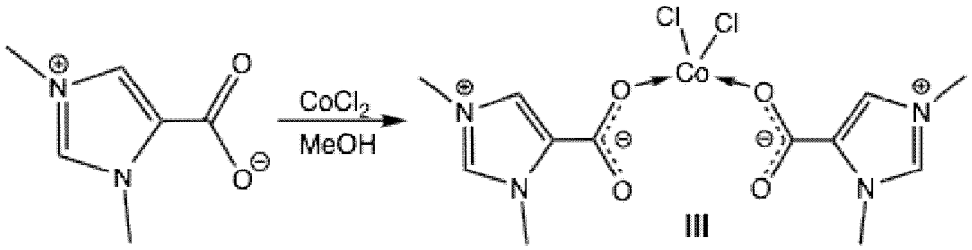


Рис. 2. Реакция норзооанемонина с хлоридом кобальта(II)

При взаимодействии норзооанемонина с хлоридами празеодима(III), самария(III) и европия(III) образуются два типа кристаллов: изоструктурные биядерные комплексы $[Ln_2(\mu\text{-}L)_4(HOCH_3)_4(H_2O)_4]Cl_6$ (Ln = Pr(III), Eu(III)) и димерный комплекс самария $[Sm_2(\mu\text{-}L)_4(L)_2(H_2O)_5(OCH_3)]Cl_5$. Строение полученных комплексов доказано рентгеноструктурным анализом, комплексы исследованы ИК-спектроскопией.

Работа поддержана грантом РНФ № 18-73-10206. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Chen X.-M., Metal-betaine interactions. Part 17: A study of intradimer Cu···Cu distance variation in copper(II) betaine complexes containing $[Cu_2(carboxylato\text{-}O,O')_4L_2]^{n+}$ species // Struct. Chem. 1993., V. 4., № 4., P. 247 – 259.

2. Jahn T., König G. M., Wright A.D., Wörheide G., Reitner J. Manzacidin D: An unprecedented secondary metabolite from the “living fossil” sponge Astrosclera willeyana // TetrahedronLett. 1997., V. 38., № 22., P. 3883 – 3884

3. Schmidt A., Beutler A., et al Imidazol-2-and-4-ylidene by decarboxylation. Studies on the cross-conjugated mesomeric betaine-alkaloid norzooanemonine and its pseudo-cross-conjugated isomer // Org. Biomol. Chem. 2008., V. 6., № 2., P. 287 – 295.

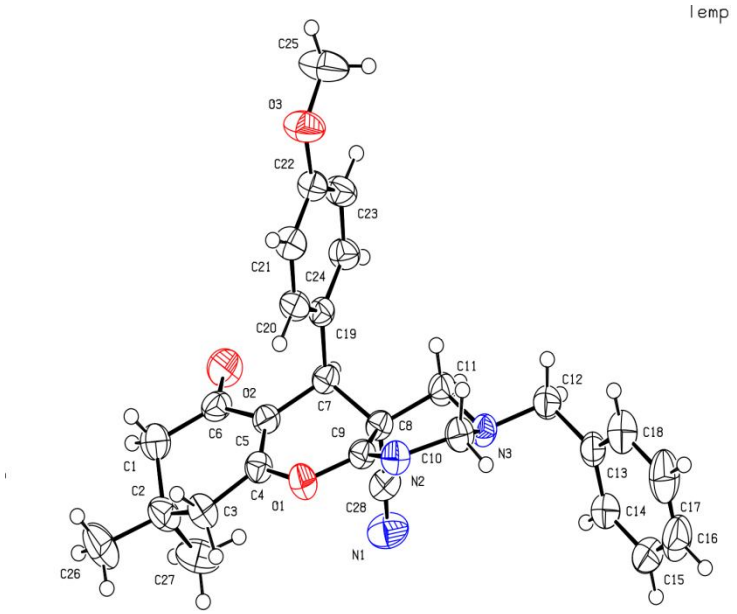
СИНТЕЗ НОВЫХ ХРОМЕНО[2,3-D]ПИРИМИДИНОВ

И.А. Котлова[1], В.В. Доценко[1,2]

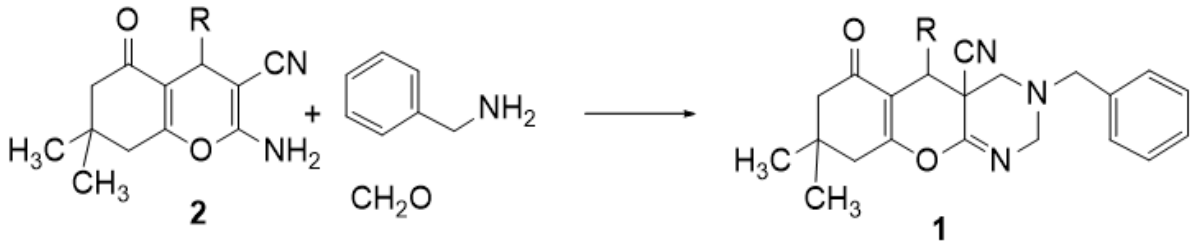
[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия
kot-tlova@mail.ru

4H-Хромен и его производные являются биологически интересными соединениями, известными своими противомикробными, противоопухолевыми, антиаллергенными свойствами. Некоторые 4H-хромены также пригодны для лечения болезни Альцгеймера и шизофрении. Ранее в литературе были описаны методы синтеза производных хромено[2,3-d]пиримидина путем конструирования бензопиранового кольца конденсацией Кнёвенагеля между салициловым альдегидом и барбитуровой кислотой, с последующим нуклеофильным введением заместителей в положение 5 [1, 2]. Также известны многостадийные методы получения хромено[2,3-d]пиримидинов конденсацией 2-амино-2H-хромено-3-карбонитрилов с диметилацеталем N,N-диметилформамида и аминами [3]. Однако однореакторные удобные подходы к конструированию системы хромено[2,3-d]пиримидина описаны не были.

Нами были синтезированы новые замещенные 3,4,6,7,8,9-гексагидро-2H-хромено[2,3-d]пиримидин-4a(5H)-карбонитрилы **1** аминометилированием 2-амино-4H-хромено-3-карбонитрилов **2** в соответствии со схемой. Продукты получены в виде бесцветных кристаллов, строение подтверждено комплексом спектральных методов, включая ИК, ЯМР и методы двумерной ЯМР-спектроскопии (HSQC, HMBC), а также данными рентгено-структурного анализа (см. рисунок).



Строение **1** (R = 4-$MeOC_6H_4$) (данные РСА)



R = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$, 2-фурил, 4-HOC_6H_4

1. Soleimani E., Ghorbani S., Ghasempour H.R. Novel isocyanide-based three-component reaction: a facile synthesis of substituted 1H-chromeno[2,3-d]pyrimidine-5-carboxamides // Tetrahedron. 2013., V. 39., № 69., P. 8511 – 8515.

2. Jadidi K., Ghahremanzadeh R., Bazgir A. Efficient synthesis of spiro[chromeno[2,3-d]pyrimidine-5,3′-indoline]-tetraones by a one-pot and three-component reaction // Journal of Combinatorial Chemistry. 2009., V. 3., № 11., P. 341 – 344.

3. Sankappa R.U., Isloor A.M., Shetty P., Vijesh A.M., Prabhu N., Isloor S. Novelchromeno [2,3-b]-pyrimidine derivatives as potential anti-microbial agents // European Journal of Medicinal Chemistry. 2010., V. 45., № 6., P. 2695 – 2699.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 2-АМИНОБУТ-1,3-ДИЕН-1,1,3-ТРИКАРБОНИТРИЛОВ С БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ

И.А. Котлова[1], В.В. Доценко[1,2]

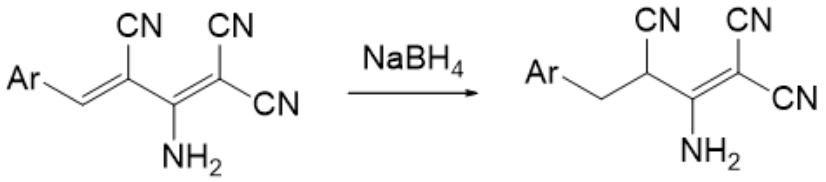
[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

kot-tlova@mail.ru

Арилметилиден производные димера малононитрила (АМДМ) являются одними из наиболее перспективных и удобных объектов для получения разнообразных аддуктов по реакции Михаэля и продуктов их циклизации [1, 2]. Это обусловлено наличием в структуре АМДМ сопряженной системы кратных связей, циано- и аминогрупп, а также различных функциональных заместителей ароматического кольца. Большое число работ посвящено изучению реакции Михаэля с использованием в качестве акцепторов АМДМ. В то же время, продукты селективного восстановления двойной связи в АМДМ не были описаны в литературе.

Нами были получены замещенные 2-амино-бут-1-ен-1,1,3-трикарбонитрилы **1** путем действия боргидрида натрия в полярных растворителях на соответствующие арилметилиден-производные димера малононитрила **2**. Последние легкодоступны реакцией димера малононитрила с ароматическими альдегидами в присутствии каталитических количеств основания. Строение продуктов доказано комплексом спектральных методов. Полученные соединения **1** могут быть пригодны для использования в качестве исходных реагентов для дальнейших реакций гетероциклизации. В настоящее время ведутся работы в данном направлении.



2 **1**

Ar = 4-HOC_6H_4, 2-$NO_2C_6H_4$, 4-$MeOC_6H_4$, 4-$Me_2NC_6H_4$, 2-тиенил, 4-BrC_6H_4

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ СОДЕРЖАЩИМИ СПИРТАМИ

Ю.В. Кощиенко[1], А.С. Бурлов[1], В.Г. Власенко[2], А.С. Богомяков[3], Я.В. Зубавичус[4], В.А. Лазаренко[5], В.Н. Хрусталев[5,6]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[3]Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия

[4]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

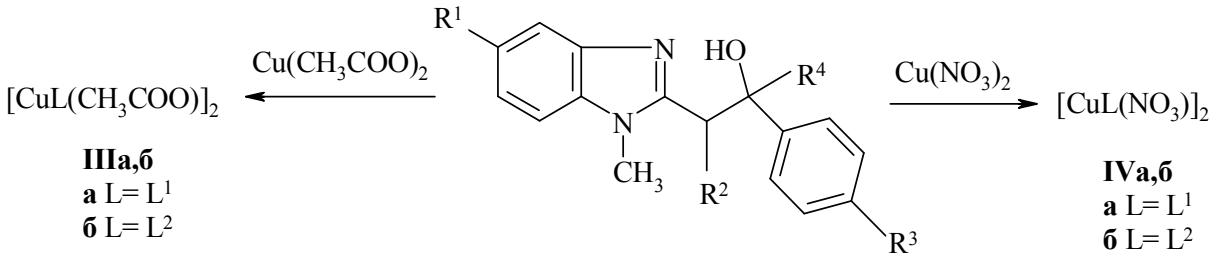
[5]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

[6]Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

yukoshch@ipoc.sfedu.ru

Производные бензимидазола, содержащие спиртовые группы, являются полидентатными лигандными системами, на основе которых могут быть получены моно-, би- и полиядерные комплексы с металлами, обладающие различными полезными функциональными свойствами.

Последовательным действием литийнафталина и 4-метоксибензальдегида на 5-метокси-1,2-диметилбензимидазол был получен спирт **I**, а при действии бутилмагнийбромида и бензофенона на 1-метил-2-этилбензимидазол спирт **II**.



I (HL^1) $R^1 = R^3 = OCH_3$, $R^2 = R^4 = H$

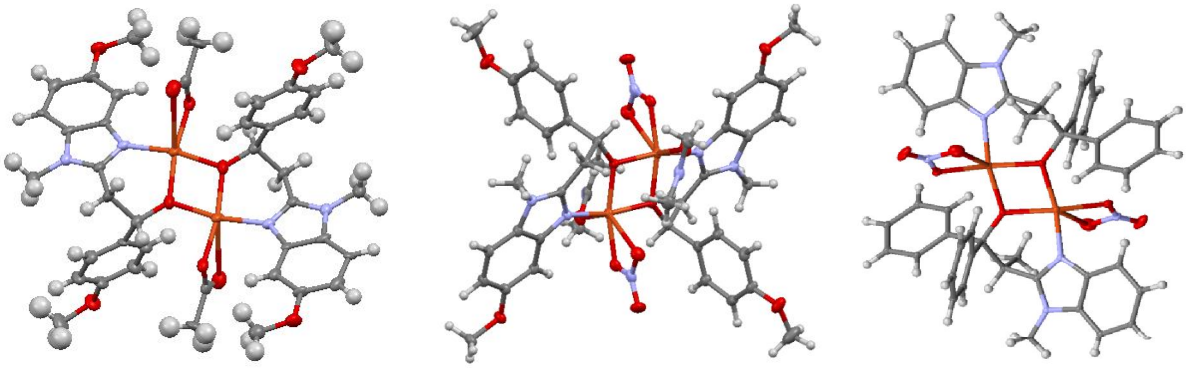
II (HL^2) $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = CH_3$, $R^4 = C_6H_5$

Строение HL^1 (**I**), HL^2 (**II**) изучено методами элементного анализа, ИК-, ^{1}H ЯМР-спектроскопии и РСА.

При взаимодействии соединений HL^1 с ацетатом меди в спирте получен биядерный комплекс с сохранением ацетатных групп состава $[CuL^1(CH_3COO)]_2$ (**IIIa**) с сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием J = 399 см$^{-1}$. Аналогичный биядерный комплекс состава $[CuL^1(NO_3)]_2$ (**IVa**) получен при взаимодействии HL^1 с нитратом меди также с сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием J ~ 443 см$^{-1}$.

В биядерном комплексе $[CuL^2(NO_3)]_2$ (**IVб**) наблюдается ферромагнитный обмен.

Строение комплексов **IIIa**, **IVa** и **IVб** доказано методом РСА (см. рисунок). Димерная структура в соединении **IIIa** образуется за счет мостиковых атомов кислорода спиртовых групп, а ацетатные группы монодентатно координированы к атомам меди. В комплексах **IVa,б** вместо ацетатных групп монодентатно координированы к атомам меди нитратные группы.



IIIa **IVa** **IVб**

Структуры молекул **IIIa** и **IVa,б**

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки (проект 4.5388.2017/8.9).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

А.Н. Кулясов, Ф.А. Колоколов
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
kulyasov.chem@mail.ru

В последнее время всё большее значение приобретают полифункциональные соединения, то есть соединения, обладающие несколькими важными свойствами.

Одной из немногих областей применения таких соединений является изготовление органических светоизлучающих диодов, которые привлекают внимание из-за их применения в больших по площади плоских дисплеях, гибких экранах и энергосберегающих технологиях.

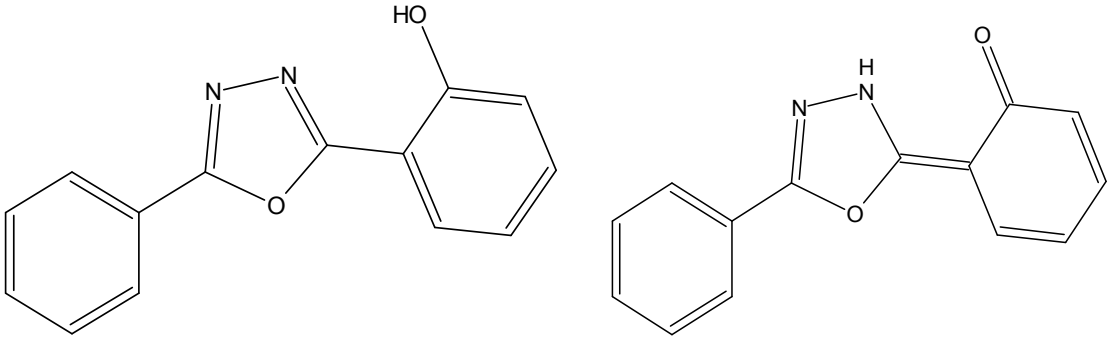
Оксадиазольные соединения являются бифункциональными, так как объединяют в себе два свойства: электронную проводимость и способность люминесцировать, а наличие длинного углеводородного радикала приводит к увеличению растворимости в органических растворителях и способности образовывать мономолекулярные тонкие плёнки с использованием технологии Ленгмюра-Блоджетт.

Исходя из выше перечисленных достоинств, целью настоящей работы было изучение влияния способа получения на люминесцентные свойства тонкопленочных материалов на основе 2-[5-(4-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил] фенола и его соединений.

Методом SpinCoating были получены тонкоплёночные материалы на основе 2-[5-(4-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]фенола и его соединений при различных условиях ($\upsilon_{вращения}$, об/мин; $t_{вращения}$, сек). Визуально и с помощью оптического микроскопа установили, что для данного соединения оптимальными являются параметры нанесения: $\upsilon_{вращения}$ = 500 об/мин, $t_{вращения}$ = 5 сек; $\upsilon_{вращения}$ = 1000 об/мин, $t_{вращения}$ = 50 сек.

Технологией Ленгмюра-Блоджетт был получен тонкопленочный материал на основе 2-[5-(4-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]фенолята бериллия.

Как известно из литературных данных, для 2-фенил-1,3,4-оксадиазолов характерен фотоинициированный перенос протона с фенольного кислорода на атом оксадиазольного кольца (см. рисунок).



Фотоинициированный перенос протона с фенольного кислорода на атом оксадиазольного кольца

Первая форма называется бензоидная структура, а вторая – хиноидная структура. Бензоидная структура люминесцирует около 370 нм, а хиноидная при 450 нм и выше.

На основе спектров люминесценции определили, что в случае раствора наблюдалась одна полоса люминесценции при 425 нм, занимающая промежуточное положение между бензоидной и хиноидной структурой, что соответствует литературным данным.

В случае мелкодисперсного порошка наблюдалась одна полоса люминесценции при 325 нм, соответствующая бензоидной структуре. В плёнке наблюдается две полосы люминесценции при 370 нм и 460 нм, которые соответствуют бензоидной и хиноидной структуре соответственно.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

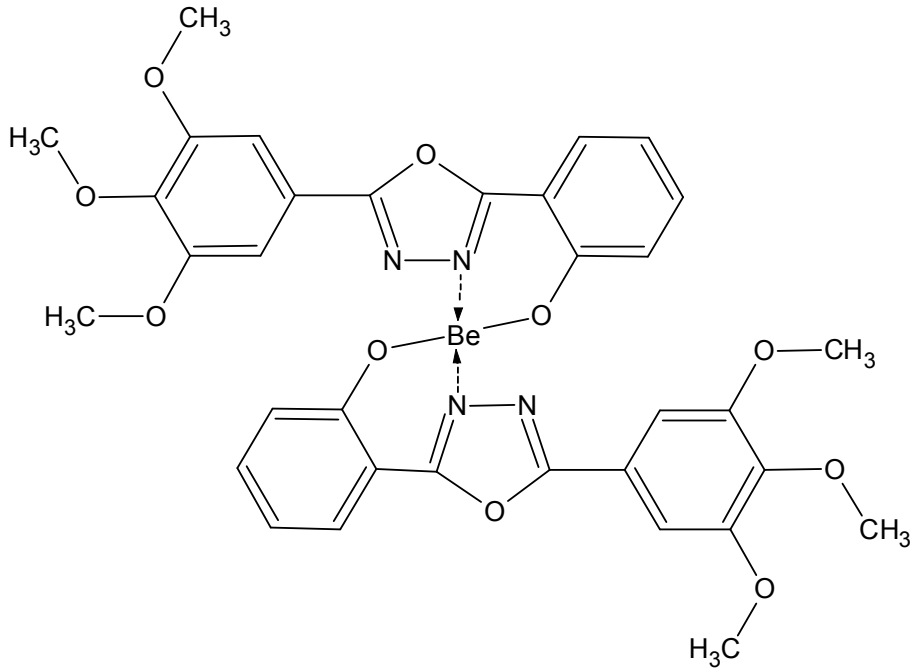
А.Н. Кулясов, Ф.А. Колоколов
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
kulyasov.chem@mail.ru

В последние годы повышенный интерес ученых вызывают исследования в области получения координационных соединений с заданными свойствами – функциональных соединений. Особое значение имеют комплексные соединения с несколькими практически важными свойствами – полифункциональные соединения. Одной из областей применения таких полифункциональных соединений является изготовление органических светоизлучающих диодов. Одними из перспективных лигандов для создания полифункциональных комплексов являются соединения, содержащие 1,3,4-оксадиазольный фрагмент. 1,3,4-Оксадиазолы и их производные проявляют высокую и разнообразную биологическую активность и широко используются в качестве фотостабилизаторов полимеров, органических полупроводников и других материалов для современной оптоэлектроники. Особой и быстро развивающейся областью применения 1,3,4-оксадиазолов, обусловленной их привлекательными спектральными и люминесцентными свойствами, является конструкция на их основе серии эффективных флуоресцентных и фосфоресцирующих люминофоров и высокоэмиссионных материалов с низким самопоглощением.

В качестве объектов исследования выступают комплексные соединения бериллия и цинка с 2-[5-(3,4,5-триоксиметилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2ил]фенолом и тонкие пленки на их основе.

Целью работы было получение растворимых в органических растворителях люминесцирующих комплексных соединений бериллия и цинка с 2-[5-(3,4,5-оксиметилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2ил]фенолом и тонких пленок на их основе.

По итогам выполнения исследования были получены комплексные соединения бериллия и цинка с 2-[5-(3,4,5-оксиметилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2ил]фенолом состава $BeL_2 \cdot 2H_2O$ и $ZnL_2 \cdot 3H_2O$ соответственно, который был определен по термическому анализу. По данным ИК-спектров была установлена координация лиганда с металлом, которая идет через фенольный кислород и оксадиазольный азот, и предположительная структура соединения (см. рисунок). Методом центрифужного полива были получены тонкие пленки лиганда и комплексного соединения бериллия, где были определены оптимальные параметры нанесения пленок для комплекса бериллия и лиганда $t_{вращения}$ = 52 сек., $\nu_{вращения}$ = 100/600 об/мин и $t_{вращения}$ = 52 сек., $\nu_{вращения}$ = 300/800 об/мин соответственно. По спектрам люминесценции было выявлено, что наибольшую интенсивность люминесценции в твердом виде, в растворе и в пленке имеет комплексное соединение бериллия. По спектрам люминесценции в растворе был определен относительный квантовый выход люминесценции лиганда и комплексного соединения бериллия, которые составляют 1,97% и 1,24% соответственно.



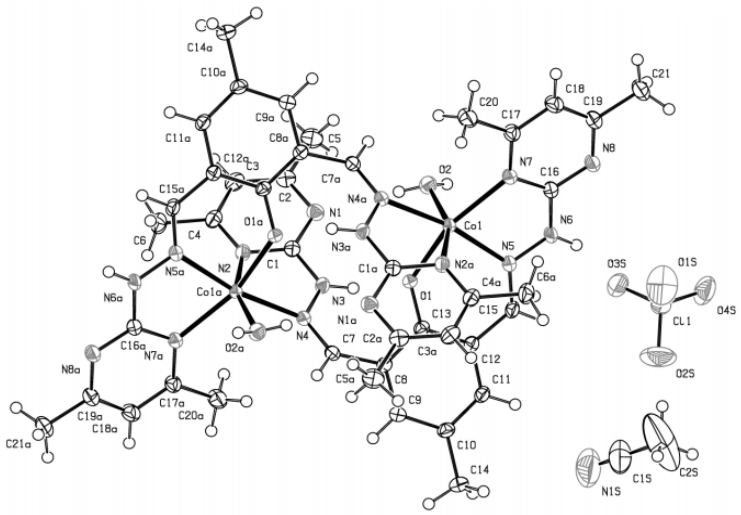
Предположительный способ координации лиганда с ионом бериллия

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Co(II), Ni(II), Mn(II) COMPLEXES BASED ON 2,6-DIFORMYL-4-METHYLPHENOL BISHETARYLHYDRAZONE

M.A. Muratidi, Yu.P. Tupolova, A.A. Tsaturyan, I.V. Pankov
Southern federal university, Rostov-on-Don, Russia
Murmayry96@gmail.com

This study is devoted to the synthesis and physicochemical study of the structure and properties of the Ni(II), Co(II) and Mn(II) complexes based on a new bishetarylhydrazone – a condensation product of 2,6-diformyl-4-methylphenol with 2-hydrazine-4,6-dimethylpyrimidine. Obtained compounds were studied by NMR, IR, electron spectroscopy, magnetochemistry and X-ray diffraction.

The results of X-ray structural analysis showed that the complexes based on Ni(II) and Co(II) perchlorates are isostructural. The composition of these compounds corresponds to the general formula $[M_2(H_2L)_2\ 2H_2O]\bullet 2ClO_4$. The crystal structure of the Co(II) complex is shown on figure



The crystal structure of the Co(II) complex

Magnetochemical study of the compounds showed that the Co(II) and Mn(II) complexes exhibit a slow-down magnetic susceptibility relaxation in an alternating magnetic field, which indicates that these metal chelates can exhibit the properties of molecular magnets.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 18-33-00045 mol_a).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БЕЗВОДНЫХ ФОСФОРЕСЦИРУЮЩИХ ЛЮМИНОФОРОВ – КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

А.И. Офлиди, М.А. Назаренко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
oflidi@mail.ru

На данный момент электрохимический синтез является прямым эффективным методом получения координационных соединений, в частности комплексов лантаноидов с алкилоксибензойными (ди- и триметоксибензойными) кислотами, обладающих эффективной люминесценцией. Данный тип лигандов был выбран по той причине, что введение алкокси группы в ароматическое кольцо увеличивает яркость свечения люминесценции карбоксилатов лантаноидов, а также повышает растворимость комплексов в органических растворителях (в частности, в хлороформе), что упрощает возможность их использования с целью нанесения на подложки для органических светодиодов с помощью метода центрифугирования из соответствующих растворов.

Синтез координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с алкилоксибензойными кислотами осуществляли в ацетонитрильных растворах лигандов по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке. Во избежание попадания примеси кусочков анода в реакционную смесь его помещали в чехол из хлопчатобумажной ткани.

Оптимальная сила тока в ходе синтезов комплексных соединений с используемыми лигандами составляет 15 – 25 мА. Для достижения данных значений силы тока на электрохимическую ячейку подавалось напряжение в пределах 5 – 10 В. Выбор диапазона силы тока обусловлен тем, что при более низких значениях силы тока процесс синтеза идет медленно, а при более высоких происходит нагревание раствора, что может приводить к протеканию побочных процессов. По этой причине синтез проводили при температуре, не превышающей 30 ^{o}C. Оптимальная анодная плотность тока в ходе процессов

находилась в пределах 6 – 9 мА/см^2. При более высоких значениях плотности тока начинается интенсивная деструкция анода, что приводит к снижению эффективности синтеза и загрязнению конечного продукта металлсодержащими твердыми частицами. Время синтеза составляло 2 – 3 часа.

Комплексы тербия(III) интенсивно люминесцируют при комнатной температуре при этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb^{3+}. При этом зависимость интенсивности от времени люминесценции носит моноэкспоненциальный характер, исследуемые комплексы имеют малые времена люминесценции: от 0,1 до 1,2 мс, это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией переноса энергии является ее перенос с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантаноида.

Также стоит отметить, что комплекс тербия(III) с 3,4-диэтоксибензойной кислотой имеет лучшие люминесцентные характеристики по сравнению с аналогичным комплексом с 3,4-диметоксибензойной кислотой. В свою очередь, введение дополнительного лиганда – 1,10-фенантролина – улучшает люминесцентные свойства 3,4-диэтоксибензоата тербия(III).

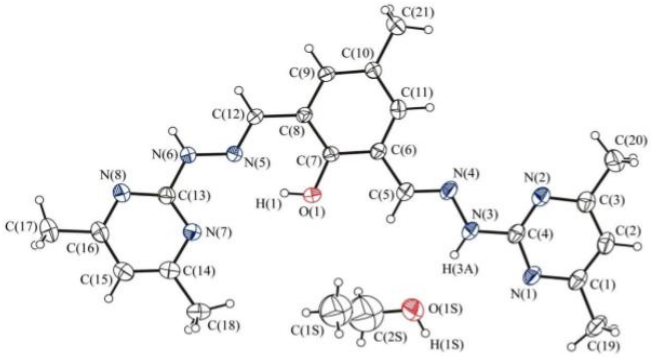
В продолжение исследований в данной области для синтеза новых безводных комплексов в качестве лигандов планируется использовать алкилоксибензойные кислоты, содержащие одну или несколько алкилоксигрупп, при этом будет изучено влияние изменения длины углеводородного радикала на термические и люминесцентные свойства комплексов, их растворимость и возгоняемость. Также для получения новых люминофоров будут применены замещенные алкилоксибезойные кислоты, при этом планируется исследовать влияние заместителя на строение и свойства синтезированных комплексов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-233003 р_мол_а.

SYNTHESIS AND EXPERIMENTAL-THEORETICALLY STUDY OF A NEW 2,6-DIFORMYL-4-METHYL-PHENOL BIS(HET)ARYLHYDRAZONE AND Cu(II) AND Ni(II) COMPLEXES BASED ON IT

I.V. Pankov, A.A. Tsaturyan, Yu.P. Tupolova, M.A. Muratidi
Southern federal university, Rostov-on-Don, Russia
Safiron123@gmail.com

Bishydrazones of 2,6-diformyl-4-R-phenol are polydentate ligand systems whose structure determines the production of bi-and polynuclear complexes, which are convenient models for studying magnetic-structural correlations. To interpret the magnetic properties, it is necessary the exact determination of the structure of compounds, which often causes difficulties due to the poor solubility of complexes. In this work, to establish the structure and properties of new binuclear Cu(II) and Ni(II) complexes based on 4,6-dimethylpyrimidylhydrazone 2,6-diformyl-4-R-phenol, a combination of experimental and theoretical research methods is proposed. Ligand structure is shown on scheme.



NMR, IR, electron spectroscopy, conductometry, thermograviometry and magnetochemistry were used as research methods. Quantum-chemical modeling of the structure of compounds, as well as their electronic and magnetic properties, has been carried out. There is a good convergence of experimental and theoretical results of the study, on the basis of which we can assume the correctness of our conclusions regarding the structure of the compounds obtained.

This work was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (grant № 18-33-00045 mol_a).

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КРАУН-ЭФИРНЫХ РЕЦЕПТОРОВ ДЛЯ ХЕМОСЕНСОРОВ

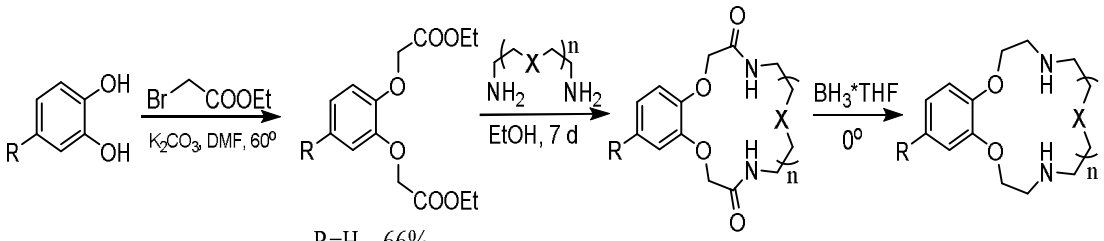
А.В. Пашанова, А.Д. Зубенко
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
1404an99@mail.ru

Химические сенсоры являются важной частью нашей жизни. С их помощью определяют состав почвы, продуктов питания, проводят экологический мониторинг и медицинскую диагностику. Принцип их функционирования основан на использовании фотоактивных органических молекул, в которых хромофорный фрагмент, обеспечивающий появление аналитического сигнала, связан с рецепторной группировкой, ответственной за связывание с определяемым веществом [1].

В данной работе особенность ионофорной составляющей заключается в наличии в структуре макроциклического рецептора атомов азота, не связанных с ароматическим ядром, а также дополнительных хелатирующих групп в качестве заместителей при атомах азота диазакраун-эфирных циклов, которые способствуют повышению устойчивости комплексов.

Таким образом, целью нашей работы является синтез бензоазакраун-эфиров с различными хелатирующими группами и изучение их комплексообразующих свойств.

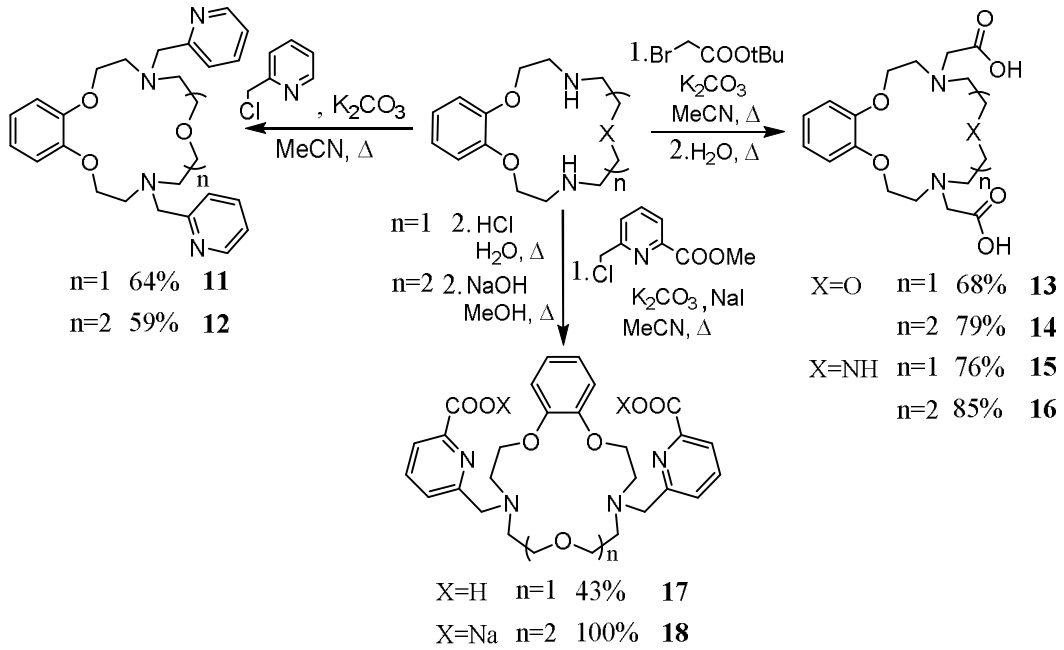
Была предложена схема синтеза 15- и 18-членных соединений (см. схему):



R=H 66%

R=H	X=O	n=1	82%	**1**	R=H	X=O	n=1	100%	**6**
		n=2	62%	**2**			n=2	100%	**7**
	X=NH	n=1	69%	**3**		X=NH	n=1	100%	**8**
		n=2	71%	**4**			n=2	100%	**9**
$R=NO_2$	X=O	n=1	43%	**5**	$R=NO_2$	X=O	n=1	61%	**10**

В полученные соединения путем алкилирования были введены различные хелатирующие группы – карбоксильные, пиридильные и пиколинатные (см схему).



Структура полученных соединений была доказана с помощью ^{1}H, ^{13}C, COSY, HSQC, HMBC ЯМР-спектроскопии.

Исследование комплексообразования бензоазакраун-эфиров с катионами Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} было проведено методом потенциометрического титрования, ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа.

Таблица 1

Константы устойчивости комплексов

Катион	Частица	log K			
		11	**12**	**17**	**18**
Ni^{2+}	NiL	9,0(1)	7,7(2)	8,78(9)	12,0(3)
Cu^{2+}	CuL	13,2(4)	11,0(1)	11,28(4)	14,8(3)
Zn^{2+}	ZnL	10,76(8)	7,2(2)	9,74(5)	11,1(1)
Cd^{2+}	CdL	11,9(4)	12,1(2)	10,5(2)	14,0(2)
Pb^{2+}	PbL	8,9(2)	9,48(5)	12,1(2)	13,8(1)

1. Formica M., Fusi V., Giorgi L., Micheloni M. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution // Coord. Chem. Rev., 2012., № 256., P. 170 – 192.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДНОГО КОМПЛЕКСА ОСМИЯ(IV) $[OsCl_4(dms)_2]$ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОМ РАСТВОРЕ

Т.А. Терёшина, А.С. Попова, Е.В. Доброхотова, О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина

Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

popova-ansr@rudn.ru

Многие координационные соединения осмия являются инертными, поэтому фотохимические исследования могут открыть новые возможности для синтеза различных соединений.

Первый хлородиметилсульфидный комплекс осмия $[OsCl_4(dms)_2]$ получен путем термолиза $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$ [1], строение установлено методом РСА [2]. Смешанные dms-dmso комплексы до сих пор не получены.

В работе приведены результаты спектрофотометрического изучения поведения $[OsCl_4(dms)_2]$ в ДМСО.

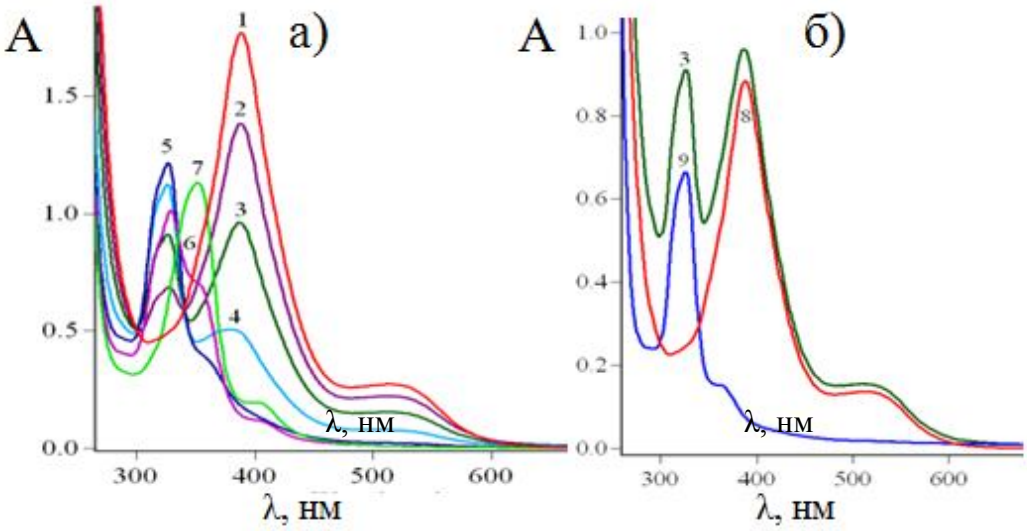
Изменения при комнатной температуре происходили довольно медленно. Через 2 суток выдержки раствора в кварцевой кювете на свету в спектрах наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения исходного соединения при 389 нм на ~20% и появление новой полосы при 329 нм. При хранении раствора в темноте взаимодействие протекало медленнее.

Дальнейшие исследования проводились при облучении раствора монохроматическим излучением с длинами волн 329 и 389 нм, соответствующих максимумам поглощения полос в ЭСП сосуществующих в растворе форм.

При облучении с λ = 329 нм взаимодействие протекало медленно, на свету и при облучении с λ = 389 нм – быстрее. Период полупревращения исходной формы на свету составил 7 дней, а при облучении λ = 389 нм – 1,5 дня.

Анализ спектров (см. рисунок) показал, что на первом этапе в растворе присутствуют две формы: исходный комплекс $[OsCl_4(dms)_2]$ и форма, характеризующаяся λ_{max} = 329 (5140) и 380 (1160) нм (см. рисунок б, кривая 9). Наиболее вероятно, образуется комплекс $[OsCl_4(dmso)(dms)]$.

На втором этапе (см. рисунок а, кривые 5 – 7) в растворе фиксируется третья форма, с $\lambda_{макс}$ = 350 нм, отнесенная к поглощению $[OsCl_4(dmso)_2]^-$, содержание которой увеличивалось во времени. При дальнейшем выдерживании раствора форма $[OsCl_4(dmso)_2]^-$ становится доминирующей в растворе (см. рисунок а, кривая 7). При нагревании (50 °С) через 30 минут полоса при 389 нм практически исчезала, быстро росла полоса $[Os^{III}Cl_4(dmso)_2]^-$ при 350 нм.



а) Изменение ЭСП раствора $[OsCl_4(dms)_2]$ в ДМСО при облучении (λ = 389 нм). $C_{Os} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; l = 1,0 см.
τ облучения = исх. р-р (1); 4,5 ч (2); 11 ч (3); 32,5 ч (4); 52,5 ч (5); τ выдержки = 29 дней (6); 82 дня (7).
б) Разложение кривой 3 на компоненты: 50% $[OsCl_4(dms)_2]$ (8), 50% $[OsCl_4(dmso)(dms)]$ (9)

1. Кукушкин Ю.Н., 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., В. 6., С. 881 – 883.
2. Доброхотова Е.В. Взаимодействие галогенокомплексов осмия(IV) с диметилсульфоксидом // дис. … канд. хим. наук: 02.00.01. М. 2014., 145 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.А. Русских[1], В.В. Доценко[1,2]

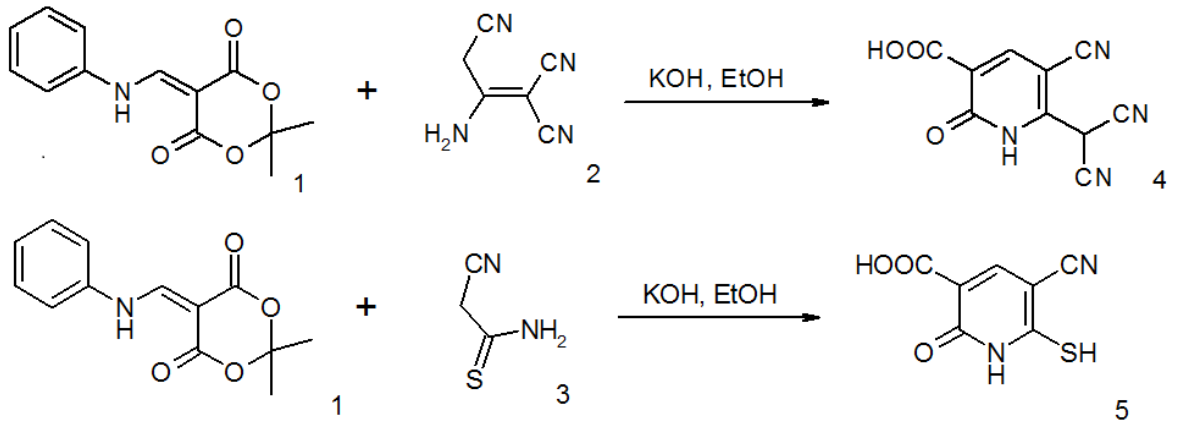
[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

alena.russkih.19988@gmail.com

Известно, что комплексные соединения лантанидов с карбоновыми кислотами (гетероциклического ряда, либо имеющими донорные заместители) представляют интерес как перспективные люминофоры. В настоящей работе предлагается синтез новых производных пиридин-3-карбоновой кислоты, которые могут быть использованы для получения новых координационных соединений редкоземельных элементов.

Во взаимодействие с анилинометилиденовым производным кислоты Мельдрума **1** вводились димер малононтрила **2** и цианотиоацетамид **3** в присутствии сильного основания. После подкисления реакционной смеси получили производные 5-циано-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты **4** и **5**.



Структуру полученных продуктов подтверждена методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах соединений **4** и **5** (см. рисунки 1, 2) проявляются характерные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей C≡N, карбонильной C=O, гидроксильной OH и амидной C=O групп.

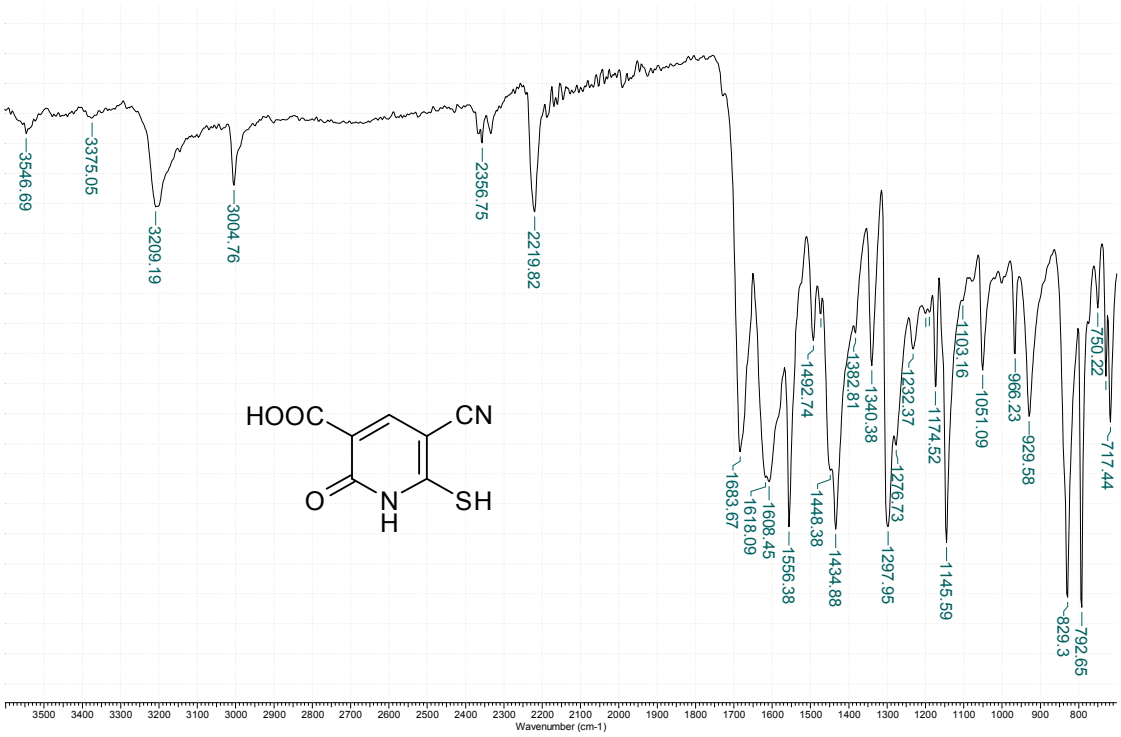


Рис. 1. ИК-спектр 5-циано-6-меркапто-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты

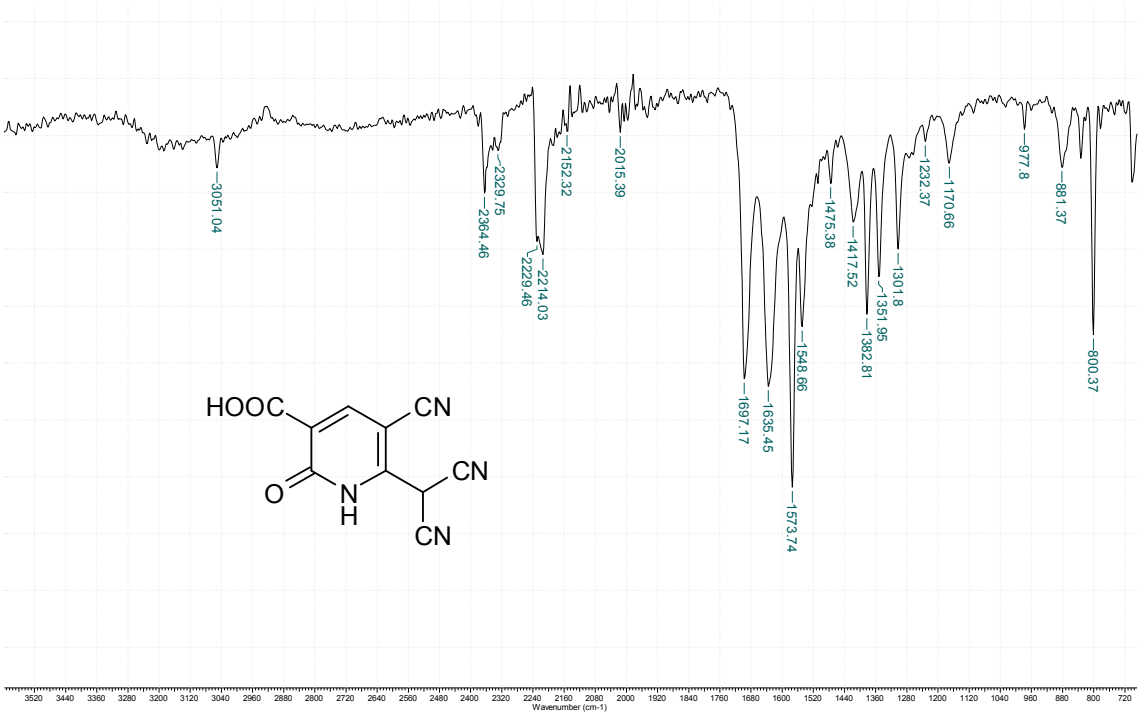


Рис. 2. ИК-спектр 5-циано-6-дицианометил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

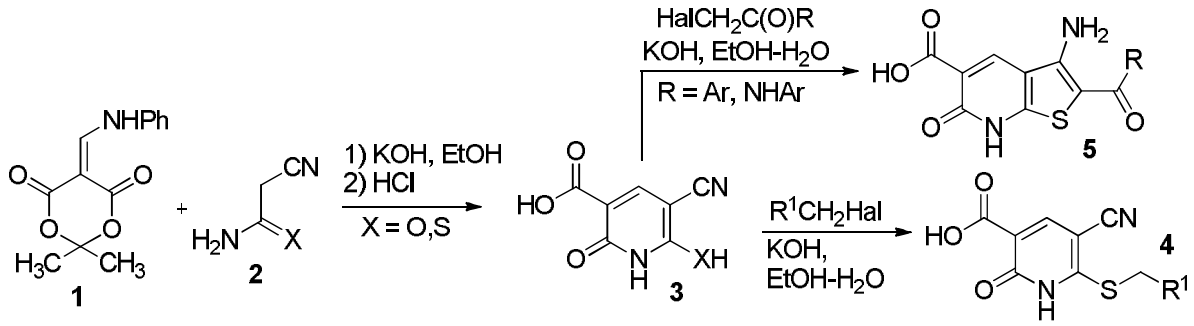
А.А. Русских[1], В.В. Доценко[1,2]

Кубанский государственный университет, г. Краснодар Россия

[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

alena.russkih.19988@gmail.com

Известно [1], что комплексные соединения лантанидов с карбоновыми кислотами (гетероциклического ряда, либо имеющими донорные заместители) представляют интерес как перспективные люминофоры. В настоящей работе предлагается синтез новых производных никотиновой кислоты, которые могут быть использованы для получения новых координационных соединений редкоземельных элементов. Метиленактивные нитрилы **1** вводились в реакцию с анилинометилиденовым производным кислоты Мельдрума **2** в присутствии сильного основания. Полученные после подкисления реакционной смеси производные никотиновой кислоты **3** (X = S) дополнительно алкилировались по атому серы с образованием, в зависимости от строения алкилирующего агента: либо пиридин-3-карбоновых кислот **4**, либо тиено[2,3-b]пиридин-5-карбоновых кислот **5**.



1. Kolechko D.V., Kolokolov F.A., Oflidi A.I., Pikula A.A., Panyushkin V.T., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. Novel luminescent lanthanides complexes with 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid // Doklady Chem. 2011., V. 441., № 2., P. 374 – 378.

СИНТЕЗ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОКСОХЛОРИДОВ МОЛИБДЕНА(VI) И ВОЛЬФРАМА(VI) С АЦЕТОАЦЕТАНИЛИДАМИ

В.С. Сергиенко[1], В.Л. Абраменко[2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, Россия

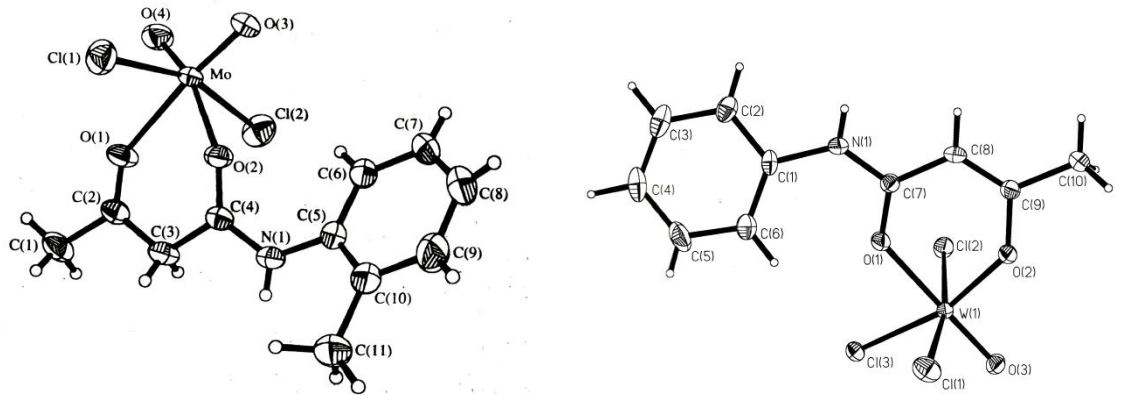
[2]Луганский национальный университет им. Владимира Даля, г. Луганск

Кето-енольная таутомерия ацетоацетанилидов R-Ph-NHC(O)CH_2C(O)Me (**HL**) открывает возможности для синтеза на их основе с кислотами Льюиса комплексных соединений двух типов: аддуктов, или молекулярных комплексов (**МК**), в которых лиганды координированы центральным атомом в нейтральной форме, и внутрикомплексных соединений (**ВКС**), содержащих в структуре комплексов депротонированные лиганды L^-. Тип образующихся комплексов существенным образом зависит от условий синтеза и природы компонентов реакции. В мягких условиях в среде диэтилового эфира или этилацетата при комнатной температуре диоксодихлорид молибдена взаимодействует с ацетоацетанилидами (R = H, *o*-Me, *o*-OMe, 4-Cl) с образованием лимонных аддуктов $MoO_2Cl_2 \cdot HL$ (**I**). Напротив, при кипячении в бензоле в течение 1 – 2 часов смеси $WOCl_4$ с ацетоацетанилидами с последующим выдерживанием растворов в холодильнике получены ВКС состава $WOCl_3$(L) (**II**), кристаллические вещества темно-красного цвета.

Полученные комплексные соединения устойчивы в сухой атмосфере, однако быстро гидролизуются на воздухе, хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и метаноле с образованием токопроводящих растворов.

В ИК-спектрах комплексов обоих типов широкая полоса валентных колебаний связи N–H (~3300 – 3150 $см^{-1}$ в спектрах свободных лигандов) сохраняется. Полосы поглощения карбонильных групп таутомерных форм ацетоацетанилидов (1725, 1710, 1670 – 1660 $см^{-1}$) вследствие комплексообразования

смещаются батохромно на 20 – 30 см$^{-1}$), что указывает на их участие в донорно-акцепторном взаимодействии с центральным атомом. В спектрах **I** интенсивный дублет при 950 – 900 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям *цис*-MoO_2^{2+}- группы. Сильная полоса поглощения при 900 см$^{-1}$ в спектрах **II** отвечает валентным колебаниям связи W=O. На основании данных элементного анализа и ИК-спектров с учетом литературных данных сделан вывод об октаэдрическом строении комплексов. Результаты РСА **I** (R = *о*-Me) и **II** (R = H) подтвердили этот вывод.



а *б*

Строение комплекса $MoO_2Cl_2 \cdot HL$, **I,** (R = *о*-Me) (*а*) и $WOCl_3(L)$, **II,** (R = H) (*б*)

Координационный полиэдр атома Mo в **I** представляет собой искаженный октаэдр, типичный для диоксокомплексов d^0-металлов V – VII групп, с двумя оксоатомами O в *цис*-позиции друг к другу, двумя атомами Cl с взаимным *транс*-расположением и двумя атомами O_{HL} в *транс*-позициях к O(оксо). В мономерном комплексе **II** (см. рисунок) атом W имеет искаженную октаэдрическую координацию с меридиональным расположением атомов Cl. *Транс*-позицию к кратносвязанному оксоатому занимает нейтральный донорный атом кислорода.

Структурные параметры комплексов, исследованных методом РСА, сопоставимы с литературными данными.

СИНТЕЗ, ФОТОХРОМНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БЕНЗОКСАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ СПИРОБИХРОМЕНОВ

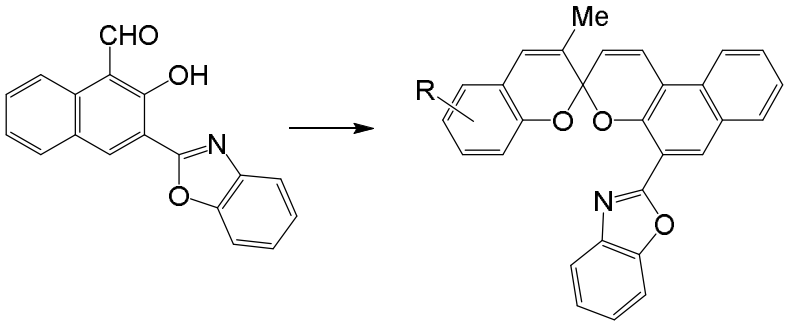
Е.В. Соловьева, А.В. Чернышев, Н.А. Волошин, Н.С. Трофимова, А.В. Метелица

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

evsoloveva@sfedu.ru

Синтез и исследование новых органических фотохромных соединений, содержащих функциональные группы, способные к координации ионов металлов, является одной из актуальных задач, имеющей огромное потенциальное значение для развития различных областей молекулярной электроники, хемосенсорики, мониторинга окружающей среды [1, 2].

В продолжение работ по синтезу новых фотохромных спиропиранов, содержащих ионофорный фрагмент в *о*-положении к пирановому атому кислорода, как потенциальных хемосенсоров на катионы тяжелых металлов, на основе 3-(бензо[*d*]оксазол-2-ил)-2-гидрокси-1-нафтальдегида синтезированы спиробихромены **1**, содержащие бензоксазольную группу в хроменовом фрагменте.

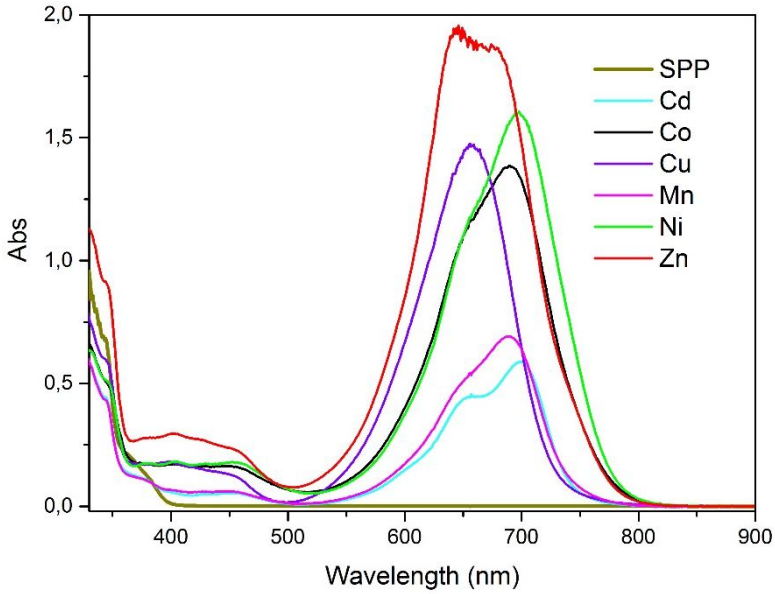


1a,b

1: R = H (**a**), R = 5,6-бензо (**b**)

По данным ЯМР ^{1}H и электронной спектроскопии поглощения спиропираны **1** существуют в неполярных растворителях в спироциклической форме.

Спиропираны **1** проявляют фотохромные свойства при температуре ниже 273 К – облучение бесцветных растворов λ_{max}^{abs} = 350 – 390 нм спироциклических изомеров вызывает окрашивание, связанное с обратимым образованием мероцианиновых изомеров, характеризующихся структурированной полосой в области λ_{max}^{abs} = 590 – 700 нм.



Спектры поглощения раствора спиропирана **1b**
и его комплексов в ацетоне.

В присутствии катионов металлов Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}наблюдается термическая изомеризация спиробихроменов **1a,b** в интенсивно окрашенные комплексы мероцианиновой формы (см. рисунок), полосы поглощения которых сдвинуты гипсохромно на 5 – 20 нм относительно полосы мероцианиновой формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-01029 А).

1. Crano J.C., Guglielmetti R.J. (Eds.) Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. New York: Plenum Press. 2002., V. I, II.

2. Feringa B.L., Browne W.R. (Eds.), Molecular Switches. Weinheim: Wiley. 2011., 2nd ed., V. 1, 2.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ α-ГИДРОКСИБИСФОСФОНАТОВ

С.Ю. Фролова[1], М.С. Ощепков[1,2], С.Д. Камагуров[1], С.В. Ткаченко[1,2]

[1]АО НЦ «Малотоннажная химия», г. Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
frolovas@list.ru

Флуоресцентные бисфосфонаты на основе 1,8-нафталимидов могут применяться для визуализации процесса ингибирования солеотложения в промышленных водооборотных системах. Для создания ряда новых бифункциональных соединений была выбрана оптическая платформа 1,8-нафталимида. Первый путь синтеза представляет собой получение соответствующих 4-метокси-N-алкилкарбокси-1,8-нафталимидов, с последующим формированием α-гидроксибисфосфонового фрагмента по реакции Арбузова. Реагентом Арбузова в данном синтетическом подходе является трис(триметилсилил)фосфит, для которого была разработана оригинальная схема синтеза.

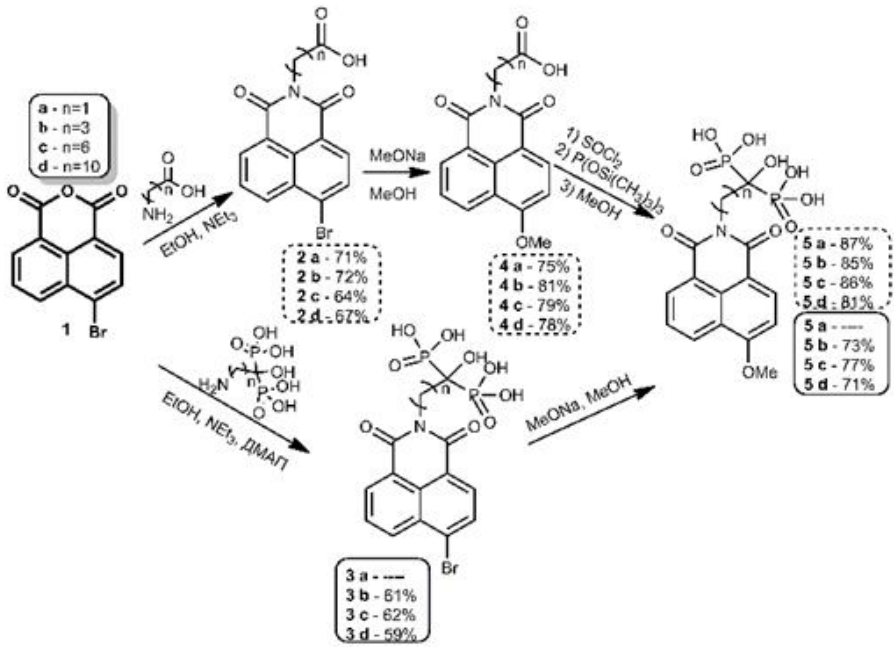


Рис. 1. Два подхода к синтезу α-гидроксибисфосфонатов

Другой новый подход к синтезу, подразумевает прямое ацилирование соответствующих аминобисфосфоновых кислот 1,8-нафталевымангидридом в присутствии катализатора 4-диметиламинопиридина (ДМАП), с последующим нуклеофильным замещением атома брома в 4-ом положении нафталимидного ядра на метоксигруппу (-OMe). Стоит отметить, что более ранних примеров по ацилированию аминобисфосфонатов ангидридами дикарбоновых кислот влитературе нами обнаружено не было.

Далее был осуществлен эксперимент моделирующий образование сульфатных отложений в водооборотных системах. Для визуализации образования кристаллов гипса в пересыщенном водном растворе в присутствии соединения **5c** использовался лазерный сканирующий микроскоп LSM-710 CarlZeiss (см. рисунок 2). Эффективность ингибирования солеотложения по протоколу NACE составила 78±9% (25 мг·дм$^{-3}$, 0,050 ммоль·дм$^{-3}$) [1].

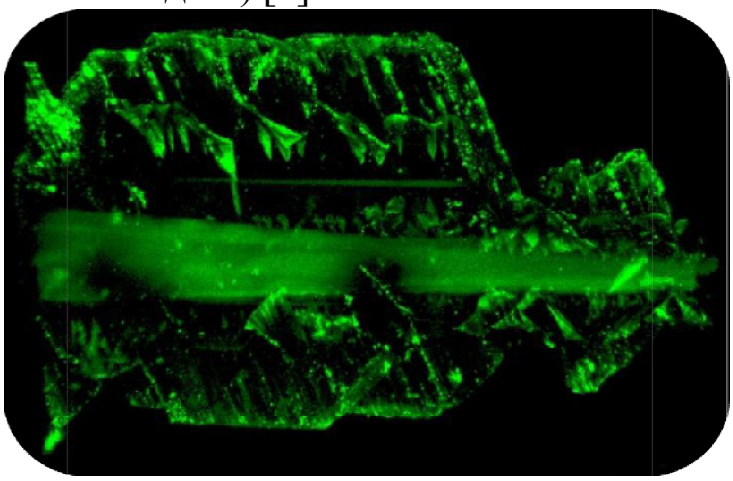


Рис. 2. Флуоресцентная микрофотография кристаллагипса в присутствии **5c**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00303 мол_а

1. Oshchepkov M., Kamagurov S., Tkachenko S., Popov K., Ryabova A. An insight into the mechanisms of the scale inhibition. A case study of anovel task-specific fluorescent-tagged scaleinhibitor location on gypsumcrystals // Chem Nano Mat. 2018., V. 61., № 9., P. 1780.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БИНАРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Eu(III) И Gd(III) С ГЛИЦИНОМ

С.С. Хасаева, В.Т. Панюшкин, С.Л. Кузнецова
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
panyushkin@chem.kubsu.ru

С целью разработки способов векторной (направленной) доставки лекарственных веществ в живые системы синтезированы бинарные комплексные соединения (КС) Eu(III) и Gd(III) с глицином состава $Ln(Gly)_3Cl_3 \cdot nH_2O$, где Ln = Eu(III) и Gd(III), n = 2,3. По данным термогравиметрии при температуре 100 – 150 ^{0}C происходит отщепление координированной воды, а затем при 215 ^{0}C и выше – отщепление и разложение молекулы глицина, температура 730 ^{0}C соответствует образованию оксидов лантаноидов. По данным ИК-спектров в бинарных комплексах происходит смещение в область 1605 см$^{-1}$ и 1430 см$^{-1}$ полос поглощения ассиметричных (1650 – 1550 см$^{-1}$) и симметричных (1400 см$^{-1}$) валентных колебаний лиганда.

Спектры люминесценции (при комнатной температуре и температуре жидкого азота) свидетельствуют о присутствии трёх пиков при 594 нм, 616 нм и 693 нм, соответствующих переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. Наибольшей интенсивностью обладает электронный переход при 616 нм, что подтверждает вхождение Eu^{3+} в структуру комплексного соединения. При температуре жидкого азота интенсивность пика возрастает, что связано с температурным тушением люминесценции. В комплексных соединениях молекула глицина координирует через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбоксильной группы (пятичленный хелатный узел). Подтверждением факта формирования комплекса являются данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

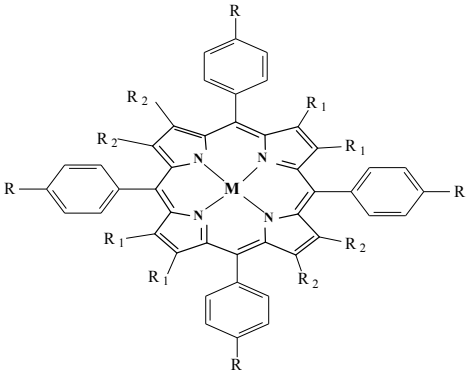
Кристаллы полученных КС были изучены методом РСА, что позволило получить подтверждение состава КС и их строения.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ β-БРОМЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ Cu(II) И Co(II)

Н.В. Чижова, А.И. Русанов, Н.Ж. Мамардашвили
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия
nvc.ras@mail.ru

Комплексы меди и кобальта на основе порфиринов находят применение в электронике, катализе и биомедицине.

С целью синтеза селективно модифицированных β-бром-замещенных металлопорфиринов в настоящей работе исследованы реакции бромирования комплексов Cu(II) и Co(II) с тетрафенилпорфином (**1** – **2**), тетра-(4-бромфенил)порфирином (**3** – **4**), тетра-(4-хлорфенил)порфирином (**5** – **6**) и тетра-(4-нитрофе-нил)порфирином (**7** – **8**) с помощью N-бромсукцинимида (NBS) в смеси $CHCl_3$-ДМФА.



$R=R_1=R_2=H$, M=Cu(II) (**1**), M=Co(II) (**2**);
$R=Br$, $R_1=R_2=H$, M=Cu(II) (**3**), M=Co(II) (**4**);
$R=Cl$, $R_1=R_2=H$, M=Cu(II) (**5**), M=Co(II) (**6**);
$R=NO_2$, $R_1=R_2=H$, M=Cu(II) (**7**), M=Co(II) (**8**);
$R_1=Br$, $R=R_2=H$, $R_1=R_2=Br$, R=H, M=Cu(II) (**9-10**);
$R_1=R_2=Br$, R=H, M=Co(II) (**11**);
$R=R_1=Br$, $R_2=H$, $R=Cl$, $R_1=Br$, $R_2=H$, $R=NO_2$, $R_1=Br$, $R_2=H$, M=Cu(II) (**12-14**);
$R=R_1=R_2=Br$, $R=Cl$, $R_1=R_2=Br$, $R=NO_2$, $R_1=R_2=Br$, M=Co(II) (**15-17**).

Показано, что бромирование **1** с помощью NBS в смеси $CHCl_3$-ДМФА в зависимости от условий реакции при комнатной температуре приводит к образованию тетра- и октабромзамещенных порфиринатов меди (**9** – **10**). При взаимодействии **2** с NBS (мольное соотношение 1:20) октабромпорфиринат Co(II) (**11**) получен примерно на порядок быстрее, по сравнению с **10**. В более жестких условиях, бромирование пара-замещенных Cu(II)-порфиринов с помощью NBS приводит к образованию тетра-бромпорфиринатов Cu(II), Co(II)-порфиринов – к октабромпорфиринатам Co(II).

Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной, ИК, ЯМР ^{1}H спектроскопии и масс-спектрометрии.

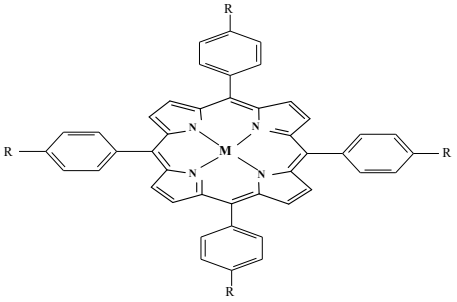
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-20079

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНАТОВ Sn(IV)

Н.В. Чижова, О.А. Дмитриева, Н.Ж. Мамардашвили
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия
nvc.ras@mail.ru

Комплексы порфиринов Sn(IV) успешно применяют в синтезе наноматериалов и катализе.

С целью разработки эффективных методов синтеза координационных полимеров на основе порфиринатов Sn(IV) в настоящей работе исследованы реакции комплексообразования 5,10,15,20-тетрафенилпорфина **1**, 5,10,15,20-тетра-(4-нитрофенил)порфирина **2**, 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирина **3**, 5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирина **4** и металлообмена их кадмиевых комплексов **5 – 8** с хлоридом олова(II) в диметилформамиде (ДМФА).



R=H, R=NO_2, R=Cl, R=Br, M=2H (**1-4**);
R=H, R=NO_2, R=Cl, R=Br, M=Cd(II) (**5-8**);
R=H, M=Sn(IV)$(OH)_2$ (**9**);
R=NO_2, M=Sn(IV)$(OH)_2$ (**10**);
R=Cl, M=Sn(IV)$(OH)_2$ (**11**);
R=Br, M=Sn(IV)$(OH)_2$ (**12**).

Показано, что при кипячении порфиринов **1** и **2** с избытком хлорида олова в ДМФА в течение приблизительно 5 – 6 ч получены порфиринаты $Sn(OH)_2$ (**9 – 10**). При переходе от хлорзамещенного порфирина **3** к бромпорфирину **4** время реакции сокращается от 70 до 55 мин. С использованием реакции металлообмена, при взаимодей-ствии комплексов **5 – 8** с $SnCl_2$ (мольное соотношение 1:5) в ДМФА уже при комнатной температуре в течение 15 – 30 мин образуются порфиринаты Sn(IV)$(OH)_2$ (**9 – 12**).

Полученные соединения охарактеризованы методами электронной абсорбционной, ИК-, ЯМР ^{1}H спектроскопии и масс-спектрометрии. Исследованы флуоресцентные свойства комплексов олова(IV) в органических растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00078 А.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)_2$

И.В. Бакланова, В.Н. Красильников, А.П. Тютюнник
Институт химии твердого тела, г. Екатеринбург, Россия
baklanova_i@ihim.uran.ru

В работе приводятся результаты исследования условий образования, кристаллической структуры и спектральных свойств твердых растворов состава $Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)_2$ (x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4), интересных как потенциальных прекурсоров для получения оксидов γ-$(Al_{1-x}Ga_x)_2O_3$, обладающих интенсивной люминесценцией голубого и белого свечения [1].

Синтез образцов $Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)_2$ осуществляли согласно следующей гипотетической реакции [2]:

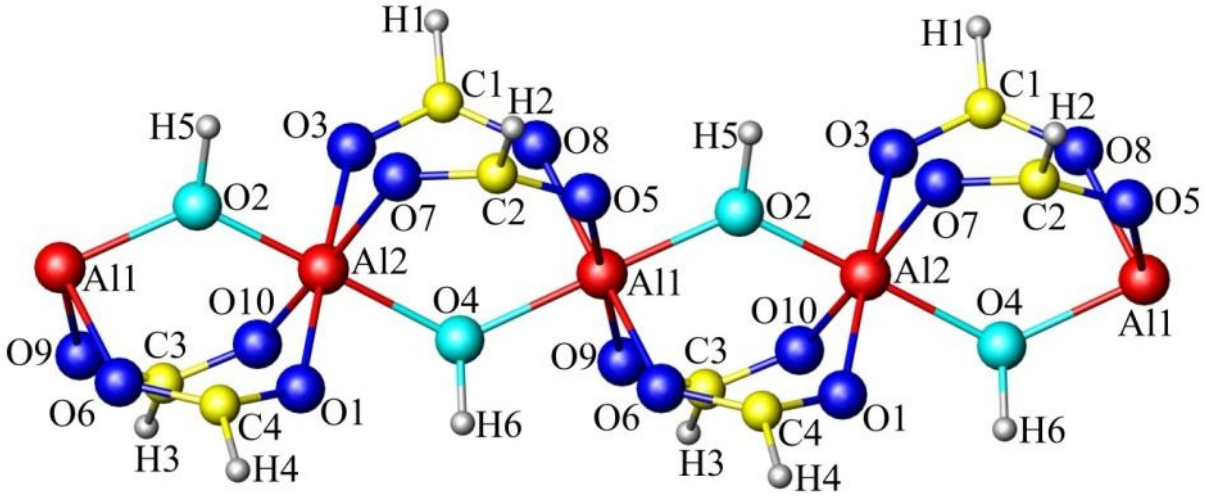
$$(2\text{-}2x)Al(NO_3)_3 + 2xGa(NO_3)_3 + 19HCOOH =$$
$$2Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)_2 + 3N_2 + 15CO_2 + 16H_2O.$$

Установлено, что кристаллическая структура твердых растворов $Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)_2$ идентична структуре основных формиатов алюминия и галлия и может быть представлена в виде поперечной укладки бесконечных цепей, $[Me(OH)(HCOO)_2]_\infty$ (Me = Al, Ga), ориентированных вдоль [T10] при 1/4 c и [110] при 3/4 c соответственно (строение цепочки $[Al(OH)(HCOO)_2]_\infty$ см. рисунок). Цепочки образованы атомами металлов, координированными шестью атомами кислорода из двух групп HCOO- и одной OH-группы. Между собой цепочки связаны водородными связями. Параметры решетки твердых растворов $Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)_2$ подчиняются закону Вегарда. Объем элементарной ячейки увеличиваются в результате замещения Al на Ga, что связано с большим размером катионов Ga^{3+} по сравнению с Al^{3+}. При этом наблюдается четкая анизотропия трансформации элементарной ячейки. Параметр a и угол моноклинности β уменьшаются, в то время как b увеличивается, а c, описывающий шаг с которым уложены цепи, остается неизменным (см. таблицу). Это можно объяснить удлинением цепей при замещении Al на Ga, сопровождаемым их смещением относительно друг друга, как, если бы они были связаны поворотными соединениями (водородными связями).

Таблица 1

Параметры решетки для $Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)_2$

x	0.1	0.2	0.3	0.4
a, Å	8,9039(6)	8,8973(7)	8,8905(7)	8,8815(8)
b, Å	9,9946(8)	10,0438(10)	10,0868(10)	10,1517(11)
c, Å	10,2721(6)	10,2713(6)	10,2711(6)	10,2704(6)
β, °	106,373(5)	106,258(5)	106,175(5)	106,014(5)
V, Å^3	877,05(7)	881,17(9)	884,62(13)	890,07(8)



Фрагмент бесконечной цепочки $[Al(OH)(HCOO)_2]_\infty$.

ИК- и КР-спектры твердых растворов $Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)_2$ полностью идентичны спектрам основных формиатов алюминия и галлия. Некоторое отличие ИК-спектров образцов заключается в незначительном сдвиге большинства полос в низкочастотную область при повышении концентрации Ga.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-03-00296а).

1. Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V., Zhukov V.P., Medvedeva N.I., Tyutyunnik A.P., Samigullina R.F., Gyrdasova O.I., Melkozerova M.A. The luminescence properties of γ-Al_2O_3:C produced by precursor method // J. Alloys Compd. 2017., V. 698., P. 1102 – 1110.

2. Krasil'nikov V.N., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Enyashin A.N., Berger I.F., Zubkov V.G. Synthesis, crystal structure and optical properties of $Me(OH)(HCOO)_2$ (Me = Al, Ga) // Cryst. Eng. Comm. 2018., V. 20., P. 2741 – 2748.

СТРОЕНИЕ ФТОРИДОЦИРКОНАТОВ КАЛИЯ И АММОНИЯ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.И. Войт, Н.А. Диденко
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
evoit@ich.dvo.ru

Получены, проанализированы и сопоставлены колебательные спектры фторидоцирконатов калия и аммония с отношениями F/Zr 7 – 5. Выявлены особенности их строения и отличающийся характер изменения катион-анионных взаимодействий в рядах соединений M_3ZrF_7-M_2ZrF_6-$MZrF_5 \cdot H_2O$-$MZrF_5$ ($M = K^+$, NH_4^+).

По мере уменьшения стехиометрического соотношения F/Zr с 7 до 5 в соединениях происходит изменение строения анионной подрешетки от изолированных координационных полиэдров ZrF_7 (F/Zr = 7) к полимерным цепям (F/Zr = 6, $F+H_2O/Zr = 6$) и далее к слоям (F/Zr = 5)с КЧ(Zr) = 8. В соединениях прослеживается четкая взаимосвязь структурной однородности/неоднородности анионной и катионной подрешеток. В ряду фторидоцирконатов калия по мере уменьшения F/Zr структурная неэквивалентность в обеих подрешетках нарастает, а в ряду соединений с аммонием, напротив – сглаживается. Разупорядоченность катионной подрешетки приводит к ослаблению межионных взаимодействий и увеличению подвижности во фторидной подсистеме.

По данным колебательной спектроскопии соединения K_3ZrF_7 и $(NH_4)_3ZrF_7$ при комнатной температуре имеют близкое строение комплексных анионов. Однако, динамический беспорядок, обусловленный изотропной переориентацией анионов и катионов при комнатной температуре в структуре $(NH_4)_3ZrF_7$ [1], приводит к уширению и диффузности полос в колебательных спектрах.

Из сравнения КР-спектров $(NH_4)_2ZrF_6$ и K_2ZrF_6 следует, что более сильные катион-анионные взаимодействия в структуре K_2ZrF_6 приводят к ослаблению связей Zr–F. В целом, в спектре аммонийного соединения полосы имеют большую полуширину, что является следствием реориентацийдимерных фрагментов Zr_2F_{13} и аммонийных групп в кристаллической решетке при

комнатной температуре [2]. Отличие ИК-спектров M_2ZrF_6 обусловлено бóльшим набором координационных полиэдров Zr в структуре аммонийного соединения и динамическими процессамив анионной подрешетке.

Показано, что изменения в КР-спектрах при переходе $K_2ZrF_6 \rightarrow KZrF_5 \cdot H_2O$ более существенны, чем в случае $(NH_4)_2ZrF_6 \rightarrow NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$. В структурах кристаллогидратов проявляется конкурирующее влияние на концевые атомы F протондонорного лиганда H_2O и катионов. $MZrF_5 \cdot H_2O$ являются предшественниками безводных соединений $MZrF_5$. При отщеплении молекул H_2O происходит переход от полимерно-цепочечных структур к слоистым с сохранением КЧ Zr 8, предложен возможный механизм перестройки структуры при дегидратации. Показано, что отличия в строении Zr-слоев NH_4ZrF_5 и $KZrF_5$ находят подтверждение в их колебательных спектрах.

Установлено, что в ряду соединений K_3ZrF_7-K_2ZrF_6-$KZrF_5 \cdot H_2O$-$KZrF_5$ катион-анионые взаимодействия ослабляются, а в аналогичном ряду с аммонием – упрочняются. В спектрах исследуемых соединений положение полос, отвечающих валентным колебаниям концевых и мостиковых связей Zr–F, соответствует структурным изменениям и согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ФАНО, пр. № 0265-2019-0001).

1. Gaumet V., Latouche C., Avignant D., Dupuis J. Enhancement of cationic conductivity in some heptafluorozirconates due to a paddle-wheel mechanism // Sol. St. Ionics. 1994., V. 74., P. 29 – 35.

2. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III). Владивосток: Дальнаука. 2004., 298 с.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ТИЕНО[2,3-b]ПИРИДИНОВ

П.В. Воронина[1], Д.Ю. Лукина[1], В.В. Доценко[1,2]

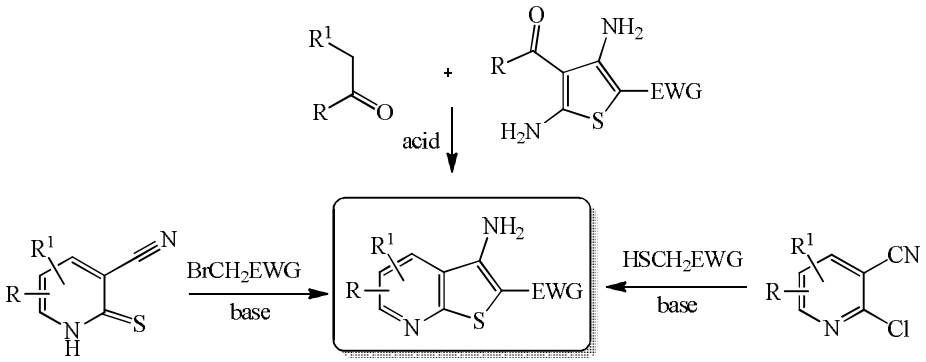
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

polina.voronina.1997@mail.ru

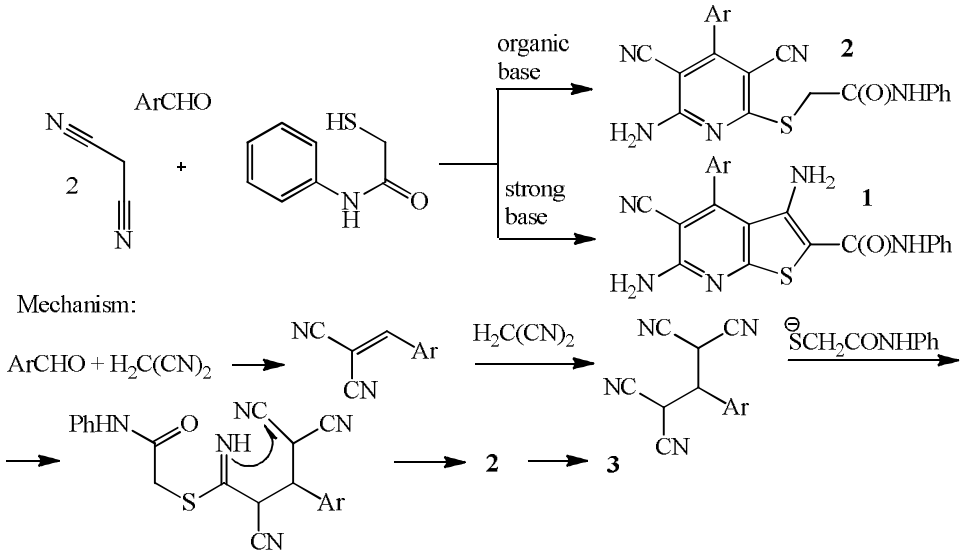
Большой интерес в отношении тиено[2,3-b]пиридинов обусловлен несколькими причинами. Во-первых, производные этой гетероциклической системы обнаруживают широкий спектр биологической активности: антибактериальной, противовоспалительной, антивирусной, противоопухолевой, антидепрессантной [1]. Во-вторых, химическая доступность тиенопиридинов позволяет использовать их как стартовые реагенты для трансформации в более сложные гетероциклические системы. Целью данной работы является разработка нового метода синтеза производных тиено[2,3-b]пиридина, которые могут использоваться в качестве лигандов при построении координационных соединений, обладающих определенным спектром биологического действия.

Существует немало способов синтеза тиенопиридинов (см. схему); основные способы предусматривают использование циклического предшественника – производного пиридина или тиофена, с дальнейшей циклизацией по Торпу-Циглеру или Фридлендеру.



Мы установили, что ароматические альдегиды вступают в реакцию с $H_2C(CN)_2$ и анилидом тиогликолевой кислоты в присутствии основания с образованием тиенопиридинов **1**. Проведение реакции в присутствии третичных аминов как

оснований останавливает каскадный процесс на стадии образования пиридинов **2**. Следует указать, что взаимодействие альдегидов с 2 экв. малононитрила и меркаптанами известно в литературе [2], однако производные тиено[2,3-b]пиридина были получены таким способом впервые. Соединения **2** в более жестких условиях подвергаются дальнейшей циклизации по Торпу-Циглеру с образованием тиенопиридинов **1** (см. схему). Механизм тандемной реакции включает образование арилиденмалононитрилов, присоединение малононитрила с образованием аддуктов Михаэля, нуклеофильную атаку цианогруппы тиолат-ионом с последующей гетероциклизацией в пиридин **2** и дальнейшую изомеризацию по Торпу-Циглеру. Строение синтезированных тиено[2,3-b]пиридинов подтверждается комплексом спектральных методов. Выходы продуктов достигают 70%.



1. Литвинов В.П., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Тиенопиридины: синтез, свойства, биологическая активность // Известия Академии наук. Серия химическая. 2005., № 4., С. 847 – 849.

2. Evdokimov N.M., Magedov I.V., Kireev A.S., Kornienko A. One-step, three-component synthesis of pyridines and 1,4-dihydropyridines with manifold medicinal utility // Organic letters. 2006., V. 8., № 5., P. 899 – 902.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР В МАТРИЦЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОПОЛИ(3-(2-АМИНОЭТИЛАМИНО))-ПРОПИОНАТОВ

А.Р. Гатаулина, В.А. Прытков, М.П. Кутырева, Н.А. Улахович
Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия
agatauli@gmail.com

Полимерметаллические структуры являются перспективными реагентами в разработке экстракционно-сорбционных систем, катализаторов, соединений биомедицинского, фармацевтического назначения.

Изучено взаимодействие полидентатного лиганда – гиперразветвленного полиэфира второй генерации, содержащего в терминальных положениях (3-(2-аминоэтиламино))-пропионатные группы (**H20-A**) с ионами Cu(II) и Ag(I). Методом спектрофотометрии в растворе ДМСО установлено, что взаимодействие соли $Cu(NO_3)_2$ с лигандом **H20-A** приводит к формированию металлополимерного комплекса Cu_6**H20-A** со спектральными характеристиками λ = 660 нм, ε = 547,8 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ и константой устойчивости $\lg\beta$ = 31,79±0,09. Методом ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивностей полос поглощения валентных, деформационных колебаний N–H связи и C=O группы показано, что в комплексообразовании участвуют атомы азота этилендиаминого фрагмента и кислорода эфирного фрагмента полимера. Параметры ЭПР-спектра указывают на то, что структура комплекса Cu_6**H20-A** в растворе ДМСО содержит координационные полиэдры октаэдрической геометрии двух составов: $[CuN_4Solv_2]$ и $[CuN_2O_2Solv_2]$.

Методом спектрофотометрии в растворе ДМСО установлено, что взаимодействие соли $AgNO_3$ с лигандом **H20-A** приводит к формированию наночастиц Ag^0, стабилизированных полиэфирополиамином. Положение полосы плазмонного резонанса при λ = 346 нм указывает на формирование кластерных структур с диаметром до 5 нм.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Co(II) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ПОЛИЭФИРОПОЛИБЕНЗОИЛТИОКАРБАМАТАМИ

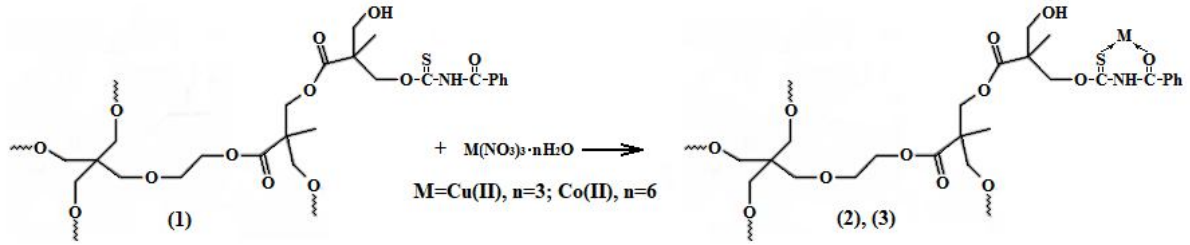
М.П. Кутырева[1], А.Ф. Максимов[2], А-М.П. Эрнандес[2], А.А. Жукова[2], А.Р. Гатаулина[1], Г.А. Кутырев[2]

[1]Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия

[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

agatauli@gmail.com

Реакцией присоединения бензоилизотиоцианата к гиперразветвленному полиэфирополиолу второй генерации, содержащему 16 концевых гидроксильных групп, синтезирован гиперразветвленный полиэфирополитиокарбамат **(1)**. По данным ЯМР ^{1}H спектроскопии установлено, что продукт **(1)** содержит 7 бензоилтиокарбаматных фрагментов, степень функционализации – 43,75%. Реакциями соединения **(1)** с $Co(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$ получены и выделены металлокомплексы с ионами Co(II) (**2**) и Cu(II) (**3**) в виде порошков темно-красного и зеленого цветов соответственно.



Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об участии в формировании координационного узла атомов серы и кислорода тиокарбонильных и карбонильных групп. Методом спектрофотометрии в растворе ДМСО показано, что комплексообразование сопровождается смещением характеристических полос поглощения солей в область λ = 805нм и 673 нм для (**2**) и (**3**) соответственно. Состав комплексных форм M:L = 7:1, логарифмы констант устойчивости для комплекса (**2**) $\lg\beta$ = 15,92±2,28 и для комплекса (**3**) $\lg\beta(3)$ = 17,30±2,77.

ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ(IV)

С.В. Дудкин[1], А.С. Чуприн[1,2], Г.Е. Зелинский[1], Я.З. Волошин[1,3]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

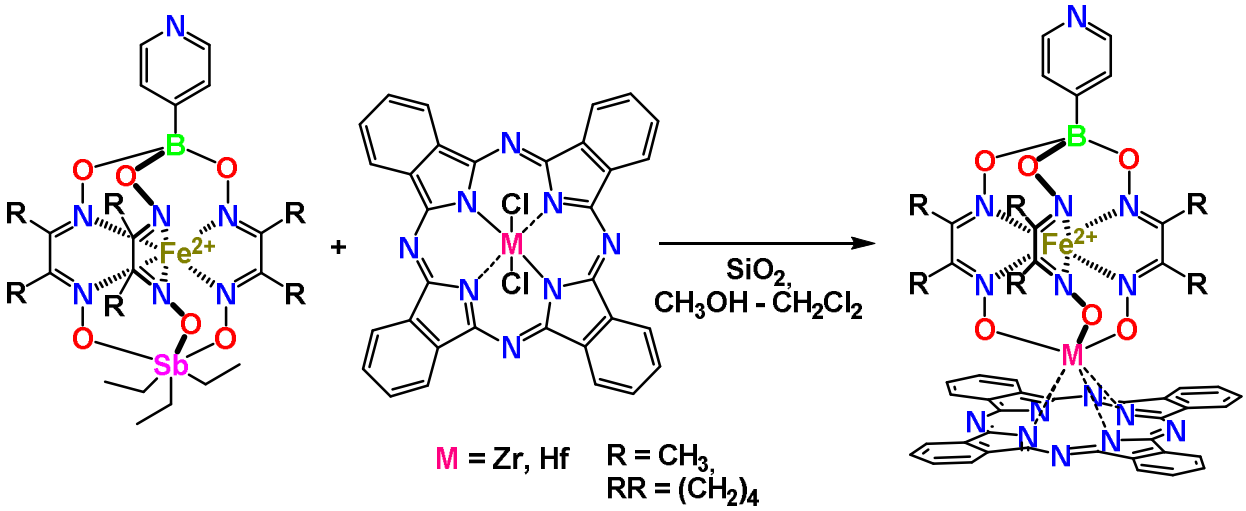
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г Москва, Россия

[3]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

sdudkin@ineos.ac.ru

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) являются представителями класса координационных соединений с необычными химическими, физическими и спектральными свойствами [1].

Гибридные биядерные комплексы железа(II) с неэквивалентными сшивающими группами были получены по схеме 1 переметаллированием триэтилсурьмяных предшественников под действием фталоцианинатов циркония и гафния(IV), как кислот Льюиса. Ранее с использованием аналогичного подхода нами были получены ди- и тритопные порфиринато-клатрохелаты железа(II) [2] и псевдоклатрохелатные биядерные фталоцианинато-сшитые комплексы железа и никеля(II) [3].



Электронные спектры поглощения полученных гибридных комплексов представляют суперпозицию двух хромофоров: клатрохелатного и фталоцианинатного. Таким образом, в электронных спектрах поглощения наблюдаются полосы Q и B, характерные для фталоцианинина, и полоса переноса заряда от металла к лиганду в клатрохелатном фрагменте.

Состав и строение новых гибридных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, ИК-, полиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и данных РСА; были изучены окислительно-восстановительные, физико-химические и спектральные свойства полученных новых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-03-00367).

1. Voloshin Ya.Z., Belaya I.G., Krämer R. Cage metal complexes: clathrochelates revisited. Springer. 2017., 467 p.

2. Dudkin S.V., Erickson N.R., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Rhoda H.M., Holstrom C.D., Zatsikha Yu.V., Yusubov M.S., Voloshin Ya.Z., Nemykin V.N. Preparation, X-ray structures, spectroscopic, and redox properties of di- and trinuclear iron–zirconium and iron–hafnium porphyrinoclathrochelates // Inorg. Chem. 2016., V. 55., P. 11867 – 11882.

3. Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu.V., Savchuk A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Voloshin Y.Z. Synthesis, X-ray structure and electrochemical properties of hybrid binuclear metallophthalocyaninate-capped tris-pyridineoximate // New. J. Chem. 2017., V. 41., P. 3251 – 3259.

СВЯЗЫВАНИЕ ЗОЛОТА(III) ТЕТРАЯДЕРНЫМ $[Pb_4\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_8]$ И СИНТЕЗ ДВОЙНОГО ИОННО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА СОСТАВА $([Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}][PbCl_3] \cdot ½CH_3\text{-}C_6H_5)_n$: ГЕТЕРОЯДЕРНЫЙ ($^{13}C$, ^{15}N) CP-MAS ЯМР И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

А.С. Заева, А.В. Иванов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН,

г. Благовещенск, Россия

anzaeva@rambler.ru

В результате хемосорбционного связывания золота(III) из раствора ($H[AuCl_4]$/2M HCl) свежеосажденным тетраядерным дипропилдитиокарбаматом свинца(II) [1], $[Pb_4\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_8]$ (**1**) получен двойной ионно-полимерный комплекс золота(III)–свинца(II) состава $([Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2][PbCl_3]\cdot ½CH_3\text{-}C_6H_5)_n$ (**2**). Спектральные характеристики соединений получены по данным CP-MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N), а структурная организация **2** установлена методом РСА.

MAS ЯМР ^{13}C спектры поликристаллических комплексов **1**, **2** включают резонансные сигналы =NC(S)S–, $–CH_2–$ и $–CH_3$ групп Pr_2Dtc лигандов. Наиболее информативные в структурном отношении дитиокарбаматные группы представлены двумя резонансными сигналами ^{13}C с относительными интегральными интенсивностями 1:3 (**1**) и 1:1 (**2**), что указывает на присутствие четырех и двух неэквивалентных Pr_2Dtc лигандов соответственно. Существенное (на 7,2 – 7,4 м.д.) уменьшение значений хим.сдвигов $\delta(^{13}C)$ обсуждаемых сигналов для комплекса **2**, в сравнении с исходным дитиокарбаматом свинца(II), свидетельствует о полном перераспределении Pr_2Dtc лигандов последнего во внутреннюю сферу золота(III).

Поскольку MAS ЯМР ^{15}N спектроскопия более чувствительна к малым структурным различиям =NC(S)S–групп, она также была использована для идентификации и характеристики тетраядерного комплекса $[Pb_4\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_8]$. MAS ЯМР ^{15}N спектр **1** включает четыре разрешенных резонансных сигнала (1:1:1:1), что полностью соответствует

представлению о четырех неэквивалентных Pr_2Dtc лигандах в структуре исходного дитиокарбамата свинца(II) [1]. Кроме того, каждый из обсуждаемых сигналов ^{15}N имеет по два симметрично расположенных боковых сателлита, что является результатом спин-спинового взаимодействия между ядрами ^{15}N и ^{207}Pb (I = ½): значения констант $^{3}J(^{15}N–^{207}Pb)$ лежат в диапазоне 15 – 24 Гц. Природное содержание нуклида ^{207}Pb (22,1 ат.%) определяет вклад эквидистантных сателлитных сигналов в общую интенсивность резонансных сигналов ^{15}N (1:7:1).

По данным РСА катионная часть комплекса **2** представлена нецентросимметричным плоско-квадратным ионом состава $[Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]^+$ (низкоспиновое dsp^2-гибридное состояние золота), в состав которого входят два неэквивалентных Pr_2Dtc лиганда (что полностью согласуется с данными MAS ЯМР ^{13}C). Анионная часть включает 1D-полимерный $([PbCl_3]^-)_n$: атом свинца находится в шестерном окружении атомов хлора ($[PbCl_6]$, состояние sp^3d^2-гибридизации), образуя в качестве полиэдра удлиненную тригональную антипризму (основания которой развернуты друг относительно друга на 180°).

Реализация неэквивалентных парных вторичных взаимодействий Au···S между катионами $[Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]^+$ приводит к построению линейных супрамолекулярных (псевдополимерных) цепей, в которых соседние катионы пространственно ориентированы друг относительно друга таким образом, что их биссекторальные плоскости, разделяющие бициклические фрагменты $[CS_2AuS_2C]$, образуют угол близкий к 90°.

Для структуры **2** характерно чередование катионных, $([Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]^+)_n$ и анионных, $([PbCl_3]^-)_n$ цепей, ориентированных вдоль кристаллографической оси y. В полостях между обсуждаемыми цепями, которые связаны относительно слабыми водородными связями, локализованы сольватные молекулы толуола.

1. Bharadwaj P.K., Arbuckle B.W., Musker W.K. Structure of a novel neutral lead(II) complex with dipropyldithiocarbamate // Inorg. Chim. Acta. 1988., V. 142., № 2., P. 243 – 246.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА

В.И. Зеленов, Е.О. Андрийченко, В.Е. Бовыка
Кубанский государственный университет
LIVZ74@yandex.ru

В нашей лаборатории ранее был получен ряд комплексных соединений d- и f-элементов.

Целью данной работы является оптимизация процесса электрохимического синтеза комплексных соединений цинка с некоторыми карбоновыми кислотами.

Установлено, что оптимальная плотность электрического тока при синтезе указанных комплексных соединений составляет 5 мА/см^2, так как при более высоких значениях плотности тока начинается интенсивная эрозия цинкового анода.

Наблюдение за кинетикой процесса осуществляли спектрофотометрически, периодически измеряя оптическую плотность раствора при λ_{max} = 400 нм.

Экспериментально установлено, что оптимальное время синтеза в условиях эксперимента составляет 2 часа, так как при дальнейшем протекании процесса начинается падение плотности электрического тока вследствие поляризационных эффектов.

В зависимости от используемой системы растворителей выход целевого продукта в значительной степени варьируется. Так, например, для системы цинк – никотиновая кислота наиболее эффективно применение растворителя состава ацетонитрил : этанол : вода в объемном соотношении 14:5:1. Отклонения от оптимального состава растворителя приводит к резкому снижению выхода целевого продукта.

Спектроскопическое исследование соединений, синтезированных при различных соотношениях компонентов растворителя, не выявило различий в их характеристиках.

Таким образом, во всех исследованных случаях влияние среды сказывается на выходах целевого продукта и не сказывается на характеристиках полученного соединения.

ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ

Н.Н. Костюк, Т.А. Дик, М.С. Казак, Ю.М. Метельский
Белорусский государственный университет, г. Минск, Белоруссия
nnkostyuk@bsu.by, dick@bsu.by

Бис-ацетилацетонат меди является востребованным веществом в качестве прекурсора CVD-процессов для получения медьсодержащих покрытий и порошков, в том числе с наноразмерными частицами. Вместе с тем, как показывает анализ литературных данных, его опубликованные масс-спектрометрические данные нельзя считать удовлетворительными, т. к. при их интерпретации не учитывался природный изотопный состав меди: ^{63}Cu – 69,09% и ^{65}Cu – 30,91%. Отсутствие учета изотопного состава меди ставит под сомнение интенсивности в масс-спектрах, приводимых в литературных источниках. В связи с этим нами было проведено масс-спектрометрическое исследование бис-ацетилацетоната меди с учетом его природного изотопного состава.

Бис-ацетилацетонат (2,4-пентандион, Hacac, HL) меди ($CuC_{10}H_{14}O_4$) был синтезирован электрохимическим методом Выход по току $Cu(acac)_2$ доходил до 130%, что свидетельствовало об активизации химического растворения меди. Состав полученного соединения контролировали методами элементного анализа на Cu, C и H, а также ИК-спектроскопии. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре МХ-1320 до 2000 а.е.м., при энергии ионизации 50 В, в токе эмиссии 60 мкА и ускоряющем напряжении 30 кВ. Вещество вводилось в масс-спектрометр при температуре 200 °С. Для более точной интерпретации масс-спектров на языке программирования Javascript (с графическим интерфейсом на HTML, CSS) был написан программный модуль, в котором молекула $Cu(acac)_2$ моделируется с помощью специальной дискретной структуры – помеченного простого графа *G*. С помощью программного модуля генерировались всевозможные (с математической точки зрения) варианты распада молекулы $Cu(acac)_2$. В результате была сформирована база «гипотетических фрагментов» молекулы.

Сопоставление элементов этой базы с реальными фрагментами, формирующими наблюдаемые в масс-спектре сигналы, позволило более корректно интерпретировать экспериментальный масс-спектр, сделать выводы об отсутствии примесей в веществе и протекающих рекомбинационных процессах.

Полученные результаты свидетельствуют о корректной записи спектра $Cu(acac)_2$: практически все металлсодержащие катионы проявляются в виде дублетов с соотношением интенсивностей от 1.9:1 до 2.5:1 (рассчитано для природного соотношения ^{63}Cu :^{65}Cu как 2.2:1). Максимальную интенсивность (100%) имеет сигнал с m/z 263, принадлежащий $[^{65;65}Cu_2(OH)_2L]^+$ и/или $[^{63;63}Cu_2(H_2O)_2L]^+$ и/или $[^{65}CuL_2]^+$. И только для пары сигналов с m/z 261 и 263 изменяется соотношение интенсивностей, составляющее 1:2. Изменение соотношения интенсивностей сигналов для данного участка спектров с m/z от 260 до 263 связано с проявление в данном интервале димерных надмолекулярных структур. В целом фрагментация $Cu(acac)_2$ протекает в соответствии с классической схемой фрагментации β-дикетонатов переходных металлов: в масс-спектре имеются сигналы, соответствующие катионам молекулярных ионов с двумя и одним лигандом. Также в масс-спектре присутствуют сигналы, принадлежащие к металлсодержащим катионам с лигандами, из состава которых элиминированы от одной до двух метильных групп.

Таким образом, проведено масс-спектрометрическое исследование бис-ацетилацетоната меди. Полученный масс-спектр полностью соответствует ожидаемому проявлению природного изотопного состава меди, что выражается в дублетном характере металлсодержащих катионов и выдерживании соотношения ^{63}Cu:^{65}Cu. Изменение интенсивности сигналов, принадлежащих медьсодержащим катионам, наблюдается только для пары пиков соответствующих молекулярным ионам $[^{63}CuL_2]^+$ и $[^{65}CuL_2]^+$, что обусловлено составным характером исследуемых сигналов.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II), СОДЕРЖАЩИХ СЕМИКАРБАЗОН И μ-ДИЦИАНАМИД

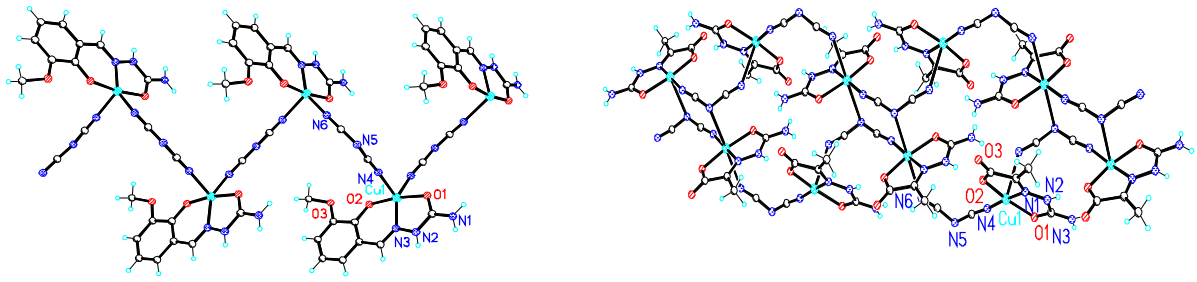
Л.Н. Куба[1], П.Н. Боурош[2], В.Х. Кравцов[2], Д.П. Драганча[1]

[1]Институт химии, г. Кишинев, Молдова

[2]Институт прикладной физики, г. Кишинев, Молдова

В литературе описаны координационные соединения 3d-металлов с азометиновыми лигандами и дицианамид-анионом $N^1{\equiv}C^2{-}N^3{-}C^4{\equiv}N^5$ $(Dca)^-$, имеющие как димерное, так и полимерное (1D − 3D) строение. Получать комплексы разнообразной архитектуры удается благодаря способности Dca координироваться к металлическим центрам по-разному: моно- (μ_1-, μ_3-), би- ($\mu_{1,3}$-, $\mu_{1,5}$-), три- ($\mu_{1,3,5}$-, $\mu_{1,1,5}$-), тетра- ($\mu_{1,1,3,5}$-) или пентадентатно ($\mu_{1,1,3,5,5}$-) [1–3].

В данном сообщении приведены результаты синтеза, РСА и ИК-спектроскопического исследования двух комплексных соединений меди(II) полимерного строения: $[Cu(L^1\text{-}H)(\mu_{1,5}\text{-}Dca)]_n{\cdot}nCH_3OH$ (**1**) и $[Cu(L^2\text{-}H)(\mu_{1,3,5}\text{-}Dca)]_n$ (**2**), содержащие μ-Dca^- и семикарбазоны *о*-ванилина (L^1) или пировиноградной кислоты (L^2). Соединение **1** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$, a = 13,8422(8) Å, b = 10,1355(4) Å, c = 12,0733(8) Å, β = 110,394(8)°, V = 1587,68 Å^3, Z = 4; соединение **2** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе *Pbcn*, a = 10,9020(7) Å, b = 12,5064(5) Å, c = 14,4326(10) Å, V = 1967,81 Å^3, Z = 8. В результате исследования методом РСА установлено, что оба соединения являются координационными полимерами: **1** – 1D, а **2** − 2D (см. рисунок).



1 **2**

Фрагменты 1D и 2D полимеров $[Cu(L^{1\text{-}2}\text{-}H)(\mu\text{-}Dca)]_n$.

Координационный полиэдр атома Cu(1) в 1 – квадратная пирамида с N_3O_2 окружением, КЧ = 4+1. В основании полиэдра находятся атомы O(1), N(3) и O(2) тридентатного монодепротонированного лиганда $(L^1\text{-H})^-$ (Cu−O 1,985(3) и 1,922(3), Cu−N 1,945(3) Å) и один концевой атом N(6) одного Dca (Cu−N 1,994(3) Å), а в апикальной позиции находится атом N(4) другого лиганда Dca, Cu−N 2,182(4) Å. Координационный полиэдр атома Cu(1) в **2** – квадратная бипирамида, образованная набором донорных атомов N_4O_2, КЧ = 4+1+1. В экваториальной плоскости полиэдра расположены атомы O(1), N(1) и O(2) также тридентатного монодепротонированного лиганда $(L^2\text{-H})^-$ (Cu−O 1,976(3) и 1,955(3), Cu−N 1,922(4) Å) и один концевой атом N(4) одного Dca (Cu−N 1,916(4) Å), а в аксиальных позициях находятся атомы N(6) и N(5) двух других лигандов Dca, (Cu−N 2,527 и 2,879 Å). Таким образом, образование координационных полимеров 1D и 2D в **1** и **2** определяется способом связывания лиганда Dca с атомами металла: в первом случае этот лиганд бидентатно-мостиковый, во втором – тридентатно-мостиковый.

В ИК-спектрах соединений (ATR) наблюдаются сильные полосы поглощения Dca в области 2290 – 2170 см$^{-1}$ (ν_s(C=N) 2179,2 см$^{-1}$, ν_{as}(C=N) 2208,9 и 2252,7 см$^{-1}$, ν_{as} + ν_s(C≡N) 2310,3см$^{-1}$ в **1**; в **2** самая интенсивная полоса при 2175,9 см$^{-1}$ и три полосы средней интенсивности при 2289,5, 2257,5 и 2228,4 см$^{-1}$), а также полосы средней интенсивности (ν_{as}(C–N) 1398,8 см$^{-1}$ и ν_s(C–N) 962,8 см$^{-1}$ в **1**, ν_{as}(C–N) 1398,4 см$^{-1}$ в **2)**.

1. Karmakar R. et al. Two new end-to-end single dicyanamide bridged Cu(II) complexes with Schiff base ligands: Structural, electrochemical and magnetic properties // Inorganica Chimica Acta. 2006., V. 359., P. 1184 – 1192.

2. Sen S. et al. Synthesis, crystal structures and magnetic studies of dicyanamide bridged two new 1D copper(II) complexes // Inorganica Chimica Acta. 2007., V. 360., P. 4085 – 4092.

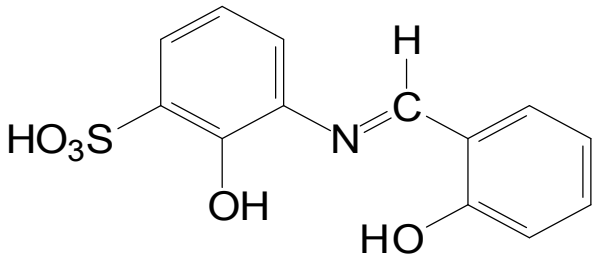
3. Bhowmik P. et al. A polynuclear helical and two dinuclear copper(II) complexes of a monocondensed N,N,O donor Schiff base with pseudohalides as co-ligand // Inorganica Chimica Acta. 2013., V. 395, P. 24 – 32.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С (Е)-2-ГИДРОКСИ-3-((2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН) (АМИНО)БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ.

Ч.А. Мамедова, Ф.С. Алиева, Н.Г. Шыхалиев, Ф.М. Чырагов
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
Chinara.mamedova.86@mail.ru

Железо(III) относится к иону, который образует прочные координационные связи с любыми донорными атомами лигандов. Из литературы известно что, реагенты содержащие ОН-группы и донорные атомы азота считаются наиболее подходящими для фотометрического определения железа(III). Исходя из этого синтез (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амиино)бензолсульфокислоты (R) и изучение ее комплексообразования с Fe(III) в отсутствии и присутствии 8-оксихинолина являются актуальными.

На основе салицилового альдегида нами был синтезирован новый реагент: (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амиино)бензол-сульфокислота. Состав и строение реагента установлены методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.



Исследовано взаимодействие железа(III) с (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амино)бензолсульфокислотой (R) в отсутствии и присутствии 8-оксихинолина. Нами установлено, что этанольный раствор R при pH 4 имеет полосу поглощения с максимумом (λ = 310 нм). Установлены оптимальные условия комплексообразования бинарного комплекса: λ = 353 нм, при pH 4. Исследование полученного комплекса в присутствии 8-оксихинолина показало, что под его влиянием образуется разнолигандный комплекс Fe(III)-R-8-оксихинолина с

максимальным светопоглощением 389 нм при pH 3 соответственно. Соотношение компонентов в составе установлены методами изомолярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов в бинарном комплексе Fe(III)-R равно 1:2, а в разнолигандном комплексе Fe(III)-R-8-оксихинолина равно 2:2:1.

Таблица 1

Основные характеристики комплексов.

Комплекс	$pH_{опт}$	$\lambda_{мак}$, нм	ε	Соотношение компонентов	Интервал линей.град. график мкг/мл
Fe(III)-R	4	353	10000	1:2	0,448–2,24
Fe(III)-R-8-оксихинолин	3	389	16000	2:2:1	0,112–2,24

Изучено влияние посторонних ионов на определение железа(III) в виде бинарных и разнолигандных компонентов. Установлено что, большие количества посторонних ионов и маскирующих веществ не мешают определению железа(III). Изучение влияния посторонных ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение железа(III) в виде бинарного и смешаннолигандного комплексов показало, что в присутствии 8-оксихинолина увеличивается избирательность реакции. Данные по избирательности дают возможность применить разработанную методику для фотометрического определения железа(III) в виде разнолигандных комплексов для определения его микроколичеств в сложных объектах.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) И Pd(II) АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.А. Мащенко[1], А.С. Бурлов[1], В.Г. Власенко[2], М.А. Кискин[3], С.А. Николаевский[3], Е.В. Коршунова[1]

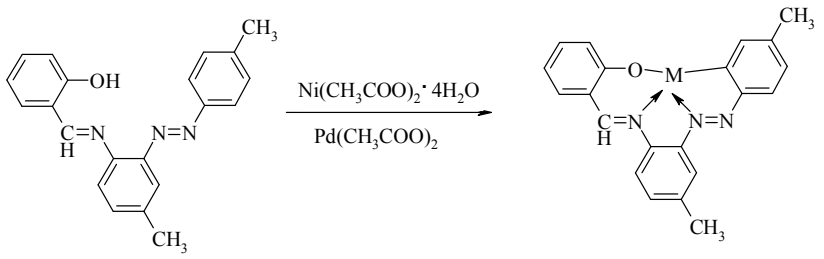
[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[3]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

anatoly.burlov@yandex.ru

Взаимодействием салицилового альдегида и 6-амино-4,4'-диметилазобензола получено новое азометиновое соединение **1** и комплексы Ni(II) и Pd(II) на его основе.



1 **2** M=Ni(а), Pd(б)

Строение азо-азометина **1** установлено методами элементного анализа, ИК- и ^{1}H ЯМР спектроскопии. В ИК-спектре **1** наблюдаются полосы поглощения при 1616 см$^{-1}$ ν(CH=N) и 1284 см$^{-1}$ ν(Ph–O). В спектре ^{1}H ЯМР соединения найдены сигналы всех протонов в соответствии с брутто-формулой. Сигналы CH=N протонов регистрируются при 9,05 м.д. и сигналы протонов OH-групп при 13,92 м.д.

Полученные на основе **1** комплексы металлов **2а,б** согласно данным элементного анализа имеют состав ML. В ИК-спектрах комплексов **2а,б** полосы поглощения валентных колебаний ν(CH=N) лиганда при комплексообразовании смещаются в длинновлоновую область на 8 – 10 см$^{-1}$, а полосы валентных колебаний ν(Ph–O) в коротковолновую область на 35 – 38 см$^{-1}$. В ^{1}H ЯМР спектре комплекса **1б** исчезают сигналы протонов

ОН-групп, а сигналы протонов CH=N групп практически не меняют своего положения. Такие спектральные изменения характерны при комплексообразовании хелатных структур. Комплекс **2а** диамагнитен при комнатной температуре.

Выполненный РСА комплексов **2а,б** свидетельствует об образовании циклометаллированных структур для комплексов никеля и палладия.

Комплексы **2а** и **2б** являются изоструктурными и кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/n$. В обоих соединениях дианион L^{2-} координирован к атомам металлов и их окружение (MCN_2O, M = Ni, Pd) соответствует искаженной плоскоквадратной геометрии (см. рисунок 1). Молекулы **2а** и **2б** плоские, отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости составляет 0,067 и 0,085 Å, соответственно.

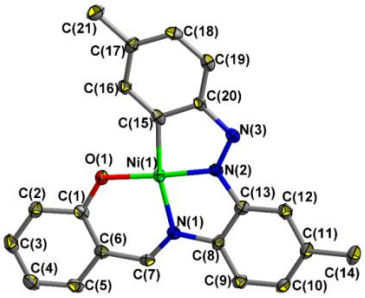


Рис. 1. РСА комплекса 2а

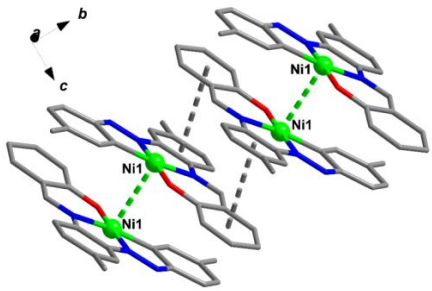


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул комплекса 2а

Таким образом, установлено, что в отличие от полученных ранее комплексов меди, никеля, кобальта и цинка с аналогичным лигандом в случае никеля и палладия образуются изоструктурные циклометаллированные хелаты с плоскоквадратной геометрией координационного узла и участием в координации к металлу атомов азота азометиновой и азо-группы, расположенной в орто-положении аминного фрагмента, атома углерода фенильного кольца азофенильного фрагмента с реализацией двух пятичленных и одного шестичленного металлоциклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки (проект 4.5388.2017/8.9).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТИТАНА(IV) С (2-ГИДРОКСИ-5-Тр-БУТИЛФЕНИЛАЗО)-4-НИТРОБЕНЗОЛОМ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ

А.М. Пашаджанов, М.М. Агамалиева, Г.Г. Аббасова, Н.В. Юсифова, З.А. Мамедова

Институт катализа и неорганической химии
им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан
aydin.pashajanov@gmail.com

Проведено исследование комплексообразования титана с азопроизводным пара-трет-бутилфенола–(2-гидрокси-5-Тр-бутилфенилазо)-4-нитробензолом (HR), а также условий экстакционного концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения титана в сплавах.

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование титана(IV) с HR. Оптимальные значения pH комплексообразования 3,0 – 4,0. Комплекс титана образуется сразу после смешивания компонентов и устойчив более 2-х суток. Рассчитаны спектрофотометрические характеристики комплекса, определен его состав различными методами.

Комплексообразование сопровождается батохромным сдвигом максимума поглощения реагента от 370 нм до 470 нм.

Методами сдвига равновесия и изомолярных серий установлено, что соотношение Ti:R равно 1:2. Методом Соммера найдено, что в процессе комплексообразования из каждой молекулы реагента выделяется один протон. Данные ИК-спектров комплекса свидетельствуют об образовании связи Ti с реагентом через атом кислорода Ti-OAr. Методом Комаря рассчитаны константа устойчивости комплекса (β_K = 9,04±0,01), а также константа равновесия реакции комплексообразования ($4{,}2\cdot10^4$). Молярный коэффициент поглощения равен $3{,}4 – 4{,}2\cdot10^4$.

Для экстракции комплекса в качестве экстрагентов изучены следующие органические растворители: хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, ксилол, гексан и бутанол-1.

Проведенное исследование показывает, что атомное поглощение титана уменьшается при использовании галогенсодержащих растворителей. Бутанол-1 оказался наиболее пригодным для атомно-абсорбционного анализа. Он не изменяет режим горения пламени и не создает фона в области аналитической линии титана. Бутанол-1 поддерживает стабильное горение пламени, что дает возможность определить титан при непосредственном распылении экстракта в пламя. Следует отметить, что при непосредственном распылении органический фазы в пламя, чувствительность определения Ti(IV) увеличивается. Экстрагируемость комплекса оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Равновесные концентрации титана в водной фазе определяли атомно-абсорбционным методом. Содержание титана в органической фазе находили по разности. Степень однократного извлечения комплекса титана бутанолом-1 равна 96 – 98%.

Изучено влияние сопутствующих ионов на экстракционно-атомно-абсорбционное определение титана с HR. Установлено что большие количества щелочных и щелочноземельных металлов и РЗЭ не мешают определению титана.

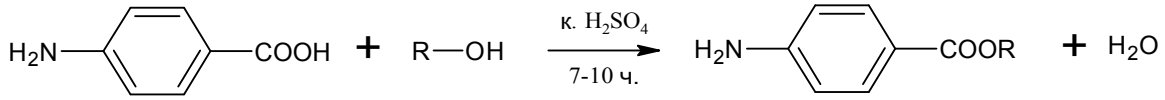
На основе проведенных исследованиий разработана экстракционно-атомно-абсорбционная методика определения микрограммовых количеств титана в алюминиевых сплавах. Содержание титана находят по градуировочному графику. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера. Градуировочный график линеен при концентрации титана 1 – 10 мг/см^3. На основе полученных данных разработана методика экстракционно-атомно-абсорбционного определения титана в сплавах.

Правильность методики проверена на Государственных стандартных образцах в алюминиевых сплавах типа АК 12М2 (А 2034х) по паспорту 0,22%; найдено 0,21+0,001 и ВАЛ 10 (А186) по паспорту 0,020%; найдено 0,021$\pm$0,001.

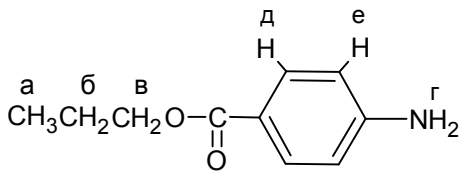
СИНТЕЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ П-АМИНОБЕНЗОЙ КИСЛОТЫ

Н.А. Рыжкова, Н.М. Ганцгорн
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
ryzhkova.natal@gmail.com

Пара-аминобензойная кислота и ее производные – уникальные соединения по своим биологическим свойствам. Производные ПАБК применяются в медицинской практике в качестве антисептических, противомикробных, противовоспалительных и др. средств. Большой интерес привлекают комплексы ПАБК с редкоземельными элементами (Eu, Gd, Tb, Dy), обусловленный тем, что ПАБК и ионы редкоземельных элементов обладают биологической активностью. Поэтому способность ПАБК и ее производных реагировать с металлами и образовывать хелатные комплексы может представлять практический интерес. К настоящему времени накоплен большой фактический материал по строению и свойствам многих производных ПАБК, однако серосодержащие производные ПАБК и её эфиров изучены еще недостаточно. В качестве полупродуктов для получения дитиокарбаматов на основе производных ПАБК нами был синтезирован ряд сложных эфиров ПАБК по известной методике:

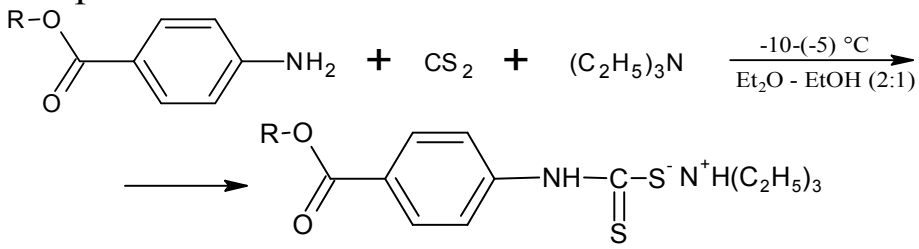


R = C_2H_5; C_3H_7; n-C_4H_9



Строение эфиров подтверждено ИК- и ЯМР-спектрами: ЯМР: ^{1}H (δ, м.д.): а) 1,00 (тр.); б) 1,75 (мульт.); в) 4,20 (тр.); г) 4.07 (с); д) 7,85 (дуб.); е) 6,63 (дуб.). ИК спектр (ν, см$^{-1}$): 1600 – 1590 (C_6H_5); 3420 – 3225 (NH_2); 1686 – 1680 (C=O).

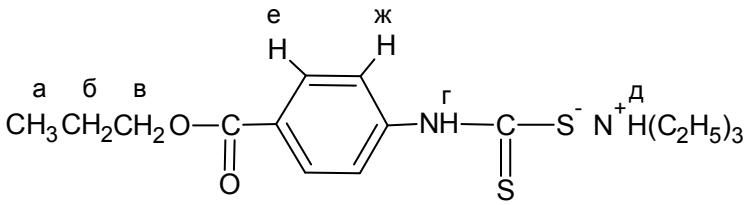
По реакции сероуглерода со сложными эфирами ПАБК в присутствии триэтиламина в среде органических растворителей были получены с высокими выходами (до 85%) триэтиламмониевые соли п-алкоксикарбонил-фенилдитиокарбаминовой кислоты



I – III; R= C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9.

ИК-спектры I – III, (ν, см$^{-1}$): 1290 – 1260 (C=S); 780 – 735 (C–S); 3400 – 3280 (NH); 1725 – 1700 (C=O).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.): а) 1,00 (тр.); б) 1,75 (мульт.); в) 4,25 (тр.); г) 7,85 (с.); д) 8,10 (тр.); е) 7,25 (дуб.); ж) 7,5 (дуб). ЯМР ^{13}C (δ, м.д.): 167 (C=O); 180 (C=S);



Нами получен также N-(4-этоксикарбонил)фенил-S-бутилдитио-карбамат (п-$H_3COC(O)$-C_6H_4-NH-C(S)-C4H9 (IV)) с выходом 91%.

Алкилирование проводилась в одну стадию через промежуточное образование триэтиламмониевой соли. ИК-спектр IV, (ν, см$^{-1}$): 1260 (C=S); 780 (C-S); 3295 (NH); 1685 – 1680 (C=O).

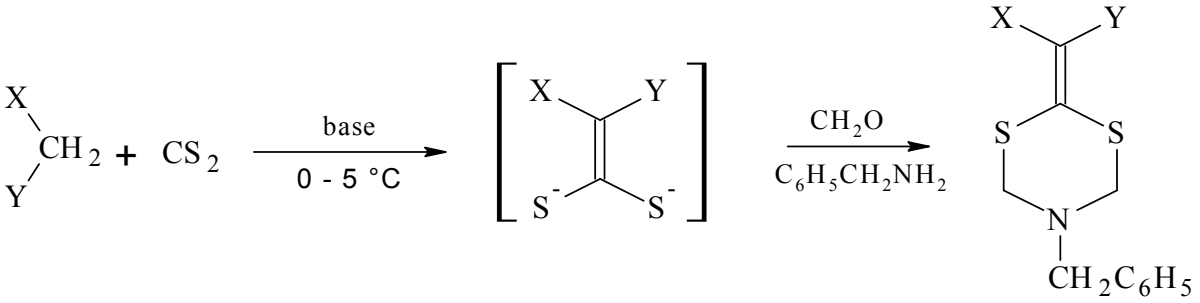
1. Teixeira J.A., Nunes W.D.G., do Nascimento A.L.C.S., Colamn T.A.D., Caires F.J., Gálico D.A., Ionashiroa M. Synthesis, thermoanalytical, spectroscopic study and pyrolysis of solid rare earth complexes (Eu, Gd, Tb and Dy) with p-aminobenzoic acid // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2016., V. 121., P. 267 – 274.

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3,5-ДИТИАЗИНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Н.А. Рыжкова, Е.А. Храпова
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
ryzhkova.natal@gmail.com

Азот- и серосодержащие гетероциклы находят применение в различных сферах народного хозяйства и медицины, т.к. обладают широким спектром биологического действия. Однако применение этих веществ в качестве медицинских препаратов часто затруднительно из-за их слабой растворимости в воде и физиологических средах. Устранить данный недостаток возможно путем создания водорастворимых комплексов с «металлами жизни». Содержание в 1,3,5-дитиазинах гетероатомов, способных к комплексообразованию, создает предпосылки для получения координационных соединений с ожидаемой биологической активностью.

С целью синтеза новых производных 1,3,5-дитиазинов нами исследована реакция сероуглерода с формалином и первичными аминами в присутствии некоторых СН-кислот. Взаимодействие протекает в присутствии оснований и сопровождается промежуточным образованием кетендиацеталей [1].



В качестве СН-кислот были выбраны малононитрил (соединение I), димедон (II), бензоилацетон (III).
ИК-спектры I – III, (ν, см$^{-1}$): 1490 – 1496 (C=C); 659 – 671 (C–S); 2197 (C≡N); 1648 и 1693 (C=O).

1.Rudorf W.D. Reactions of Carbon Disulfide with C-nucleophiles // Sulfur reports. 1991., V. 11., № 1., P. 51 – 141.

СПЕКТРЫ КРС НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $Me[Zr_2Cl_9]$ и $Me[Hf_2Cl_9]$

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия
salyulev@ihte.uran.ru

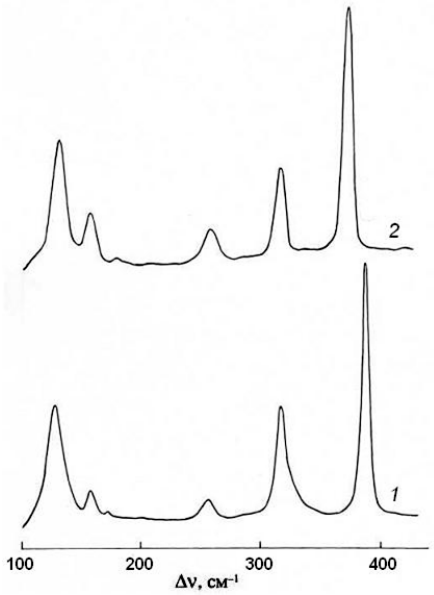
Известно, что тетрахлориды циркония и гафния взаимодействуют с хлоридами одновалентных металлов (Me) с образованием прочных конгруэнтно плавящихся комплексных соединений типа $Me_2[MCl_6]$. В настоящей работе производился поиск новых хлорокомплексов.

Высокочистые хлориды, взятые в различных соотношениях, сплавляли в эвакуированных запаянных кварцевых ампулах. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) анализируемых образцов до и после проведения различных взаимодействий регистрировали под микроскопом марки “Leica DMLM” спектрометра “Renishaw U1000” (Великобритания), оборудованного нотч-фильтром и CCD камерой (Ar^+ – лазер, мощность до 25 мВт, объективы ×20, ×50) через стенки реакционных ампул или стеклянных микрокювет.

Обнаружено, что в бинарных системах MCl_4–MeCl кроме хорошо известных комплексных соединений типа $Me_2[MCl_6]$ с M = Zr, Hf и $Me^+ = Cs^+ \div Li^+$, Ag^+, Tl^+, In^+ и PCl_4^+, содержащих дискретные октаэдрические группировки $[MCl_6]^{2-}$ с колебательными частотами: $\nu_1(A_{1g}) = 325 – 340$, $\nu_2(E_g) \sim 260$ (слаб.) и $\nu_5(F_{2g}) = 160 – 185$ см$^{-1}$, существуют термически менее прочные, в большинстве своем не известные ранее хлорокомплексы состава $Me[M_2Cl_9]$. Последние содержат комплексные анионы $[M_2Cl_9]^-$ симметрии D_{3h}, имеющие КР-активные колебательные частоты вблизи 386, 365, 346, 310, 255, 175, 160, 130, 121 и 113 см$^{-1}$ для $Me[Zr_2Cl_9]$ и 372, 346, 310, 257, 157, 130 и 112 см$^{-1}$ для $Me[Hf_2Cl_9]$ (примеры спектров даны на рисунке). В группировках $[M_2Cl_9]^-$ октаэдрические координационные группы MCl_6 (M = Zr, Hf) соединены попарно через общую грань тремя галогенными мостиками.

Установлено, что по мере увеличения контрполяризующего

воздействия внешнесферного одновалентного катиона на анионы хлора термическая устойчивость хлорокомплексов $Me[M_2Cl_9]$ понижается. В системах с хлоридами лития, таллия и индия соединения $Me[Zr_2Cl_9]$, в отличие от $Me[Hf_2Cl_9]$, не образуются.



Спектры КРС кристаллических соединений $Ag[Zr_2Cl_9]$ (1) и $Ag[Hf_2Cl_9]$ (2)

В родственных бинарных системах $ZrCl_4$–PCl_5 и $HfCl_4$–PCl_5, в которых комплексный ион $[PCl_4]^+$ выступает в качестве одновалентного катиона, с помощью микроспектроскопии КРС нам удалось выявить присутствие хлорокомплексов Zr(IV) и Hf(IV) уже трех различных типов: $2[PCl_4]\cdot[MCl_6]$, $[PCl_4]\cdot[M_2Cl_9]$ и $[PCl_4]\cdot[MCl_5]$. В спектрах КРС соответствующих плавов кроме полос кристаллических тетрахлоридов, имеющих полимерное строение, в котором искаженные октаэдры $ZrCl_6$ и $HfCl_6$ связаны попарно между собой в зигзагообразные цепочки, зафиксированы полосы комплексных ионов $[PCl_4]^+$ (T_d): $\nu_1(A_1)$ = 456 см$^{-1}$, $\nu_2(E)$ = 177 см$^{-1}$, $\nu_3(F_2)$ = 659 см$^{-1}$, $\nu_4(F_2)$ = 251 см$^{-1}$; $[MCl_6]^{2-}$ (O_h); $[M_2Cl_9]^-$ (D_{3h}), а также тригонально бипирамидальных ионов $[MCl_5]^-$ (D_{3h}): $\nu_1(A_1')$ = 357 – 350 см$^{-1}$, ν_2 (A_1') = 313 – 303 см$^{-1}$, ν_6 (E') = 177 – 165 см$^{-1}$, ν_8 (E'') = 159 – 150 см$^{-1}$, 150 и 115 – 105 см$^{-1}$ с M = Zr, Hf.

Получены и систематизированы спектроскопические характеристики всех синтезированных хлорокомплексов.

ИЗУЧЕНИЕИК, TG-DSC И РСА КОМПЛЕКСА ТЕТРА-μ-АЦЕТАТО-БИС(2-МЕТИЛТИО-5-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ) МЕДИ(II)

Б.С. Торамбетов[1], Ш.А. Кадирова[1], Ж.М. Ашуров[2]

[1]Национальный университет Узбекистана,
г. Ташкент, Узбекистан
[2]Институт биоорганической химии, г. Ташкент, Узбекистан
torambetov_b@mail.ru

В продолжении работ по изучению структуры и свойств комплексных соединений 3d-металлов с производнымы тиадиазола нами синтезирован новый биядерный комплекс тетра-μ-ацетато-бис(2-метилтио-5-амино-1,3,4-тиадиазол) меди(II), имеющей по данным элементного анализа состав $Cu_2L_2(CH_3COO)_4$.

Состав и строение синтезированного комплекса обсуждено на основании результатов элементного, термического анализов, ИК-спектроскопии и РСА.

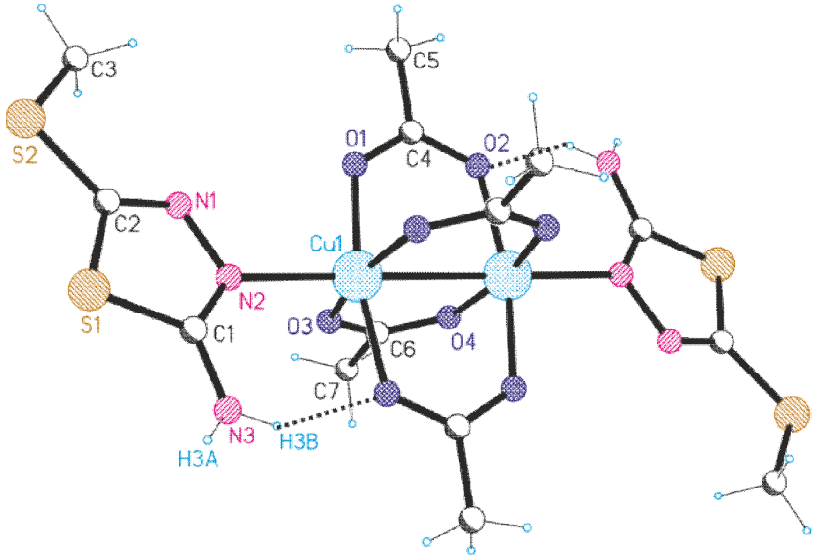
Расшифровка ИК-спектра показала, что значительным изменениям подвергаются полосы поглощения симметричных валентных колебаний связи C=N цикла при 1518 $см^{-1}$ смещаясь в низко частотную область 1505 $см^{-1}$ с разницей на ~13 $см^{-1}$ по сравнению с положением в ИК- спектре свободного лиганда.

В ИК-спектре комплекса в отличие от спектра свободного лиганда в низкочастотной области при 557 $см^{-1}$ и 417 $см^{-1}$ проявляются новые полосы, отнесенные, к колебаниям связей M–O и M–N.

Термокаталитические исследования проводились в температурном интервале от 20 до 400 ^oC. В этом интервале на кривой ТГ наблюдается участок потери веса с эндотермическим процессом от 137 ^oC до 190 ^oC, с убылью массы 22,9% (пик DSC при T_{max} = 173,5 ^oC соответствует удалению четырех фрагментов (CH_3CO) из молекулы комплекса). Энтальпия этого процесса составляет –140 Дж/г соответственно.

Кристаллографические данные: $C_{14}H_{22}Cu_2N_6O_8S_4$, M = 657,59 г·$моль^{-1}$, сине-зеленый блок, триклинная сингония, пространственная группа P-1, a = 8,1069(4) Å, b = 8,8955(4) Å,

c = 9,0421(5) Å, α = 100,656(4)°, β = 98,966(4)°, γ = 97,643(4)°, V = 624,14(5) Å^3, Z = 1, D_{cal} = 1,750 г/см^3.



Молекулярная структура комплекса

Кристаллическое строение комплекса (см. рисунок) показало, что в составе комплекса содержится два атома Cu, связанных с четырьмя ацетатными лигандами, и что две молекулы лиганда находятся в апикальных положениях. Двухъядерное соединение, расположено около центра инверсии. Асимметричная единица комплекса Cu образована половиной молекулы комплекса.

Атомы Cu(II) связаны [Cu–Cu = 2,6727 (6) Å, (2-x, 1-y, 1-z)] и соединены четырьмя ацетатными лигандами. Длина связи Cu–N 2,181(3) Å значительно больше соответствующего расстояния в аналогичных комплексах. Искаженная октаэдрическая координационная геометрия полиэдра завершается атомом N лиганда.

CRYSTAL STRUCTURE OF CIPROFLOXACINIUM TETRACHLOROCADMIUM DIHYDRATE

B.S. Torambetov[1], A.D. Kudiyarova[3], J.M. Ashurov[2], B.T. Ibragimov[2]

[1]*National university of Uzbekistan named after MirzoUlugbek, Tashkent, Uzbekistan*

[2]*Institute of bioorganic chemistry of Uzbekistan academy of sciences, Tashkent, Uzbekistan*

[3]*Karakalpak state university named after Berdak, Nukus, Uzbekistan*

torambetov_b@mail.ru

Ciprofloxacin (CfH) belongs to the family of fluoroquinolones and is a well known antibacterial drug which inhibits bacterial growth byinfluencing the procaryotic enzyme gyrase. Several ciprofloxacin-metal complexes have been isolated and their crystal structures reported and many of them possess nearly the same antibiotic activity as CfH alone. Here, the synthesis and structure of the title compound, $(CfH)_2[CdCl_4]\cdot 2H_2O$ (**I**) is described.

The compound of CfHwith Cd^{2+} was obtained by crystallization from 10NHCl upon the addition of 0,02 mmol of CfH and 0,01 mmol of a solution of $CdCl_2\cdot 2H_2O$. Colorless crystals of theproduct were obtained by solvent evaporation at room temperature after one week.

The complex $(CfH)_2[CdCl_4]\cdot 2H_2O$ was isolated and analyzed by X-ray diffraction analysis. Figure 1 shows the molecular structure of **I**, which crystallizes in the triclinic space group P-1 with unit cell content of two formula units; the asymmetric unit consists of two CfH cations, one $CdCl_4$ anion and two water molecules.

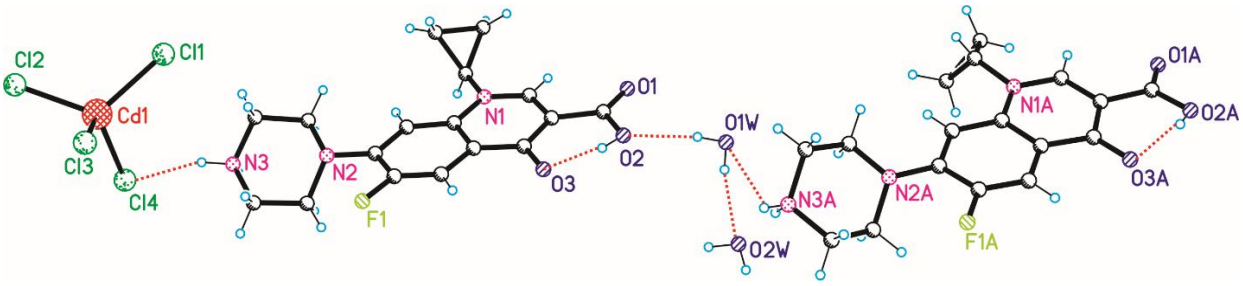


Fig. 1.The molecular structure of **I**, showing the atom-numbering scheme

The Cd electronic configuration is $4d^{10}5s^2$. The Cd atoms in the structure of **I** (figure 1) form four coplanar (dsp^2) Cd–Cl bonds were in the range of 2,424(3) – 2,463(2) Å. The Cl–Cd–Cl angles between two neighboring chlorides deviate from 109 [Cl2–Cd1–Cl3 103,05(10)°; Cl2–Cd1–Cl4 111,68(11)°; Cl3–Cd1–Cl4 112,30(10)°; Cl1–Cd1–Cl3 114,72(9)°; Cl1–Cd1–Cl4 101,24(8)°; Cl1–Cd1–Cl2 114,24(10)°], indicating that Cd is in a distorted tetrahedral environment with 114,48 average of the two large Cl–Cd–Cl angles.The central Cd(II) atom has no direct interatomic contacts with the (CfH) molecule. The structure is formed by the $[CdCl_4]^-$anions having a square structure, $(CfH_2)^+$ cations, and water molecules combined by hydrogen bonds (figures 1 and 2).

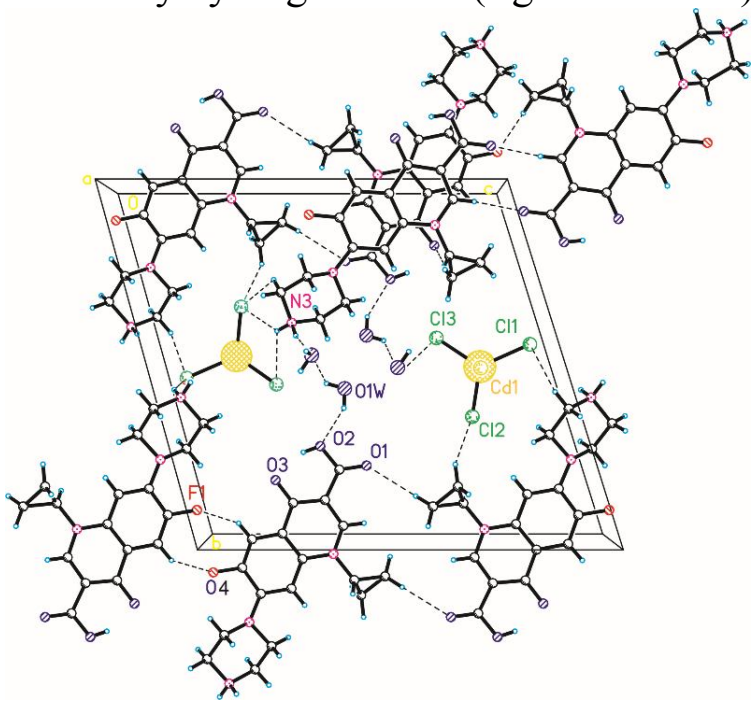


Fig. 2. Packing of structural units in crystal **I**.

The protonation of CfH occurs at the terminal nitrogen atom of the piperazinyl group. The carboxyl group is located almost in the plane of the quinoline rings (the dihedral angle between the planes is 6,36(4)°). The dihedral angle between the quinoline rings and the cyclopropyl ring is 54,55(2)°. The H2 atom is linked to the carbonyl O3A oxygen atom by an intramolecular hydrogen bond (figure 1). The amino group atoms H3A and H3B are involved in intermolecular hydrogen bond with Cl4 and with the O2W atom of the water molecule.

ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ БРОМФЕНАЦИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ПУРПУРИНА С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Т.В. Харламова
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,
г. Алматы, Казахстан
kharlamovatv@mail.ru

Фармацевтическая модификация молекул лекарственного средства путем образования комплексов включения получила распространение для создания препаратов с регулируемым высвобождением активных ингредиентов, улучшения растворимости, скорости растворения, химической стабильности, абсорбции и биодоступности плохо растворимых в воде лекарственных средств, уменьшения побочного эффекта и токсичности лекарственного средства [1]. С целью их получения используют циклодекстрины (ЦД), которые занимают важное место среди веществ, способных выступить в качестве хозяина комплекса типа «гость-хозяин», при этом «гостем» служат молекулы входящие в эту полость и удерживающиеся в ней за счёт межмолекулярных сил [2].

В качестве базового, биологически активного соединения в исследовании был использован 1,2,4-тригидроксиантрахинон (пурпурин), который встречается в природе в растениях семейства *Rubia* [3]. На его основе было синтезировано бромфенацильное производное, содержащее заместитель в β-положении. В работе получен комплекс монобромфенацил производного пурпурина с β-циклодекстрином (β-ЦД) с применением метода соиспарения при молярном соотношении компонентов 1:1. Для анализа продукта комплексообразования были записаны ИК-спектры β-ЦД, физической смеси β-ЦД и исходного монобромфенацильного производного пурпурина, а также полученного комплекса. Из полученных данных следует, что наиболее характеристичными в ИК-спектре являются валентные колебания С=О групп, которые для фенацильного заместителя прописываются при 1695 см$^{-1}$, а для антрахиноновой

системы проявляются в виде одной полосы смещенной в низкочастотную область – 1614 $см^{-1}$. В ИК-спектре комплекса производного с β-ЦД наблюдается смещение полосы валентных колебаний C=O фенацильного заместителя, которая идентифицируется при 1685 $см^{-1}$. Также в спектре комплекса наблюдается снижение интенсивности уширенной полосы валентных колебаний OH групп β-ЦД в области 3100 – 3600 $см^{-1}$.

Установление комплексообразования методом ЯМР основано на анализе различий в значении химических сдвигов различных ядер «гостя» и «хозяина» в индивидуальной и связанной форме. Спектры ЯМР ^{1}H β-ЦД и его комплекса снимали в ДМСО-d_6. Для спектра ЯМР ^{1}H β-ЦД характерно наличие щести групп сигналов, которые при комплексообразовании претерпевают небольшое смещение в область слабого поля. Наиболее выражено это смещение для ядер H-3 и H-5 ($\Delta\delta$ = 0,1 – 0,12 м.д.), которые расположены внутри сферы β-ЦД.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК (договор № 83 (приложение 1.7) от 02 марта 2018 г.) (ИРН проекта AP05131788).

1. Menezes P.P., Andrade T.A., Frank L.A., Souza E.P.B.S. Soaresde, Trindade G.G.G., Trindade I.A.S., Serafini M.R., Guterres S.S., Araújo A.A.S. Advances of nanosystems containing cyclodextrins and their applications in pharmaceuticals // International Journal of Pharmaceutics. 2019., V. 559., P. 312 – 328

2. Абелян В.А. Циклодекстрины: получение и применение. Ереван: Изд. Дом "Ван-Арьян". 2001., 519 с.

3. Singh R., Geetanjali, Chauhau S.M.S. 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus Rubia // Chemistry and biodiversity. 2004., V. 1., P. 1241 – 1264.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕРКАПТО-1,4-ДИГИДРОНИКОТИНАМИДА

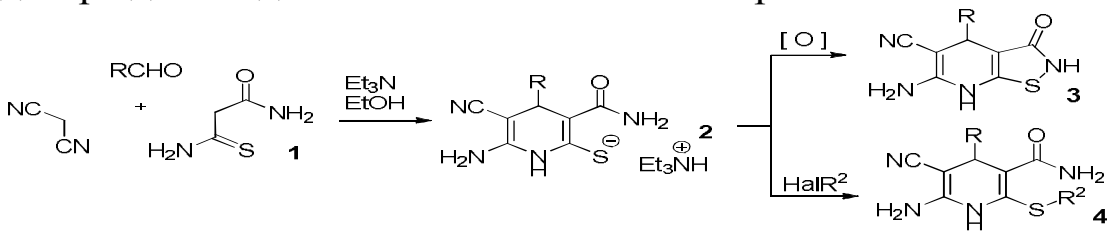
Н.Т.Д. Аль-Гариб[1], В.В. Доценко[1,2]

[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

victor_dotsenko_@mail.ru

Производные монотиомалондиамида [1] представляют интерес как перспективные комплексообразователи, имеющие в структуре как «мягкие» (S), так и «жесткие» (O, N) координационные центры. Реакцией монотиомалонамида **1** с альдегидами и малононитрилом нами были получены производные 2-маркапто-1,4-дигидроникотинамида **2** (R = Ar, alkyl) с хорошими выходами. Соединения **2** являются прямыми аналогами соединений, обладающих кардиопротекторными свойствами, а также могут быть использованы в синтезе комплексных соединений. Окислением тиолатов **2** были синтезированы производные изотиазоло[5,4-b]пиридина **3**, которые, согласно литературным данным [2], имеют привлекательный профиль биологической активности Алкилирование тиолатов **2** протекает селективно по атому серы и приводит с высокими выходами к 2-(алкилтио)-1,4-дигидроникотинамидам **4**. Строение полученных соединений подтверждается данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.



1. Schaper W. Heterocyclen-Synthesen mit Monothiomalonsäure-Amiden: Synthese von 3-Oxo-2,3-dihydroisothiazolo[5,4-b] pyridinen und 3-Oxo-2,3-dihydroisothiazolo[5,4-d]pyrimidinen // Synthesis. 1985., № 9., P. 861 – 867.

2. Taubert K., Kraus S., Schulze B. Isothiazol-3(2H)-ones, Part I: Synthesis, Reactions and Biological Activity // J. Sulfur Chem. 2002., V. 23., № 1., P. 79 – 121.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИЕНО[2,3-b]ПИРИДИНОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПО ПОЛОЖЕНИЯМ 2 И 3

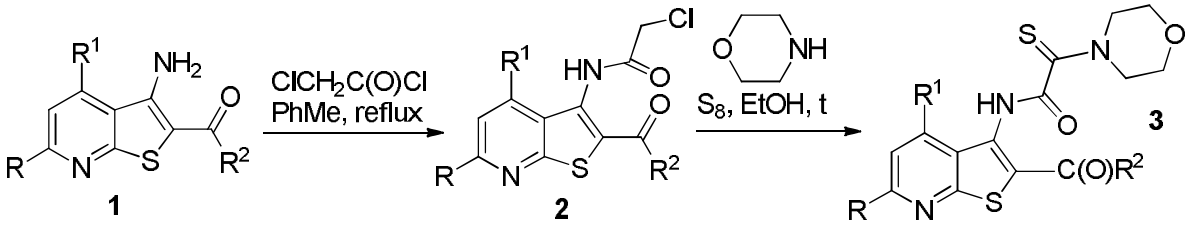
Д.С. Бурый[1], Д.Ю. Лукина[1], В.В. Доценко[1,2]

[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

victor_dotsenko_@mail.ru

Тиено[2,3-b]пиридины известны широчайшим спектром биологической активности и практически важных свойств и могут быть отнесены к привилегированным скаффолдам для скрининга [1–3]. Наличие функциональных групп делает производные тиенопиридина потенциальными комплексообразователями. Следует отметить, что в известной литературе имеется незначительное число работ, посвященных реакциям комплексообразования с участием производных тиено[2,3-b]пиридина. Исходя из 3-аминотиено[2,3-b]пиридинов **1**, нами были получены хлорацетамиды **2**, которые в мягких условиях реагируют с серой и морфолином с образованием монотиооксамидов **3**, имеющих как «мягкие» (S), так и «жесткие» (O, N) координационные центры. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.



1. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity // Russ. Chem. Bull. 2005., V. 54., № 4., P. 864 – 904.

2. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. The Chemistry of Thienopyridines // Adv. Heterocycl. Chem. 2007., V. 93, P. 117.

3. El-Sayed H.A. Heterocyclization of ethyl 3-amino-4,6-dimethylthieno[2,3-*b*]pyridine-2-carboxylate (review) // J. Iran. Chem. Soc. 2014., V. 11., № 1., P. 131 – 145.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) С L-ГИСТИДИНОМ

Л.Х. Джабраилова, М.Х. Шамсутдинова
Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия
medina_humaidovna@mail.ru

Природные аминокислоты являются строительными блоками в трехмерных белковых структурах. Гистидин (далее HL) – одна из незаменимых аминокислот – встречается в белках и имеет в своем составе имидазольный цикл, играющий важную роль при комплексообразовании. Несмотря на то, что комплексообразованию гистидина посвящено довольно много работ, вопрос о способах координации остается дискуссионным, поскольку наличие в молекуле гистидина нескольких донорных групп определяет различный характер связывания с ионом металла, который зависит от условий проведения реакции комплексообразования.

Результаты расчетов показывают, что в растворе возможна реализация сложных равновесных соединений различного состава с различным координационным числом (КЧ) иона цинка(II). Для комплексного соединения состава M:L = 1:1 (L = Гистидин) при тридентатном связывании предпочтительна искаженная квадратная пирамида молекулы и плоско-квадратичная при бидентатном связывании. При монодентатной координации – искаженный тетраэдр. Для состава M:L = 1:2 возможна искаженная квадратная пирамида, либо искаженная тетрагональная бипирамида для пяти- и шестикоординированного цинка соответственно. В случае бидентатного связывания наблюдается искаженная плоскоквадратная геометрия окружения атома цинка.

Проведенное теоретическое исследование комплексного соединения меди(II) показывает, что в растворе возможна реализация сложных равновесий с участием гомо- и гетеролигандных комплексов с различным КЧ иона меди(II). Для комплексов с анионом L-гистидина устойчивы молекулы с КЧ 5 и 6 с би- и тридентатной координацией лиганда, для комплексов с нейтральным лигандом предпочтительно КЧ 4.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

М.А. Магомадова

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

maret.magomadova.1975@mail.ru

Изучили спектры люминесценции комплексных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с алкилоксибензойными кислотами (L) состава $[LnL_3]\cdot H_2O$ и TbL_3Phen, где Phen – 1,10-фенантролин. Установили, что значение триплетного уровня лиганда оптимально для переноса энергии возбуждения на ион европия(III).

По технологии Ленгмюра-Блоджетт определили оптимальные параметры получения пленок соединений тербия(III): $Tb(PDOBz)_3$. По данным электронной спектроскопии установлено, что $Tb(PDOBz)_3$ способен образовывать аморфные пленки.

С помощью компьютерной программы HyperChem оценена минимальная величина предельной площади молекулы изучаемой кислоты в монослое Ленгмюра на поверхности водной субфазы в 23,0 $Å^2$/молекулу.

Оценена перспектива получения материалов на различных подложках. Изучение пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе комплексных соединений лантаноидов позволит предложить использовать молекулярные ансамбли Ленгмюра-Блоджетт в качестве светоизлучающих материалов.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНОХРОМЕНА

А.А. Мачуха[1], Н.А. Аксенов[2], В.В. Доценко[1,2]

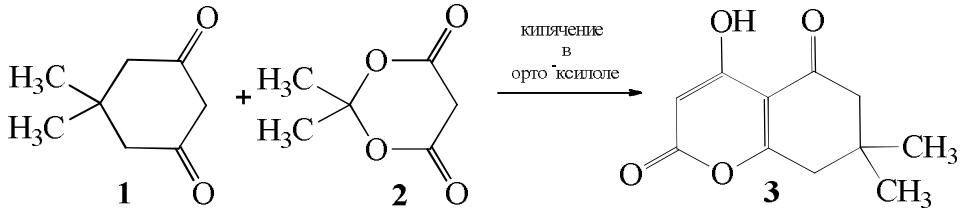
[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[2]Северо-Кавказский федеральный университет,

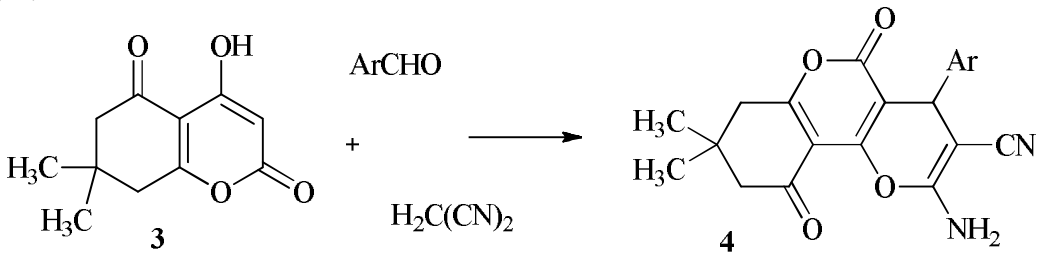
г. Ставрополь, Россия

alina_machuha@mail.ru

Из литературы [1] известно, что димедон **1** и кислота Мельдрума **2** реагируют при сплавлении в течение 10 минут с образованием соединения **3** с выходом 54%. Нами установлено, что продукт **3** образуется с более высоким выходом (до 86%) в кипячении реагентов в ксилоле:



Соединение **3** образует крупные кристаллы оранжевого цвета. Строение синтезированного продукта **3** было доказано методами ЯМР-спектроскопии и ИК-спектрофотометрии, и детально изучено с привлечением метода РСА. Хромен **3** вступает в реакцию с малононитрилом и альдегидами с образованием ранее неизвестных пиранохроменов с умеренными выходами (30 – 35 %). Строение соединений **4** подтверждается данными ЯМР-спектроскопии, включая эксперименты DEPTQ, HSQC, HMBC.



1. Ziegler E., Junek H., Herzog U. Synthesen von heterocyclen, 157. Mitt. zur chemie der meldrumsäure // Monatsh. Chem. 1971., V. 102., № 7., P. 1626 – 1630.

СЕНСОРНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BODIPY С РАСШИРЕННОЙ π-ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМОЙ

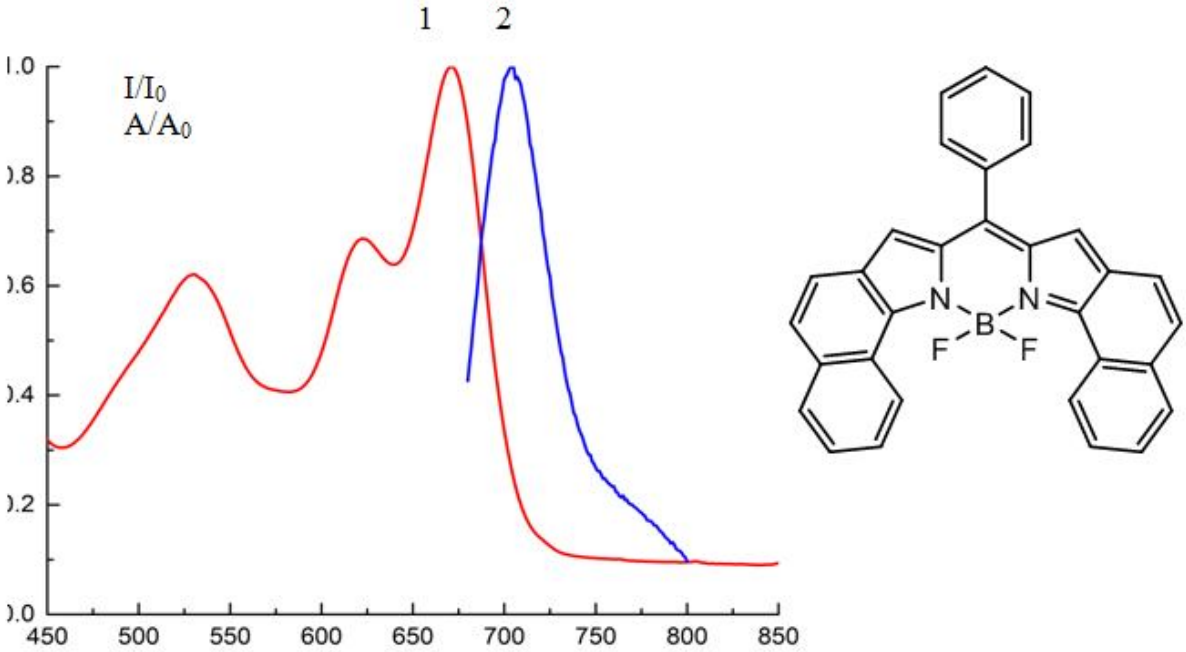
Е.Е. Молчанов, М.В. Шипалова, Ю.С. Марфин
Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия
evgenmolch@mail.ru

В настоящее время бордипирриновые люминофоры, или BODIPY привлекают значительное внимание исследователей. Это связано с проявлением данными соединениями интенсивных хромофорных и флуоресцентных свойств, высокой устойчивостью красителей данного класса, а также возможностью тонкой настройки характеристик соединений для конкретных практических задач. Наибольший интерес данные красители представляют, как высокоинтенсивные флуоресцентные молекулярные сенсоры.

В последние несколько лет, наряду с традиционными бордипирриновыми люминофорами, появляются структуры с расширенной π-электронной системой. Увеличение π-электронной системы в сравнении с широко известными дипирриновыми лигандами приводит к батохромному смещению в спектрах поглощения и испускания, т.е. смещает спектры в область биологического окна, что делает подобный сенсор гораздо более эффективным для применения в молекулярной сенсорике биологических систем. Введение ароматических заместителей в *мезо*-положение приводит к повышению стабильности дипирролилметенов.

В этой связи в рамках данного исследования получено новое соединение (см. рисунок), определены его фотофизические и сенсорные характеристики. Показано что данная модификация ядра BODIPY смещает максимумы поглощения и флуоресценции в область биологического окна (см. рисунок). Установлено, что данное соединение проявляет сенсорный отклик на донорное и акцепторные числа растворителя (по Гутману), ионизирующую способность растворителя, а также диэлектрическую проницаемость растворителя.

Для лучшего понимания результатов спектральных исследований были проведены DFT и TDDFT анализ синтезированного BODIPY. Оптимизированная геометрия этой структуры в основном состоянии представляет почти плоское ядро BODIPY с фенильным заместителем в мезо-положении, находящимся по углом 90° относительно плоскости дипиррометенового домена. В рассчитанных спектрах поглощения присутствуют четыре разные по интенсивности полосы, обусловленные S^{0}-S^{n} электронными переходами



Спектры электронного поглощения (1) и флуоресценции (2) полученного BODIPY с расширенной π-электронной системой, структура полученного соединения.

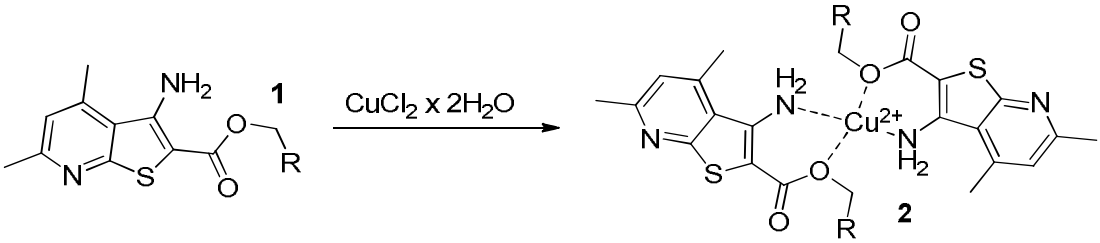
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-33-20218, № 18-43-370035), а также совета по грантам и стипендиям Президента РФ (проект МК-1098.2019.3).

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С ЭФИРАМИ 3-АМИНОТИЕНО[2,3-B]ПИРИДИН-2-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

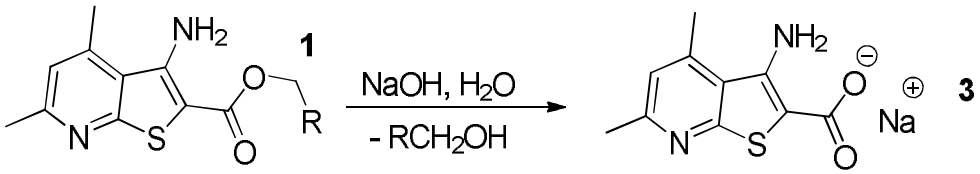
В.С. Муравьев[1], Д.Ю. Лукина[1], Л.В. Дядюченко[2], В.В. Доценко [1,3]

[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
[2]ВНИИ биологической защиты растений, г. Краснодар
[3]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия
slava.muravev.1996@mail.ru

Способы получения комплексов с производными тиено[2,3-b]пиридина в литературе рассмотрены в недостаточном объеме. Нами разработан способ получения новых комплексных соединений меди(II) с эфирами 3-аминотиено[2,3-b]пиридин-2-карбоновой кислоты, основанный на взаимодействии в спиртовом растворе соответствующего эфира **1** и двухводного хлорида меди(II). Образующиеся комплексные соединения **2** представляют собой осадки коричневого цвета, плохо растворимые в спирте и ацетоне, но умеренно растворимые в воде. Строение их подтверждено методами ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа.



Исходные тиенопиридины **1** легко доступны по реакции Торпа-Циглера из 3-цианопиридин-2(1H)-тионов. Щелочной гидролиз эфиров тиенопиридин-2-карбоновых кислот **1** под действием водной щелочи приводит с высокими выходами к натриевой соли **3**, которая представляет собой перспективный комплексо-образующий агент, взаимодействие которых с солями металлов в настоящее время изучается.



СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

М.Х. Мутузова

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

malika.habibulaevna@mail.ru

Получены комплексные соединения Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+} с 2-этоксибензойной (2-EtOBenzH) и 2,4,6-триэтоксибензойной (2,4,6-EtOBenzH) кислотами, состав которых соответствует формулам $[Ln(2\text{-}EtOBenz)_3(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$ и $[Ln(2,4,6\text{-}EtOBenz)_3(H_2O)_3]\cdot 3H_2O$, где Ln – соответствующий ион лантаноида.

Методом термогравиметрии определены области термостабильности комплексных соединений: для $Ln(2\text{-}EtOBenz)_3$ 110 – 240 °С, для $Ln(2,4,6\text{-}EtOBenz)_3$ 110 – 300 °С.

По данным ИК-спектров установлено, что карбоксильная группа лигандов координирована с ионом лантаноида бидентатно ($\Delta\nu(COO^-)$ меньше 200 $см^{-1}$). Этокси-группы в координации участия не принимают.

На основании измерений интегральной интенсивности люминесценции и квантовых выходов установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает комплекс $[Tb(2\text{-}EtOBenz)_3(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$.

На основании анализа расщепления переходов в спектрах люминесценции комплексов европия(III) установлено, что в комплексах с 2-EtOBenzH координационный узел имеет кубическую симметрию, с 2,4,6-EtOBenzH – ромбическую симметрию. Определены относительные квантовые выходы люминесценции комплексных соединений.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛО[1,5-а]ХИНАЗОЛИНА РЕАКЦИЕЙ БЕТА-ЦИКЛОКЕТОЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИМЕРА МАЛОНОНИТРИЛА

А.М. Семенова[1,2], Н.А. Аксенов[3], В.В. Доценко[1,3]

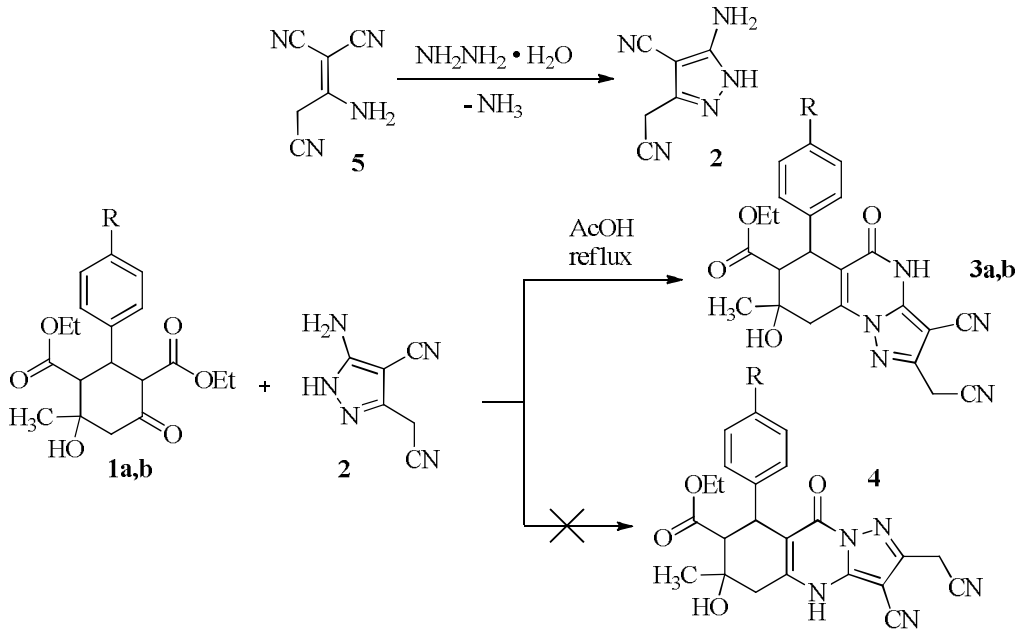
[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[2]Северо-Кавказская государственная гуманитарно-технологическая академия, медицинский институт, г. Черкесск, Россия

[3]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

victor_dotsenko_@mail.ru

Легко доступные реакцией ароматических альдегидов с ацетоуксусным эфиром β-циклокетолы **1** представляют собой перспективные комплексообразователи и реагенты для тонкого органического синтеза. Установлено, что циклокетолы **1a,b** реагируют с продутом реакции димера малононитрила с гидразином – 5-амино-3-(цианометил)-1H-пиразол-4-карбонитрилом **2** в среде кипящей AcOH с образованием ранее не описанных производных 4,5,6,7,8,9-гексагидропиразоло[1,5-а]хиназолина **3a,b**, представляющих собой перспективные полидентатные лиганды. При этом изомерные структуры типа **4** не образуются, что доказано с привлечением методов двумерной ЯМР-спектроскопии (^{1}H-^{13}C HSQC, HMBC).



СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АДДУКТОВ МИХАЭЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДИТИОМАЛОНДИАМИДА И АРИЛМЕТИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТЫ МЕЛЬДРУМА

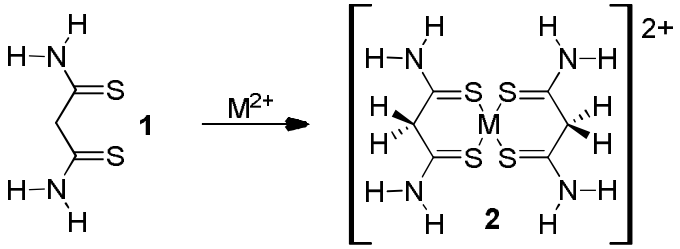
А.Э. Синоцко[1], Н.А. Аксенов[2], В.В. Доценко[1,2]

[1]Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

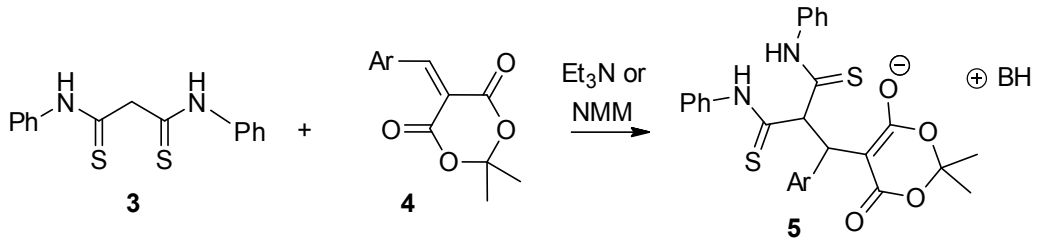
[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

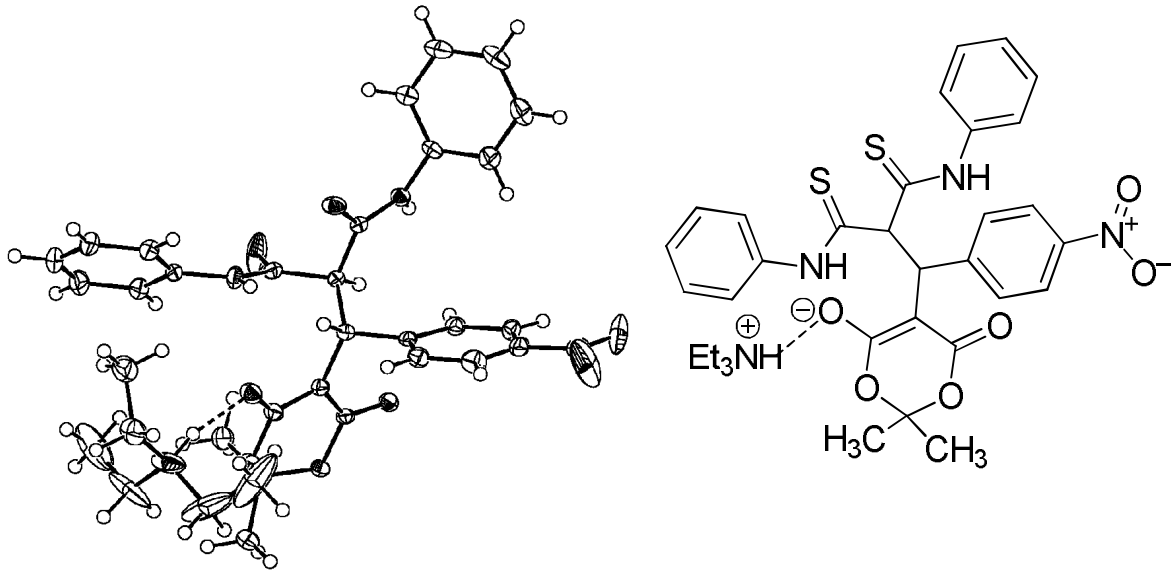
sinotsko@mail.ru

Дитиомалонамид **1** может образовывать катионные комплексные соединения со многими переходными металлами, выступая в качестве бидентантного лиганда. Комплексы чаще всего имеют плоскую квадратную конфигурацию (например, как в структуре **2**, M = Pd, Ni, Mo), что подтверждается данными электронной спектроскопии [1]. Описаны также комплексы Ni^{2+} различного строения, Co^{2+}, Ag^{+}, Cu^{+}, Cu^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, которые имеют S,S- или S,N-конфигурацию, в зависимости от типа металла и строения лиганда [1–4].



Способы получения дитиомалондианилидных комплексов в существенной мере ограничены разнообразием доступных лигандов. Нами разработан способ получения новых лигандов дитиомалонамидного типа, основанный на присоединении дитиомалондианилида **3** по Михаэлю к активированным алкеновым производным кислоты Мельдрума **4**. Образующиеся аддукты солевого типа **5** представляют собой кристаллические вещества желтого цвета, охарактеризованные комплексом спектральных методов, а также методом РСА (см. рисунок).





Строение аддукта Михаэля, полученного из 4-нитро-бензилиденового производного кислоты Мельдрума и дитиомалондианилида в присутствии триэтиламина (данные РСА)

1. De Beukeleer S.H.J., Desseyn H.O. The spectroscopic study of cationic complexes of dithiomalonamide with Ni(II), Pd(II) and Pt(II) // Spectrochim. Acta, Part A. 1995., V. 51., № 10., P. 1617 – 1633.

2. Pellacani G.C., Peyronel G., Feltri T., Menabue L. Copper(I) and silver(I) complexes of dithiomalonamide, NN′-dimethyl-and NN′-diphenyl-dithiomalonamide // Spectrochim. Acta, Part A., 1976., V. 32., № 2., P. 285 – 289.

3. Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Shumilova T.A. Mild template synthesis in the Cu(II)-dithiomalonamide-formaldehyde ternary system // Russ. J. Gen. Chem. 2008., V. 78., № 2., P. 258.

4. Pellacani, G.C., Peyronel G., Malavasi W. Antimony and bismuth trihalide complexes of dithiomalonamide, N,N′-dimethyl- and N,N′-diphenyldithiomalon-amide // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977., V. 39., № 10., P. 1855 – 1857.

СИНТЕЗ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ РЯДА ПИРАНО[2,3-d]ПИРИМИДИНА ИЗ S-АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

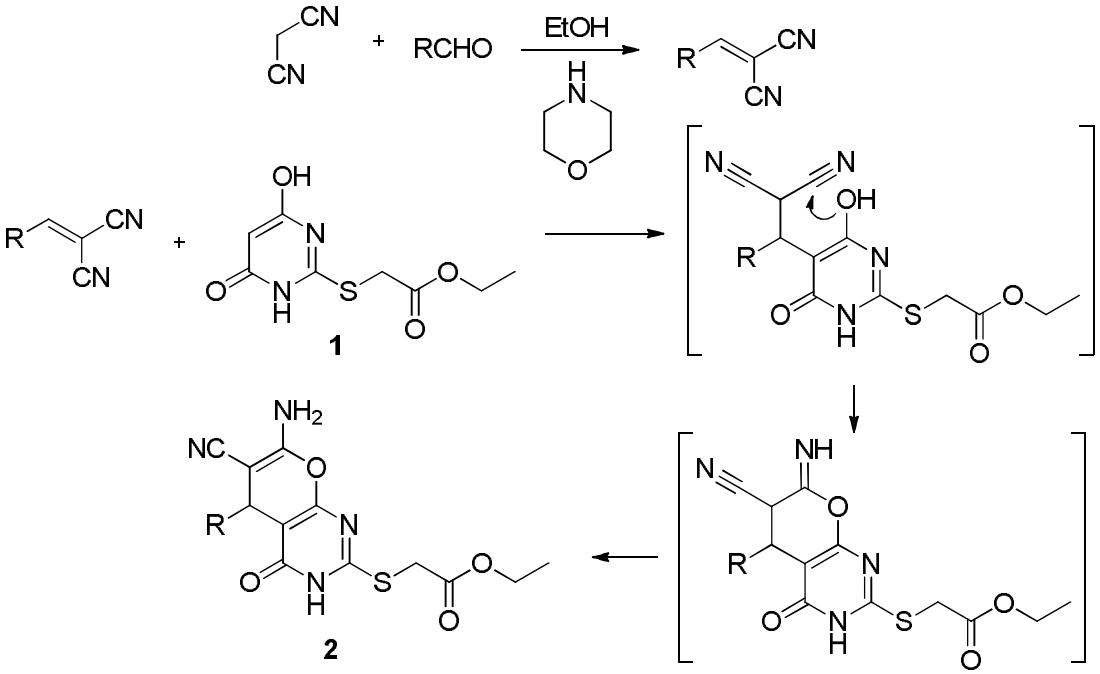
Д.Т. Тебиев[1], В.В. Доценко[1,2]

[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[2]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

tebiy1838@mail.ru

Исходя из S-алкильных производных тиобарбитуровой кислоты **1**, нами был осуществлен синтез новых производных пирано[2,3-d]пиримидина **2**. Благодаря наличию нескольких координационных центров и возможностей функционализации, соединения **2** представляют интерес как полидентатные лиганды. На первой стадии многокомпонентного процесса происходит конденсация малононитрила с альдегидами под действием каталитических количеств морфолина. Далее введенное в реакцию производное тиобарбитуровой кислоты **1** реагирует с образовавшимися арилиденмалононитрилами по Михаэлю с дальнейшей каскадной гетероциклизацией и образованием соединений **2** с выходами до 82%. Строение полученных продуктов подтверждается данными ИК-, ЯМР-спектроскопии, а также РСА.



СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И БЕНЗО-15-КРАУН-5, СОДЕРЖАЩИХ ЦИАНОАЦЕТАМИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

Е.А. Чигорина[1], В.Н. Глушко[1], Л.И. Блохина[1], Л.А. Скоробогатько[2], В.В. Доценко[2,3]

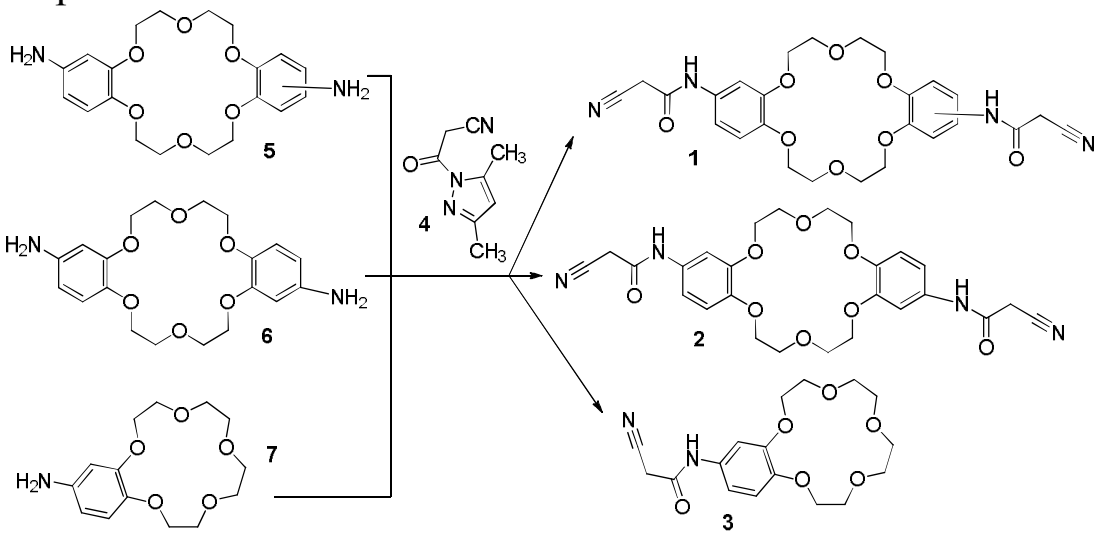
[1] НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, г. Москва, Россия

[2]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[3]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

echigorina@mail.ru

Производные краун-эфиров с середины 1960-х годов прочно занимают важное место как в общей синтетической практике, так и в арсенале реагентов для селективного комплексообразования. Данное направление супрамолекулярной химии активно развивается за счет внедрения в практику новых производных гетерокраун-эфиров, лариат-эфиров и других функциональных производных. Ранее нами был разработан способ получения аминов ряда 18-краун-6 и 15-краун-5, а также изучены некоторые превращения [1–3]. Развивая химию данных соединений, мы синтезировали цианоацетамиды **1 – 3**, исходя из 3,5-диметил-1-цианоацетилпиразола **4** [4] и аминов **5 – 7**. Диамин **5** является смесью *цис*- и *транс*- изомеров, диамин **6** – чистый *транс*-изомер.



Полученные соединения **1 – 3** перспективны как для реакций комплексообразования, так и в качестве реагентов для получения гетероциклических систем с фрагментом краун-эфира. Строение синтезированных соединений изучено с привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии.

ИК-спектр соединения **2**

1. Садовская, Н.Ю., Глушко, В.Н., Барышникова, М.А., Афанасьева, Д.А., Жила, М.Ю., Белусь, С.К. Синтез и исследование медных комплексов некоторых азометиновых производных монобензокраун-эфиров // ЖОХ. 2019., Т. 89., № 3., С. 412 – 418.

2. Глушко В.Н., Садовская Н.Ю., Блохина Л.И., Жила М.Ю., Белусь С.К., Ващенкова Е.С., Шмелёва И.А. Получение изомеров динитро- и диаминопроизводных полициклических краун-эфиров дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8 // ЖОХ. 2018., Т. 88., № 8., С. 1273 – 1279.

3. Садовская, Н.Ю., Глушко, В.Н., Ретивов, В.М., Белусь, С.К., Гроховский, В.В. Синтез и свойства макрогетероцикли-ческих азометинов на основе 4-аминобензо-15-крауна-5 // ЖОХ. 2015., Т. 85., № 12., С. 2041 – 2048.

4. Чигорина, Е.А., Доценко, В.В. 3,5-Диметил-1-циано-ацетилпиразол – эффективный цианоацетилирующий агент и новый строительный блок для синтеза гетероциклических соединений // ХГС. 2012., № 8., С. 1216 – 1236.

СИНТЕЗ ЦИАНОАЦЕТАМИДНОЙ БИБЛИОТЕКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ

Е.А. Чигорина[1], Л.А. Скоробогатько[2], Т.С. Дидикина[2], Д.Ю. Лукина[2], В.В. Доценко[2,3]

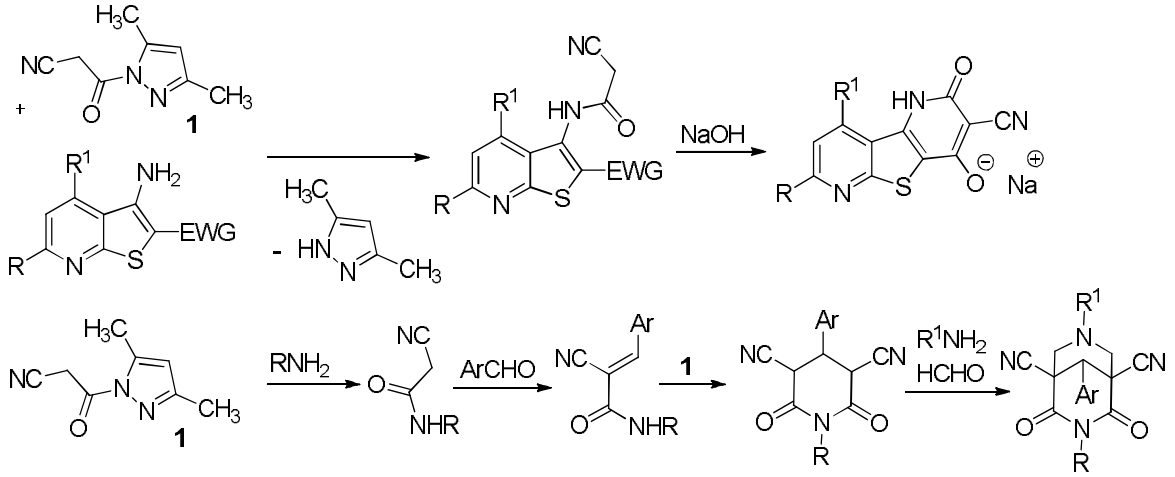
[1] НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, г. Москва, Россия

[2]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[3]Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

chigorina@irea.org.ru

Цианоацетамиды являются важными билдинг-блоками для конструирования различных полидентатных лигандов [1]. Наиболее удобным реагентом для цианоацетилирования является цианоацетилпиразол **1** [1]. Нами, исходя из ряда функционально замещенных аминов, получена библиотека различных цианоацетамидов, дальнейшая циклизация которых приводит к образованию гетероциклических продуктов с координирующими свойствами.



Строение синтезированных соединений изучено с привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии.

1. Чигорина Е.А., Доценко В.В. 3,5-Диметил-1-циано-ацетилпиразол – эффективный цианоацетилирующий агент и новый строительный блок для синтеза гетероциклических соединений // ХГС. 2012., № 8., С. 1216 – 1236.

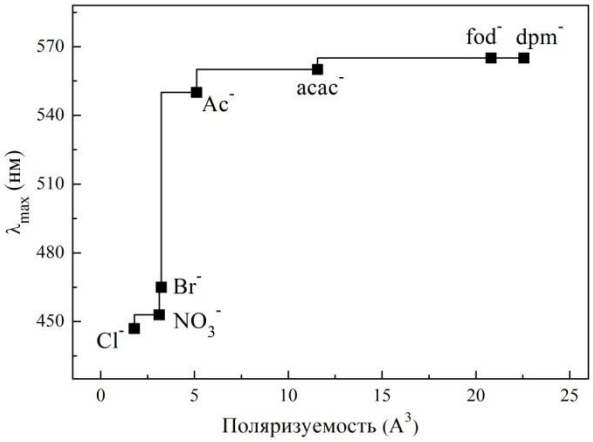
ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ

Н.Ф. Бурангулова, С.М. Якупова, К.С. Василюк, Д.И. Галимов
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа, России
EliseevaSM@yandex.ru

Соединения двухвалентного европия, обладающие ярко выраженной способностью к яркой фотолюминесценции (ФЛ), находят широкое практическое применение в разных областях науки и техники [1]. Поэтому разработка новых способов получения комплексов Eu(II) и изучение их люминесцентных свойств являются актуальными задачами.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния координационного окружения на ФЛ иона двухвалентного европия в составе комплексов $EuL_2(THF)_{2-4}$ (L = Cl, Br, NO_3, fod, dpm, acac, CH_3COO). Комплексы $EuL_2(THF)_{2-4}$ синтезированы по оригинальной методике [2, 3] при взаимодействии $EuL_{2-3}(H_2O)_{1-6}$ с диизобутилалюминийгидридом $^iBu_2AlH$ в среде тетрагидрофурана (ТГФ, THF). Спектры ФЛ растворов $EuL_2(THF)_{2-4}$ в ТГФ содержат широкие диффузные максимумы, характерные для *fd*-люминесценции иона Eu^{2+}. Для $EuL_2(THF)_{2-4}$ (L = Cl, NO_3 и Br) максимумы ФЛ (λ_{max} = 447, 453 и 465 нм) регистрируется в сине-голубой области видимого спектра. При фотовозбуждении органических комплексов $EuL_2(THF)_{2-4}$ (L = CH_3COO, acac, fod, dpm) наблюдается зеленая люминесценция (λ_{max} = 550 – 565 нм). Длинноволновое смещение максимумов ФЛ иона Eu^{2+} из характерной сине-голубой области спектра в зеленую часть обусловлено большой подверженностью излучательного перехода конфигурации $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ в ионе $Eu^{2+}*$ внешнему влиянию в отличие от экранированного $4f^65d^1$ оболочками внутреннего *ff*-перехода в ионе $Eu^{3+}*$, излучающего только в красной области спектра. Такая «не защищенность» возбужденного $5d^1$-уровня иона $Eu^{2+}*$ приводит к проявлению известного нефелоксетического эффекта, обусловленного влиянием электронного облака аниона-лиганда (L), приводящего к увеличению степени ковалентности связи Eu^{2+}–L и снижению энергии этого излучательного уровня $Eu^{2+}*$. Наши оценки

показали, что чем больше средняя поляризуемость лиганда L, тем больше степень влияния его электронного облака (см. рисунок) и смещение максимумов ФЛ. Таким образом, координационное окружение существенно влияет на положение максимума в спектре ФЛ иона Eu^{2+} и может быть использовано для получения координационных соединений европия(II) с заданными люминесцентными свойствами.



Зависимость положений максимумов спектров ФЛ иона Eu^{2+} от средней поляризуемости лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00201 Мол_а.

1. Basal L.A., Allen M.J., Synthesis, Characterization, and Handling of Eu^{II}-Containing Complexes for Molecular Imaging Applications // Front. Chem. 2018., V. 6., P. 65.

2. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I., The first registration of a green liquid-phase chemiluminescence of the divalent Eu^{2+}* ion in interaction of β-diketonate complexes $Eu(acac)_3 \cdot H_2O$, $Eu(dpm)_3$, $Eu(fod)_3$ and $Eu(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$ with $Bu^i{}_2AlH$ in THF with the participation of oxygen // RSC Adv. 2015., V. 5., P. 52132 – 52140.

3. Bulgakov R.G., Eliseeva S.M., Galimov D.I., Peculiarities of bright blue liquid-phase chemiluminescence of the Eu^{2+}* ion generated at interactions in the systems $EuX_3 \cdot 6H_2O$-THF-$R_{3-n}AlH_n$-O_2 (X = Cl, NO_3; R = Bu^i, Et and Me; n = 0, 1) // J. Lumin. 2016., V. 172., P. 71 – 82.

КОМПЛЕКСЫ 3-, 5- И 7-АМИНОХИНОЛИНОВ С АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ ЦИНКА(II) И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

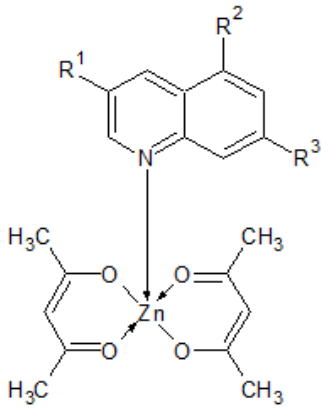
В.В. Чесноков, И.Е. Уфлянд

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

chesnokovbas@gmail.com

Ранее нами в ходе исследований люминесцентной активности комплексов на основе нехелатирующих аминопроизводных хинолина были получены молекулярные комплексы ацетилацетоната цинка (II) с 2-, 4- и 6-аминохинолинами и 5-амино-4,6-диметилхинолином, среди которых все соединения, кроме комплекса 4-аминохинолина, демонстрируют в растворах дихлорметана интенсивную флуоресценцию области 373 – 460 нм с высокими значениями квантовых выходов (0,21 – 0,40).

В продолжение данной работы получены аналогичные соединения ацетилацетоната цинка(II) на основе 3-, 5- и 7-аминохинолинов **1**, **2** и **3**:



1: $R_1 = NH_2$, $R_2 = H$, $R_3 = H$;

2: $R_1 = H$, $R_2 = NH_2$, $R_3 = H$;

3: $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = NH_2$.

Согласно данных ИК, ЯМР и элементного анализа молекулы **1 – 3** имеют состав аминохинолин-хелат цинка 1:1, аналогично ранее полученным соединениям. Соединения **1 – 3** в растворе дихлорметана демонстрируют синюю люминесценцию, параметры которой планируется изучить в дальнейшем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00876

ТЕТРАД ЭФФЕКТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С АЛЬФА-АМИНОКИСЛОТАМИ

Н.Н. Буков
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
bukov@chem.kubsu.ru

Лантаноидный тетрадный эффект фракционирования лантаноидов впервые был установлен экспериментально при изучении экстракции редкоземельных элементов в системах водных фаз, а также между органической и водной фазами [1]. Тетрадный эффект – это нарушение монотонности изменения некоторых свойств соединений лантаноидов, выраженное в разделении их на 4 группы (тетрады) с образованием зигзагообразной кривой: La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho и Er-Tm-Yb-Lu. Для каждой тетрады в спектре свойств лантаноидов образуются небольшие изгибы, границы которых проходят между Nd и Sm, по Gd и между Ho и Er.

На кафедре ОНХиИВТвХ Кубанского госуниверситета проводится систематическое исследование координационной химии природных аминокислот [2]. На примере комплексообразования лантаноидов с альфа-аминокислотами показано различие тетрад эффектов (W- или M-тип) для логарифмов констант устойчивости и термодинамических функций (ΔH, ΔS, ΔG) образующихся комплексов лантаноидов с валином, гистидином и аспарагиновой кислотой.

Показано, что характер проявления тетрад эффекта определяется выполнением определенных условий, в частности, сохранением координационного числа комплексов в растворах и кристаллического строения комплексов одного состава в ряду лантаноидов.

1. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.A. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III)м // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969., V. 31., № 7., P. 2271 – 2272.

2. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Болотин С.Н., Волынкин В.А. Координационная химия природных аминокислот. М.: Наука. 2007., 247 с.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ПРИСУТСТВИЯ ХРОМА(III) И ХРОМА(VI) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.Н. Буков, А.С. Тимченко, С.Л. Кузнецова
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
bukov@chem.kubsu.ru

Хорошо известно, что соединения хрома обладают высоким токсичным действием. Многочисленные исследования биологов и гигиенистов показывают, что хром как в шести-, так и в трехвалентной форме проявляет весьма высокую биологическую активность, накапливаясь в живом организме. Так ПДК для водных растворов Cr^{3+} и Cr^{6+} составляет 0,5 и 0,05 мг/л, соответственно [1]. И хотя соединения хрома в степени окисления Cr^{3+} представляют на порядок меньшую экологическую опасность, чем соединения Cr^{6+}, следует учитывать, что в водных растворах в зависимости от окислительно-восстановительных аэробных условий и pH водной среды эти ионы могут находиться в некотором равновесии, переходя из одной формы в другую [2].

Для определения концентрации одновременно присутствующих в водном растворе объектов окружающей среды этих ионов нами был использован спектрофотометрический метод анализа. Учитывая, что электронные спектры аквакомплексов иона Cr^{3+} и соединений Cr^{6+} имеют различные полосы поглощения в области 200 – 800 нм, удалось установить аналитически определяемые диапазоны концентраций этих ионов при их совместном присутствии в водном растворе. Установлены как максимальные, так и минимальные концентрации этих ионов, позволяющие использовать спектрофотометрический метод анализа.

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315-03.

2. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука. 1979., 221 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ С ПРИРОДНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Д.А. Линдт, В.А. Волынкин
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
Chem.lindt_d.a@mail.ru

Современная химия комплексов аминокислот достаточно разнообразна и, несмотря на интенсивное изучение их в течение нескольких десятков лет, актуальность данной тематики не уменьшается и по сей день. Сложность в изучении этих соединений заключается в наличии нескольких координационных центров, их хиральности и полидентантности.

Были получены комплексные соединения кобальта, никеля и марганца, с гистидином, орнитином, глутамином и аспарагином.

Комплексные соединения были исследованы методами ИК-спектроскопии и комплексонометрического титрования.

В гистидинате кобальта наблюдается смещение на 71 $см^{-1}$ в области валентных колебаний аминогруппы, что говорит об участии в координации группы $-NH_2$, а также наблюдаются смещения на 37 $см^{-1}$ в области колебаний карбоксильной группы, что свидетельствует об образовании связи металла с карбоксильной группой. В гистидинате марганца имеются смещения в области валентных колебаний аминогруппы, а также карбоксильной группы, что свидетельствует о бидентнтной координации лиганда.

В аспарагинате никеля отсутствуют смещения в области валентных колебаний аминогруппы. Однако имеются смещения в области карбоксильных групп аминокислоты, что свидетельствует об образовании связи по карбоксильной группе. В аспарагинате кобальта не наблюдаются смещения в области валентных колебаний аминогруппы. В области колебаний карбоксильной группы имеется смещение на 57 $см^{-1}$, что говорит о координации комплексного соединения по карбоксильной группе. В аспарагинате марганца отсутствуют смещения в области аминогруппы, однако в области колебаний карбоксильной группы имеются смещения, что говорит о

наличии координации по карбоксильной группе.

В глутаминате кобальта не наблюдаются смещений в области валентных колебаний аминогруппы, но имеются смещения в области колебаний карбокисильных групп аминокислоты на 28 и 35 $см^{-1}$, что указывает на координацию по карбоксильным группам аминокислоты. В глутаминатах никеля и марганца также отсутствуют смещения частот в области валентных колебаний аминогруппы, что свидетельствует об образовании связи по карбоксильной группе.

В орнитинате никеля наблюдаются изменения в области валентных колебаний аминогруппы, а также смещения в области карбоксильной группы, что свидетельствует о бидентантной координации лиганда. У орнитината марганца имеются смещения только в области карбоксильной группы, что говорит об образовании связи по карбоксильной группе. В орнитинате кобальта присутствуют смещения в области колебаний карбоксильной группы, что свидетельствует о координации через карбоксильную группу.

Исходя из представленных данных можно предположить следующую стехиометрию полученных комплексных соединений:

1. $Co[His]_2$, $Ni[His]_2$, $Co[Orn]_2$, $Mn[His]_2$, $Mn[Asp]_2$ $Co[Glu]_2$, $Ni[Orn]_2$ $Ni[Asp]_2$, $Co[Asp]_2$ имеют стехиометрическое соотношение 1:2 с координацией по карбоксильной группе.
2. $Ni[Glu]_2$ имеет стехиометрическое соотношение 1:2 с координацией по карбоксильной и аминогруппам.
3. Mn[Glu], Mn[Orn] имеют стехиометрию 1:1 с координацией по карбоксильной группе.

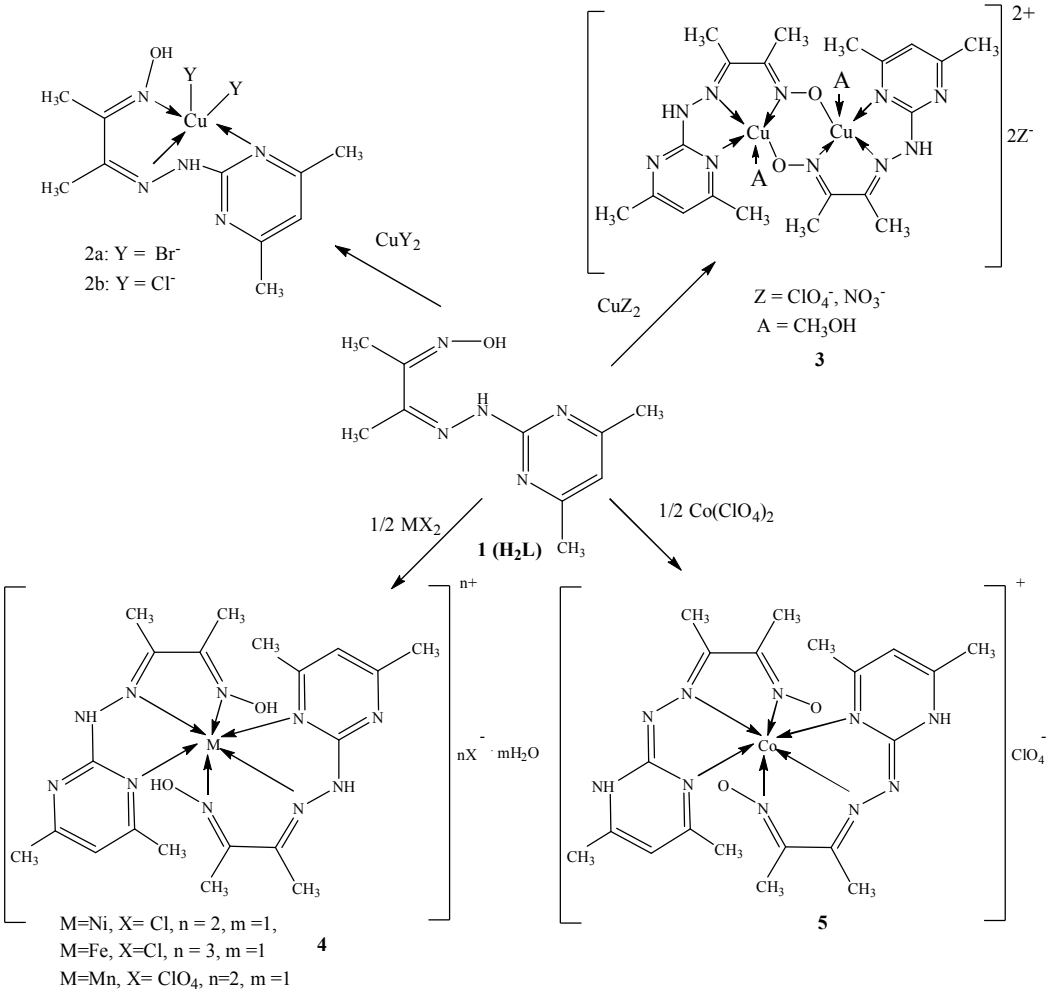
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИЛГИДРАЗОНА ДИАЦЕТИЛМОНОКСИМА

В.Е. Лебедев, Л.Д. Попов, Ю.П. Туполова, И.Н. Щербаков, А.А. Цатурян, В.А. Четверикова, В.В. Луков

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

lebedevchimfak@gmail.com

На основе нового гетарилгидразона 1 (H_2L) – продукта конденсации 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина и диацетилмоноксима синтезированы моно- и биядерные комплекса Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III) и Co(III). Синтез соединений проводился по схеме 1.



Полученные соединения исследовались методами элементного анализа, ЯМР ^{1}H, ИК, ЭПР, EXAFS-спектроскопии,

магнетохимии и РСА. Показано, что в зависимости от природы ацидо-лиганда, металла-комплексообразователя и условий синтеза образуются комплексы различного состава и строения.

При взаимодействии соединения 1 с хлоридом и бромидом меди(II) образуются моноядерные комплексы состава $[Cu(H_2L)Br_2]\cdot H_2O$ (2a), $[Cu(H_2L)Cl_2]$ (2b). Показано, что наличие кристаллизационной воды в комплексе 2a приводит к разной упаковке молекул металлохелатов в монокристалле и, как следствие, обуславливает различие в магнитных свойствах соединений 2a и 2b. Параметры межмолекулярного обменного взаимодействия для комплекса 2a составляют: 2J = +5,5 $см^{-1}$ и zJ' = –0,54 $см^{-1}$, а для комплекса 2b: 2J= –2,20 $см^{-1}$ и zJ'= +0,62 $см^{-1}$.

При взаимодействии гетарилгидразона 1 с перхлоратом и нитратом Cu(II) были получены комплексы биядерного строения с мостиковыми N-O связями депротонированного оксимного фрагмента. Состав соединений отвечает общим формулам $[Cu_2(HL)_2\cdot 2CH_3OH]\cdot 2ClO_4$ и $[Cu_2(HL)_2]\cdot 2NO_3$. Исследование комплексов 3 показало, что они характеризуются плоским строением обменного фрагмента, что обуславливает сильное обменное взаимодействие антиферромагнитного типа между ионами меди. Металлохелат $[Cu_2(HL)_2\cdot 2CH_3OH]\cdot 2ClO_4$ оказался диамагнитным при комнатной температуре.

Синтез металлохелатов с различными солями Fe(III), Ni(II), Co(II) и Mn(II) в соотношении 2:1 (лиганд : металл) приводит к получению моноядерных комплексов состава $[M(H_2L)_2]\cdot nX\cdot mH_2O$ (3) и $[Co(HL)_2]\cdot ClO_4$ (4). Величины эффективных магнитных моментов комплексов 3 не зависят от температуры и соответствуют высокоспиновым состояниям ионов металлов с искаженно-октаэдрическим строением координационного узла. Комплекс 4 оказался диамагнитным, что характерно для низкоспиновых комплексов кобальта в степени окисления +3. Таким образом, показано, что при комплексообразовании происходит окисление Co^{2+} в Co^{3+}.

Работа выполнена в рамках Программы развития ЮФУ (внутренний грант № ВнГр-07/2017-29).

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ 2-(4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИН-2-ИЛ)ГИДРАЗОНА АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

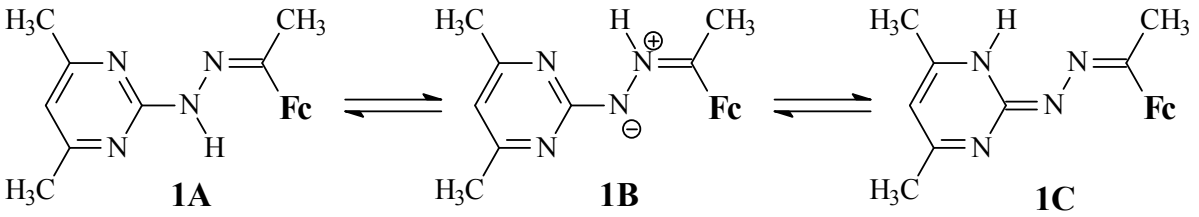
Е.А. Распопова[1], Е.Р. Коломенская[1], С.И. Левченков[1,2], Ю.О. Ткачева[1], Ю.П. Туполова[1], С.А. Кириченкова[1], Я.С. Ширяева[1]

[1]*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*
ulianna-t@mail.ru

Интерес к лигандным системам на основе пиримидилгидразина обусловлен, прежде всего, их разнообразной биологической активностью. Известно, что вещества, содержащие пиримидиновый фрагмент обладают антивирусными, противоопухолевыми, бактерицидными свойствами [1] Основой использования именно этих гетероциклических соединений в медицинской химии служат две гипотезы о возможности их действия, как ингибиторов синтеза нуклеиновых кислот в клетках или транспортных молекул, осуществляющих доставку фармакофорных групп к ингибируемой биологической мишени.

В качестве объектов настоящего исследования был выбран 4,6-диметилпиримидилгидразон ацетилферроцена и его комплексы с переходными металлами. 4,6-диметилпиримидилгидразон ацетилферроцена **1** был получен взаимодействием ацетилферроцена и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина.

Наличие подвижного протона и нескольких донорных атомов азота предопределяет возможность существования соединения **1** в трёх таутомерных формах: гидразонной **1A**, цвиттер-ионной **1B** и азинной **1C**.

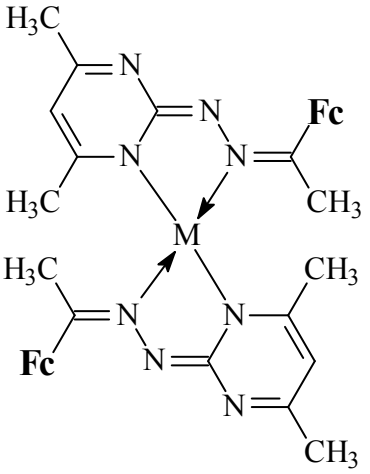


Для оценки относительной устойчивости таутомерных форм был выполнен квантово-химический расчёт геометрии и полной

энергии таутомеров в газовой фазе и в этанольном растворе (DFT/B3LYP/6-311G(*d*)). Наиболее устойчивой является гидразоновая форма **1A**. Взаимодействием 4,6-диметилпиримидилгидразона ацетилферроцена **1** (**H_2L**) с ацетатами меди(II) и цинка(II) были получены комплексы, состав которых отвечает общей формуле $M(HL)_2$. В ИК-спектрах комплексов по сравнению со спектром гидразона **1** отмечено исчезновение полосы поглощения валентных колебаний NH-группы и низкочастотное смещение на ~30 $см^{-1}$ полосы поглощения, отнесённой к колебаниям азометиновой C=N связи, что указывает на участие азометинового атома азота в координации к иону металла.

Эффективный магнитный момент медного комплекса **2** составляет при комнатной температуре 2,32 М.Б. Такое значение характерно для тетраэдрического комплекса меди(II); образование плоскоквадратного комплекса в данном случае исключается по геометрическим соображениям.

Таким образом, на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и магнетохимии, комплексам **2** и **3** можно приписать следующее строение с тетраэдрической конфигурацией координационного узла.



M = Cu (**2**), Zn (**3**)

1. Prins R., Korswagen A.R., Kortbeek A.G.T.G. Decomposition of the ferricenium cation by nucleophilic reagents // J. Organometal. Chem. 1972., V. 39., № 2., P. 335.

ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОН 2-(ДИФЕНИЛФОСФИН)БЕНЗАЛЬДЕГИДА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Е.А. Распопова[1], Ю.О. Ткачева[1], Я.С. Ширяева[1], А.Н. Морозов[1], С.В. Сазанович[1], С.И. Левченков[1,2]

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

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

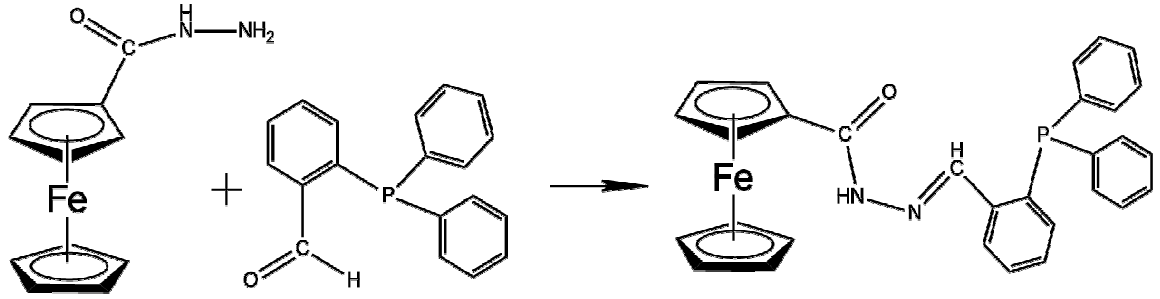
ulianna-t@mail.ru

Производные ферроцена могут содержать самые различные хелатофорные группы, что обусловливает огромное разнообразие структур выделенных комплексов.

Многолетнее изучение металлоценов показало, что они имеют широкую практическую применимость. [1 – 2]. При этом как практический, так и непосредственно теоретический интерес представляют молекулярные комплексы на основе ферроцена, его производные, позволяющие получать внутрикомплексные соединения, целый ряд гетерометаллических производных. Они находят применение, наряду с металлоценсодержащими полимерами, в качестве полупроводниковых материалов в электронике, катализаторов в органическом синтезе и т.д.

Ранее был выполнен большой цикл работ по получению лигандных систем, содержащих ферроценовый фрагмент – продуктов конденсации гидразида ферроценмонокарбоновой кислоты с различными альдегидами и кетонами [3].

В продолжение ведущихся исследований, была синтезирована новая лигандная система – продукт конденсации гидразида ферроценмонокарбоновой кислоты и 2-(дифенилфосфино)бензальдегида.

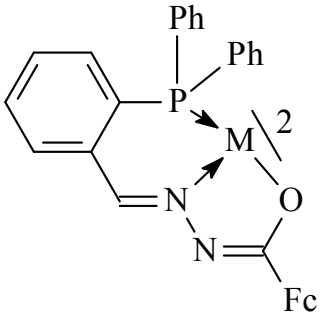


Полученный гидразон был изучен методами ИК-, ПМР- и электронной спектроскопии.

В H^1 ЯМР-спектре лиганда зарегистрирована группа протонов монозамещенной ферроценовой структуры, представляющая собой набор из одного пятипротонного и двух двупротонных синглетов с химическими сдвигами 4,12 (5H), 4,44 (2H) и 4,93 (2H).

Строение ферроценоилгидразона 2-(дифенилфосфино)-бензальдегида подтверждено так же данными ЯМР спектроскопии на ядре ^{13}C, в том числе с применением 2D-методик корреляционной спектроскопии (COSY, NOESY).

Гидразон вступает в реакции комплексообразования с ацетатами Ni(II) и Zn(II). Полученные комплексы изучены методами ИК-, ЯМР-спектроскопии (в случае комплекса Zn(II)) и магнетохимии (в случае комплекса Ni(II)). На основании полученных данных комплексам можно приписать строение, с участием в координации атома фосфора в соответствии с рисунком 2.



1. Кочеткова Н.С., Крынкина Ю.К. Практическое использование циклопентадиенильных комплексов переходных металлов // Усп. хим. 1978., Т. 47., № 5., С. 934.

2. Kogan V.A., Morozov A.N. Ferrocene-basel metallochelates in elektron strukture and high-tempreture compounds. Nova Science Publishers: USA. 1996., P. 75.

3. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Распопова Е.А., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Бурлов А.С., Александров Г.Г., Коган В.А. Ферроценоилгидразон 2-n-тозиламинобензальдегида: строение, свойства и комплексообразующая способность // Журн. общейхимии. 2015., Т. 85., № 1., С. 135.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Е.А. Распопова[1], Н.А. Демиденко[1], Л.Д. Попов[1], С.И. Левченков[1,2], Я.С. Ширяева[1]

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

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

el_ras@mail.ru

Основание Шиффа (азометины) постоянно привлекают внимание исследователей благодаря их использованию в различных областях науки и техники: бионеорганической химии, координационной химии, требохимии, фармацевтической химии, фотохимии, супромолекулярной химии. Комплексы с азометинами так же обладают многочисленными полезными свойствами: магнитными [1], фотоактивными [2], каталитическими [3], биоактивными [4] и т.д. Наличие в молекуле основания Шиффа сульфамидного фрагмента и гетероциклического зачастую приводит к интересным свойствам.

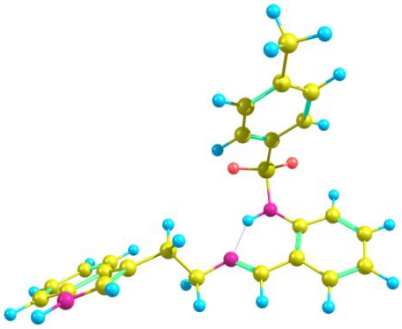
В продолжение исследований по изучению комплексообразующих свойств азометинов и гидразонов 2-N-тозиламинобензальдегида нами был синтезировано и исследовано основание Шиффа – продукт конденсации 2-N-тозиламинобензальдегида и триптамина (I) и ряд комплексов на его основе. Состав и строение соединения (I) установлены методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Соединение может существовать в виде двух основных таутомерных форм: аминной (Ia) и иминновой (Ib). Соединение (I) было изучено методами ИК-, ЯМР- и электронной спектроскопии. Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии позволяют предположить, что основной формой является аминная.

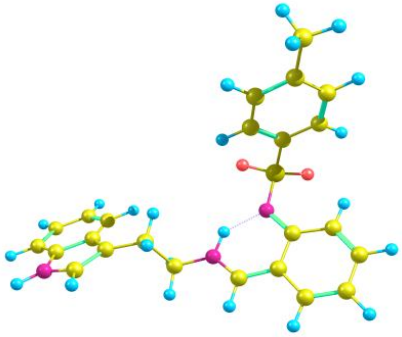
Для оценки относительной устойчивости таутомеров был проведен квантово-химический расчёт их полной энергии и геометрии в газовой фазе и в этанольном растворе, по данным расчетов, более устойчивым является аминный таутомер (Ia).

Взаимодействием азометина (I) (H_2L) в метаноле с ацетатами цинка(II), меди(II), никеля(II), кобальта(II) и хлоридом железа(III)

получены комплексы (II) – (V) состава ML_2 (M = Zn, Cu, Ni, Co) и комплекс (VI) состава FeL_2Cl. Состав и строение комплексов установлено методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, магнетохимии и РСА (для комплекса кобальта).

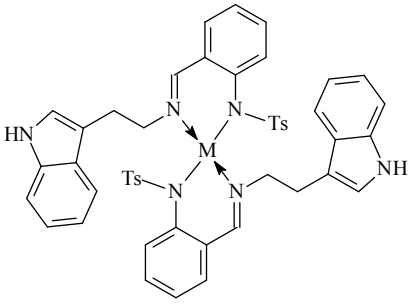


(Ia)

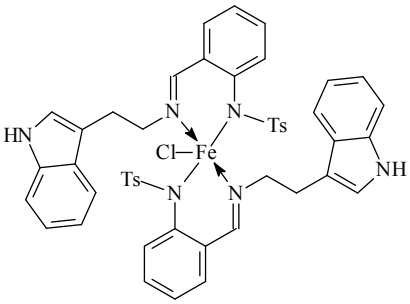


(Ib)

Общий вид наиболее устойчивых конформеров таутомерных форм соединения (I) по данным расчётов



II (M=Zn), **III** (M=Cu), **IV** (M=Ni), **V** (M=Co)



VI

1. Garnovski A.D., Nivorozhkin A.Z., Minkin V.I. Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates // Coord. Chem. Rev. 1993., V. 126., № 1 – 2., P. 1.

2. Метелица А.В., БурловА.С., Безуглый С.О. и др. Люминесцирующие комплексы с лигандами, содержащими связь C=N // Коорд. химия. 2006., Т. 32., № 12., С. 894.

3. Liu X., Manzur C., Novoa N. et al. Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis // Coord. Chem. Rev. 2018., V. 357., P. 144 – 172

4. Sarkas S., Dey K. A series of transition and non-transition metal complexes from a N_4O_2 hexadentate Schiff base ligand: Synthesis, spectroscopic characterization and efficient antimicrobial activities // Spectrachimika Acta. A. 2010., V. 77., № 4., P. 740.

СЕКЦИЯ

МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ МНПВО В ИНТЕРПРЕТАЦИИ СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ И ИНТЕРМЕДИАТОВ БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Т.В. Берестова, Л.Г. Кузина, А.Г. Мустафин
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия
berestovatv@gmail.com

Стерео- и структурная организация комплексных соединений имеет первостепенное значение в оценке их биологической активности.

В то же время, идентификация структурных изомеров комплексов биогенных металлов, а также установление интермедиатов биохимических реакций, осуществляющихся с участием d-металлов, представляет собой достаточно сложную, не тривиальную задачу современной координационной химии.

Методом ИК-спектроскопии МНПВО и DFT моделированием исследованы структурные изомеры хелатных бис- и разнолигандных аминокислотных комплексов Cu(II), Co(II), Ni(II) и других металлов. Сделаны отнесения характеристических валентных колебаний структурных изомеров комплексов в средневолновой области ИК-спектра [1]. Конформеры, реализующиеся в кристаллической упаковке комплексов, установлены методом квантовохимического моделирования в соответствии с их локальными минимумами и по наилучшей сходимости с экспериментальными ATR-FTIR-характеристиками.

В рамках изучения окисления *L*-цистеина с участием серосодержащих солей металлов с помощью ИК-спектроскопии МНПВО установлены интермедиаты реакции и сделаны отнесения их характеристических частот поглощения.

1. Berestova T.V., Kuzina L.G., Amineva N.A., Faizrakhmanov I.S.; Massalimov I.A., Mustafin A.G. ATR-FTIR spectroscopic investigation of the *cis*- and *trans*-bis-(*a*-amino acids) copper(II) complexes // J. Mol. Struct. 2017., V. 1137., P. 260 – 266.

ИНТЕРЕСНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ni-Pb КОМПЛЕКСОВ: СТРУКТУРА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

Н.А. Крючкова[1], В.В. Крисюк[1], И.А. Байдина[1], Г.В. Романенко[2], В.Н. Шаяпов[1]

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

[2]*Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

knatali@ngs.ru

Гетерометаллические комплексы типа [TM(SB)*M(dik)$_n$], хорошо известны, где SB – это тетрадентатные основания Шиффа типа salen или acacen, TM – это переходный металл. Подобные комплексы имеют молекулярную кристаллическую структуру и интенсивно исследовались как молекулярные магнетики, катализаторы и прекурсоры неорганических материалов. Поэтому в большинстве из них использовались комбинации переходных металлов или лантаноиды. С другой стороны комбинация различных металлов и лигандов в одной молекуле позволяет получать интересные и неожиданные свойства. В данном сообщении мы обсуждаем структуру и оптические свойства нескольких комплексов типа Ni(acacen) (**1**), [Ni(acacen)Pb(hfa)$_2$] (**2**) и [(Ni(acacen))$_2$Pb(hfa)$_2$] (**3**) . Показано, что кристаллы комплекса **2** демонстрируют интересные свойства: александритовый эффект, плеохроизм и двойное лучепреломление. Наблюдаемые свойства мы попытались объяснить с точки зрения электронной структуры соединения, для чего применялись квантовохимические расчеты на основе структурных данных.

Квантовохимические расчеты были проведены в программном комплексе Jaguar 7.8, Schrodinger Inc., в рамках теории ДФТ, функционал B3LYP, базис LacVP+* для атомов Pb, M6-31G(TM)+* для остальных атомов. Топологический анализ функции распределения электронной плотности ρ(r) проведен методами квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) и локализации электронной плотности (ELF).

ОЛИГОМЕРЫ β-ДИКЕТОНАТОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.Г. Стариков

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

andr@ipoc.sfedu.ru

β-Дикетонаты металлов являются одним из наиболее изученных классов координационных соединений. Они нашли применение в гомогенном и гетерогенном катализе, благодаря высокой летучести используются для создания металлосодержащих покрытий методом термического осаждения. На основе дикетонатов, включающих радикалсодержащие лиганды, получены магнитно-активные материалы.

Координационная ненасыщенность центрального атома бис-β-дикетонатов переходных металлов способствует их самоассоциации (олигомеризации). Существенная зависимость физико-химических свойств комплексов данного типа, полученных в различных условиях, привела к неоднозначной трактовке их строения.

С целью установления факторов, ответственных за формирование полиядерных структур, проведено систематическое квантово-химическое исследование дикетонатов Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+}. Методом теории функционала плотности (B3LYP/6-311++G(d,p)) с использованием приближений, учитывающих дисперсионные взаимодействия, изучены строение, магнитные свойства и зависимость устойчивости олигомеров от типа металла-комплексообразователя и заместителей в лигандах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (гос. задание № 4.1774.2017/4.6).

1. Starikov A.G., Ivanov D.G., Starikova A.A., Minkin V.I. Dispersion interactions in oligomerization of metal diketonates: quantum chemical calculations // Chem. Papers. 2018., V. 72., №. 4., P. 829 – 839.

МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИЗУЧЕНИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

М.Е. Глазкова, Ю.С. Родина, Т.А. Агеева, О.И. Койфман
Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия
mega2010@mail.ru

Изучение процессов химического окисления металлопорфиринов в органических средах сохраняет свою актуальность многие годы, поскольку оно необходимо для более глубокого понимания различных, в том числе природных, каталитических процессов с участием металлокомплексов порфиринов, а также для синтеза ряда уникальных соединений.

Нами показано, что окисление тетрафенилпорфиринатов цинка (ZnTPP), кобальта и тетра-*пара*-метоксифенилпорфирината меди пероксидами бензоила (ПБ) и лаурила в хлороформе приводит к образованию соответствующих металлоизопорфиринов. Спектрально это проявляется в деформации полосы Соре, исчезновении полос в видимой части спектра и образовании полос поглощения в ближней ИК-области (см. рисунок 1). Полученные соединения стабильны в растворе, могут быть выделены в твердом виде путем упаривания растворителя.

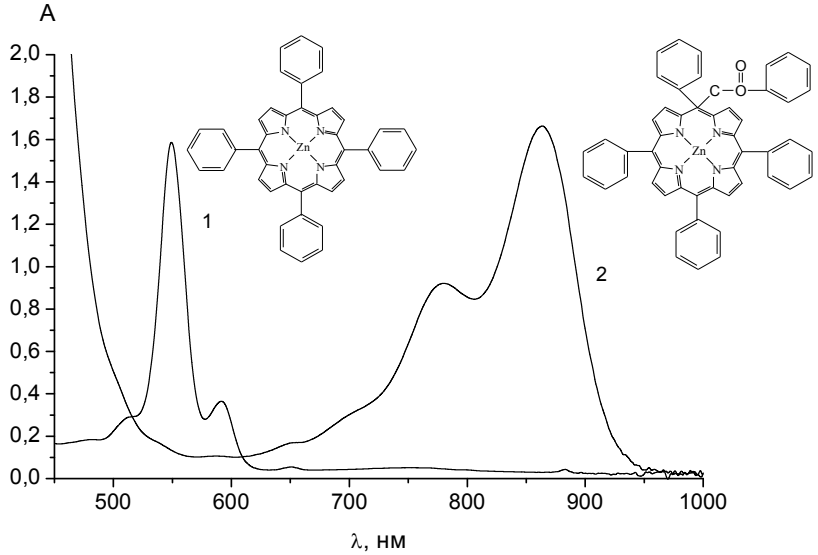


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ZnTPP (1) и тетрафенилбензоилоксиизопорфирината цинка (2) в хлороформе

Структура исследованных металлоизопорфиринов доказана масс- и ^{1}H ЯМР-спектрами. Для парамагнитных соединений получены ЭПР-спектры.

Кроме того, методом электронной спектроскопии была исследована кинетика окисления пиридинатных экстракомплексов тетрафенилпорфирината цинка ($ZnTPP(Py)_n$) пероксидом бензоила в хлороформе. Показано, что экстракоординация не препятствует образованию металлоизопорфиринатов (см. рисунок 2).

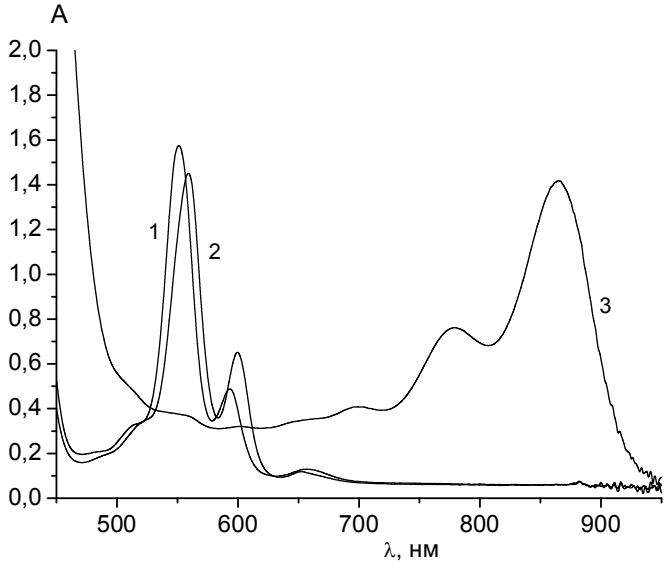


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ZnTPP (1), ZnTPP(Py) (2) и тетрафенилбензоилоксиизопорфирината цинка (3) в хлороформе

Таким образом, методы оптической спектроскопии являются основополагающими для изучения окислительных процессов с участием металлопорфиринов и позволяют не только качественно, но и количественно охарактеризовать эти процессы.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», в рамках Государственного задания (проект № 4.9109.2017/7.8). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).

1. Bhuyan J. Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications // Dalton Trans. 2015., V. 44., № 36., P. 15742 – 15756.

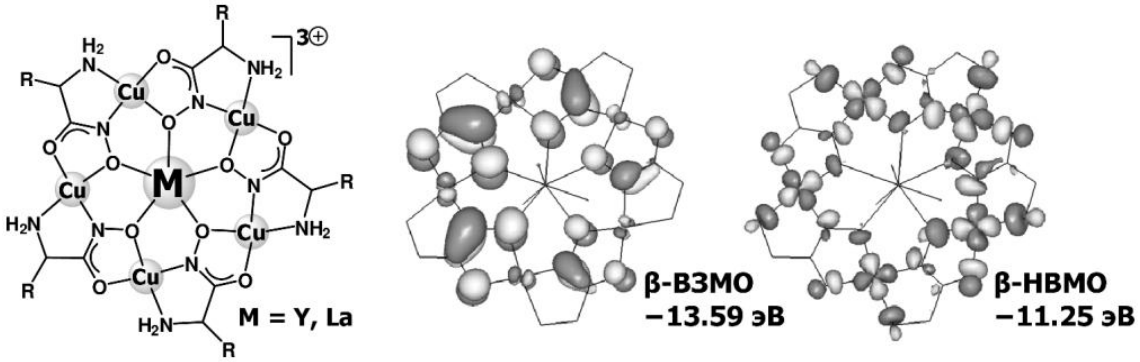
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 15-МЕТАЛЛАКРАУНОВ-5 НА ОСНОВЕ DFT РАСЧЕТОВ

Г.Ю. Жигулин, М.А. Каткова, С.Ю. Кетков

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия

gzhigulin@gmail.com

На основе анализа МО Кона-Шэма интерпретированы оптические свойства α-аминогидроксиматных 15-металла-краунов-5 меди(II) и РЗЭ(III). Значения энергетических щелей между β-НВМО и β-ВЗМО ионных комплексов, полученные в приближениях B3LYP/DGDZVP и τ-HCTHhyb/x2c-TZVPall (PCM), хорошо согласуются с положением полосы поглощения в области 575 нм (2,16 эВ) электронных спектров. Описаны трансформации высших занятых МО, возникающие при варьировании заместителя R. Моделирование протонированной формы α-фенилаланингидроксиматного комплекса Cu(II)–La(III) объясняет проявление галохромных свойств как результат протонирования иминового атома азота лиганда, что подтверждает гипотезу, обоснованную нами ранее [1].



Общая структура 15-металлакраунов-5 и граничные МО в приближении B3LYP/DGDZVP для комплекса с M = Y и R = H.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-33-01252).

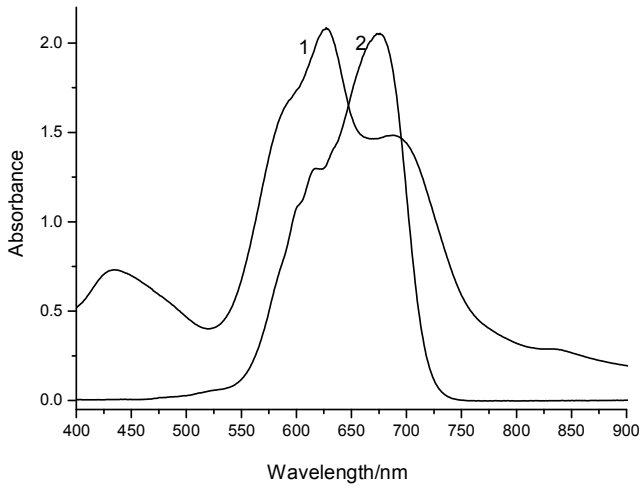
1. Жигулин Г.Ю., Забродина Г.С., Каткова М.А., Кетков С.Ю. Полиядерные глицингидроксиматные металламакроциклические комплексы Cu(II)–Gd(III): галохромные свойства // Коорд. хим. 2019., Т. 45., № 5., С. 306 – 310.

UV-VIS AND THERMODYNAMIC STUDIES OF COMPLEX FORMATION OF DIETHYLSULFOXIDE WITH $CoCl_2$AND $NiCl_2$

H.H. Ghazoyan, H.R. Sargsyan, Z.K. Papanyan, S.A. Markarian
Yerevan state university, Yerevan, Armenia
heghine@ysu.am

Diethylsulfoxide (DESO) has already received worthy biomedical applications in some cases even are more pronounced compared with dimethylsulfoxide (DMSO) [1]. However, in fact there are no data of complex formation of DESO with transition metal ions.

In this work UV-vis spectroscopy and densitometry were used to study the complex formation of $CoCl_2$ and $NiCl_2$ with DESO.



Absorption spectra of $NiCl_2$(1) and $CoCl_2$(2)
in DESO:$C(NiCl_2)=4\cdot10^{-2}mol\cdot l^{-1}$; $C(CoCl_2)=6\cdot10^{-3}mol\cdot l^{-1}$.

UV-vis spectra show the coexistence of two types of complexes with DESO in solution. The absorption spectra of $CoCl_2$ and $NiCl_2$ in DESO show three maxima are assigned to octahedral ($[Co(DESO)_6]^{2+}$ – 530 nm; $[Ni(DESO)_6]^{2+}$ – 434 nm) and tetrahedral ($[Co(DESO)Cl_3]^-$ – 600 nm; $[Ni(DESO)Cl_3]^-$ – 627 and 687 nm) sulfoxidecomplexes and chlorocomplexes ($[CoCl_4]^{2-}$ – 676 nm and $[NiCl_4]^{2-}$ – 713 and 796 nm). The absorption spectra show that the interaction $CoCl_2$ (or $NiCL_2$) with DESO molecules is stronger compared with $CoCl_2$ ($NiCl_2$) – DMSO interaction.

The novel data on the densities of $CoCl_2$ and $NiCl_2$ in DESO at temperatures from 298,15 K to 323,15 K are reported over available concentration range by virtue of densitometric method. The results obtained by densitometric measurements conform with UV-vis study.

On the basis of densitometric measurements volumetric properties, i.e. apparent molar volumes, V_ϕ, standard partial molar volumes, V_ϕ^0, of solvated ions have been calculated which provide direct information on ion-solvent interactions. The results obtained show that the values of standard partial molar volumes for $CoCl_2$ and $NiCl_2$ solutions in DESO are less compared with those of $CoCl_2$ and $NiCl_2$ solutions in DMSO. Moreover, the values of standard partial molar volumes of $NiCl_2$+DESO system in comparison of $CoCl_2$+DESO are mainly negative. The physical reason is that nearby DESO molecules are strongly attracted to the Ni^{2+} ions so that they occupy less space.

For comparison data for DMSO+$CoCl_2$ (or $NiCl_2$) were obtained, which are also known from literature [2]. The obtained results show that solvating ability of DESO is stronger than that of DMSO.

The research is supported by the RA MES SCS, within the frames of the «RA MES SCS – YSU – RF SFU» international call for joint project № SFU-06.

1. Markarian S.A., Bonora S., Bagramyan K.A., Arakelyan V.B. Glass-forming property of the system diethyl sulphoxide/water and its cryoprotective action on *Escherichia coli* survival // Cryobiology. 2004., V. 49., P. 1 – 9.

2. Calligaris M. Structure and bonding in metal sulfoxide complexes // Coordin. Chem. Rev. 2004., V. 248., P. 351 – 375.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ЗОЛОТА(III) С РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д.А. Демиденко, А.С. Холмогорова, Л.К. Неудачина
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
uralochka_ekb@mail.ru

Рубеановодородная кислота (дитиооксамид, диамид дитиощавелевой кислоты) – это ярко-оранжевые кристаллы плохо растворимые в воде и хорошо растворимые в смеси воды и этилового спирта. Рубеановодородную кислоту (РВК) используют для определения микроколичеств меди(II), кобальта(II), никеля(II), железа(III) и других переходных металлов. Благодаря способности образовывать устойчивые комплексные соединения с металлами её используют в потенциометрии и вольтамперометрии в качестве титранта, в гравиметрических методах в качестве осадителя, в качестве модифицирующего реагента сорбентов для осуществления сорбции. А благодаря способности РВК образовывать окрашенные комплексы, становится возможным определять содержание ионов металлов спектрофотометрическим методом анализа. Несмотря на широкое применение РВК, её комплексы с переходными металлами изучены недостаточно полно, а данные по комплексам РВК с благородными металлами отсутствуют полностью.

Поэтому целью данной работы являлось изучение комплексообразующих свойств золота(III) с рубеановодородной кислотой. Исследование комплекса проводили при равном мольном отношении ионов золота(III) и РВК в растворе – 10^{-4} М. В рабочие растворы для поддержания постоянства кислотности среды была добавлена универсальная буферная смесь, для создания ионной силы использовали 0,01 М раствор KCl, для стабилизации комплекса добавляли 5%-ый раствор сульфонола. Значение кислотности среды измеряли на иономере И-160МИ, а светопоглощение на спектрофотометре UNICO-2800.

В ходе работы были установлены условия образования рубеаната золота(III): определена длина волны, при которой происходит селективное светопоглощение комплекса (λ = 390 нм), и кислотность среды, отвечающая наиболее полному связыванию металла в комплекс (pH = 6). Была изучена кинетика комплексообразования: установлено, что для полного связывания золота(III) в комплекс нужно не менее трёх часов, и значение оптической плотности остаётся неизменным в течение суток. По прошествии 24 часов вид кинетической кривой свидетельствует о постепенном разрушении рубеаната золота(III). Установлен состав комплекса и рассчитано значение константы устойчивости по методам изомолярных серий и молярных отношений. По результатам двух методов соотношение РВК:золото(III) составило 3:7. При расчёте константы по методу изомолярных серий получили значение равное $9{,}99 \cdot 10^{10}$.

Ранее были проведены исследования комплекса рубеановодородной кислоты с медью(II) [1] и установлено, что константа устойчивости комплекса, рассчитанная по методу изомолярных серий, равна $6{,}0 \cdot 10^{7}$. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что комплекс РВК с золотом устойчивее, чем с медью(II). При проведении исследования по извлечению золота(III) в условиях конкурентной сорбции [2] было установлено, что полисилоксан, модифицированный группами рубеановодородной кислоты, селективно извлекает благородный металл. Полученные нами результаты объясняют избирательную способность этого сорбента/

1. Демиденко Д. А., Холмогорова А. С, Неудачина Л. К. Изучение комплексообразующих свойств меди(II) и РВК спектрофотометрическим методом // Проблемы теоретической и экспериментальной химии – Тез. докл. XXIX Росс. молод. науч. конф. УрФУ: Екатеринбург. 2019., С. 88.

2. Шакирова Е.А. Сорбционное концентрирование золота(III), палладия(II) и серебра(I) на дитиооксамидированном полисилоксане. УрФУ: Екатеринбург. 2017., 38 с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Комиссаров, А.А. Доценко, В.А. Яшин
Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, Россия
bezceller@mail.ru

Бета-дикетонатные комплексы лантаноидов (см. рисунок 1) с теноилтрифторацетоном (tta) в качестве основных лигандов представляют интерес из-за высокой интенсивности флуоресценции. Для прояснения механизма люминесценции необходима информация об электронном строении β-дикетонатов, которую позволяют получить методы теории функционала плотности и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

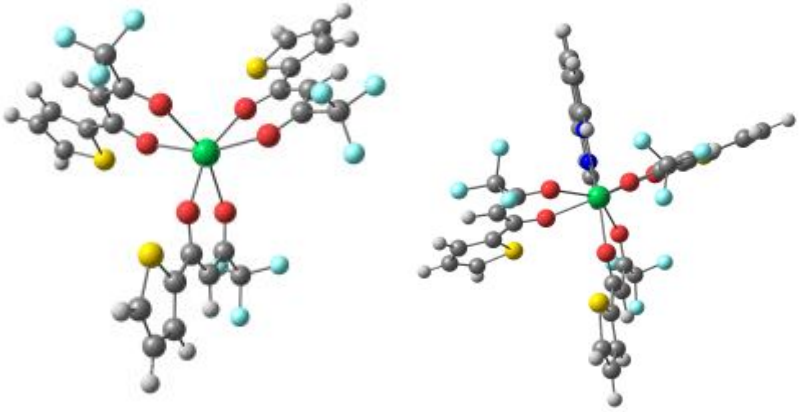


Рис. 1. Оптимальная структура комплексов $Gd(tta)_3$ (слева) и $Gd(tta)_3phen$ (справа)

Моделирование выполнено в приближении теории функционала плотности методом B3LYP/TZVPP. Для выполнения расчетов были использованы вычислительные ресурсы ЦКП «Центр данных ДВО РАН» [1].

Рентгеноэлектронные спектры получены на источнике излучения MgKα (1253,6 эВ), калибровка шкалы энергии связи электронов выполнена по методике внутреннего стандарта по C1s уровню (285,0 эВ).

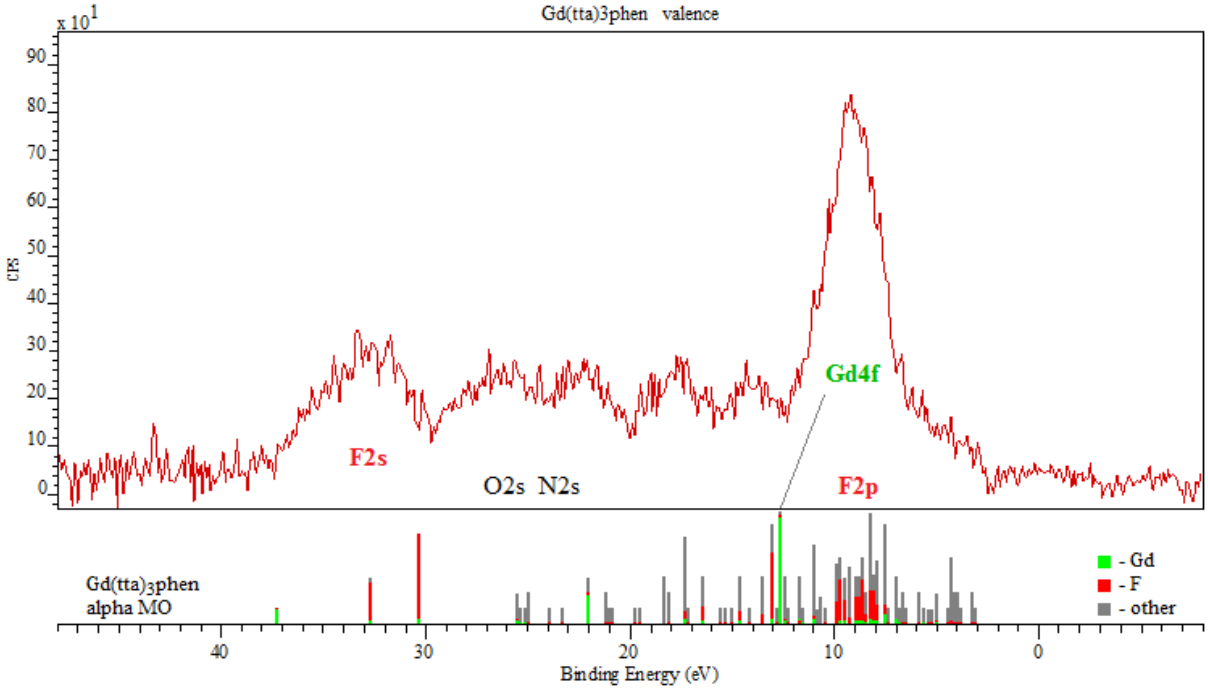


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной области $Gd(tta)_3phen$ и рассчитанные энергии MO (B3LYP/sarc-tzvpp). Высота теоретических линий соответствует плотности одноэлектронных уровней

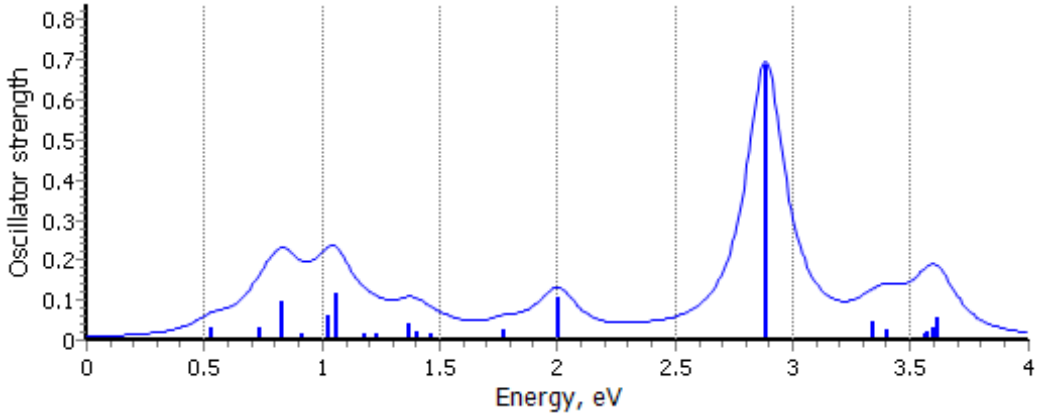


Рис. 3. TD-DFT спектр поглощения для 54 возбуждённых состояний $Gd(tta)_3phen$ (B3LYP/sarc-tzvpp)

1. Сорокин А.А., Макогонов С.В., Королев С.П. Информационная инфраструктура для коллективной работы ученых Дальнего Востока России // Научно-техническая информация. Серия 1: Организация и методика информационной работы. 2017., № 12., С. 14 – 16.

ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИИ ПОЛИМЕРНОГО КЛУБКА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОМ ЦИНКА

М.В. Петрова, С.С. Родина, Т.А. Агеева, О.И. Койфман
Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия
karljukmaria@rambler.ru

Особенности молекулярной структуры порфиринов ярко проявляются в спектральных свойствах, которые являются важнейшей характеристикой соединений данного класса и во многом определяют их прикладное значение [1]. В работе были исследованы образцы поли-4-винилпиридина (полученные в разных условиях) модифицированные тетрафенилпорфиринатом цинка (ZnTPP) методом UV-Vis и флуоресцентной спектроскопии. Показано, что координационно связанные порфиринполимеры сохраняют способность к флуоресценции. Электронные спектры поглощения порфиринсодержащих полимеров подтверждают координационное взаимодействие центрального атома металла с пиридильной группой полимера. Введение порфиринового фрагмента в макромолекулу полимера разрыхляет макромолекулярный клубок, но не изменяет поведение системы в растворе в целом. Морфология поверхности и элементный состав поли-4-винилпиридина и координационно связанных порфиринполимеров на его основе исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Многослойная карта о распределении элементов в образцах свидетельствует о равномерном распределении ZnTPP на поверхности поли-4-винилпиридина.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», в рамках Государственного задания (проект № 4.9184.2017/7.8). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).

1. Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринполимеры. Синтез, свойства, применение. М.: ЛЕНАНД. 2018., 300 с.

РАСЧЕТЫ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ СИСТЕМ Na_2O-B_2O_3 МЕТОДОМ КВАНТОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

М.А. Самойлова, А.А. Юрьев
Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
mari.makarenko.1993@mail.ru

Ранее были измерены спектральные характеристики системы xNa_2O-$(100-x)B_2O_3$, из полученных спектральных данных произведена оценка характера комплексообразования [1]. Для подтверждения характера комплексообразования в натриево-боратной сетке расплава были проведены расчеты методом квантовой молекулярной динамики [2] с использованием программного кода SIESTA и смоделирован экспериментальный расплав 80% B_2O_3-20% Na_2O при T = 1273 К.

Для разупорядоченной ячейки, состоящей из 250 атомов, содержащей 96 атомов B, 9 атомов Na и 148 атомов O было проведено 1000 шагов моделирования (1 шаг = 1fs).

Для визуализации структуры была использована программа VMD. Выявлены локальные группировки различных атомов. Для анализа интегральных характеристик также проведен расчет парциальных функций радиального распределения атомов и обнаружены наиболее вероятные расстояния (Å): R_{B-B} = 1,8 и 2,5; R_{B-O} = 1,4 и 3,8; R_{O-O} = 2,5 и 4,7; R_{Na-Na} = 1,4 и 3,8; R_{Na-O} = 2,3 и 4,4; R_{O-O} = 2,4; R_{B-Na} = 3,1 и 5,3. Эти данные хорошо коррелируют с литературными значениями. Оценены коэффициенты диффузии атомов B, Na и O.

Авторы выражают благодарность вед.н.с. ИМЕТ УрО РАН Хохрякову А.А. за постановку задачи исследования и полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

1. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O. et. al. Electronic spectra of Er(III) in sodium-boron melts // Glass Physicsand Chemistry. 2018., V. 44., № 2., P. 78 – 84.

2. Car R., Parinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // Phys. Rev. Letters. 1985., V. 55., № 22., P. 2471 – 2475.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТЕТРАЭТИНИЛСИЛАНА

М.М. Татевосян, Т.Н. Даниленко, В.Г. Власенко
Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
mmtat@yandex.ru

Проведено исследование электронного строения и особенностей межатомных взаимодействий в $Si(C_2H)_4$, путём компьютерного моделирования методом теории функционала плотности в сравнении с экспериментальными данными фотоэлектронной спектроскопии. Для валентной полосы $Si(C_2H)_4$ построены распределения плотностей электронных состояний атомов Si и C, представлена корреляционная диаграмма энергетических уровней в $Si(C_2H)_4$ и C_2H_2. Установлены основные типы межатомных электронных взаимодействий, обеспечивающих химические связи атома кремния с этинильными группами.

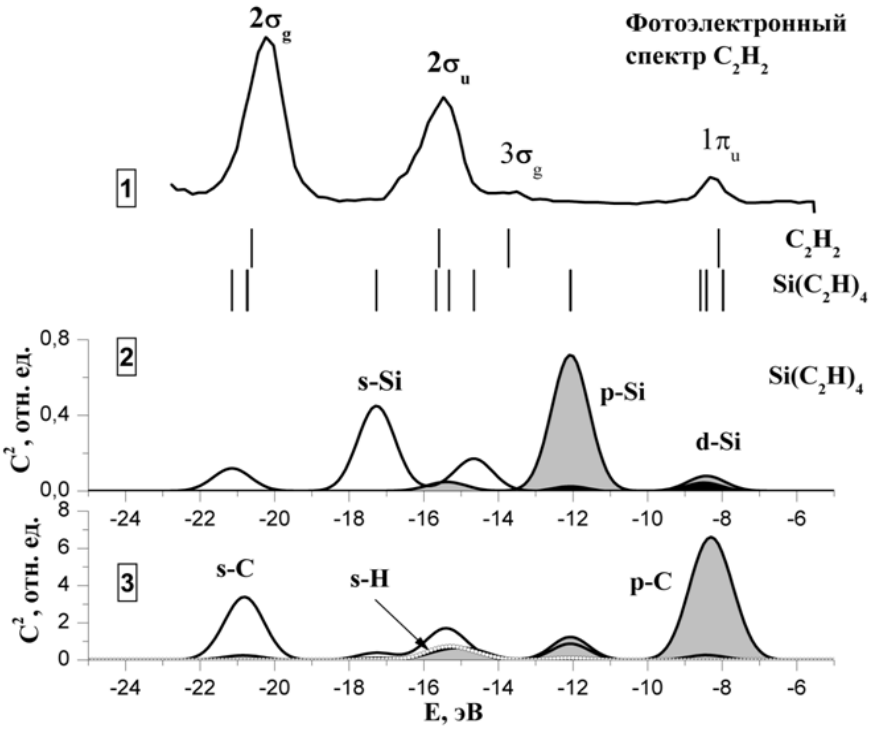


Рис. 1. ФЭС C_2H_2 [1], диаграммы энергетических уровней C_2H_2 и $Si(C_2H)_4$ (панель 1), РПЭС *s, p, d* Si (панель 2), РПЭС *s, p* C и *s* H (панель 3)

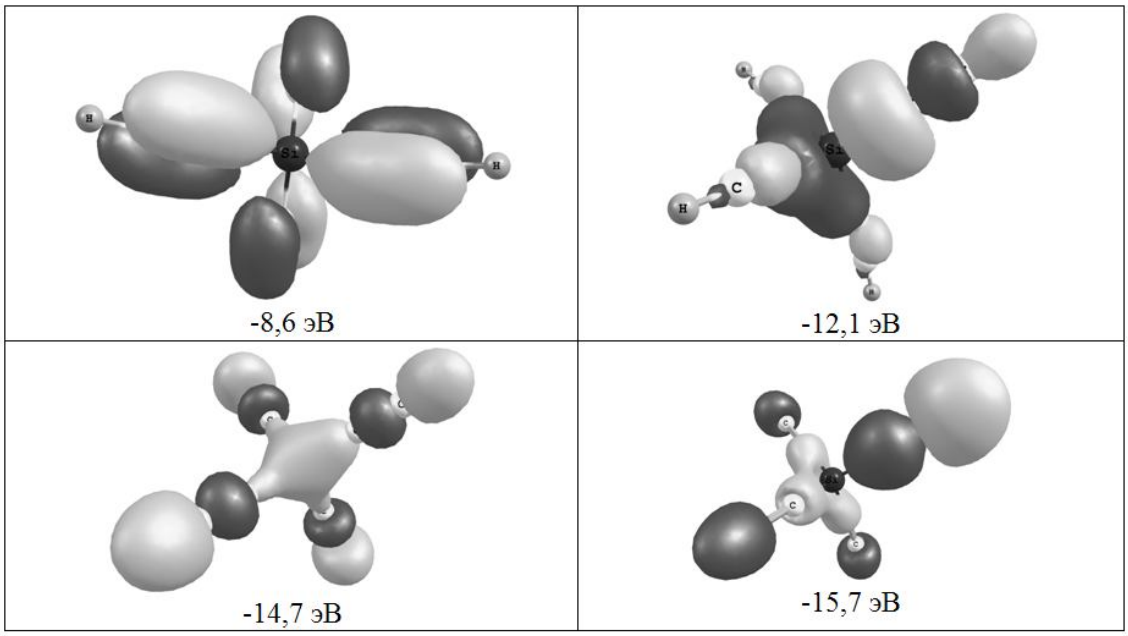


Рис. 2. 3D-изоповерхности молекулярных орбиталей валентной области $Si(C_2H)_4$

Электронное строение $Si(C_2H)_4$ формируется на основе строения этинильных групп, которые в свою очередь генетически связаны с электронной структурой молекул ацетилена. Образование химических связей кремний-этинил осуществляется по σ-типу в центральной области валентной полосы $Si(C_2H)_4$ (-11…-16 эВ) с участием *p* – Si АО. А также в нижней части области валентной полосы (-16…-21 эВ) с участием *s* – Si АО. Верхняя область валентной полосы в $Si(C_2H)_4$ образована как результат слабо связывающих взаимодействий *p*, *d* – Si АО с $1\pi_u$ групповыми орбиталями ацетилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части государственного задания проект № 3.6105.2017/8.9.

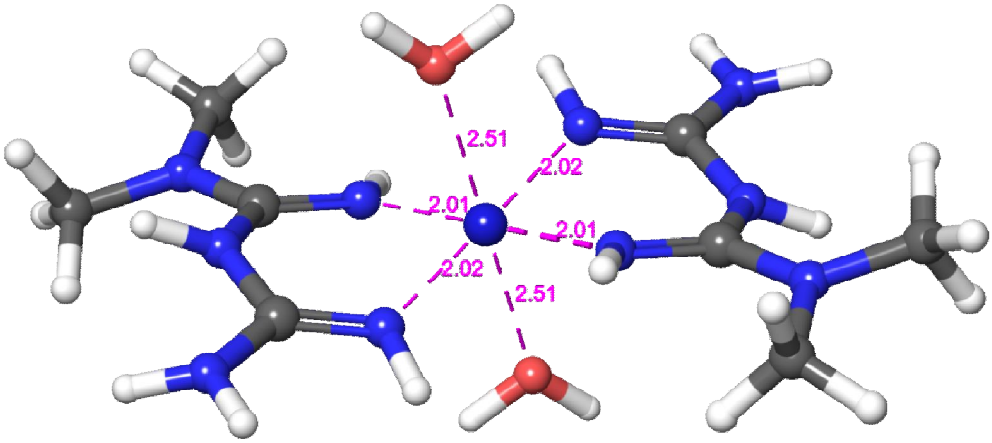
1. Müller J., Arneberg R., Ågren H., Manne R., Malmquist P.-Å., Svensson S., Gelius U. Theoretical and experimental studies of the valence photoelectron spectrum of C_2H_2 // J. Chem. Phys. 1982., V. 77., № 10., P. 4895 – 4902.

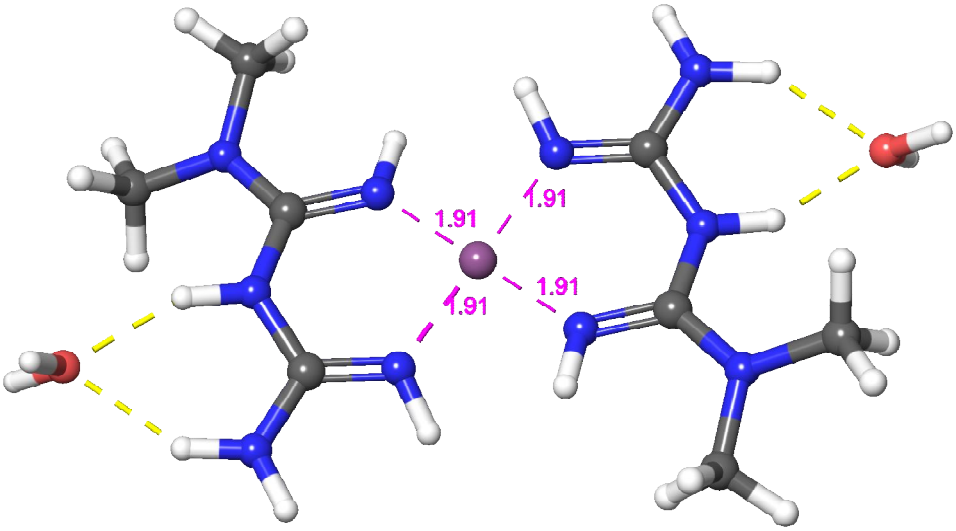
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ N,N-ДИМЕТИЛБИГУАНИДА: СИНТЕЗ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ, КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

О.И. Цветкова, В.Г. Алексеев, С.С. Рясенский, А.И. Иванова
Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия
Alekseev.VG@tversu.ru

N,N-диметилбигуанид (BG) известен как лекарственное средство метформин и используется для лечения сахарного диабета. В лекарственных формах (таблетках) присутствует в виде гидрохлорида. Комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) с BG получены в твердом состоянии в результате взаимодействия водных растворов сульфатов металлов и BG·HCl при pH ≈ 10. Образцы были выделены в виде осадков оранжевого (никель) и пурпурного (медь) цвета. После промывания на фильтре холодной водой образцы были высушены при комнатной температуре и, затем в течение 3 часов в сушильном шкафу при 80 °C. Состав продуктов определен по результатам электронно-зондового анализа на микроскопе JEOL JSM-6610LV с приставкой INCA Energy 350 и синхронного ТГ/ДСК анализа на установке Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Записаны ИК-спектры образцов на приборе Brucker Equinox 55, показавшие смещение полос поглощения и, таким образом, координацию обеих иминогрупп молекулы BG. Термический анализ показал испарение воды при 126 ^{0}C (комплекс меди) и 116 ^{0}C (комплекс никеля), что сначала было расценено как вхождение воды в координационную сферу металла. Компьютерные модели комплексов созданы в программе Maestro в предположении вхождения в координационную сферу металла двух молекул BG и двух молекул воды. Предварительную оптимизацию проводили в программе MacroModel методом молекулярной механики с использованием силового поля OPLS2005. Были получены схожие структуры с координационной сферой металла, весьма близкой к октаэдру. Далее была проведена оптимизация геометрии комплексов в программе Gaussian методом DFT с использованием функционала B3LYP-D3 и базиса LACVP**++. В результате для комплекса меди получена структура тетрагональной бипирамиды, вытянутой по оси H_2O–Cu(II)–H_2O.

Для комплекса никеля получается плоско-квадратная структура из двух молекул BG, координированных вокруг Ni(II), а молекулы воды уходят из координационной сферы, присоединяясь к молекулам BG за счёт водородных связей.





Формулы полученных соединений по результатам экспериментальных исследований и компьютерного моделирования: $[Cu(BG)_2(H_2O)_2]SO_4$ и $[Ni(BG)_2]SO_4 \cdot 2H_2O$

Эксперименты выполнены на приборах Тверского регионального межведомственного центра коллективного пользования.

ФОНОННЫЙ СПЕКТР $R_2Ge_2O_7$ (R = Er, Yb, Lu): AB INITIO РАСЧЕТ

В.А. Чернышев

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

vladimir.chernyshev@urfu.ru

Недавно были синтезированы редкоземельные германаты $R_2Ge_2O_7$ (R = Yb, Lu) [1]. В данной работе впервые проведено ab initio исследование кристаллической структуры и фононного спектра ряда $R_2Ge_2O_7$ (R = Er, Yb, Lu). Кристаллическая структура и фононный спектр были исследованы в рамках теории функционала плотности и МО ЛКАО подхода. Расчеты были проведены с использованием гибридного функционала, учитывающего как локальный, так и нелокальный, в формализме Хартри-Фока, обмен. Из анализа векторов смещений, полученных из ab initio расчета, сделана оценка степени участия ионов в колебательных модах. Расчеты были выполнены в программе CRYSTAL17 [2], предназначенной для ab initio моделирования периодических структур.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (проект no. 3.9534.2017/8.9).

1. Sanjeewa L.D., Ross KA., Sarkis C.L., Nair H.S., McMillen C.D., Kolis J.W. Single crystals of cubic rare-earth pyrochlore germanates: $RE_2Ge_2O_7$ (RE = Yb and Lu) grown by a high-temperature hydrothermal technique // Inorg. Chem. 2018., V. 57., P. 12456 − 12460.

2. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // Computational molecular science. 2018., V. 8., № 4., P. 1360.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНИЛА И ВАНАДИЛА С ЭТИОПОРФИРИНОМ II

А.С. Горшкова[1], Д.В. Голубев[1], А.М. Ионов[2], Р.Н. Можчиль[2], В.Д. Румянцева[1], А.С. Сигов[1], В.В. Фомичев[1]

[1]Московский институт радиотехники, электроники и автоматики – Российский технологический университет, г. Москва, Россия

[2]Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия

asgorsh@mail.ru

В предыдущих исследованиях [1, 2] нами показана возможность создания нового дизайна электретного материала путем интеркаляции металлоорганических макромолекул, обладающих большим дипольным моментом, в полимерную матрицу при полимеризации в постоянном электрическом поле.

Настоящая работа нацелена на поиски новых металлоорганических комплексов с существенными дипольными моментами. Методы колебательной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с привлечением квантово-химических методов расчета показали [1], что комплекс BiI с этиопорфирином II (ЭП II), в ряду изученных нами ранее, имеет наибольший дипольный момент. На основе анализа литературных данных для поиска наиболее полярных макромолекул выбраны комплексы TiO и VO с ЭП II. Ожидалось, что прочные «апиксные» связи M–O комплексов TiO и VO, направленные по нормали к плоскости лиганда, обеспечат высокий вклад в дипольный момент макромолекулы в целом.

TiO и VO комплексы получены по известной методике [3] и идентифицированы физико-химическими методами (электронная и ^{1}H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрия, жидкостная хроматография, элементный анализ). Исследование характера внутримолекулярных взаимодействий в указанных комплексах выполнено с привлечением методов колебательной спектроскопии и РФЭС.

Установлено, что в спектрах РФЭС зарегистрированы линии всех элементов, входящих в состав соединений: C1s, N1s, O1s.

Линии соответствующих переходных элементов – Ti2p1/2, Ti2p3/2 и V2p1/2, V2p3/2, V3p1/2, подтверждают присутствие их в степени окисления IV. Анализ особенностей РФЭС позволяет предположить наличие более высокой полярности центрального ядра комплекса TiO по сравнению с комплексом VO.

Данные РФЭС в целом хорошо согласуются с полученными из ИК-спектров поглощения значениями колебательных частот соединений. Отнесение частот выполнено на основе сравнения экспериментальных данных и проведенных расчетов. Валентным колебаниям связи M–O отвечают частоты 993 $см^{-1}$ для VO и 961 $см^{-1}$ для TiO. Сравнительный анализ колебательных спектров со спектром, полученным ранее для аналогичного комплекса с BiI, указывает на некоторое снижение энергии связи M–N для легких переходных элементов.

Результаты квантово-химических расчетов полностью согласуются с высказанными выше соображениями. «Апиксная» связь M–O в VO ЭП II имеет более выраженный ковалентный характер, в то время как для TiO реализуется структура с некоторым перераспределением электронной плотности на атом кислорода, что повышает полярность связи Ti–O и увеличивает дипольный момент комплекса в целом (рассчитанный дипольный момент комплекса TiO – 2,94 D, VO – 2,32 D), однако эти значения ниже установленного ранее для комплекса BiI (6,47 D).

1. Ageeva T.A., Golubev D.V., Gorshkova A.S., Ionov A.M., Koifman O.I., Mozhchil R.N., Rumyantseva V.D., Sigov A.S., Fomichev V.V. Synthesis and spectroscopic studies of bismuth(iii) iodide porphyrins // Macroheterocycles. 2018., V. 11., P. 155 – 161.

2. Голубев Д.В., Румянцева В.Д., Фомичев В.В. О термической устойчивости комплекса висмут(III) йод этиопорфирин II // Тонкие химические технологии. 2017., Т. 12., № 1., С. 26 – 30.

3. Buchler J.W., Eikelmann G., Puppe L., Rohbock K., Schneehage H.H., Weck D. Metallkomplexe mit tetrapyrrol-liganden, III. darstellung von metallkomplexen des octaäthylporphins aus metall-acetylacetonaten // Liebigs Ann. Chem. 1971., V. 745., P. 135 – 151.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА МЕДИ(II) С ТРИПТОФАНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Г.С. Григорян

Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения

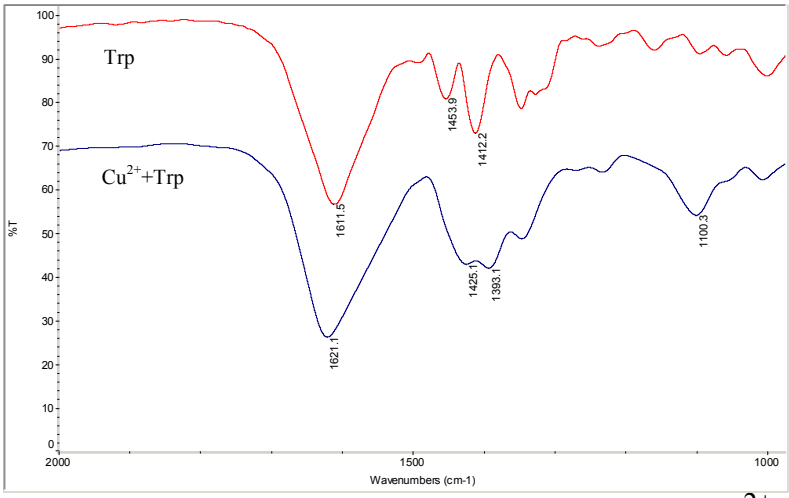
gevsgrig@ysu.am

Нами проводятся исследования комплексообразования “металлов жизни” первого переходного ряда (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} и др.) с аминокислотами природного происхождения в водных растворах при различных условиях [1–3]. С целью получения сравнительных данных и экспериментальных закономерностей нами проведено изучение комплексообразования двухвалентной меди с триптофаном (Trp) в водной среде методами ИК- и электронной спектроскопии.

ИК-спектроскопические исследования проводились с использованием растворов D_2O. ИК-спектры регистрировались на спектрометре “NICOLET NEXUS” с Фурье преобразованием в области от 950 до 2000 см$^{-1}$ с использованием KRS стекол (толщина слоя поглощения не превышала 0,02 мм). Как показывают ИК-спектры (см. рисунок), присутствие Cu^{2+} в системе приводит к возрастанию частоты антисимметричного валентного колебания карбоксилат-иона в молекуле Trp ($\nu_{антис.}$ = 1612 см$^{-1}$) на 9 см$^{-1}$ и, одновременно, к уменьшению частоты симметричного валентного колебания того же иона ($\nu_{сим.}$ = 1412 см$^{-1}$) на 19 см$^{-1}$. Карбоксилат-ион становится более асимметричным, что связано с электростатическим взаимодействием иона меди(II) с атомом кислорода карбоксилат-иона, т.е. в системе Cu^{2+}+Trp происходит комплексообразование.

Аналогичная закономерность наблюдается также при регистрации электронных спектров поглощения водных растворов Cu^{2+}, Trp и их смеси. Спектры регистрировались на спектрометре “Analytic Jena SPECORD 50”. В качестве раствора сравнения использовалась вода. Добавление Trp к водному раствору ацетата меди(II) приводит к коротковолновому смещению максимума поглощения и увеличению молярной экстинкции из-за образования комплекса при взаимодействии

компонентов. Максимум поглощения водного раствора иона меди(II) наблюдается при длине волны 771 нм, а образующегося комплекса – при 703 нм. Методом насыщения установлено, что в изучаемой системе Cu^{2+}+Trp+H_2O образуются комплексы составов 1:1 и 1:2.



ИК-спектры триптофана и его комплекса с Cu^{2+} в D_2O

Изучение каталитической активности образующихся комплексов проводилось на примере реакции разложения гидропероксида кумола в водной среде [2, 3]. Кинетически показано, что из образующихся комплексов каталитическую активность проявляет только комплекс состава 1:1.

1. Григорян Г.С. Комплексообразование иона меди(II) с лейцином и изолейцином в водной среде // Хим. журнал Армении. 2013., Т. 66., № 1., С.148 – 151.
2. Григорян С.К., Арутюнян М.Г., Григорян Г.С. Изучение каталитической активности комплекса иона кобальта(II) с лейцином на распад гидропероксида кумола в водной среде // Хим. журнал Армении. 2013., Т. 66., № 2., С. 208 – 214.
3. Grigoryan G.S., Harutyunyan M.G., Grigoryan S.K. Catalytic activity of cobalt(II) ion and isoleucine complex on decay of cumene hydroperoxide in aqueous solution // Proceedings of the YSU (Chemistry and Biology). 2014., № 1., P. 15 – 19.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ CB[8] И БИС-ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(III) И Ru(III)

Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, А.М. Кузнецов
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
grishaeva_tatiana@inbox.ru

В настоящее время квантово-химические методы исследования достигли такого уровня развития, что применяются для исследования структуры и физико-химических свойств больших молекулярных систем и прогнозирования их синтеза. В данной работе изучались соединения включения на базе кукурбит[8]урила (CB[8]) и бис-этилендиаминовых комплексов рутения(III) trans-$[Ru(en)_2Cl_2]^+$ и кобальта(III) trans-$[Co(en)_2Cl_2]^+$, с целью выявить факторы, влияющие на закрепление комплекса в полости, а также образование той или иной структуры.

Согласно экспериментальным данным соединения включения данных комплексов существуют в виде двух структур, различающихся углом наклона плоскости MN_4 (M = Ru, Co). Для рутениевого комплекса он составляет 75° для структуры A и 90° для B. Для комплекса кобальта – 85° для структуры A и 87° для B. Расчеты показали, что комплексы не образуют непосредственных связей с CB[8]. На основе результатов предыдущих исследований далее проводилась оптимизация структур с различным числом дополнительных молекул воды, связывающих комплекс и CB[8]. Было установлено, что закрепление комплекса trans-$[Ru(en)_2Cl_2]^+$ с образованием структуры A осуществляется за счет шести молекул воды. Структура B не была получена. В случае с комплексом кобальта структура A образуется при закреплении комплекса четырьмя молекулами воды, а B – шести. Следует отметить, что в случае структуры A четыре закрепляющих молекулы H_2O могут быть расположены как в области одного портала, так и по две молекулы с каждой из сторон. Полученные структурные параметры хорошо согласуются с данными РСА.

Оценка термодинамических параметров образования

соединений включения с учетом конкурентного вытеснения молекул воды из полости CB[8] проводилась по уравнению:

$$\text{trans-}[M(en)_2Cl_2]^+_{(g)} + (H_2O)_{10}@CB[8]_{(g)} =$$
$$= \{\text{trans-}[M(en)_2Cl_2]^+ \cdot nH_2O\}@CB[8]_{(g)} + (10\text{-}n)\ H_2O_{(g)}\ ,$$

где M = Ru, Co.

Структуре $(H_2O)_{10}$@CB[8] соответствует CB[8], в полости которого располагается водно-молекулярный кластер из десяти молекул H_2O [1]. Для рутениевого комплекса полученные значения стандартных термодинамических параметров: $\Delta H^o_{298(g)}$ = 47,2 кДж/моль, $\Delta S^o_{298(g)}$ = 390,7 Дж/моль·К, $\Delta G^o_{298\ (g)}$ = –69,2 кДж/моль. Полученное различие в энергиях между изомерами незначительно – 11,3 кДж/моль, что, вероятнее всего, объясняет невозможность получения структуры B.

Для соединения включения комплекса кобальта в случае структуры A: $\Delta H^0_{298(g)}$ = 122,2 кДж/моль, $\Delta S^o_{298(g)}$ = 736,8 Дж/моль·К, $\Delta G^o_{298\ (g)}$ = –97,7 кДж/моль; для структуры B: $\Delta H^0_{298(g)}$ = 27,6 кДж/моль, $\Delta S^o_{298(g)}$ = 425,4 Дж/моль·К, $\Delta G^o_{298(g)}$ = –99,2 кДж/моль. Образование структуры A предпочтительнее при расположении молекул воды по две с каждой стороны портала.

Дополнительно был оценен энергетический эффект искажения геометрии кукурбит[8]урила при включении в его полость комплекса. Полученные значения не превышают 11 кДж/моль, что позволяет сделать вывод о незначительном вкладе энергии деформации кавитанда в полную энергию системы. Энергия связывания комплекса рутения с CB[8] составляет 386 кДж на 1 моль комплекса, для комплекса кобальта – 285,9 и 392,8 кДж на 1 моль комплекса для структур A и B соответственно.

Полученные данные указывают на перспективы использования подобного рода подходов для прогнозирования широкого круга супрамолекулярных систем включения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (Госзадание № 4.5382.2017/8.9).

1. Grishaeva T.N., Masliy A.N., Kuznetsov A.M. Water structuring inside the cavities of cucurbit[n]urils (n = 5–8): a quantum-chemical forecast // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2017., V. 89., № 3 – 4., P. 299 – 313.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) С ДИУРЕТИКАМИ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

М.М. Луканов[1,2], А.А. Ксенофонтов[1], Е.В. Антина[1]

[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

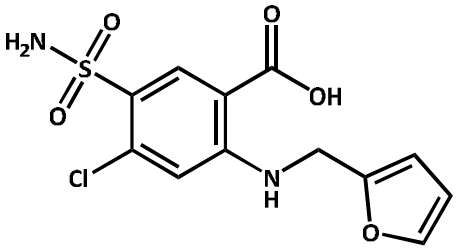
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

lukanov-9b@yandex.ru

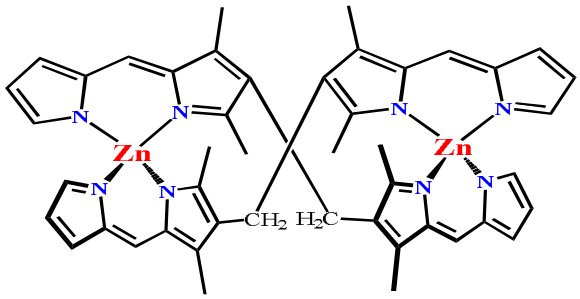
Фуросемид (Fur) является сильным петлевым диуретиком, вызывающим быстрый и кратковременный диурез (см. рисунок 1). Как и другие представители этого класса лекарств, в дополнение к непосредственно фармакотерапевтическим целям, фуросемид часто используется для маскировки следов употребления разных биологически активных веществ, например, допинга. По этой причине в 1988 г. диуретики были включены в список запрещенных в спорте веществ. В то же время растет интерес к разработке методов скрининга и обнаружения диуретиков и их метаболитов в физиологических жидкостях. Методы обнаружения диуретиков в моче должны быть избирательными и достаточно чувствительными. Наиболее часто используемые аналитические методы определения фуросемида включают хроматографию (ВЭЖХ) и электрофорез, однако данные методы имеют низкую селективность, медленный отклик, высокое энергопотребление и высокую стоимость. В связи с этим, актуальной проблемой биоаналитической химии является поиск новых надежных и быстрых методов обнаружения фуросемида в фармакологических и физиологических образцах. Такие методы могут быть разработаны на основе флуоресцентного анализа, широко используемого для исследования свойств различных систем благодаря очень высокой чувствительности и других преимуществ.

В этой связи, в настоящее время ведется активный поиск молекулярных флуоресцентных сенсоров, взаимодействие

которых с такими аналитами, как фуросемид, сопровождается образованием супрамолекулярных систем с регистрируемыми флуоресцентными эффектами. С этой точки зрения *бис*(дипиррометенаты) цинка(II) ([Zn_2**L**$_2$]) представляют особый интерес (см. рисунок).



Фуросемид



[Zn_2**L**$_2$]

Объекты исследования

В данной работе приведены результаты спектрофлуориметрического исследования взаимодействия [Zn_2**L**$_2$] (с различной степенью метилирования) с фуросемидом в растворе, а также представлены результаты РФА, ИК-спектроскопии полученных кристаллосольватов. Для обоснования экспериментальных данных были проведены квантово-химические расчеты, которые позволили установить структуру образующихся супрамолекулярных систем [Zn_2**L**$_2$Fur], а также установить, что тушение флуоресценции [Zn_2**L**$_2$] в составе [Zn_2**L**$_2$Fur] обусловлено механизмом фотоиндуцированного переноса электрона.

Таким образом, доказана хорошая перспектива применения *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) в качестве селективных биосенсоров для обнаружения диуретиков и их метаболитов в органических средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00031 мол_а).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С ФОТОИНДУЦИРОВАННЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА НА ОСНОВЕ *БИС*(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) И ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

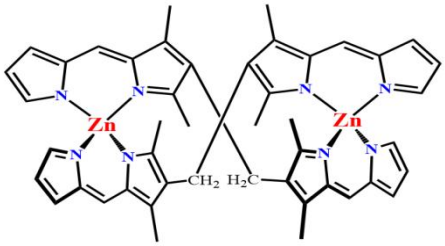
М.М. Луканов[1,2], А.А. Ксенофонтов[1], Н.Г. Бичан[1], Е.В. Антина[1]

[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

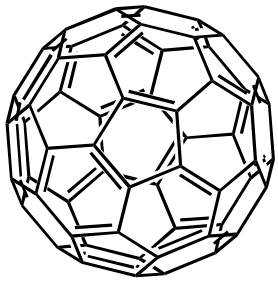
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

lukanov-9b@yandex.ru

С момента открытия новой формы существования углерода прошло более 30 лет, но до сих пор фуллерены представляют особый интерес в сфере координационной и супрамолекулярной химии. Их относят к ненасыщенным полиеновым системам, т.к. фуллерены нельзя отнести к классическим ароматическим соединениям. Ненасыщенность объясняет их высокую электроноакцепторную способность. Супрамолекулярные фуллерен-содержащие комплексы, в которых электронная плотность смещена от молекулы-донора к фуллерену, могут быть использованы в качестве фотонных устройств и представляют большой практический интерес. В качестве компонентов фуллерен-содержащих структур большой интерес представляют *бис*(дипиррометенаты) цинка(II) состава [Zn_2**L**$_2$] – новый класс люминофоров, способных к нековалентной сборке устойчивых супрамолекулярных структур с молекулярными лигандами разной природы.



[Zn_2**L**$_2$]



C_{60}

Геликаты [Zn_2**L**$_2$] имеют узкие, интенсивные полосы в спектрах поглощения и испускания, а также обладают высокой селективностью характеристик флуоресценции к свойствам среды.

В результате проведенных исследований удалось установить, что геликаты [Zn_2**L**$_2$] являются эффективной молекулярной платформой для образования нековалентных супрамолекулярных комплексов с фуллереном C_{60}, устойчивых как в растворе, так и в твердой фазе. Для супрамолекулярных комплексов [Zn_2**L**$_2(C_{60})_n$] получены основные спектральные характеристики – спектры поглощения, испускания, ИК и DOSY [1]. По результатам квантово-химического исследования подтвержден состав и обоснован наиболее вероятный механизм образования супрамолекулярных систем [Zn_2**L**$_2(C_{60})_n$].

Спектрофлуориметрическое титрование показало, что при увеличении концентрации фуллерена C_{60} наблюдается слабый синий сдвиг максимума интенсивной полосы поглощения [Zn_2**L**$_2$]. Характеристики спектров испускания оказались более чувствительными к межмолекулярным взаимодействиям [Zn_2**L**$_2$]–C_{60}. С увеличением концентрации C_{60} наблюдается снижение интенсивности и синий сдвиг максимума полосы испускания. Квантовый выход флуоресценции [Zn_2**L**$_2$] уменьшается приблизительно в три раза.

Результаты проведенных спектрально-люминесцентных и теоретических исследований представляют значительный интерес для супрамолекулярной химии дипиррометеновых красителей на основе [Zn_2**L**$_2$].

В докладе обсуждаются перспективы использования супрамолекулярных комплексов геликатов [Zn_2**L**$_2$] и фуллеренов состава [Zn_2**L**$_2(C_{60})_n$] в качестве компонентов фотосинтетических и фотонных устройств.

Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100К.

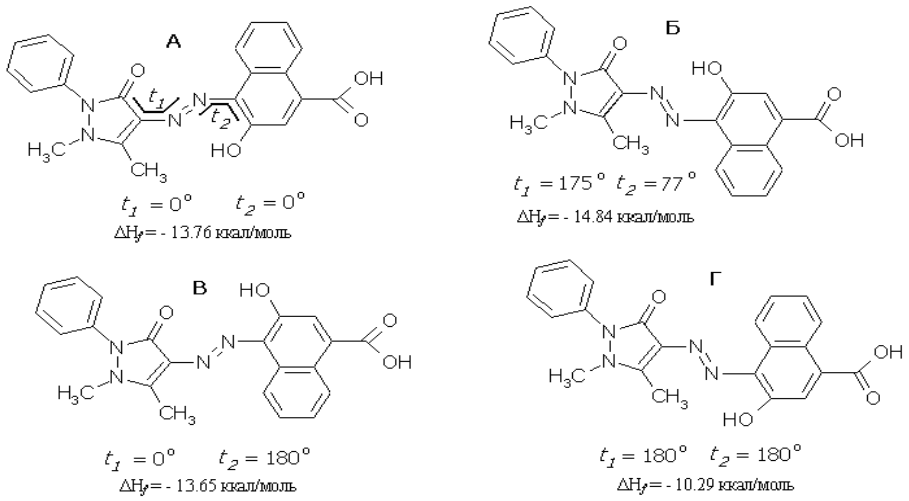
1. Ksenofontov A.A., Bichan N.G., Khodov I.A., Antina E.V., Berezin M.B., Vyugin A.I. Novel non-covalent supramolecular systems based on zinc(II) bis(dipyrromethenate)s with fullerenes // Journal of Molecular Liquids. 2018., V. 269., P. 327 – 334.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АНТИПИРИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ И ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.К. Турамбетова[1], С.Б. Рахимов[1], А.Г. Ешимбетов[2]
[1]*Национальный университет Узбекистана,*
г. Ташкент, Узбекистан
[2]*Каракалпакский государственный университет,*
г. Нукус, Узбекистан
ay.turambetova@nuu.uz

Разработаны новые методы анализа, основанные на сорбционно-спектроскопическом определении тяжелых и токсичных металлов (ТТМ) с использованием иммобилизованных на волокнистых материалах органических реагентов и на их основе предложены методики твердофазно-спектрофотометрического определения ионов железа, меди, свинца, ртути, серебра, кобальта, алюминия и др. металлов в объектах окружающей среды и оценены их метрологические и аналитические характеристики. Теоретически обоснована иммобилизация различных по природе реагентов, основанная на аналитических характеристиках, зависящих от строения функциональной и аналитико-активной групп. Выявлен химизм аналитических реакций и установлены функционально-аналитические группы, реагирующие с ионами ТТМ, найдено влияние их строения и природы заместителей на аналитические свойства ОР и их комплексов с ионами исследованных металлов.

Методом MOPAC 2016 рассчитаны структуры органических соединений производных антипирина: 1-(1-(4-антипирилазо-)-2,3-оксинафтольная кислота (ААОНК). Данные варьирования двугранных углов, показывают наличие 4 минимумов. Структуры, соответствующие этим минимумам и их энергетические характеристики приведены на рисунке 1. Наибольший глубокий минимум обнаруживается при 175º/77º, т.е., для структуры Б. Из полученных данных можно сделать вывод, что реагент будет находиться в форме Б.



Возможные структуры ААОНК и их энергетические характеристики

Данные полуэмперических квантово-химических методов показали возможность предсказания предпочтительной координации комплексообразования ионов металлов с ИМОР. При этом, расчетные данные адекватны результатам химического и ИК-спектроскопического исследований. Сопоставление ИК-спектров некоторых комплексов и органических реагентов показало, что в спектре комплексов появляются полосы в диапазоне 650 – 480 $см^{-1}$, отсутствующие в ИК-спектрах реагентов, отнесённые к колебаниям, ответственным за валентные связи -О-Ме. Сравнение спектров исходных и иммобилизованных реагентов показало, что ФАГ, ответственные за комплексообразование в иммобилизованных и нативных реагентах аналогичны.

Изготовлены чувствительные слои сенсорных датчиков на ионы ТТМ на основе целюлозы, ПАН- и ПП-матриц, используемые в качестве аналитической формы для твердофазно-спектроскопического и визуально-тестового их определения, позволяющие с высокой точностью установить их оптические характеристики.

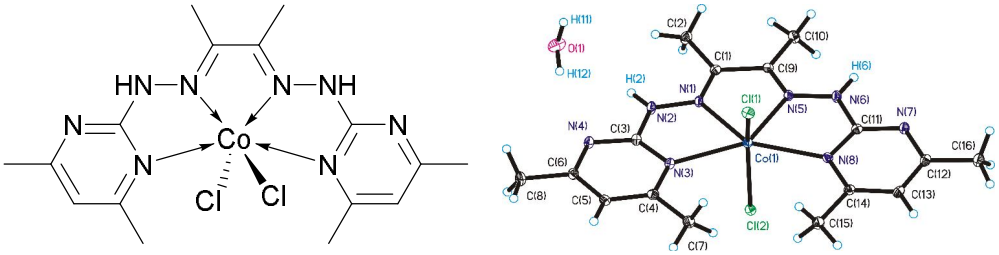
Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований РУз (гранты АХ-Ф7-004 и АХ-Ф7-005).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕКСАКООРДИНИРОВАННОГО Co(II) С ВЫСОКОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

И.Н. Щербаков, Ю.П. Туполова, В.Е. Лебедев, Л.Д. Попов
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
shcherbakov@sfedu.ru

Поиск потенциальных молекулярных (SMM – *single molecule magnet*), моноионных (SIM – *single ion magnet*) магнетиков тесно связан с получением соединений со значительной аксиальной магнитной анизотропией, так как барьер перемагничивания (барьер Орбаха) пропорционален аксиальному параметру D расщепления в нулевом поле (ZFS – *zero-field splitting*): $U_{eff} \sim |D| \cdot S^2$ (S – спин основного состояния).

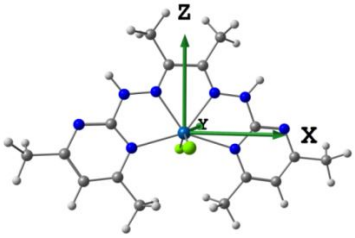
Был синтезирован [1] комплекс хлорида кобальта(II) с продуктом *бис*-конденсации диацетила с 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидином (L) состава $[CoLCl_2] \cdot H_2O$ (см. рисунок).



Строение комплекса $[CoLCl_2] \cdot H_2O$ по данным РСА

Комплекс характеризуется значительной аксиальной магнитной анизотропией при малом ромбическом вкладе, что достигается за счет направленного снижения симметрии координационного полиэдра гексакоординированного Co(II) до C_2. Стерически жесткий NNNN-тетрадентатный лиганд обеспечивает формирование трех хелатных циклов со звенностью 5+5+5 и малой величиной валентного угла между связями при ионе металла (~70÷71º), что определяет большую величину угла N(3)–Co(1)–N(8) = 146,42(6)° и уменьшение угла Cl(1)–Co(1)–Cl(2) до 146,93(2)°. Дополнительно, стерическое отталкивание метильных групп C(7) и C(15) приводит к их отклонению по разные стороны от плоскости лиганда L и формированию общей

геликатоподобной конформации. В результате ось легкого намагничивания примерно совпадает с осью симметрии C_2 молекулы комплекса (ось z на рисунке ниже).



Для соединения регистрируется медленная релаксация магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле при наложении внешнего постоянного поля напряженностью более 1000 Э. Отсутствие эффекта при нулевом поле объясняется наличием слабых межмолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа, транслируемых по сети межмолекулярных водородных связей, в том числе и с участием кристаллизационной молекулы воды, существование которых подтверждено расчетом в рамках метода «нарушенной симметрии».

Проведено квантовохимическое моделирование пространственного строения (в рамках теории функционала плотности, уровень теории PBE0/6-311G(d)) и параметров ZFS (в приближении CASSCF+NEVPT2/def2-TZVP и учетом спин-орбитального взаимодействия в рамках квазивырожденной теории возмущений - QDPT) серии соединений сходного строения – производных диацетила с варьируемой природой гидразонной компоненты (2-гидразинохинолин, гидразид ферроценкарбоновой кислоты, 8-гидразинохинолин, тиокарбогидразид) и ацидолигандов (хлорид, бромид, роданид-анионы). Показано, что аксиальный параметр ZFS увеличивается в ряду (роданид < хлорид < бромид).

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант ВнГр – 07/2017-19).

1. Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D., Lebedev V., et al. Field-induced single-ion magnet behaviour of a hexacoordinated Co(II) complex with easy-axis-type magnetic anisotropy // Dalton Trans. 2019., V. 48., № 20., P. 6960

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРАЗОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОЦЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Ю.О. Ткачева[1], Е.А. Распопова[1], С.И. Левченков[1,2], А.Н. Морозов[1], С.А. Кириченкова[1], С.А. Пушкаре [1], Я.С. Ширяева[1]

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

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

ulianna-t@mail.ru

В последние десятилетия большой интерес вызывает определение антиоксидантной активности лекарственных препаратов, биологически активных веществ, пищевых продуктов и напитков.Так же получила широкое распространение свободнорадикальная теория старения и развития возрастных заболеваний. Согласно этой теории антиоксидантная система, обеспечивающая защиту организма человека от повреждающего действия свободных радикалов, с возрастом ослабевает, в результате чего свободные радикалы вызывают повреждение белков, нуклеиновых кислот и липидных мембран. Накопление повреждений биологических макромолекул в конечном итоге приводит к ускорению процесса старения и возникновению возрастных заболеваний. Основные природные антиоксиданты — это витамины Е и С, ароматические оксикислоты и др. Они содержатся в моркови, зелени, мясе, злаковых и цитрусовых, но в продуктах питания их находится недостаточное количество, поэтому их нехватку нужно восполнять медикаментозно. Учитывая значимость экзогенных антиоксидантов для сохранения здоровья человека, поиск новых соединений данного типа является актуальным.

Целью данной работы было оценить изменение антиоксидантной активности гидразонов при добавлении ферроценового фрагмента.

Для оценки антиоксидантной активности был использован DPPH-тест. DPPH или дифенилпикрилгидразил – это вещество, образующее устойчивые свободные радикалы. Раствор DPPH имеет пурпурно-синюю окраску. При добавлении к этому раствору антиоксидантов интенсивность окраски снижается.

Антиоксидантная активность оценивается методомспектрофотометрии по снижению оптической плотности при ~517 нм.

DPPH-тест бывает двух типов: статический и динамический. Пристатическом методе измеряется оптическая плотность растворов, в которыхварьируется соотношение концентрации антиоксиданта и DPPH-радикалов. Таким образом определяется константа $\boldsymbol{E_{C50}}$, характеризующая антиоксидантную активность вещества. Это концентрация антиоксиданта, при которойнаблюдается 50%-ное ингибирование DPPH-радикалов.

При динамическом методе измеряется оптическая плотность раствора с одинаковой концентрацией антиоксиданта и DPPH-радикалов. Проводится несколько измерений одного и того же раствора через равные промежутки времени (в нашем случае, 1 минута). Так определяется константа$\boldsymbol{\tau_{C50}}$ – время, необходимое для поглощения 50% DPPH-радикалов.

В качестве объектов исследования были выбраны гидразоны – продукты конденсации ацетилферроцена с гидразидом 5-бромсалициловой кислоты,*пара*-нитробензгидразидом, 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином и 1-гидразинофталазином, а также их комплексы с переходными металлами.

Для определения антиоксидантной активности измеряли оптическую плотность растворов концентрации 0,0001 моль/л, причем, для комплексных соединений готовили растворы в диоксане, а для лигандов и исходных соединений в этаноле.

Было установлено, что при добавлении ферроценового фрагмента антиоксидантная активность уменьшается (по сравнению с исходными гидразидами). Комплексы гидразонов с металлами практически не проявляют антиоксидантную активность. Так же было выявлено, что все комплексы проявляют «отрицательную» антиоксидантную активность, т.е., при увеличении концентрации комплексов их антиоксидантная активность уменьшается. Причина подобного явления не ясна, исследования в этом направлении будут продолжены.

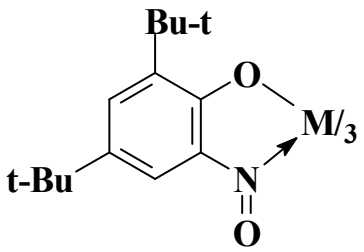
ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ *FAC*-ИЗОМЕРОВ $[ML_3]^-$ (M = MN^{2+}, FE^{2+}, CO^{2+}, NI^{2+}, L = 4,6-*ДИ-ТРЕТ*-БУТИЛ-2-НИТРОЗОФЕНОЛЯТ): СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

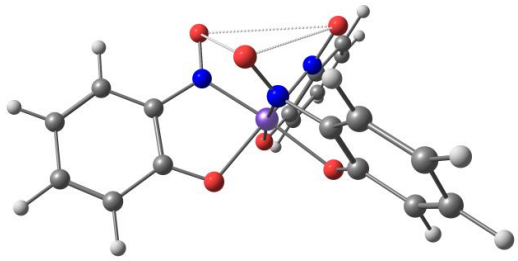
Е.Ю. Щербакова, И.И. Кроткий, Д.О. Дмитриев, С.Н. Любченко, И.Н. Щербаков

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

shcherbakov@sfedu.ru

Синтезированы координационные соединения состава $HN(Et)_3$**[ML_3]** (M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, L = 4,6-*ди-трет*-бутил-2-нитрозофенолят). Полученные соединения исследованы методами элементного анализа, ИК-, УФ-спектроскопии и магнетохимии. В комплексных анионах **$[ML_3]^-$** ион металла M координируется лигандами в монодепротонированной форме через фенолятный атом кислорода и атом азота нитрозогруппы. Комплексы Fe(II), Co(II) являются низкоспиновыми, Mn(II) и Ni(II) — высокоспиновыми. Благодаря образованию *facial*-изомеров, некоординированные атомы кислорода нитрозогрупп лигандов предорганизуют в комплексном анионе трехдентатный 3O-донорный фрагмент для потенциальной координации дополнительного двухзарядного 3d- или трехзарядного 4f-иона M^I с образованием трех- ($M^I[ML_3]_2$) или четырёхъядерных комплексов ($M^I[ML_3]_3$), соответственно (см. рисунок ниже).





M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}

Проведено квантовохимическое моделирование строения (в рамках теории функционала плотности, уровень теории B3LYP/6-311G(d)) моноядерных соединений Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) в различных спиновых состояниях. Для комплекса Fe(II)

синглетное состояние стабилизировано относительно квинтетного на 13,9 ккал/моль, для комплекса Co(II) дублетное состояние устойчивее квартетного на 18 ккал/моль, что согласуется с зарегистрированным по измерению магнитной восприимчивости предпочтительности низкоспинового состояния данных комплексов.

Для моноядерных парамагнитных анионов на основе Mn(II), Ni(II) в приближении CASSCF+NEVPT2 проведен расчет параметров расщепления в нулевом поле (ZFS) с учетом спин-орбитального вклада. Оба соединения характеризуются аксиальным характером анизотропии с высоким отрицательным значением параметра D (-6.5 и -30.2 $см^{-1}$, соответственно), что позволяет предложить их в качестве строительных блоков для получения мономолекулярных магнетиков (SMM). Высокое значение анизотропного параметра D реализуется за счет искаженного тригонально-антипризматического строения координационного полиэдра, близкого по симметрии к группе C_3, что способствует «размораживанию» орбитального момента 3d-электронов соответствующих ионов.

Для ряда трех-ядерных комплексов состава $M^I[FeL_3]_2$ (M^I = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) с диамагнитными комплексными анионами $[FeL_3]^-$ проведено моделирование относительной устойчивости возможных спиновых состояний иона M^I, находящегося в псевдооктаэдрическом окружении шести донорных атомов кислорода нитрозогрупп.

Для всех координационных соединений более устойчивым является высокоспиновое электронное состояние. Линейное расположение металлоцентров в трех-ядерных комплексах с сохранением оси симметрии третьего порядка позволяет ожидать реализации значительной аксиальной магнитной анизотропии рассматриваемых комплексов и, возможно, проявления свойств молекулярных магнетиков, особенно для соединений $M^I[ML_3]_2$ (M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) за счет спин-спиновых взаимодействий в цепочке $M\cdots M^I\cdots M$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант ВнГр – 07/2017-19).

СЕКЦИЯ

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ СУПРА- И НАНОСИСТЕМ

ELECTRONIC ENERGY STORAGE: MOLECULAR DYADS, NANOPARTICLES, MOLECULAR MACHINES

G. Jonusauskas[1], N.D. McClenaghan[2]

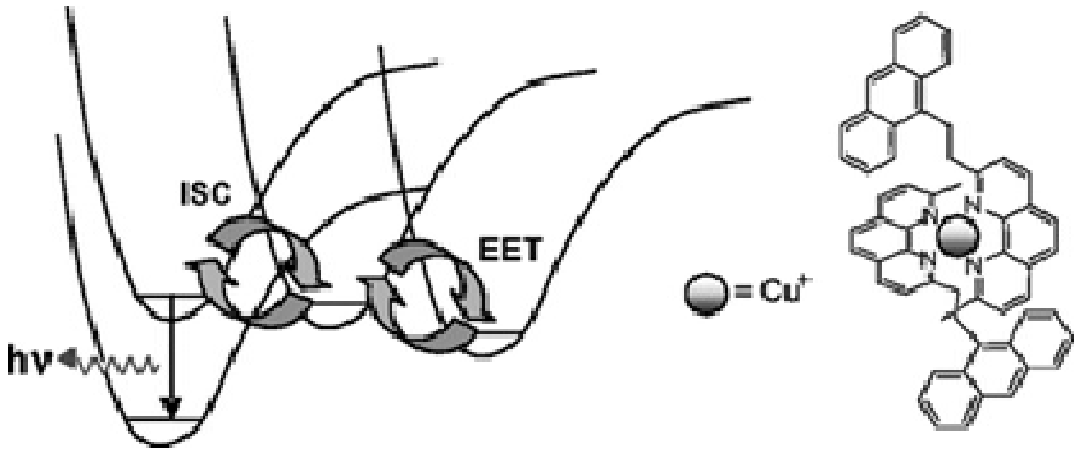
[1]University of Bordeaux, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Talence, France

[2]University of Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires, Talence, France

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.

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] (Figure 1). The 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] already used as a sensor for molecular oxygen [4] will be also presented.



Equilibration between excited states in Cu(I)-phenanthroline – anthracene system

Not only the organic chromophores could be the emissive units in reversible energy transfer systems, but recently demonstrated spectacular modification of the CdSe quantum dot emission lifetime are also in the scope of our research [5].

Finally, our new research on the diffusion controlled excited-state equilibration of triplet energies between Ruthenium(II) tris-bipyridine complex and freely moving pyrene in molecular machines (rotaxanes) will be discussed in this report.

We are grateful for financial support from the Agence Nationale de la Recherche, University of Bordeaux, CNRS.

1. Leydet Y., Bassani D. M., Jonusauskas G., McClenaghan N.D. Equilibration between three different excited states in a bichromophoric copper(I) polypyridine complex // Journal of the American Chemical Society. 2007., V. 129., P. 8688.

2. Ragazzon G., Verwilst P., Denisov S.A., Credi A. Jonusauskas G., McClenaghan N. D. Ruthenium(II) complexes based on tridentate polypyridine ligands that feature long-lived room-temperature luminescence // Chemical Communications. 2013., V. 49., P. 9110.

3. Denisov S.A., Cudré Y., Verwilst P., Jonusauskas G., Marín-Suárez M., Fernández-Sánchez J.F., Baranoff E., McClenaghan N. D. Direct observation of reversible electronic energy transfer involving an iridium centre // Inorganic Chemistry. 2014., V. 53., C. 2677.

4. Medina-Rodriguez S., Denisov S., Cudré Y., Male L., Marín-Suárez M., Fernández-Gutiérrez A., Fernandez-Sanchez J.F., Tron A., Jonusauskas G., McClenaghan N. D., Baranoff E.D. High performance optical oxygen sensors based on nanostructured films incorporating bichromophoric iridium complexes exhibiting interchromophore energy shuttling // Analyst. 2016., V. 141., P. 3090.

5. La Rosa M., Denisov S.A., Jonusauskas G., McClenaghan N.D., Credi A. Designed long lived emission from CdSe quantum dots by reversible electronic energy transfer with a surface bound chromophore // Angewandte Chemie International Edition. 2018., V. 57., P. 3104.

КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ: СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Т.Р. Усачева

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

oxt@isuct.ru

Растворимость многих биологически активных соединений на основе фенольных кислот и флавоноидов в воде затруднительна, что препятствует их биодоступности [1]. В присутствии циклодекстринов (ЦД) растворимость, устойчивость к гидролизу, термо- и окислительной деструкции этих молекул повышается в результате образования комплексов включения. Уникальные солюбилизирующие и селективные свойства, низкая токсичность и коммерческая доступность определяют перспективное использование ЦД в химических технологиях. Использование добавок неводного растворителя к воде представляет интерес, с одной стороны, для создания оптимальных условий солюбилизации циклодекстринами, с другой – открывает перспективы для образования новых комплексов включения при условии ограниченной растворимости циклодекстринов в неводных средах, а гидрофобных молекул-«гостей» – в воде. В связи с этим, научный подбор оптимальных условий для солюбилизации фенолов и полифенолов, применяющихся в фармацевтической и пищевой индустрии, является актуальной задачей. В данной работе впервые исследовано влияние растворителей H_2O-EtOH и H_2O-ДМСО на процессы образования молекулярных комплексов β-ЦД и гидроксипропил-β-ЦД с бензойной кислотой, кверцетином и куркумином. Взаимодополняющие инструментальные методы исследования (изотермическая калориметрия титрования, калориметрия растворения, дифференциальная сканирующая калориметрия; ИК-, УФ-спектроскопия) были применены для определения термодинамических параметров комплексообразования и структурных характеристик молекулярных комплексов.

Установлено, что с ростом концентрации неводного компонента растворителя устойчивость комплекса бензойной кислоты с β-циклодекстрином уменьшается, при этом экзотермичность комплексообразования растет. Для комплексов полифенолов с гидроксипропил-β-циклодекстрином изменение концентрации сорастворителя незначительно влияет на устойчивость комплексов и экзотермичность реакций комплексообразования.

В исследованиях процессов образования молекулярных комплексов краун-эфиров с аминокислотами и пептидами, проведенных нами ранее, было установлено, что добавки неводного сорастворителя приводят к росту устойчивости комплексов и увеличению экзотермичности реакций их образования [2]. Было показано, что сольватационный вклад «гостя» определяет рост устойчивости молекулярных комплексов, а сольватационный вклад «хозяина» доминирует в увеличении экзотермичности комплексообразования. Термодинамическое поведение исследуемых в данной работе систем также обусловлено изменением в сольватном состоянии участников межмолекулярных взаимодействий при переходе от воды к водно-органическим растворителям. Полученные результаты показывают возможность использования водно-органических растворителей для получения новых комплексов включения с варьируемыми морфологическими и термодинамическими свойствами на основе циклодекстринов и гидрофобных биомолекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ВАНТ в рамках научного проекта № 19-53-54004.

1. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино: Synchrobook. 2013., 310 с.

2. Усачева Т.Р., Шарнин В.А. Термодинамика молекулярного комплексообразования «гость-хозяин» в неводных средах на примере взаимодействия аминокислот и краун-эфиров // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015., № 11., С. 2536 – 2544.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОЛЛОИДЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ И КАТАЛИЗА НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ (ТИА)КАЛИКСАРЕНОВ

В.А. Бурилов, Д.А. Миронова, Э.Д. Султанова, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин

Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

ultrav@bk.ru

Металлокомплексный катализ, позволяющий модифицировать молекулы с атомарной точностью, приводит к существенной экономии ресурсов и уменьшению побочных продуктов и, тем самым, полностью соответствует сразу нескольким принципам “зеленой химии”. Однако стоит учитывать, что гомогенные металлокомплексные катализаторы могут быть использованы лишь один раз. Принимая во внимание высокую стоимость благородных металлов, использование гомогенных катализаторов становится весьма недешевым удовольствием, особенно если подразумевается их использование в промышленных процессах. В последние десятилетия эта проблема успешно решается путем нанесения эффективных каталитических систем на носитель, что позволяет использовать их в реакциях многократно.

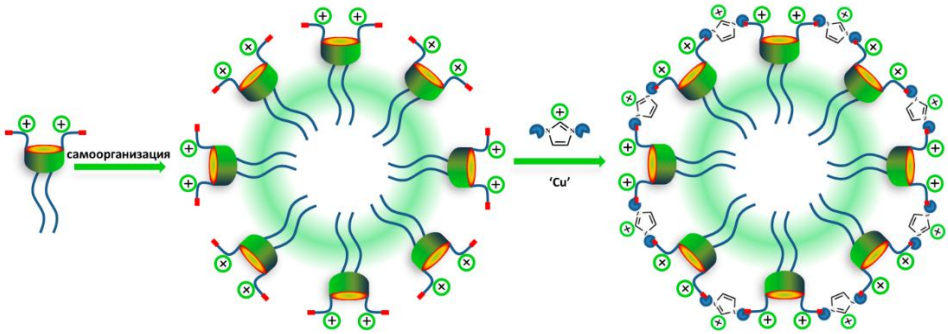


Рис. 1. Ядро амфифильного макроцикла и его закрепление ковалентной сшивкой

Использование макроциклов, имеющих гидрофобную полость, для конструирования металлокомплексных катализаторов, обеспечивает развитую поверхность катализатора и наличие реакционных карманов. Придание макроциклам амфифильных свойств позволяет формировать “ядро” частицы за

счет самоорганизации в водных растворах, а наличие соответствующих функциональных групп в молекуле дает возможность последующей ковалентной сшивки для закрепления полученного “ядра” (см. рисунок 1). Таким образом, получение высокоорганизованных наноструктур за счет супрамолекулярной самосборки макроциклов в качестве мультидентатных лигандов для металлокомплексного катализа является актуальной задачей, решение которой позволит создавать принципиально новые и высокоэффективные каталитические системы с регулируемой морфологией и свойствами.

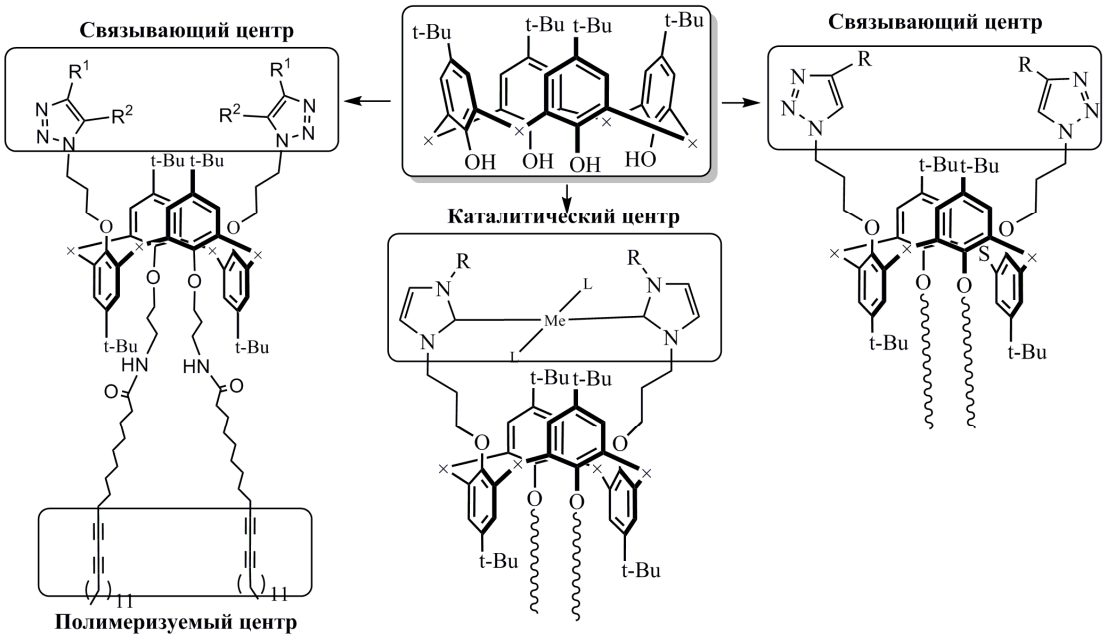


Рис. 2. Строение амфифильных структур, полученных в работе

В представленной работе получен широкий ряд амфифильных структур на основе (тиа)каликс[4]арена (см. рисунок 2), которые использовались как для задач молекулярного распознавания, так и для синтеза амфифильных металлокомплексных структур, проявивших превосходную каталитическую активность в катализе реакций сочетания и каталитического гидрирования в органических, водно-органических и водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-13-00095.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ИСХОДНОГО ТРИКАРБОНИЛБЕНЗОЛХРОМА

А.В. Козинкин, С.С. Подсухина, А.В. Максимова
НИИ физики Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
veles777@list.ru

Электронное строение координационных соединений трикарбонилбензолхрома $R_nC_6H_{6-n}Cr(CO)_3$ с заместителями R = Cl, CH_3, NH_2 исследовано по рентгеновским эмиссионным $\boldsymbol{K\beta_5}$ – спектрам хрома, которые позволяют проводить диагностику взаимодействия 3d-металлов с различными лигандами, изучать изменение этих взаимодействий при замещении в лигандах тех или других атомов. Координационные соединения трикарбонилбензолхрома с различными заместителями водорода в бензольном кольце, позволяют определять возмущения, вносимые в энергетическую систему молекулярных орбиталей исходного комплекса, оценивать донорные или акцепторные способности заместителей.

Замещение атома водорода в бензольном кольце трикарбонилбензолхрома на атом хлора сопровождается уменьшением подачи электронного заряда с σ- и π-орбиталей бензола на валентные p-орбитали хрома на величину ≈ 0,1 e^- и незначительной дестабилизацией энергии верхних π- орбиталей бензола. Замещение трех атомов водорода на CH_3 или одного атома водорода на NH_2 сопровождается увеличением подачи электронного заряда с σ-орбиталей бензола на валентные p- орбитали хрома. Причем в случае CH_3 такое увеличение происходит за счет более глубоких σ-орбиталей бензола, а в случае NH_2 за счет верхней σ-орбитали бензола. В обоих случаях наблюдается дестабилизацией энергии π-орбиталей бензола на величину ≈1 e^- и уменьшение заселенности p-орбиталей хрома, взаимодействующих с ВЗМО бензола π-типа.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/БЧ).

ЧИСЛО НЕСПАРЕННЫХ 3d-ЭЛЕКТРОНОВ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ НА АТОМАХ ЖЕЛЕЗА НАНОЧАСТИЦ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

А.В. Козинкин[1], О.В. Куликова[2], С.С. Подсухина[1]
[1]НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
[2]Институт водного транспорта им. Г.Я. Седова, филиал Государственного морского университета им. адм. Ф.Ф. Ушакова, г. Ростов-на-Дону, Россия
veles777@list.ru

Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии исследован состав наночастиц железа и по ***FeKβ$_1$β$'$***-спектрам определено соответствующее составу число неспаренных 3d-электронов (n_e), локализованных на атомах железа наночастиц, стабилизированных различными полимерными матрицами, в том числе при различных концентрациях.

Установлено, что изменение числа n_e на атомах железа в наночастицах, в основном, обусловлено изменением состава наночастиц железа при их взаимодействии с различными полимерными матрицами. Изменение концентрации железа в полимерных матрицах приводит к разным составам наночастиц и как следствие к разным n_e. В полимерных матрицах полиэтилен или парафин наночастицы железа окисляются до Fe_2O_3 и $n_e \approx 4{,}0$. Взаимодействие наночастиц железа с политетрафторэтиленом приводит к образованию наночастиц состава FeF_2 и $n_e \approx 4{,}0$, а взаимодействие с полистиролом приводит к образованию наночастиц карбида железа (Fe_3C) и $n_e \approx 2{,}0$. Наночастицы стабилизированные в поликарбосилане имеют смешанный состав из силицида, оксида, α-Fe и $n_e \approx 4{,}0$.

В матрице полиэтилена или политетрафторэтилена с увеличением концентрации железа от 10 до 50 мас. % состав наночастиц изменяется соответственно от оксида или дифторида железа до карбида железа и n_e от 4,0 до 2,0.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/БЧ).

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ

М.В. Папежук, А.В. Чемоданова, В.А. Волынкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

marina-marina322@mail.ru

Комплексные соединения функционализированных β-циклодекстринов (β-ЦД) с ионами металлов объединяют в себе свойства макромолекулы и иона металла, что делает привлекательным применение таких соединений в фармацевтической промышленности. Введение новых функциональных групп в β-ЦД может повысить его растворимость, а также комплексообразующую способность. Функционализированные ЦД, зарекомендовали себя в качестве имитаторов ферментов и лекарственных препаратов.

Среди возможных путей функционализации этерификация гидроксильных групп циклодекстрина представляется наиболее эффективной [1]. Многие нестероидные противовоспалительные препараты в своем составе содержат фрагмент ароматической кислоты или же ароматической аминокислоты. В качестве модельного соединения отработки методики прямой этерификации использовалась бензойная кислота ввиду достаточно простого строения. Также было получено функционализированное производное с фенилаланином. Схема синтеза представлена ниже на рисунке. Благодаря наличию донорного атома азота возможно образование комплексных соединений с d- и f-элементами [2].

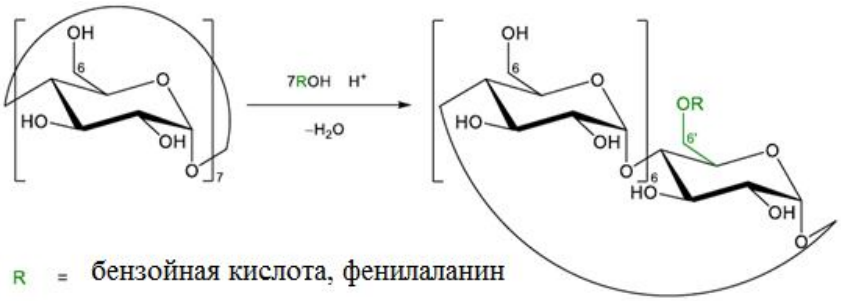


Схема синтеза функционализированных β-циклодекстринов

Достоинством использования подобных функциональных групп является то, что при функционализации образуются монопроизводные по первичным гидроксильным группам и замещение является селективным.

Образование функционализированных производных β-ЦД подтверждено методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах моно-6-О-бензоил-β-циклодекстрина и моно-6-О-фенилаланин-β-циклодекстрина смещение полосы поглощения С=О группы составляет соответственно 44 $см^{-1}$ и 75 $см^{-1}$, что свидетельствует о том, что карбоксильная группа принимала участие в образовании производного циклодекстрина. Для образования комплексов включения характерно небольшое смещение полосы. Следовательно полученное соединение не является комплексом включения.

Получение моно-6-О-бензоил-β-циклодекстрина и моно-6-О-фенилаланин-β-циклодекстрина подтверждали данными спектроскопии ЯМР ^{1}H, а регионаправленность замещения по первичным гидроксильным группам – данными спектроскопии ЯМР ^{13}C. Анализ спектров ^{13}C функционализированных производных указывает на отсутствие дополнительных сигналов от ядер С-2 и С-3 в двух случаях, что свидетельствует о направленном замещении только первичных гидроксильных групп.

Функционализированные производные β-циклодекстрина, имеющие донорные атомы, являются перспективными лигандами при образовании комплексных соединений с d- и f-элементами.

1. Шипилов Д.А., Курочкина Г.И., Расадкина Е.Н. [и др.]. Прямая этерификация первичных гидроксильных групп β-ЦД некоторыми ароматическими монокарбоновыми кислотами // Журнал общей химии. 2015., Т. 11., № 85., С. 1864 – 1867.

2. Hessman G. Characterisation of Metallo-Cyclodextrins for Chiral Separations // A Thesis Submitted to the Dublin Institute of Technology, for the Degree of Doctor of Philosophy. 2011., P. 195.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА И ТАУНИТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Е.Ю. Бобкова[1], М.А. Ксенофонтов[1], Ф.Ф. Комаров[1], Л.Е. Островская[1], Д.Н. Меняйлова[2], М.Б. Шундалов[2]

[1]НИУ Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета, г. Минск, Белоруссия

[2]Белорусский государственный университет, г. Минск, Белоруссия

lab_dozator@mail.ru

Используя совместную (*insitu)* поликонденсацию, разработана лабораторная технология и получены образцы эластомерного полиуретанового композита. В качестве наполнителя использовали таунит-МД (нанотрубки) в смеси с шунгитом.

Исследованы ИК-спектры НПВО композитов, спектры фотолюминесценции при комнатной температуре, а также электропроводность образцов композита с различным содержанием наполнителя. Установлено, что присутствие в полиуретановой композиции таунита, шунгита или их смесей на стадии формирования полимерной матрицы сказывается на изменении межмолекулярных и межфазных взаимодействий в полиуретане, что в свою очередь приводит к изменению электрофизических свойств композита. Концентрационная зависимость электропроводности композита носит пороговый характер, значения порога перколяции находятся в пределах суммарной концентрации нанонаполнителя (таунит+шунгит) 0,06 – 5,83 % $_{масс.}$

Показано, что в спектрах фотолюминесценции композитов с ростом в смеси концентрации наполнителя (таунит-МД+шунгит) от 0,058% до 10% основная полоса полиуретана (386 нм) смещается к 334 нм, а полоса низкой интенсивности – от 750 к 644 нм при росте интенсивности обеих полос (в указанном интервале концентрации наполнителя). Однако, дальнейшее увеличение концентрации (шунгита) выше 10% приводит к смещению полосы 334 нм обратно к 386 нм, характерной для исходного полиуретана, интенсивность полос (386 и 644) снижается с увеличением концентрации шунгита в композите.

Установлено, что при увеличении количества шунгита в смеси шунгит-таунит в пределах 1 – 10% сопротивление композита снижается почти на 5 порядков (от 10^{10} до 10^{5} Ом/см). Однако при дальнейшем увеличении концентрации шунгита наблюдается рост сопротивления вплоть до значений характерных для исходного полиуретана (без наполнителей).

Квантово-химическим методом теории функционала плотности (DFT) в приближении CAM-B3LYP/cc-pVDZ (программа GAMESS-US) проведено моделирование системы «фрагмент молекулы полиуретана – нанотрубка». Предварительно выполнены квантово-химические расчеты равновесных структур фрагмента ППУ и хиральных нанотрубок ((2,4) и (4,2)). Исходные модели представляли собой фрагмент полимерной цепи с расположенной вдоль нее нанотрубкой. Для нанотрубки в качестве граничных условий использовали насыщение связей атомов углерода, находящихся на ее концах, атомами водорода. В результате оптимизации геометрии наблюдался поворот фрагмента полимера, который располагался со стороны открытого конца нанотрубки. Для фрагмента полимерной цепи, значение HOMO-LUMO зазора составило 4,63 эВ, что характерно для изоляторов. Для полупроводниковых нанотрубок (2,4) и (4,2) получены значения 0,61 и 0,88 эВ соответственно (для большинства нанотрубок различнойхиральности данное значение не превышает 1 эВ). Анализ результатов расчета системы «фрагмент полимера – нанотрубка» показал, что в данном случае происходит понижение значений энергетического зазора HOMO-LUMO по сравнению с исходным фрагментом, которые составляют 2,05 и 3,49 эВ соответственно.

Известно, что ширина запрещенной зоны УНТ, которая определяется значением HOMO-LUMO зазора, является монотонно спадающей функцией радиуса нанотрубки ($\Delta E \sim 1/R$), поэтому можно ожидать, что расчеты систем «фрагмент полимера – УНТ» для большего радиуса нанотрубок будут приводить к еще меньшим значениям ширины HOMO-LUMO зазора. Учитывая вышесказанное, логично предположить, что за увеличение проводимости композиционного материала могут отвечать как сами нанотрубки, так и надмолекулярные структуры, образованные взаимодействием полимер – нанотрубка.

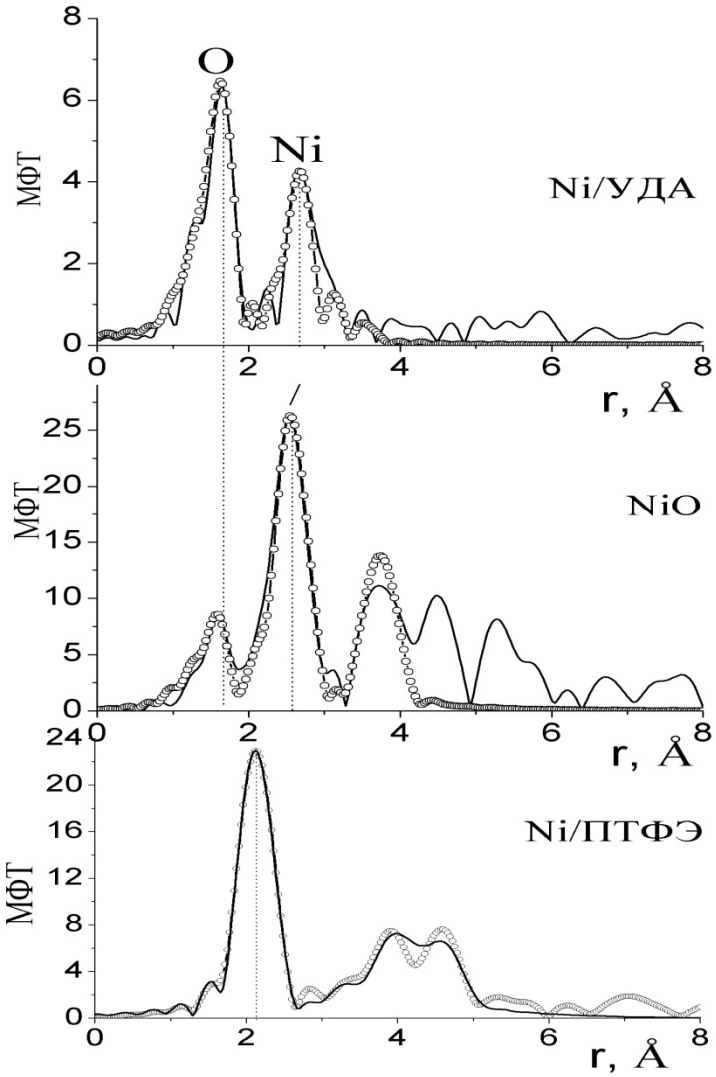
ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ В РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦАХ

С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, А.В. Максимова
НИИ физики Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
svetlanapodsukhina@gmail.com

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения проведено исследование локальной атомной структуры наночастиц никеля, стабилизированных в матрице политетрафторэтилена (Ni/ПТФЭ) и на поверхности микрогранул ультрадисперсного алмаза (Ni/УДА). Оба композитных наноматериала синтезированы из одного прекурсора (формиат никеля).

Локальная атомная структура наночастиц Ni/ПТФЭ и Ni/УДА определена из анализа EXAFS Ni *K*-краев поглощения, полученных в режиме прохождения на EXAFS-спектрометре в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва), EXAFS-спектры которых представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, структура EXAFS-спектров наночастиц Ni/УДА в основном аналогична структуре NiO, при этом наблюдается наличие расстояний, характерных как для оксида никеля, так и для металлического никеля. Из сопоставления МФТ наночастиц Ni/УДА видно, что в отличие от МФТ NiO, где проявляются несколько КС с радиусами более 5 Å на расстояниях, соответствующих кубической ячейке этого образца с поправкой на фазовый сдвиг, в МФТ наночастиц Ni/УДА видны только два пика, соответствующих двум ближайшим координационным сферам (КС), что характерно для наноразмерных образцов. Значения расстояний Ni-O для наночастиц Ni/УДА равны таковым значениям в NiO для первой КС = 2,06 Å и больше на 0,2 Å для второй КС. Следовало ожидать, что КЧ для наночастиц Ni/УДА для первой КС значительно меньше, чем в NiO в 2 раза. Вторая КС также имеет очень маленькие КЧ и расстояния Ni-Ni, как было сказано выше, на 0,2 Å больше по сравнению с аналогичными расстояниями в кристаллическом образце.



МФТ EXAFS Ni *K*-краев наночастиц Ni/УДА, NiO и Ni/ПТФЭ

Структура МФТ наночастиц Ni/ПТФЭ аналогична структуре металлического никеля, для которой первой координационной сфере из атомов металла соответствует пик при r = 2,12 Å. Также в МФТ данного образца присутствуют пики соответствующие более дальним КС металлического никеля, что указывает на возможность образования металлических наночастиц при их синтезе в политетрафторэтиленовой матрице.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/БЧ).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) СНТФ В РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Т.Н. Кропачева, А.Р. Газизянова

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

gazizyanova_114@mail.ru

Неорганические сорбенты, поверхность которых модифицирована комплексообразующими группами, широко используются для связывания ионов различных металлов [1]. Использование фосфоновых комплексонов в качестве модификаторов поверхности гидроксидов алюминия приводит к улучшению их сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов [2]. Эти сорбенты могут быть также новыми перспективными подложками для нанесения каталитически активных ионов металлов платиновой группы. С этой целью в настоящей работе исследованы координационно-сорбционные равновесия с участием ионов Pd(II) и закрепленной на поверхности γ-AlO(OH) нитрилотри(метиленфосфоновой) кислоты (НТФ, H_6L). Разработана методика химической прививки НТФ к поверхности γ-AlO(OH); полученный носитель охарактеризован методами РФА, электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии. Изучение кислот-основных свойств показало, что связывание с поверхностью (≡Al-OH) приводит к уменьшению основности НТФ ($\equiv Al\text{-}LH_4^-$). Сорбция ионов Pd(II) на НТФ-γ-AlO(OH) с позиции теории комплексообразования на поверхности может быть описана образованием комплексов состава $\equiv Al\text{-}LH_3Pd$, $\equiv Al\text{-}LH_2Pd^-$, $\equiv Al\text{-}LHPd^{2-}$, $\equiv Al\text{-}LPd^{3-}$ (см. рисунок 1). Параллельное проведенное исследование комплексообразования Pd(II) с НТФ в водных растворах спектрофотометрическим методом (см. рисунок 2) показало образование аналогичных по составу комплексов (PdH_3L^-, PdH_2L^{2-}, $PdHL^{3-}$, PdL^{4-}). При этом устойчивость комплексонатов Pd(II) с НТФ на поверхности ниже, чем в растворе, поскольку как минимум одна из фосфоновых групп НТФ участвует в связывании с поверхностью γ-AlO(OH), что понижает дентатность комплексона при взаимодействии с ионом Pd(II).

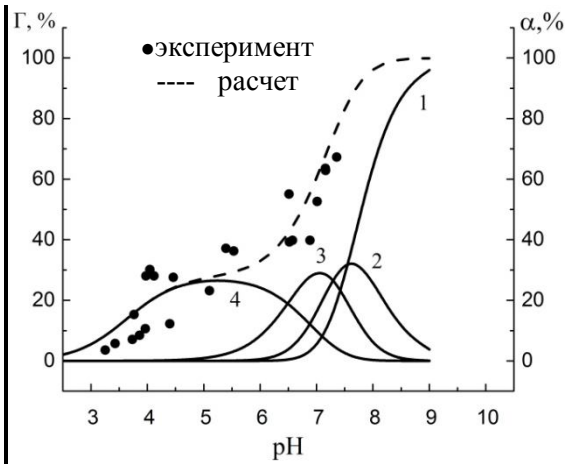


Рис.1. Зависимость степени сорбции Pd(II) на НТФ- γ-AlO(OH) от кислотности среды (Г, %) и диаграмма распределения комплексов (α, %) на поверхности.
1 – ≡Al-LPd^{3-},2 – ≡Al-LHPd^{2-}, 3 – ≡Al-LH$_2$Pd^{-}, 4 – ≡Al-LH$_3$Pd.
$C_{Pd(II)} = 10^{-4}$ моль/дм^3, $C_{НТФ-\gamma-AlO(OH)} = 1$г/дм^3

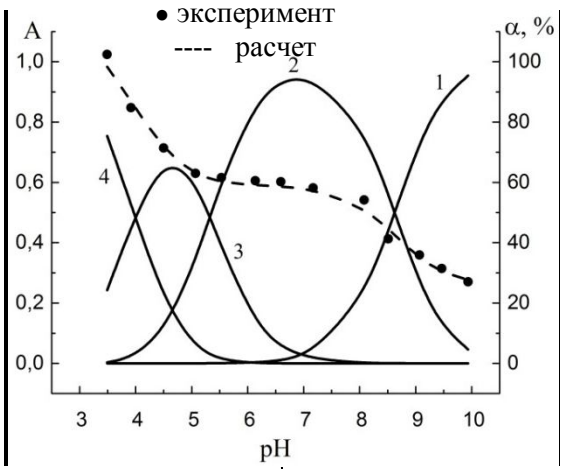


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (А) растворов Pd(II)–НТФ от кислотности среды и диаграмма распределения комплексов (α, %) в растворе.
1 – PdL^{4-}, 2 – PdHL^{3-}, 3 – PdH$_2$L^{2-}, 4 – PdH$_3$L^{-}.
$C_{Pd(II)} = C_{НТФ} = 5{,}5\cdot10^{-5}$ моль/дм^3, λ = 220 нм, l = 1 см

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит. 2003., 592 с.

2. Газизянова А.Р., Кропачева Т.Н. Получение и свойства комплексообразующих сорбентов на основе (гидр)оксидов алюминия // Вестник технол. университета. 2018., Т. 21., № 12., С. 10 – 12.

СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS В ОБРАТНОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ H_2O/БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) СУЛЬФОСУКЦИНАТ НАТРИЯ/ИЗОПРОПИЛМИРИСТАТ

Н.В. Саутина, А.Р. Каримова, Р.Р. Шамилов, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

n.sautina@mail.ru

Микроэмульсионные системы (МЭ) широко используются для солюбилизации и транспорта полезных веществ в медицине, моделей биологических мембран, реакционных сред, а также в качестве темплатов для синтеза наночастиц и полупроводниковых нанокомпозитов, среди которых наиболее популярны наночастицы CdS.

Целью данной работы являлось исследование процессов синтеза наночастиц CdS с применением новой биоразлагаемой микроэмульсионной системы: вода/бис-2-этилгексил-сульфосукцинат натрия (АОТ)/изопропилмиристат.

Подобраны условия для двухэтапного МЭ синтеза квантовых точек CdS, включающего получение первоначальных зародышей наночастиц, а затем их рост. Методом УФ-спектроскопии определен размер частиц CdS, который составил 2,4 нм до начала роста и 3,4 нм после роста. По данным динамического рассеяния света также происходит увеличение гидродинамического радиуса капель МЭ вследствие роста наночастиц от 50 до 280 нм.

На основе данных флуоресцентного анализа выявлено смещение полосы люминесценции, максимум поглощения для квантовых точек CdS начального размера наблюдается при 500 нм и 520 нм после роста.

Таким образом, с помощью полученной биоразлагаемой МЭ системы можно целенаправленно получать квантовые точки с контролируемым размером, которые могут далее применяться в качестве люминесцентных маркеров в медицине.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00187 А.

РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОКОМПОЗИТОВ ФЕРРИТ-НАНОЧАСТИЦЫ Ag

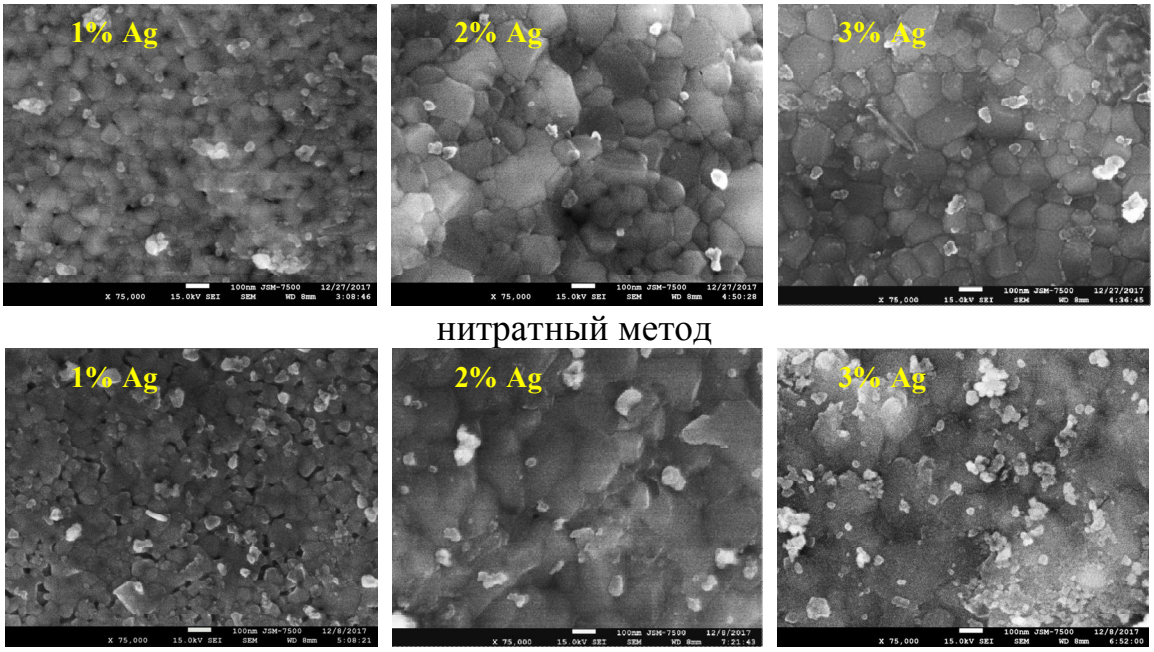
Г.В. Киреева, В.Ю. Бузько, В.Т. Панюшкин
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
galina.kireeva.94@mail.ru

Нанокомпозиты на основе наночастиц ферритов и наночастиц серебра являются перспективными радиопоглощающими электропроводящими наполнителями для создания радиоэкранирующих материалов. Целью работы явилось исследование влияния комплексообразователя на образование наночастиц серебра в композитах на основе литий-кобальт-цинкового феррита $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ (LCZFO).

Использовался нанопорошок LCZFO, полученный пирохимическим нитрат-мочевинным методом, и проводилась его модификация *in situ* наночастицами серебра, образуемыми путем пропитки порошка феррита спиртоводным раствором $AgNO_3$ и дальнейшим термическим разложением $AgNO_3$ на поверхности наночастиц феррита при 400 ^{0}C. Во втором случае модификация нанопорошка LCZFO проводилась путем пропитки порошка феррита водным раствором $AgNO_3$ с последующей добавкой осадителя-комплексообразователя оксалата аммония и дальнейшим термическим разложением комплексных соединений серебра(I) на поверхности наночастиц феррита при 400 ^{0}C.

Обнаружено (см. рисунок), что в образце LCZFO с 1, 2, 3% (масс.) наночастиц серебра, полученных только при использовании $AgNO_3$, наблюдаемый размер наночастиц серебра составляет от 20 до 30 нм, и при этом они объединены в агрегаты размером около 70 – 80 нм. В образце LCZFO с 1, 2, 3% (масс.) наночастиц серебра, полученных при использовании оксалата аммония как комплексообразователя, наблюдаемый размер наночастиц серебра составляет от 25 до 40 нм, и они объединяются в агломераты размером около 60 – 70 нм. Таким образом, при использовании оксалатных комплексных соединений серебра(I) в нанокомпозитах литий-кобальт-цинковый феррит-наночастицы серебра распределение

наночастиц серебра в композите получается более равномерное с меньшим размером агломератов.



нитратный метод

оксалатный метод

Микроструктура LCZFO с выращенными наночастицами серебра с различной концентрацией

Исследование электрической проводимости порошков полученных нанокомпозитов на постоянном токе показало, что композит с 3,5% наночастиц Ag, полученный термическим разложением $AgNO_3$ на поверхности наночастиц феррита, имеет электрическую проводимость, возросшую только в 5,6 раз по сравнению с порошком чистого немодифицированного феррита. В свою очередь, электрическая проводимость на постоянном токе композита с 3,5% наночастиц Ag, полученного термическим разложением оксалата серебра(I), по сравнению с чистым ферритом возрастает в 164,6 раза.

Таким образом, использование оксалат-иона в качестве комплексообразователя при синтезе наночастиц серебра на наночастицах порошка LCZFO позволяет добиться увеличения электрической проводимости данного радиоматериала и соответствующего роста диэлектрической проницаемости данного радиопоглощающего наноматериала, что приводит к возрастанию его радиоэкранирующих характеристик.

СПЕКТРОСКОПИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОНОТЕРПЕНОИДА КАМФЕЦИНА И РАСТИТЕЛЬНЫХ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОВ

Е.В. Ветрова, С.Н. Борисенко, А.Ф. Бугаева, С.С. Хизриева, Н.И. Борисенко

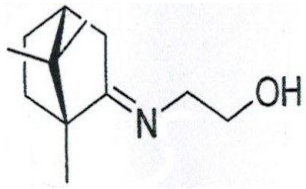
НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

boni@ipoc.rsu.ru

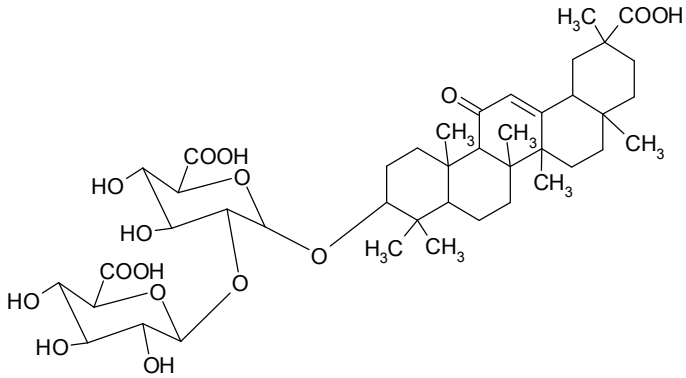
Известно, что снижение терапевтических доз лекарственных веществ и пролонгирование действия возможно при их клатрировании растительными гликозидами [1–2].

Цель данной работы – синтез и изучение супрамолекулярных комплексов на основе каркасного монотерпеноида камфецина и растительных пентациклических тритерпенов для создания, в перспективе, на основе ранее неизвестных низкодозных фармсубстанций, обладающих антивирусной активностью.

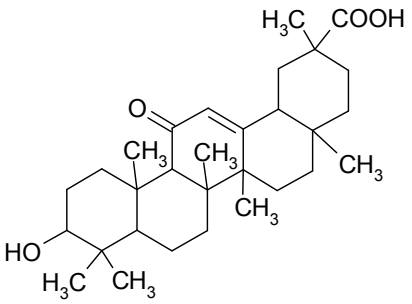
Камфецин **1** (1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-илиден-аминоэтанол) – новый продукт высокой противовирусной активности по отношению к штаммам вируса гриппа типа А («свиной» H1N1, «гонконгский» H3N2, «птичий» H5N2) и вируса типа В [3]. В качестве перспективных комплексообразователей в работе изучены растительные пентациклические тритерпены – глицирризиновая кислота, **2** и ее агликон-глицирретиновая кислота **3**.



Камфецин **1**, $C_{12}H_{21}NO$



Глицирризиновая кислота **2**, $C_{42}H_{62}O_{16}$



Глицирретиновая кислота **3**, $C_{30}H_{46}O_4$

Полученные комплексные соединения изучены методами УФ-Вид- , ЯМР, флуоресцентной спектроскопии и масс-спектрометрии, а так же изучены их физико-химические характеристики. На основании спектрофотометрического анализа получены отрицательные значения свободной энергии Гиббса для всех изученных комплексов, что указывает на то, что процессы комплексообразования камфецина с участием тритерпенов протекают самопроизвольно.

Полученные данные открывают перспективу использования супрамолекулярных комплексов на основе каркасного монотерпеноида камфецина и растительных тритерпенов для создания на их основе низкодозных фармсубстанций, ингибирующих вирусную репродукцию на ранних стадиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного Федерального университета проект №. ВнГр-07/2017-04.

1. Толстикова Т.Г., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. На пути к низкодозным лекарствам // Вестник РАН. 2007., Т. 77., № 10., С. 867 – 874.

2. Vetrova E.V., at al. Study of molecular complexation of glycyrrhizic acid with chloramphenicol by electrospray ionization mass spectrometry // J. Natur. Scien., Biol. Med. 2015., V. 6., P. 40.

3. Зарубаев В.В., Третяк Т.С., Салахутдинов Н.Ф. Каркасные соединения как ингибиторы ранних стадий вирусной репродукции // Научно–практическая конференция–биеннале «Грипп: вирусология, эпидемиология, профилактика и лечение». 2014., С. 54.

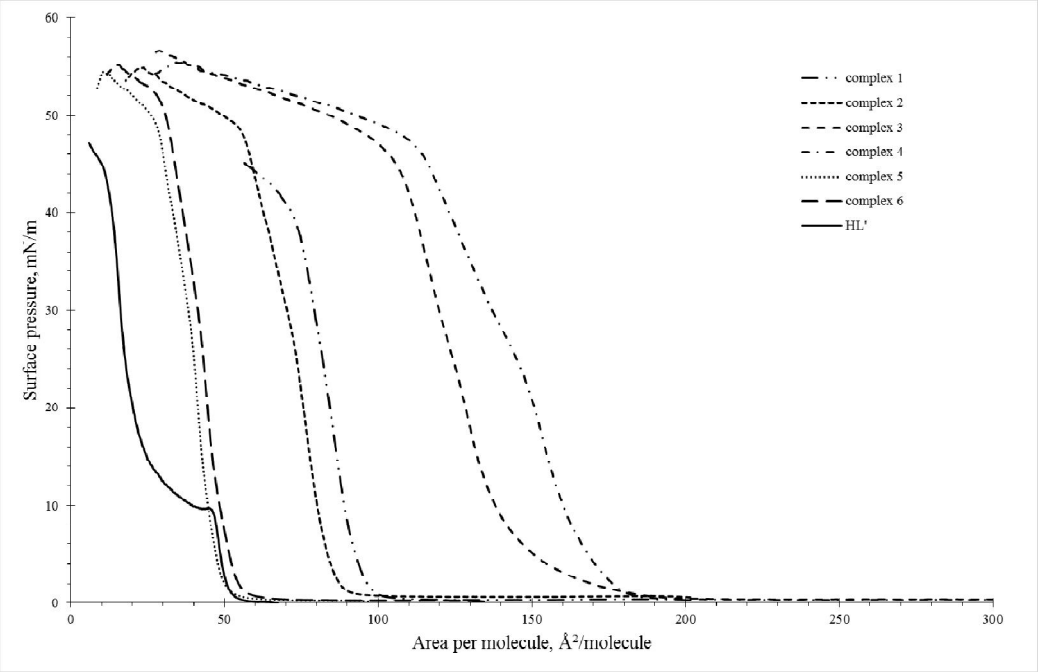
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-СТЕАРИЛПИРАЗОЛ-5-ОНАТОВ ТЕРБИЯ(III)

Ю.М. Девтерова, К.А. Кириллов, М.Е. Соколов
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
sokolovme@mail.ru

4-Ацилпиразол-5-оны являются структурными аналогами β-дикетонов, и давно используются в качестве экстрагентов металлов или хелатообразующих реагентов при спектроскопическом определении следовых количеств металлов. Их координационные соединения лантанидов достаточно хорошо изучены и интересны как высокоэффективные люминофоры, биологические и медицинские зонды и маркеры, а также как телекоммуникационные устройства. Введение длинноцепочечного углеводородного заместителя в структуру лиганда открывает возможность использования данного класса соединений и комплексных соединений (КС) на их основе в качестве прекурсоров для получения упорядоченных молекулярных ансамблей Ленгмюра-Блоджетт, обладающих высокими люминесцентными характеристиками.

В данной работе сообщается о получении и изучении пленок Ленгмюра (ПЛ) люминесцентных гомо- и гетеролептических КС: $[TbL'_3 \cdot 2H_2O] \cdot 3H_2O$ (K_1), $TbL'_3 \cdot bipy$ (K_2), $Bu_4N[TbL'_4]$ (K_3), $H_3O[TbL'_4] \cdot 6H_2O$ (K_4), $[H_3O][TbL_3L'] \cdot H_2O$ (K_5), $[Na(H_2O)_4][TbL_3L']$ (K_6), в которых HL – 3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразол-5-он и HL' – 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он, bipy – 2,2'-бипиридин, Bu_4N – тетрабутиламмоний. Как видно на рисунке, при прочих равных условиях (pH, температура и др.) изотермы КС отличаются от изотермы HL на чистой воде. ПЛ КС обладают хорошей сжимаемостью и высоким давлением коллапса. Для K_5 и K_6 площадь, приходящаяся на молекулу, близка к площади лиганда HL', определенной при сильнощелочной pH субфазы. При этом изотермы сжатия для комплексных соединений регистрировались при pH = 5,6 – 6,0, что может свидетельствовать об образовании

компактного координационного узла. В случае трис-(3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразолонатов-5) площадь на молекулу в монослое составила 96Å^2 для K_1 и 93Å^2 для K_2, что почти в 2 раза превышает площадь для соединений K_5 и K_6. При этом, для соединения K_1 площадь на молекулу больше, что свидетельствует о значительной разупорядоченности координационного узла по сравнению с K_2, что коррелирует со спектрами люминесценции исходных КС. Наибольшая площадь молекулы ожидаемо наблюдается для K_3 и K_4.



Изотермы сжатия соединений K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6 и HL

Основываясь на полученных изотермах сжатия, были определены параметры для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе исследуемых соединений и получены образцы ПЛБ. Необходимо отметить, что в случае гетеролептических комплексов $H_3O[TbL_3L']\cdot H_2O$ (K_5) и $[Na(H_2O)_4][TbL_3L']$ (K_6) средний коэффициент переноса по всем образцам составляет больше 1, что может свидетельствовать о формировании мицеллярных структур.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.

MULTIWALL CARBON NANOTUBES BASED OPTICAL BIOSENSOR FOR L-DOPA.

A.A. Polokhin, O.V. Kharissova, R.S. Selvas
Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Monterrey, Mexico.
a.a.polohin@gmail.com

L-dopa is an amino acid biosynthesized by humans and some animal and is a precursor of dopamine. Currently L-Dopa is mainstay of Parkinson's disease treatment as induces the formation of Dopamine. In that case the control of L-Dopa levels during the process of medication is important in order to avoid negative effects. The working principle of the L-Dopa biosensor describing in this work lays on the use of the specific absorption band of L-dopa - alizarin red reaction with the wavelength of the 588 nm. An array of MWCNTs was synthesized on optical fiber surface by CVD method. Then the final structure was dived into alizarin red aqueous solution (5 mg/ml) in order to MWCNTs absorb the dye. The optical biosensor transmission spectra in the range of the 200 – 850 nm without and with L-Dopa molecules were recorded. In order to bound L-Dopa the biosensor had been immersed into its solution what resulted in reaction of L-Dopa and alizarin red absorbed with MWCNTs. The absence of MOF cladding allowed light to go through MWCNTs and interact with L-Dopa molecules. The spectrum of the biosensor after the immersion demonstrated repeatable absorbance in the range of the 560 – 620 nm which absented in initial spectra. The described sensor could be used as an instrument of L-Dopa detection.

STABILITY AND OXIDATION OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES BY BENZOYL PEROXIDE

A.A. Polokhin, J.Elizondo Flores, O.V. Kharissova
Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Monterrey, Mexico.
a.a.polohin@gmail.com

The large-scale production of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) can be easily achieved due to the development of the irrobust industrial synthesis techniques. The MWCNT purification and functionalization processes can improve the surface interaction of the MWCNTs with metallic nanoparticles for catalytic and other purposes. Oxidation processes and stability of MWCNTs have been investigated by their exposing in 0,1 M and 0,05 M solutionsofbenzoylperoxideand lauroylperoxide at roomtemperaturefor up to 20 days, at 50 ^{0}C for up to 6 h and ultrosonic tratament for up to 30 min. The oxidation of MWCNTs with aid of benzoyl peroxide generated oxygen-containing groups on the surface and also created surface defects. It was found that the total content of oxygen on the surface was correlated withthe final concentrationofbenzoylperoxide and lauroylperoxide. Raman spectroscopy studies showed that the D/G and D'/G ratios of the oxidized MWCNTs at room temperature changes with the oxidation durationfor 20 days and for oxidized MWCNTs at 50 ^{0}C orultrosonic tratament for up to 30 min. The MWCNTs can be stable without changes in presence of benzoyl peroxide only for a certain time. Morphology changes in MWCNTs,their purification and functionalization are discussed.

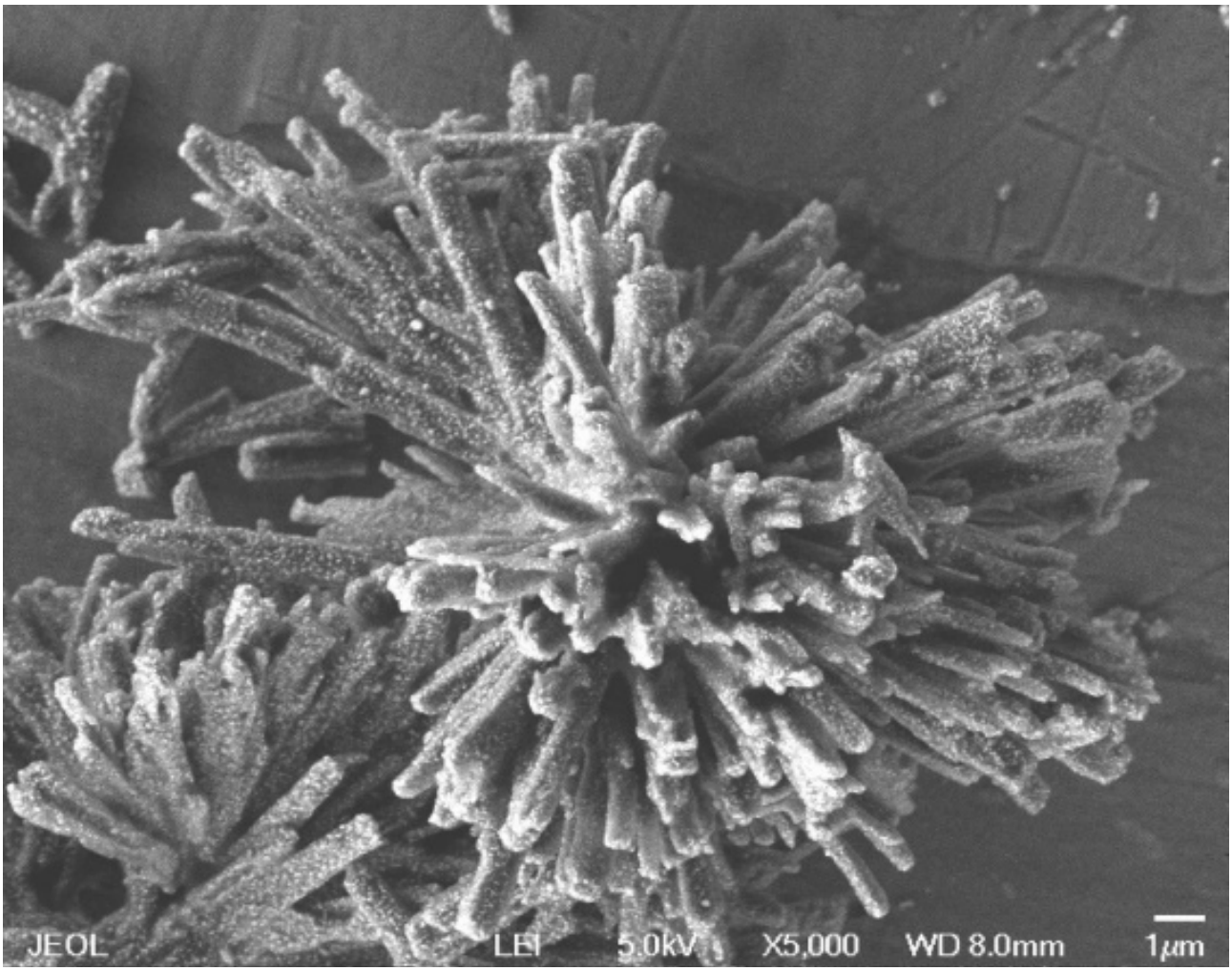
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL-DECORATED MICRO- AND NANOPOROUS CARBONS VIA PYROLYSIS OF ZIF- AND HKUST-TYPE MOFS

C.M. Oliva González, A.M. Navarro Tellez, B.I. Kharisov, O.V. Kharissova.

Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.

bkhariss@hotmail.com.

The large number of morphologies, formed by metal-organic frameworks (MOFs), their high porosity and stability make them promising precursors for the synthesis of cost-effective micro- and nanoporous carbon materials. In this work, several MOF-derived carbons [1], decorated with cobalt and nickel nanoparticles, were prepared by pyrolysis of the metal-organic frameworks, based on the ZIF- ("*zeolitic imidazolate frameworks*") and HKUST- ("*Hong Kong University of Science and Technology*") structural types. The synthesis was carried out at 300, 500 and 800 °C in a nitrogen atmosphere, using 1-methylimidazole as bindersforthe ZIF and trimesicacid (H3BTC) for the HKUST type structures. The obtained materials were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). The micro- and nanoporous carbons, obtained from these MOFs as precursors, possess significant variations in their morphologies (from spherical particles to fibers and needles) and sizes (from 50 nm to several hundreds nm), forming, in particular, flower-like microstructures covered with elemental metal nanoparticles (figure). On the other hand, in all prepared MOF-derived carbons, the appearance of metallic nanoparticles on their surface with sizes smaller than 60 nm, is maintained constant. These materials could have potential applications in organic catalysis, adsorption and remediation of heavy metals from contaminated waste water and petroleum impurities from oil-water mixtures in oil-spillsites.



Ni@C carbon material, containing different needles, converged in a core. The individual needles have an average width starting from 135 nm, while the particles on their surface have an average size of 34 nm

1. Chaikittisilp W., Ariga K., Yamauchi Yu. A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications // J. Mater. Chem. A. 2013., № 1., P. 14.

СЕКЦИЯ

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ln-Ni И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ КАК ВОЗМОЖНЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ $LnNiO_3$

А.В. Хрущева, А.В. Гавриков, Н.Н. Ефимов, А.Б. Илюхин
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
khralena@mail.ru

В настоящее время гексагональные (пр. гр. R-3c) никелаты редкоземельных элементов, $LnNiO_3$, являются достаточно интенсивно исследуемым семейством сложных оксидов. Интерес исследователей к этим веществам связан с их ценными физико-химическими свойствами, обуславливающими реальную возможность их использования в качестве действующих компонентов различных функциональных материалов, в частности, для сенсоров газов [1], гетерогенных катализаторов различных газофазных реакций, например, риформинга метана [2] и т.д. Поэтому разработка простых, экспрессных и эффективных методов получения сколь возможно чистых образцов никелатов РЗЭ различной морфологии, безусловно, является актуальной задачей.

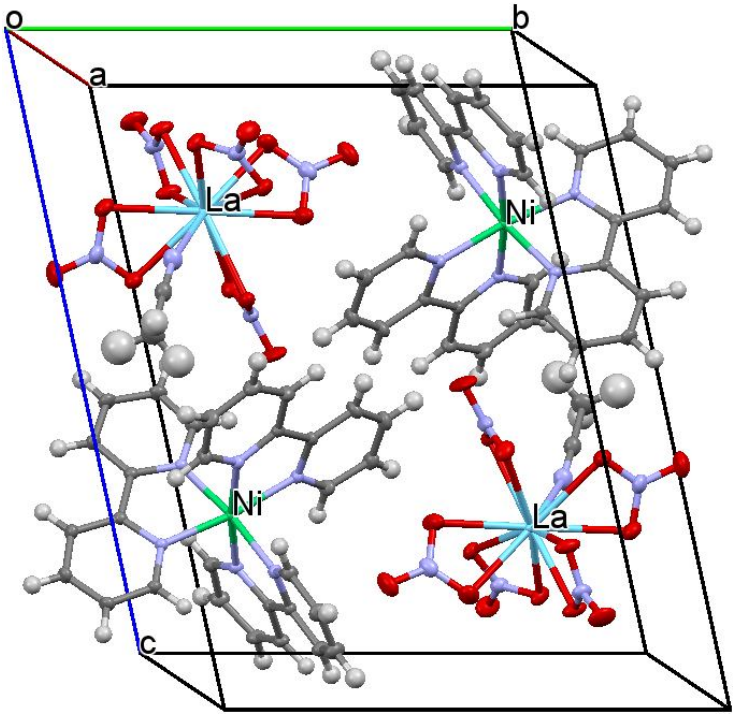
В настоящей работе впервые синтезированы 4 новых гетеролептических ионных соединения:

- $[Ni(bpy)_3][La(NO_3)_5(MeCN)]$ (1),
- $[Ni(phen)_3][La(NO_3)_5(MeCN)]\cdot 2MeCN$ (2),
- $[Ni(bpy)_3][Pr(NO_3)_5(MeCN)]$ (3),
- $[Ni(phen)_3][Pr(NO_3)_5(H_2O)]\cdot 2MeCN$ (4).

Для всех полученных комплексов определены молекулярные и кристаллические структуры (РСА) и оптимизированы условия получения однофазных образцов. Кристаллические структуры соединений 1 – 4 (см. рисунок) образованы комплексными катионами $[NiL_3]_2+$ (L = bpy/phen) и анионами $[Ln(NO_3)_5(Y)]_2-$ (Y = MeCN (1 – 3), H_2O (4)). Равномерное распределение катионов и анионов в структурах 1 – 4, а также оптимальное соотношение атомов гетерометаллов, обуславливают принципиальную возможность использования полученных

соединений в качестве прекурсоров соответствующих $LnNiO_3$.

В случае комплексов La эта возможность была подтверждена по результатам прецизионного исследования (ТГА, ДСК) твердофазного термолиза в различных условиях. Кроме того, было показано, что препаративный твердофазный термолиз 1 и 2 на воздухе приводит к образованию практически однофазных поликристаллических образцов $LaNiO_3$. Проведено подробное изучение (ИК, СЭМ, РСМА) полученных образцов никелата лантана.



Строение элементарной ячейки соединения 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 16-13-10407. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Lu X., Xu T., Dong X. Preparation and characterization of $LaNiO_3$ A/F ratio-sensitive thin film by sol–gel process based on amorphous citrate precursors // Sens. Act. B. 2000., V. 67., P. 24.

2. Rabelo-Neto R.C., Sales H.B.E., Inocêncio C.V.M., Varga E., Oszko A., Erdohelyi A., Noronha F.B., Mattos L.V. CO_2 reforming of methane over supported $LaNiO_3$ perovskite-type oxides // Appl. Cat. B. 2018., V. 221., P. 349.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СВИНЦА(II) В ОЗЕРНОЙ ВОДЕ

Э.Г. Алиев[1], Ф.Н. Бахманова[2], С.З. Гамидов[2], Ф.М. Чырагов[2]
[1]«Азерсу» ОАО Центральная лаборатория, г. Баку, Азербайджан
[2]Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
ciraqov@mail.ru

В работе применены полимерные хелатообразующие сорбенты на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащие фрагменты 3-нитро-4-сульфоамино бензола и 1-амино-2-гидрокси-4-сульфокислоты нафталина. Сорбенты синтезированы по методике [1]. Полученные сорбенты высушены при 50 – 60 ^{o}C.

В работе использован стандартный раствор Pb(II) с концентрацией 100 мг/л производства «Merck» с чистотой 99,99% [2]. Рабочие растворы металла готовили разбавлением исходного раствора. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 1 – 2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3 – 11). Для того чтобы создать постоянную ионную силу использовали KCl (ч.д.а).

pH растворов измеряли с помощью pH-метра марки HANNA EDGE. Концентрацию ионов Pb(II) в исходном растворе определяли на приборе “Agilent ICP MS 7700e” с использованием программного обеспечения Mass Hunter, а концентрацию поглощенного свинца определяли на приборе “ICP-OES Thermo ICAP 7400 Duo”. Исследование сорбции проводилось в статических условиях.

Было изучено влияние pH на концентрирование Pb(II) с хелатообразующими сорбентами в диапазоне pH 1 – 8. Результаты исследования показали, что количественное извлечение достигается при pH 5. При более высоких значениях pH ускоряется гидролиз и вследствие этого степень сорбции Pb(II) постепенно уменьшается.

Чтобы определить оптимальные условия сорбции свинца(II) с полученными сорбентами было проведено исследование зависимости сорбционной емкости (СЕ) от концентрации металла. Результаты исследования показали, что с увеличением концентрации свинца в растворе увеличивается количество

поглощённого металла, а при концентрации равной $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л становится максимально (pH = 5, $C_{Pb}^{+2} = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_{ж.ф.}$ = 20 мл, $m_{сорб.}$ = 0,05 г, СЕ = 478 мг/г (для С1) и СЕ = 534 мг/г (для С2)).

Исследовали также влияние ионной силы на сорбцию. Увеличение ионной силы до 0,8 моль/л не заметно влияет на сорбцию для обоих сорбентов. Последующее увеличение приводит к значительному уменьшению сорбции. Это связано с тем, что с увеличением ионного окружения функциональных групп уменьшается возможность комплексообразования свинца(II). Также была исследована зависимость сорбции от времени. Полная сорбция свинца(II) происходит после 3-х часов, при статических условиях.

Было также изучено влияние разных минеральных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию свинца(II) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция свинца(II) происходит в хлорной кислоте.

Разработанная методика опробована для концентрирования и выделения свинца(II) в воде озера Ханбулан Лянкяранского района Азербайджанской Республики.

Исследование показало, что в оптимальных условиях концентрирования ионы свинца(II) количественно сорбируются и десорбируются (R > 95%). Предлагаемая новая комплексная экспрессная методика, включающая в себя предварительное концентрирование свинца(II) данным сорбентом, позволяет количественно выделять свинец(II) из различных объектов.

1. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Гамидов С.З. Сорбционное исследование меди(II) полимерным сорбентом // Журнал химические проблемы. 2006., № 4., С. 161 – 163

2. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964., 261 с.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОВРЕМЕННОЙ ФАРМАКОЛОГИИ

Э.Л. Исаева[1], С.С. Хасаева[2], Э.Р. Асламбекова[1]

[1]Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

[2]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

elina6868@mail.ru

Химия комплексных соединений циклодекстринов (ЦД) является одним из наиболее многообещающих направлений современной супрамолекулярной химии, что обусловлено уникальным сочетанием свойств, которыми могут обладать получаемые системы.

Наиболее востребованное прикладное направление – фарминдустрия, поскольку это соприкасается с разработкой векторной доставки лекарственных веществ в живые системы.

В большинстве случаев изучены бинарные системы типа ЦД–гость. Есть данные по комплексам-включения аминокислот в модифицированные β-ЦД, а также по комплексам ЦД с ионами металлов. В частности, описано их использование как носителей для металлсодержащих наночастиц.

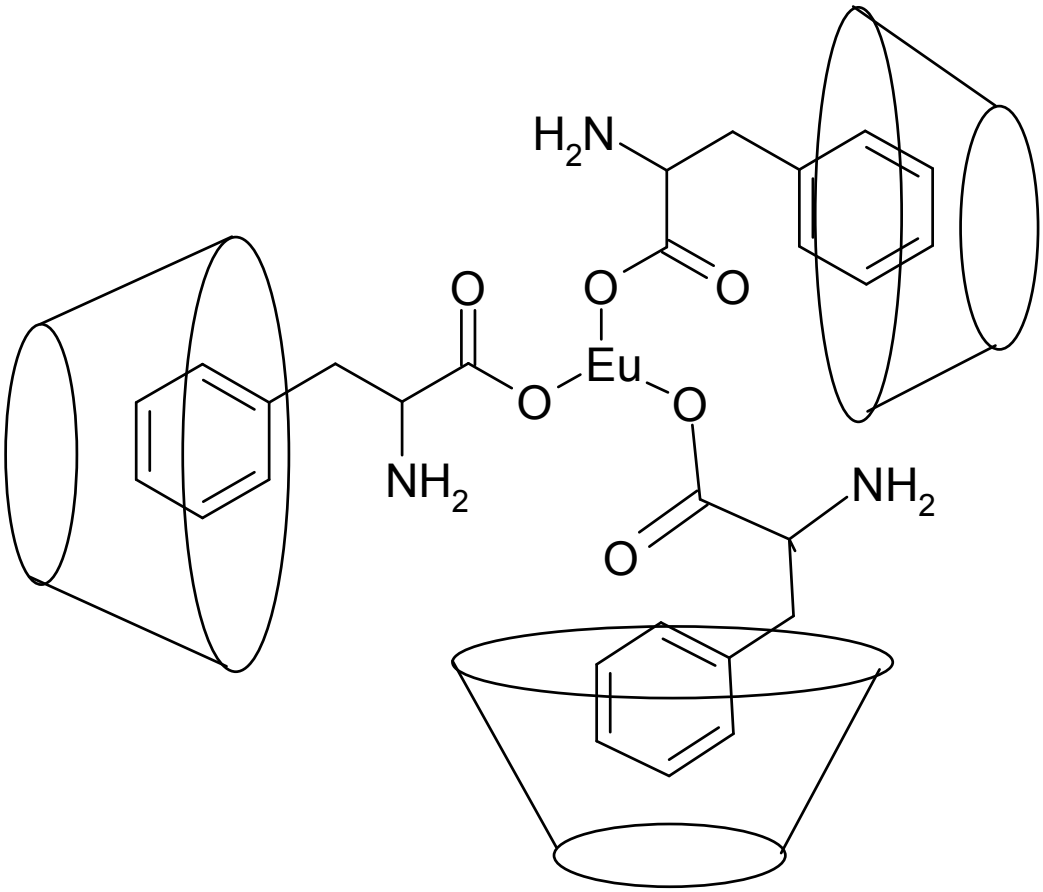
При рассмотрении тройных систем в качестве третьего компонента обычно фигурируют относительно небольшие молекулы, типа бензола или пропанола. Однако тройные системы ион металла–гость–ЦД являются редким исключением. Системы ион металла–аминокислота–ЦД слабо изучены, хотя представляют большой интерес как с теоретической, так и практической точки зрения.

В работе излагаются результаты изучения сложной системы: β-циклодекстрин–аминокислота–ион редкоземельного элемента (РЗЭ), использование которого в качестве спектральной метки позволяет отследить транспорт лекарственного вещества в биологических системах [1].

По полученным данным физико-химических измерений подтверждены состав и строение комплексных соединений. В частности, высказано предположение о том, что при формировании тройного комплекса аминокислота входит в

полость циклодекстрина и сохраняется там за счет водородных связей, координация с Eu^{3+} осуществляется за счет карбоксильной группы (COO^-), которая находится за пределами полости циклодекстрина.

Исходя из данных, построена предполагаемая структура тройного комплекса.



Комплекс β-ЦД-Eu(Phe)$_3$

1. Лоуренс Д.Р., Беннет П.Н., Браун М.Дж. Клиническая фармакология. М.: «Медицина». 2002., С. 184 – 192

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С 5-(2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-2,4-ТИАЗОЛИДИНДИОНОМ

Н.А. Вердизаде, К.Р. Алиева, Н.А. Новрузова
Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru

Для фотометрического определения железа(III) примененен 5-(4-гидроксибензилиден)-2,4-тиазолидиндион (L). Для выяснения возможности экстракции РЛК испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ, хлорбензол и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,6% железа в виде комплекса. Комплекс железа(III) экстрагируется в хлороформ в диапазоне pH = 3,9 – 5,3. Экстракция уменьшается как при уменьшении, так и при увеличении pH водной фазы. Выход комплекса максимален при концентрации $8{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л L.

Комплекс железа с L устойчив в водных и органических растворителях и не разлагается в течение двух суток, а после экстракции-больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. Комплекс устойчив при нагревании до 70 ^{o}C.

Степень извлечения не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 100:5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение железа. Коэффициент концентрирования достигает на 20.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании железа с L наблюдается при 538 нм. L максимально поглощает при 255 нм. Батохромный сдвиг составляет 283 нм. Молярный коэффициент поглощения равен

$\varepsilon = 3{,}38 \cdot 10^4$. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой железа является $FeOH^{2+}$ [1, 2]. При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы L, оказалось равным 1.

ИК-спектр комплекса сравнен со спектром реагента. Наблюдаемая полоса в области 1593 – 1448 $см^{-1}$ соответствует ароматическому кольцу (C=C). В ИК-спектрах комплекса в области 3050 – 3010 $см^{-1}$ имеются сильные полосы поглощения, связанные с ν_{CH} в ароматическом ядре.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия, относительного выхода Старика Барбанеля и прямой линии [3]. Все методы показали, что соотношение компонентов в комплексе составляет 1:2. Методом пересечения кривых [3] определены состав комплекса и вычислена его константа устойчивости. Константа устойчивости $\beta_к = 9{,}2$. Произведенные расчеты показали, что комплекс в органической фазе не полимеризуется и находится в мономерной форме. Экстракт комплекса железа подчиняется основному закону светопоглощения при концентрации 0,5 – 18 мкг/мл. На основании уравнения градуировочного графика рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) железа в виде Fe–L.

На основании результатов спектрофотометрического исследования железа(III) с L разработаны методики определения железа в почвах, мясе и воде.

1. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967., Т. 22., №1., С. 57 – 64.

2. Назаренко В.А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. М.: Наука. 1969., Т. 17., С. 22.

3. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.-Л.: Химия. 1986., 432 с.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С 2,6-ДИТИОЛ-4-*трет*-БУТИЛФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

К.А. Кулиев , У.Б. Абаскулиева, Н.Н. Афендиева
Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию разнолигандных комплексов (**РЛК**) титана с 2,6-дитиол-4-*трет*-бутилфенолом (**ДТБФ**) и гидрофобными аминами (**Ам**), а также изучению их спектрофотометрических характеристик. ДТБФ с титаном образует окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. При введении в систему гидрофобных аминов наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде РЛК. Из гидрофобных Ам использованы анилин (**Ан**), N-метиланилин (**мАн**), N,N-диметиланилин (**дАн**).

Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8 – 98,2% титана в виде РЛК. Для образования и экстракции ионных ассоциатов оптимальным является pH = 3,3 – 5,2. РЛК титана образуются в присутствии небольшого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $0{,}96 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 0,25 – 0,28 моль/л концентрации ДТБФ и Ам соответственно. РЛК титана с ДТБФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течении трех суток, а после экстракции больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 15 минут. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании титана с ДТБФ и Ам наблюдается при 430 – 440 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют $\varepsilon = (2{,}6 – 2{,}8) \cdot 10^4$.

Стехиометрию исследуемых комплексов определяли методами сдвига равновесия и относительного выхода [3]. В составе РЛК на один моль металла приходятся по два моля

ДТБФ и Ам. Было установлено, что комплексообразующей формой титана является $Ti(OH)_2^{2+}$. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДТБФ, оказалось равным 1. В ИК-спектрах комплекса в области 780 – 810 $см^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $[Ti=O]^{2+}$. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 $см^{-1}$, наблюдаемое в спектре ДТБФ и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из -SH групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения при 3180 $см^{-1}$ показывает, что -OH группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 2380 $см^{-1}$ указывает на наличие протонированного анилина [4, 5].

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме (Υ = 1,05 – 1,08). Экстракты ионных ассоциатов титана подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05 – 12 $мкг/см^3$. Пределы обнаружения титана в виде РЛК составляют 0,011 – 0,015 мкг/мл. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой, V(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевиной, а Mo(VI) и Nb(V) – ортофосфат-ионом. Большие количества Fe(III) можно маскировать ортофосфорной кислотой. Изучение спектрофотометрических параметров комплексов позволяет сделать вывод о применимости данных реагентов для фотометрического определения титана в различных объектах.

1. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986., 432 с.

2. Нокомато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991., 536 с.

3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: 1963., 444 с.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ(II) С 2,6-ДИТИОЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛОМ И АМИНОФЕНОЛАМИ

К.А. Кулиев, А.М. Сердарлы
Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru

Представленная работа посвящена спектрофотометрическому исследованию РЛК Ni(II) с 2,6-дитиол-4-метилфенолами (ДТМФ) и гидроксилсодержащими гидрофобными аминами (аминофенолами). Из аминофенолов (АФ) использованы:

- 2(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол ($АФ_1$);
- 2(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол ($АФ_2$);
- 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол ($АФ_3$).

Взаимодействие Ni(II) с ДТМФ и аминами и извлечение их в органическую фазу, независимо от природы минеральных кислот выход РЛК максимален при pH 4,6 – 6,4. Присутствие второго лиганда привело к смещению оптимальной кислотности комплексообразования в более кислую область, $pH_{опт}$ шире, чем в случае двухкомпонентного соединения. За одну экстракцию Ni(II) извлекается хлороформом на 98,6 – 99,5% в виде РЛК. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $1{,}12 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДТМФ и $0{,}88 \cdot 10^{-3}$ моль/л – АФ. Изменение концентрации реагентов не изменяет состава. РЛК Ni(II) с ДТМФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течении трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании РЛК и Ni(II) наблюдается при 520 – 530 нм, где отсутствуют спектры поглощения реагентов, так как они в видимой части спектра не поглощают. Степень извлечения Ni(II) в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 90:5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение Ni(II).

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методом прямой линии и подтвердили методами сдвига равновесия и относительного выхода [1]. В составе РЛК соотношение Ni(II): ДТМФ:Ам = 1:2:2. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 $см^{-1}$, наблюдаемое в ИК-спектре ДТМФ и появление в ИК-спектрах комплексов двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из сульфогидрильных групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в при 3460 $см^{-1}$ показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи. Обнаружение полос поглощения при 2385 $см^{-1}$ указывает на наличие протонированного $АФ_1$ [2, 3].

Термогравиметрический анализ Ni-ДТМФ-$АФ_2$ показывает, что на кривой ДТА комплекса в области температур 440 – 580 ^oC имеется один экзотермический пик, сопровождающийся, судя по потере массы, отщеплением АФ. При температурах выше 580 ^oC происходит термолиз дитиолфенола. Конечным продуктом термолиза комплекса является Ni_2O_3. При образовании РЛК координирующим является ион Ni^{2+}. Комплексообразование идет с вытеснением одного протона из одной молекулы ДТМФ. Молярные коэффициенты поглощения комплексов составляют $\varepsilon = (3{,}78 – 3{,}95)\cdot 10^4$.

Экстракты РЛК никеля подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,4 – 16 мкг/мл. Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методы определения никеля(II) с ДТМФ и АФ проверены при определении его в различных объектах (сталях, бронзе, сточных водах и растениях).

1. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986., 432 с.

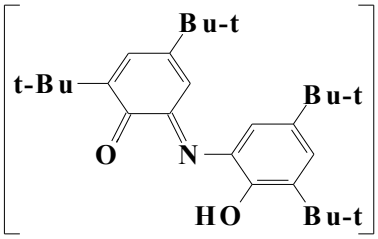
2. Накамато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991., 536 с.

3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: 1963., 592с.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ

С.Н. Любченко[1], Г.А. Данюшина[2], П.Д. Дергулян[2], В.Г. Шишка[2], В.В. Стрельников[3], Ю.М. Бережной[3], А.С. Кужаров[4], А.А. Кужаров[4], Н.В. Шишка[2]

[1]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
[2]АО «Орион», г. Новочеркасск, Россия
[3]Южно-Российский государственный политехнический университет, г. Новочеркасск, Россия
[4]Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
lyubchenko@sfede.ru



Лиганд 2-(2-оксо-3,5-ди-трет-бутилфенил-имино)-4,6-ди-трет-бутил-циклогекса-3,5-диенон (HL) является неустойчивым и не может быть выделен в свободном состоянии. Однако бис- и трис-хелатные комплексы на его основе (ML_n), полученные темплатным синтезом, хорошо известны.

Данные системы вместе с высокой устойчивостью способны участвовать и в редокс-процессах с образованием комплексов, в которых ион металла координирован не только с анионом (L^-), но и с ди-анионрадикалом ($L^{=\cdot}$).

Как показали исследования, комплексы (NdL_3, ErL_3, AlL_2) могут быть использованы при создании не только эффективных антифрикционных полимерных композиций [1] и материалов [2], но и в процессах переработки полимеров, например, рециклинге полиэтилентерефталата при утилизации отходов.

Получены данные о возможности применения добавок этих комплексов при катализе быстрой полимеризации капролактама.

1. Антифрикционная полимерная композиция, патент RU 2445323 C1.

2. Антифрикционный композиционный материал, патент RU 2495060 C1.

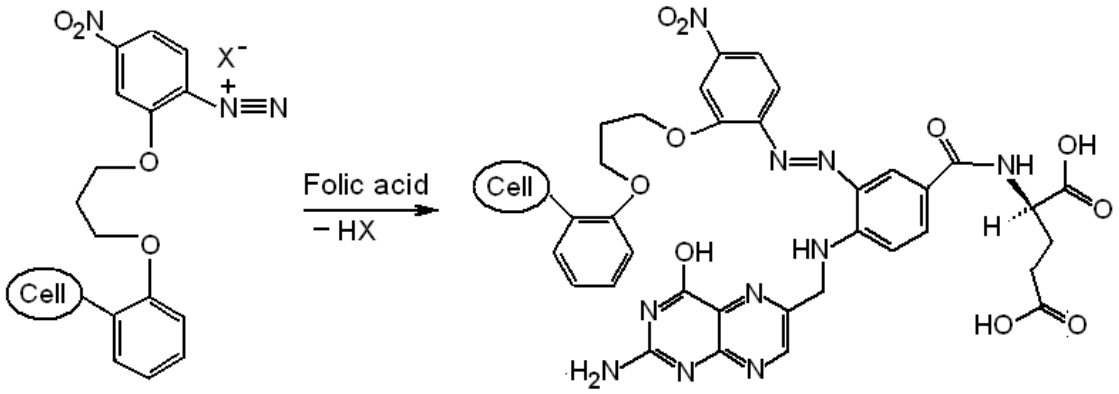
ХРОМОГЕННАЯ ТЕМПЛЕЙТНАЯ ТЕСТ-РЕАКЦИЯ АЗОСОЧЕТАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

В.М. Островская, О.А. Прокопенко

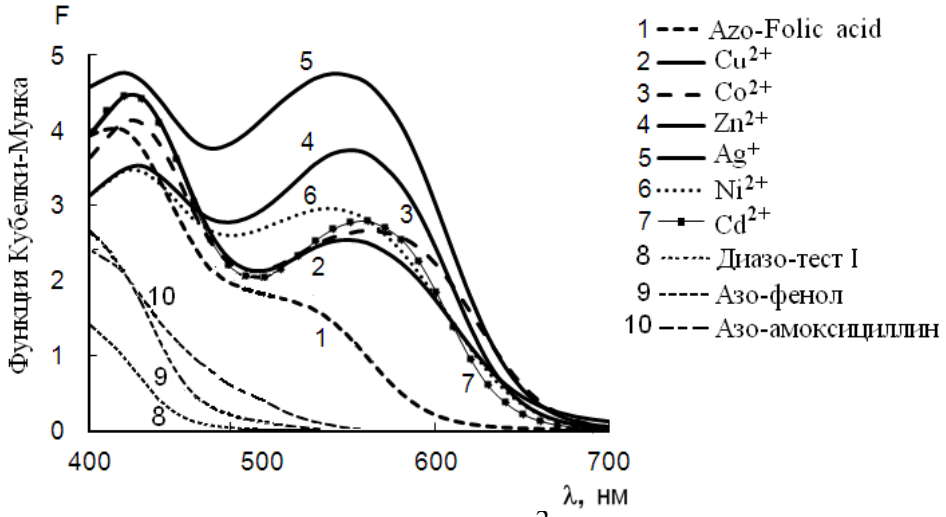
25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации, г.Москва, Россия

ostrigic@mail.ru

Реакция азосочетания арилдиазосоединений с амино- и гидрокси-арилсоединениями применялась в спектрофотометрии, но считалась групповой (неселективной), так как азопродукты этой реакции характеризовались близкими максимумами поглощения в коротковолновой области электронного спектра [1]. Создан ряд диазосоединений, ковалентно привитых на целлюлозном носителе (диазо-тестов), в которых диазогруппа соединена с остальной молекулой через би- и три-дентатные фрагменты краун-эфиров. При азосочетании диазо-теста с азосоставляющей в присутствии иона металла образовывался из фрагментов обоих исходных реагентов комплекс полидентатного азопроизводного (азо-реагента), отличающийся по спектру поглощения и цветовой характеристике от сопутствующих веществ. Вхождение азогруппы –N=N– в молекулу азосоставляющей в процессе реакции могло проходить только в *пара*- или *орто*-положение фенильного кольца по отношению к ориентанту 1-го рода: OH- или NH-группе. Даны примеры с однозначным активным *орто*-положением по отношению к OH-группе у амоксициллина, а к NH-группе – у фолиевой кислоты, т.к. *пара*-положение в фенилгруппах этих реагентов было занято другими заместителями. При взаимодействии диазо-теста **I** с фенолом, амоксицилином или фолиевой кислотой образовались азо-соединения желто-оранжевых тонов, а в присутствии ионов металлов только азо-фолиевая кислота образовала цветные комплексы с батохромными сдвигами (см. рисунок). Образование гексадентатного азопроизводного фолиевой кислотой могло пройти согласно схеме:



Диазо-тест **I** Гексадентатная азо-фолиевая кислота



Спектры отражения $F = (1-R)^2/2R$ (где R – коэффициент отражения) азо-фолиевой кислоты, ее соединений с металлами (2–7), диазо-теста **I** (8), азопроизводных фенола (9) и амоксициллина (10)

Создан ряд диазо-тестов, образующих в присутствии металлов цветные комплексы с изомерными и другими родственными арилсоединениями.

С использованием хромогенных темплейтных реакций азосочетания были идентифицированы метки в топливах и маслах, лекарства в сложных смесях и другие объекты.

1. Hansen S.H., Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K.E. Introduction to pharmaceutical chemical analysis. Publ. Online: 2011. DOI: 10.1002/9781119953647.fmatter.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И КОБАЛЬТА НА СМАЗОЧНЫЕ СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

А.Г. Пономаренко [1], М.В. Бойко [2], М.В. Никогосов [3], А.А. Бичеров[1], Т.А. Ширяева [3], М.С. Бахилов [4], Н.В. Гурин [4]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2] Ростовский государственный университет путей сообщения, г. Ростов-на-Дону, Россия

[3]НПК ООО «Дон-Инвек», г. Ростов-на-Дону, Россия

[4] Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

invec@mail.ru

Известно, что сложные эфиры органических кислот в присутствии координационных соединений переходных металлов повышают триботехнические характеристики смазочных масел [1]. Эффект достигается за счет реализации трибометрических процессов, приводящих к формированию на поверхностях трения пленки переходного металла и трибополимерной пленки, существенно снижающей коэффициент трения. Растительные масла являются смесью триглицеридов карбоновых кислот и могут обладать аналогичными свойствами.

Показано, что триботехнические свойства растительных масел при введении координационных соединений меди и кобальта, улучшаются. Противоизносные свойства возрастают, а коэффициент трения значительно снижается.

Использование композиций подсолнечного масла с координационными соединениями в качестве концентрата присадок к трансмиссионному маслу также показало положительный эффект, особенно при введении в состав композиций лигандов.

Полученные результаты показывают, что растительные масла действительно улучшают смазочные свойства масел аналогично действию сложных эфиров карбоновых кислот. На поверхностях трения формируется тонкая пленка сложного строения толщиной порядка 1 мкм. Пленка не смачивается водой и не растворяется в органических растворителях, что свидетельствует об

органическом характере полимерной пленки и ее сетчатой структуре.

Исследование поверхностей трения методами оптической и растровой электронной микроскопии показало наличие трибополимерной пленки на поверхностях трения. Методом рентгеновского флуоресцентного анализа установлено наличие пленки металлической меди на стальных образцах после трибометрических испытаний в композициях, содержащих координационные соединения меди. Сравнительный анализ оптических и РЭМ-изображений поверхностей трения показывает, что сформированная пленка полностью покрывает поверхности трения и перекрывает дефекты металлических поверхностей, образовавшиеся при шлифовании образцов. Аналогичные структуры наблюдаются и при исследовании поверхностей после трения в среде сложных эфиров. Метод ИКС НПВО подтверждает качественное соответствие химического состава трибополимерной пленки составу сложного эфира в исходной смазочной композиции. Механизм формирования медной и трибополимерной пленок, по-видимому, не меняется при замене сложных эфиров карбоновых кислот на триглицериды в смазочных композициях.

Однако, дополнительное введение диоктилсебацината в композиции, содержащие подсолнечное масло и координационные соединения меди и кобальта, ухудшает смазочные характеристики. Это означает, что реакции трибополимеризации сложных эфиров карбоновых кислот и триглицеридов существенно различаются и конкурируют друг с другом. Наблюдаемые процессы требуют более глубокого изучения.

1. Пономаренко А.Г., Бурлов А.С., Бойко М.В., Ширяева Т.А., Калмыкова А.Г., Зайченко С.Б., Милутка М.С. Исследование трибохимических процессов в смазочных композициях, содержащих координационные соединения переходных металлов // Трение и износ. 2015., Т. 36., № 1., С. 21 – 28.

ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ CdS–ZnS ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ И ИХ СВОЙСТВА

Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов, Е.Ю. Проскурина, Л.В. Товарушкина

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

TSamofalova@bk.ru

Тиомочевинные координационные соединения (ТКС) представляют практический интерес ввиду возможности их использования в качестве прекурсоров при получении пленок сульфидов металлов, в частности кадмия и цинка. При распылении аэрозоля растворов ТКС на нагретую подложку происходит их термодеструкция с образованием твердой фазы сульфида. При этом использование ТКС с различным составом и геометрией координационного окружения центрального иона позволяет направленно формировать кристаллохимическую структуру полиморфного сульфида и управлять твердофазной растворимостью компонентов в системе CdS–ZnS, а также оказывает влияние на свойства формирующихся пленок [1, 2]. Применение метода пиролиза аэрозоля позволяет осуществлять легирование образующихся пленок не только путем введения координированных анионных заместителей в исходные ТКС, но и катионной примеси, например, ионов меди и серебра.

В данной работе представлены результаты исследования кристаллической структуры, оптических и люминесцентных свойств пленок системы CdS–ZnS, синтезированных методом пиролиза аэрозоля водных растворов ТКС $[M(thio)_2Br_2]$ (thio = N_2H_4CS; M = Cd, Zn) при температурах 400 и 450 $^{\circ}$C в присутствии легирующей примеси (ионы меди, серебра) с концентрацией от 10^{-8} до 10^{-3} ат. %.

ИК-спектроскопическое исследование ТКС, образующихся в исходном растворе в данных условиях показало, что катионы меди (серебра) не входят в состав образующихся комплексов $[M(thio)_2Br_2]$, а тиомочевина N_2H_4CS координируется к катиону металла Me^{2+} через атом серы. В спектрах комбинационного рассеяния ТКС кадмия идентифицированы полосы, относящиеся

к валентным колебаниям связей S-координированной тиомочевины, а также колебаниям связей “кадмий–сера” и “кадмий–бром”.

Синтезированные пленки системы CdS–ZnS являются поликристаллическими и имеют гексагональную структуру (*w*) независимо от вида и концентрации активирующей примеси. Концентрационные зависимости межплоскостного расстояния, оптической ширины запрещенной зоны и максимумов фотолюминесценции (ФЛ) для исследуемых образцов указывают на формирование неограниченных твердых растворов w-$Cd_xZn_{1-x}S$, что наблюдается при использовании разных концентраций примеси ионов меди, а также ионов серебра.

Наибольшей интенсивностью ФЛ характеризуются пленки, близкие по составу к сульфиду кадмия (от CdS до $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$). Обнаруженные полосы люминесценции пленок $Cd_xZn_{1-x}S$ обусловлены излучательными центрами, состоящими из комплексов собственных и примесных дефектов, включающих $O_S^{\times}$, $Br_S^{\bullet}$, V_M'', $Ag_i^{\bullet}$ ($Cu_i^{\bullet}$).

При введении активирующей примеси оптическая ширина запрещенной зоны образцов изменяется в пределах 0,01 – 0,2 эВ по сравнению с нелегированными пленками, что обусловлено изменениями в зонной структуре сульфидов $Cd_xZn_{1-x}S$ в процессе легирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01215 мол_а.

1. Самофалова Т.В., Семенов В.Н. Пленки на основе твердых растворов системы CdS–ZnS из тиомочевинных координационных соединений и их свойства // Журнал прикладной химии. 2013., Т. 86., № 12., С. 1863 – 1871.

2. Наумов А.В., Нечаев И.В., Самофалова Т.В., Семенов В.Н. Строение и свойства тиокарбамидных комплексов кадмия и цинка по данным квантово-химического расчета // Журнал прикладной химии. 2010., Т. 83., № 6., С. 922 – 925.

АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БЕНЗДИАЗЕПИНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРАЗИД/ГИДРАЗОННЫХ КОМПЛЕКСОВ M^{2+} (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn)

Л.С. Скороход, И.И. Сейфуллина, А.В. Пуля
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина
lborn@ukr.net

Одно из приоритетных направлений развития бионеорганической химии – создание новых лекарственных средств на основе координационных соединений металлов с биолигандами – особенно фармпрепаратами, как, например, 2-(7-бромо-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил) ацетогидразид (Hydr), а также продукты его конденсации с пировиноградной кислотой (HydrHPv), салициловым альдегидом (HydrHSal), изатином (HydrHIz), ионы-комплексообразователи – «металлы жизни» – Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}. Все соединения $[M(Hydr)Cl_2]$ [M^{2+} = Mn(I), Ni(II), Zn(III)], $[Co(Hydr)Cl_2]\cdot H_2O$ (IV), $[Cu(Hydr)(H_2O)Cl_2]$ (V), ряд комплексов цинка(II) с (HydrHPv) (VI), (HydrHSal) (VII), (HydrHIz) (VIII). Все соединения охарактеризованы совокупностью современных спектроскопических методов: масс-, ЭПР-, рентгеновской (анализ XANES и EXAFS) [1–4]. Прослежено влияние иона-комплексообразователя (I – V), а на соединениях VI – VIII – состав соответствующих гидразонов.

Скрининг соединений I – VIII и гидразона (HydrHSal) на проявляемую анальгетическую активность (препарат сравнения – натрий диклофенак) показал, что в дозе 1 мг/кг в опытах in vitro на мышах по методу «судорог», вызванных внутрибрюшинным введением уксусной кислоты, комплексы III-VIII не проявили значительного эффекта в дозе 1 мг/кг. В отличие от них HydrHSal уменьшил количество судорог у подопытных животных на 50,7%, а наибольшую активность проявили I и II – на 72% и 70% соответственно, что значительно превышало анальгетическую активность препарата сравнения – диклофенака (51,7% в дозе 10 мг/кг).

1. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Сравнительная характеристика координационных соединений Co(II), Ni(II), Cu(II) с некоторыми гидразонами пировиноградной кислоты // Вісн. Одес. нац. ун-ту. Хімія. 2016., Т. 21., № 4., С. 31 – 38.

2. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Власенко В.Г., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Левченков С.И. Самосборка в системах MX_2 – 2-(7-бром-2-оксо-5-фенил-2,3-дегидро-1Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразид – салициловый альдегид (M = Co, Ni, Zn; X = Cl, CH_3COO) // Журн. общ. химии. 2017., Т. 87., № 1., С. 90 – 96.

3. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Ефимов Н.Н., Уголкова Е.А., Власенко В.Г., Левченков С.И., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Минин В.В. Продукты комплексообразования в системе $Cu(CH_3COO)_2$–2-(7-бром-2-оксо-5-фенил-2,3-дегидро-1Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразид – салициловый альдегид – изопропанол // Журн. неогран. химии. 2017., Т. 62., № 2., С. 197 – 202.

4. Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С., Павловский В.И., Кравцов В.Х., Богза С.Л., Суйков С.Ю. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура продукта конденсации 2-(7-бромо-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразида (гидазепама) с салициловым альдегидом // Журн. структур. химии. 2018., Т. 59., № 2., С. 503 – 507.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК $CdS:Ag^+$, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.В. Товарушкина, Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов, Е.Ю. Проскурина

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

TSamofalova@bk.ru

Одним из востребованных полупроводниковых материалов является сульфид кадмия, что обусловлено возможностью его применения при изготовлении различных оптоэлектронных, регистрационных и фотовольтаических устройств. Поэтому актуальным является синтез пленок CdS с заданной структурой и варьируемыми оптическими свойствами.

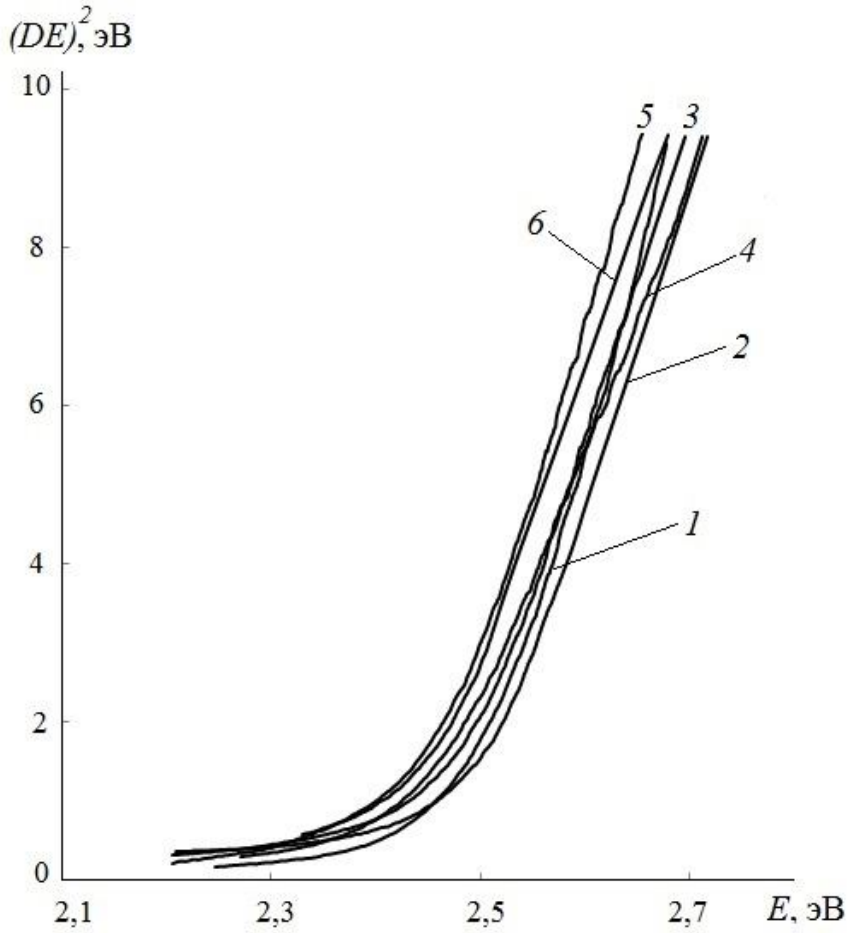
В данной работе пленки сульфида кадмия были получены методом пиролиза аэрозоля растворов тиокарбамидных координационных соединений $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$ в присутствии ионов серебра (10^{-7} до 10^{-3} ат. %). Пленки осаждали на кварцевые пластины при температуре 450 $^{\circ}$C. В качестве легирующей добавки использовали нитрат серебра.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL XTRA Thermo Scientific (излучение $CuK_{\alpha 1}$). Спектры поглощения синтезированных пленок снимали на спектрофотометре Lambda 650 в диапазоне 190 – 900 нм.

Результаты РФА показали, что все полученные образцы сульфида кадмия имеют структуру вюртцита. При этом пленки CdS, легированные ионами серебра с концентрацией 10^{-4} ат. % и выше, содержат также малое количество примесной фазы сульфида серебра.

Для изучения оптических свойств пленок $CdS:Ag^+$ были построены степенные зависимости оптической плотности от энергии фотона в координатах $(h\nu D)^2 = f(h\nu)$ (см. рисунок), содержащие в области края собственного поглощения линейный участок, экстраполяцией которого до оси абсцисс была определена ширина запрещенной зоны. Для пленок нелегированного сульфида кадмия оптическая ширина

запрещенной зоны E_g составляет 2,48 эВ. С увеличением концентрации ионов серебра в пленках CdS оптическая ширина запрещенной зоны постепенно уменьшается с 2,48 эВ (при 10^{-7} ат. % Ag^+) до 2,42 эВ (при 10^{-3} ат. % Ag^+). Такие особенности обусловлены изменением зонной структуры сульфида при введении активатора.



Спектры поглощения в области края фундаментального поглощения пленок CdS, легированных ионами серебра: *1* – 0; 2 – 10^{-7}; 3 – 10^{-6}; 4 – 10^{-5}; 5 – 10^{-4}; 6 – 10^{-3} ат. %

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01215 мол_а.

КОМПЛЕКСЫ Sn(IV) С 2-ОН-БЕНЗОИЛ- И 5-Br-2-ОН - БЕНЗОИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ АКТИВНОСТИ

Н.В. Шматкова[1], И.И. Сейфуллина[1], А.И. Александрова[2], И.А. Кравченко[2]

[1]Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

[2]Одесский национальный политехнический университет, г. Одесса, Украина

nshmatkova@ukr.net

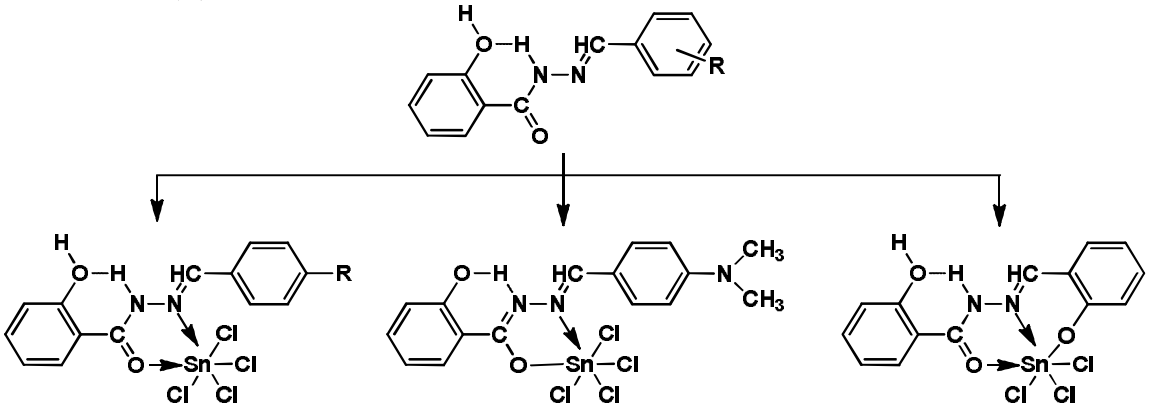
Все современные нестероидные противовоспалительные средства (НПВП): являются ненаркотическими анальгетиками, при этом проявляют выраженное гепатотоксическое и нефротоксическое действие. Становится очевидной целесообразность поиска веществ, противововоспалительное действие которых не будет сопровождаться побочными эффектами. С учетом ранее установленного факта влияния природы и сочетания заместителей в молекулах гидразонов на проявление различных видов активности комплексов олова(IV), перспективным представляется путь получения его комплексов с продуктами конденсации гидразида салициловой кислоты, которая широко используется при производстве антисептиков, антиревматических средств и альдегидов.

Взаимодействием $SnCl_4$ с салицилоилгидразонами R-замещённых бензойного альдегида 2-OH-HBR-b, где R = H, 4-OCH_3 , 4-OH, 4-Br, 2-OH в ацетонитриле были синтезированы комплексы разного типа: молекулярные хелаты [$SnCl_4$(2-OH-HB-Rb)], где R = H (**1**), 4-OCH_3 (**2**), 4-OH (**3**), 4-Br (**4**), цвиттер-ионный комплекс [$SnCl_4$(2-OH-Bdb·H)] (**5**) и внутрикомплексное соединение [$SnCl_3$(2-OH-HBs)] (**6**) (см. рисунок). Все комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования: кондуктометрия, термогравиметрия, ИК- и электронная спектроскопия, рентгено-структурный анализ.

Исследование противовоспалительной активности **1** – **6** на

модели асептического каррагинан-индуцированного отёка показало, что указанное действие оказывают все соединения. Наибольшую активность оказывает комплекс **4** (R = 4-Br), пероральное введение которого приводит к интенсивному снижению воспаления по сравнению с салициловой кислотой и «ибупрофеном», широко используемым в медицине НПВП.

Определена возможность расширения спектра фармакологического действия комплексов **1** – **6** и установлено высокое антидепрессивное и противосудорожное действие комплекса (**4**).



Принимая во внимание, что этот комплекс оказался наиболее эффективным, на следующем этапе исследования было изучено комплексообразование $SnCl_4$ с 5-бром-2-салицилоилгидразонами R- бензойных альдегидов (R = H , 4-OCH_3 , 4-OH, 4-Br, 2-OH), которые отличались от ранее описанных гидразонов наличием дополнительного Br–заместителя в гидразидном фрагменте.

Исследование противовоспалительной активности этих комплексов (состав подобен **1** – **6**) показало, что введение 5-Br-заместителя только в случае R = 4-OCH_3, 4-$N(CH_3)_2$ приводит к усилению противовоспалительной активности комплексов. Установлено, что максимальный эффект достигается только при определённом сочетании заместителей, как в гидразидном, так и в альдегидном фрагментах комплексов.

Полученные результаты открывают перспективы для использования комплексов олова(IV) не только в качестве противовоспалительных препаратов, но и эффективных антидепрессантов с высоким противосудорожным эффектом.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ ПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА

Л.П. Шаулина[1], Н.П. Кузнецова[2], Г.В. Ратовский[1], Г.Ф. Прозорова[2]

[1]Иркутский государственный университет

[2]Иркутский институт химии СО РАН им. А.Е.Фаворского

shaulinalp@mail.ru

Комплексообразующие полимеры вошли в практику аналитических определений, обеспечивая возможность концентрирования и выделения ионов благородных металлов, в частности палладия, из агрессивных технологических растворов руд, вторичного сырья, нефтехимических и автомобильных катализаторов.

Предложено большое разнообразие сорбентов с различными по природе матрицами, функционально-аналитическими группами, сорбционными и кинетическими характеристиками. В качестве донорных атомов активных групп выступают азот, сера кислород. Эффективными комплексообразующими сорбентами являются полимеры на основе 1-винил-1,2,4-триазола. Сополимеры проявляют свойства как анионообменников по отношению к ацидокомплексам благородных металлов за счет протонирования атома азота в гетероцикле, так и лигандов в твердофазных реакциях.

Сополимер 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с метилен-бис-акриламидом (МБА) с соотношением ВТ:МБА = 95:5 и содержанием азота 36,6% изучен в качестве сорбента палладия. Показано, что извлечение хлоридного комплекса палладия не зависит от концентрации соляной кислоты в интервале 10^{-2} – 6 М. Сорбционная емкость в 1 М растворе соляной кислоты и коэффициент распределения составляют 450 мг/г и $2{,}3 \cdot 10^5$, соответственно. Сорбент использован для сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия в нефтехимических катализаторах.

Установление механизма взаимодействия и подтверждение состава твердофазного комплекса PdR_2CI_2 в сорбенте проведено

методами элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии. Как видно из данных таблицы, наибольшие изменения положения полос поглощения и их интенсивности отмечаются в области частот 1004 – 1108 см$^{-1}$, 1666 – 1639 см$^{-1}$ для образцов сополимера и сополимера, обработанного кислотой.

Таблица 1

Положение некоторых характеристических полос поглощения и значения относительной их интенсивности в ИК-спектрах образцов сополимера

ВТ+МБАА		ВТ+МБАА+НС1		ВТ+МБАА+НС1+PdC_4^{2-}	
ν, см$^{-1}$	I	ν, см$^{-1}$	I	ν, см$^{-1}$	I
1004	0,76	1108	3,00	-	-
1140	0,90	1158	0,67	1123	1,07
1506	1,00	1523	1,00	1524	1,00
1666	0,62	1639	1,33	1651	0,53
2936	0,41	2930	0,04	2935	0,07
3112	0,59	3116	0,05	3109	067
3434	0,69	3434	4,33	3433	0,93

Эти изменения связаны с наличием протонированного гетероцикла. В спектре сополимера, содержащего палладий, исчезают полосы 1004, 1108 см$^{-1}$ и появляются новые полосы поглощения, связанные с внедрением иона палладия и, соответственно, с изменением электронной плотности на атоме азота гетероцикла. Сопоставление спектров комбинационного рассеивания соли $PdCI_2$ и образца сополимера, содержащего палладий, показывает неизменность полосы 280 см$^{-1}$, некоторое изменение положения полос 299 и 336 см$^{-1}$, что свидетельствует об изменении электронного окружения при координации. Элементный анализ образца сополимера, содержащего палладий, дает соотношение [Pd]:[CI] = 1:2.

ГЕЛЬ ФЛЮРОСКАН НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ИТТЕРБИЕВОГО КОМПЛЕКСА 2,4 – ДИ(α-МЕТОКСИЭТИЛ)ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА IX

А.Е. Щелкунова[1,2], В.Д. Румянцева[2]

[1]АО «Щелково» Агрохим, г. Щелково, Россия

[2]Московский институт радиотехники, электроники и автоматики, Российский технологический университет, г. Москва, Россия

nova2305@mail.ru

В настоящее время проведены исследования люминесцентных свойств дикалиевой соли иттербиевого комплекса 2,4-ди(α-метоксиэтил)дейтеропорфирина IX (ИКП) для возможного использования в флуоресцентной диагностике. Этот комплекс нетоксичен, обладает необходимыми спектральными свойствами (высокие значения коэффициентов поглощения; интенсивная флуоресценция в области 900 – 1100 нм). Композиции в виде геля «Флюроскан», который состоит из ИКП и гелеобразователя (калгель, тизоль, кремофор), использовались для диагностики образований на коже (розацеа, невус, гемангиома, себорейная кератома) и слизистых оболочках (вульвовагинит). Интенсивность накопления регистрировалась через 40 мин после нанесения по сигналу флуоресценции, которая в местах патологически измененных тканей в несколько раз больше, чем в здоровых тканях. Однако флуоресцентный сигнал снижался до фоновых значений при уменьшении воспаления во время лечения. Помимо кожных образований, гель «Флюроскан» может использоваться в гинекологии, особенно при диагностике злокачественных образований [1, 2].

1. Румянцева В.Д. и др. Гель «Флюроскан» на основе фармацевтической композиции для люминесцентной диагностики новообразований в ИК-диапазоне // Лазерная медицина. 2016., Т. 20., № 3., С. 51 – 52.

2. Патент РФ № 2617045 БИ № 11 от 19.04.2017 г.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЕРРИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ ПИРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В.Ю. Бузько, А.И. Горячко, В.Ю. Скуднев, И.И. Шамрай, М.Ю. Рябова, В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

buzkonmr@mail.ru

Электромагнитные и радиопоглощающие свойства ферритов определяются особенностями их микроструктуры, размером наночастиц и их формой. Размер и форма наночастиц могут сильно различаться для ферритов, синтезированных разными способами. При пирохимических способах синтеза шпинельных ферритов обычно используется органический комплексообразователь (карбоновые кислоты, аминокислоты, диамины и т.п.), который экзотермически окисляясь, приводит к выгоранию реакционной смеси и образованию наноразмерных ферритов вследствие процесса ферритизации. Именно скорость и температура разложения органического комплексообразователя во многом определяют характеристики получаемых пирохимическими методами наноферритов.

Целью работы явилось исследование влияния органического комплексообразователя на микроструктурные, магнитные и радиопоглощающие свойства наноразмерных ферритов, полученных различными пирохимическими методами. Исследовалось образование наноразмерных ферритов различного состава получаемых пирохимическими методами с помощью комплексообразователей: мочевины, уксусной кислоты, аминоуксусной кислоты, лимонной кислоты. Вещества брались в эквивалентных количествах, подготавливались к термолизу в керамических тиглях и контроль температур реакции осуществлялся с помощью высокоточного неконтактного цифрового ИК-пирометра.

В таблицах 1 и 2 приведены экспериментально измеренные температуры начала разложения реакционной смеси, ее максимальная температура горения и средний размер образующихся наночастиц ферритов.

Таблица 1

Температуры начала разложения реакционной смеси, максимальная температура горения и размер наночастиц $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

комплексообразователь	$T_{разл}$, ^0C	$T_{разл}$, ^0C	$D_{ср}$, нм
мочевина	240	520	52
уксусная кислота	150	480	65
аминоуксусная кислота	140	180	18
лимонная кислота	240	310	34

Согласно полученным данным для синтеза наноразмерного никель-цинкового феррита, максимальным радиопоглощением и наибольшей магнитной проницаемостью в области частот 1000-7000 МГц обладает феррит, синтезированный нитрат-глицинатным способом.

Таблица 2

Температуры начала разложения реакционной смеси, максимальная температура горения и размер наночастиц $BiFeO_3$

комплексообразователь	$T_{разл}$, ^0C	$T_{разл}$, ^0C	$D_{ср}$, нм
мочевина	240	340	37
уксусная кислота	130	610	64
аминоуксусная кислота	150	215	12
лимонная кислота	250	270	24

Согласно полученным данным для синтеза наноразмерного висмутового феррита, максимальным радиопоглощением и наибольшей магнитной проницаемостью в области частот 1000-7000 МГц обладает феррит, синтезированный нитрат-мочевинным способом.

Таким образом, использование разных органических комплексообразователей при пирохимическом синтезе наноразмерных ферритов позволяет добиться высоких значений магнитной проницаемости для применения таких ферритов в качестве радиопоглощающих нанокомпозиционных материалов.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ni(II) В КИСЛЫХ СРЕДАХ

А.А. Капустина, Н.Н. Буков
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
kapustina_annia@mail.ru

В настоящее время изучение комплексообразования и поведения комплексных соединений в кислых средах привлекает к себе всё большее внимание. Современное общество практически ежедневно сталкивается с проблемой загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, которые накапливаются в почвах, донных отложениях, промышленных отходах и водных объектах.

Основным способом удаления тяжелых металлов из водных объектов ОС является ограничение подвижности металла при переводе его в малорастворимые соединения.

Объектами исследования были выбраны комплексные соединения никеля с 1-оксиэтилендифосфоновой кислотой, а так же перхлорат гексаамминникеля(II).

Целью данной работы стало получение выбранных комплексных соединений методом мокрого синтеза, установление строения и изучение устойчивости данных соединений в кислых средах.

Оба комплекса были получены и выделены в твёрдом виде, затем методом ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа было установлено их строение.

По данным титрования было установлено, что комплекс никеля с ОЭДФ образуется и стабильно существует в диапазоне pH 4,72 – 4,73, после чего происходит разрушение комплекса, а окончательное высаждение никеля из раствора происходит при pH 7,8 в форме гидроксида.

По данным изучения устойчивости комплексов в кислых средах водных растворов можно заключить, что для практической задачи селективного выделения никеля из водных растворов комплекс никеля(II) с 1-оксиэтилендифосфоновой кислотой не подходит.

МОДИФИКАЦИЯ БИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУЛЬФАСАЛАЗИНА ПУТЕМ ВКЛЮЧЕНИЯ ЕГО В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ МОКП НА ОСНОВЕ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

И.Л. Критский
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
г. Иваново, Россия
ilk@isc-ras.ru

В настоящее время одним из бурно развивающихся направлений химии циклодекстринов является разработка супрамолекулярных структур, в частности, металлорганических координационных полимеров (МОКП). В данной работе исследован пористый кристаллический биосовместимый МОКП на основе γ-циклодекстрина (γ-ЦД) и ионов калия, способный к адсорбции лекарственных соединений (ЛС). В качестве модельного ЛС выбран противоревматитеческий препарат сульфасалазин (SSZ).

В работе представлен синтез МОКП методом диффузии паров метанола. Полученный МОКП был охарактеризован методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ЯМР, ТГ и ИК-спектроскопии. Показано, что синтезированный кристаллический МОКП имеет развитую микропористую поверхность (~600 $м^2$/г). Исследована способность МОКП к адсорбции SSZ методами пропитывания и соосаждения. Проведено математическое описание изотерм адсорбции. Показано, что метод соосаждения является более эффективным.

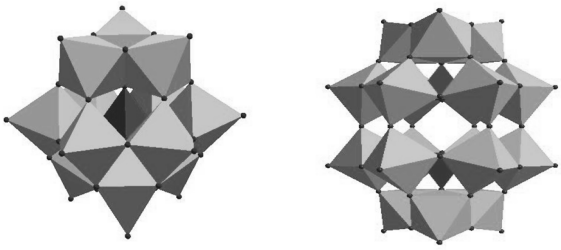
Исследованы процессы растворения свободного и включенного в МОКП сульфасалазина в буферных раствора (pH 1,6 и 6,8), а также в биорелевантных средах FaSSGF (pH 1,6) и FaSSIF (pH 6,5). Показано, что капсулирование в МОКП приводит к ускоренному растворению сульфалазина, причем скорость растворения наиболее высокая в буферных растворах, имитирующих среду кишечника (pH 6,5 – 6,8).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-04023).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТОВ СО СТРУКТУРАМИ КЕГГИНА И ДОУСОНА

М.В. Папежук, Д.А. Вишнивецкая, В.А. Волынкин
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
vishnivetskaya_darina@mail.ru

Гетерополиоксосоединения используются как катализаторы в таких органических реакциях, как гидратация алкенов, синтез глюкозидов, полимеризация тетрагидрофурана, окисление метакролеина, дегидратация 1,4-бутандиола, конверсия метанола и оксигенация алкенов и алканов. Они обладают высокой активностью и могут использоваться неоднократно [1]. Гетерополиоксовольфрамат со структурой Доусона является более активным катализатором, чем гетерополиоксофольфрамат со структурой Кеггина [2], в связи с более сложной структурой и соответственно большей площадью поверхности.



а б

Структуры гетерополиоксометалатов,
а – структура Кеггина, б – структура Доусона

Синтезированы соединения со структурами Кеггина $H_3PW_{12}O_{40}$ и Доусона $K_6P_2W_{17}O_{62}$ методом подкисления растворов, содержащих вольфрамат-ион и ион, содержащий гетероатом. Растворы кипятили в течение длительного времени и затем осаждали гетерополиоксовольфраматы, добавляя раствор хлорида калия.

Получение соединений было доказано методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Для идентификации методом ИК-спектроскопии анализировалась область 1300 – 400 см$^{-1}$, которая содержит полосы поглощения валентных ассиметричных колебаний связей

P-O, W=O и W-O-W. В таблице представлены основные полосы поглощения полученных гетерополиоксовольфраматов.

Таблица 1

Полосы поглощения гетерополиоксовольфраматов

Анион	ν_{as}(P-O), см$^{-1}$		ν_{as} (W=O), см$^{-1}$		ν_{as} (W-O-W), см$^{-1}$	
	лит.[3]	практ.	лит.[3]	практ.	лит.[3]	практ.
$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	1072	1074	973	974	878 789	900 779
$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	1091	1085	960	952	912 780	902 775

Анализ полученных дифрактограмм и сравнение результатов с литературными данными [3, 4] позволили сделать вывод о соответствии полученных соединений структурам Кеггина $H_3PW_{12}O_{40}$ и Доусона $K_6P_2W_{17}O_{62}$.

1. Поп М.Т. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Н.: Наука. 1990., 232 с.

2. Sheshmani S. [et al.]. Preparation, characterization and catalytic application of some polyoxometalates with Keggin, Well-Dawson and Preyssler structures // Indian Journal of Chemistry. 2011., V. 50A., P. 1725 – 1729.

3. Zhang, Y. Synthesis, Characterization and catalytic application of $H_3PW_{12}O_{40}$/MCM-48 in the esterifi cation of methacrylic acid with n-butyl alcohol // Wuhan University of Technology-Mater. 2008., V. 23., № 3., P. 346 – 349.

4. Jarrah A. $K_6P_2W_{18}O_{62}$ encapsulated into magnetic Fe_3O_4/MIL-101 (Cr) metal organic framework: a novel magnetically recoverable nanoporous adsorbent for ultrafast treatment of aqueous organic pollutants solutions // Royal society of chemistry. 2018., № 8., P. 37976 – 37992.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИАЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

***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 физиологически активные вещества на основе неорганических, металлоорганических и координационных соединений широко используются в медицине в качестве диагностических и противоопухолевых средств. Цисплатин и его производные по-прежнему являются одними из наиболее эффективных лекарств, но у них есть ряд недостатков, которые ограничивают их клиническое применение: дозозависимые побочные эффекты (нефротоксичность, нейротоксичность и т.д.) и устойчивость к терапии. Кроме того, эти препараты имеют ограниченный спектр действия. В связи с этим продолжается разработка новых противоопухолевых соединений на основе платины и других металлов для улучшения клинической эффективности, снижения общей токсичности и расширения спектра действия.

Данная работа посвящена синтезу и характеризации новых координационных соединений различных переходных металлов, в частности меди(II), серебра(I), цинка(II), марганца(II) и др. с производными пиридина, триазола и тетразола. Все комплексы охарактеризованы с помощью элементного анализа, рентгенофазового анализа, УФ- и ИК-спектроскопии. Молекулярные и кристаллические структуры ряда комплексов определены с помощью рентгеноструктурного анализа. Полученные структурные данные по способам координации различных классов гетероциклических лигандов, которые при координации к ионам металлов образуют комплексы с различной топологией

и размерностью, сами по себе представляют фундаментальный научный интерес.

Цитотоксическую активность комплексов изучали с использованием различных клеточных линий, в частности Hep-2 (клетки карциномы гортани) и MCF-7 (клетки аденокарциномы молочной железы), с помощью флуоресцентной микроскопии на приборе IN Cell Analyzer 2200. Цитотоксичность соединений исследовали в диапазоне концентраций 1 – 50 μM при времени воздействия 48 или 72 часа. Концентрация полумаксимального ингибирования (IC_{50}) определялась как концентрация препарата, при которой количество живых клеток уменьшалось на 50%. Показано, что полученные соединения проявляют цитотоксическую активность сравнимую, а в некоторых случаях превышающую активность известных платиновых препаратов, используемых в настоящее время в клинической практике.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00294)

СООБЩЕНИЯ ЖУРНАЛОВ И КРУГЛЫЙ СТОЛ

ОПТИМАЛЬНА ЛИ СОВРЕМЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ЧТО ДАЕТ НОВАЯ ПЛАТФОРМА?

Т.Г. Лупейко
Южный федеральный университет, г. Ростов -на-Дону, Россия
Lupeiko@sfedu.ru

Получена и на фазовых равновесиях тройных взаимных систем (далее ТВС) с обменным равновесием в расплавах успешно апробирована новая термодинамическая платформа. Ее параметры были получены при выводе на основе анализа замкнутых термодинамических циклов [1] первоосновных уравнений изотерм кристаллизации (растворимости) солей ТВС. При этом алгоритм соответствующих уравнений и их параметрическая база *сложились автоматически*, как необходимые и достаточные для этих уравнений [1, 2]. Полученные уравнения представляют собой свободные от дифференциалов зависимости переменных состава равновесного расплава, непрерывного параметра *T*, а также *двух безразмерных энергетических параметров, выраженных в единицах RT,* один из них характеризует обменное взаимодействие в системе, а второй – фазовый переход «расплав-твердое» соответствующей соли.

Анализ уравнений стал источником новой и необычной информации. Первой неожиданностью стало то, что основными в этих уравнениях были не те параметры, которыми обычно оперирует классическая термодинамика. Востребованными оказались новые термодинамические характеристики, и именно, благодаря им, стало возможным получение относительно простых, доступных для детального анализа, первоосновных, уравнений растворимости фаз систем этого класса [1–4].

Полученные уравнения позволили выйти на такие результаты, которые давно и безуспешно пытались получить исследователи этих систем. Речь идет о впервые установленных количественных критериях существования расплава, а также равновесий с расплавом одной, двух, трех и четырех твердых фаз, условий смещения реакций обмена и равновесий конверсии, а также условий ограниченной растворимости жидких фаз (расслаивания) в ТВС и целом ряде других результатов [2–4].

Таким образом, для ТВС, по существу, получена новая термодинамическая платформа с использованием *безразмерных, выраженных в единицах RT, энергетических параметров*. По сравнению с платформой классической термодинамики она в приложении к ТВС явно более результативна. В связи с этим можно сделать вывод, что базовые параметры классической термодинамики в случае этих систем не являются лучшей основой для описания растворимости их фаз и состояний. И даже больше, есть основание считать, что как раз они и приводят к осложненным дифференциалами уравнениям при попытках термодинамического анализа гетерогенных систем [5].

С учетом этих результатов, вероятным является также и то, что классическая термодинамика далека от оптимальности в приложении не только к фазовым равновесиям ТВС, но и к другим термодинамическим процессам. Очевидно, настало время обратиться к ее истокам и понять насколько может быть полезной для нее новая платформа. При этом, ориентируясь на результаты, полученные для ТВС, перспективным представляется ее использование, как для исследования других фазовых систем, так и для оптимизации базовой основы термодинамики в целом. Возможно, это позволит получить более простые аналитические модели для интерпретации не только фазовых равновесий, но и других термодинамических процессов.

1. Лупейко Т.Г. Анализ солевых систем. – Ростов н/Д.: Изд-во Рост. ун-та. 1981., 144 с.

2. Лупейко Т.Г., Тарасов Н.И., Зяблин В.М. Моделирование фазовых систем. Ростов н/Д.: Изд-во ЮФУ. 2010., 176 с.

3. Lupeiko T., Tarasov N., Petrov M. Derivation of basic equations for phase miscibility in melts of systems with exchange interaction // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015., V. 60., № 4., P. 544 – 548.

4. Лупейко Т.Г. Методологический базис химии. Как решаются научные задачи. Ростов-на-Дону-Таганрог.: Изд-во ЮФУ. 2018., 446 с.

5. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1967., Ч. 1 – 2., 447 с.; 1969., Ч. 3., 189 с.

МАТЕРИАЛЫ ПО ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СТРАНИЦАХ ЖУРНАЛА ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

Г.Н. Коннова
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского,
г. Москва, Россия
izvan@ioc.ac.ru

Журнал Известия Академии наук. Серия химическая является ведущим периодическим изданием по химии. Международная версия журнала издается под названием Russian Chemical Bulletin. Журнал реферируется и цитируется всеми ведущими реферативными журналами, в том числе SCOPUS и Web of Science. Среди всех российских научных журналов имеет наивысший показатель числа скачиваний полнотекстовых файлов статей. На сайте журнала (russchembull.ru) в свободном доступе размещены содержание номеров, графические рефераты и аннотации статей.

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. Статьи по химии координационных соединений занимают одно из ведущих мест в журнале (см, например, работы [1–10], опубликованные в номерах 1 – 6, 2019 г.)

В ближайшее время планируется выпуск номеров с результатами, представленными на XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» и Международной конференции «Металлоорганическая химия во всем мире» (VII Разуваевские чтения). Всех авторов, имеющих новый интересный материал, приглашаем принять участие в подготовке этих выпусков.

Хорошо подготовленные статьи выходят в свет через 4 месяца, а письма редактору (экспресс-публикации) – через 2 месяца (работы с участием аспирантов публикуются в первую очередь).

Адрес электронной почты: incoming@ioc.ac.ru (для новых статей), телефон: 8 (499) 137-69-97.

1. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Миронова Л.Г., Немтарев А.В., Выштакалюк А.Б., Холин К.В., Низамеева Г.Р., Милюков В.А., Синтез, свойства и противоанемическая активность новых металлокомплексов пектината натрия с железом и кальцием // Известия АН. Серия химическая. 2019., № 1., С. 48.

2. Скатова А.А., Базякина Н.Л., Федюшкин И.Л., Пискунов А.В., Дружков Н.О., Черкасов А.В. Моноядерные комплексы галлия с редокс-активным dmp-bian-лигандом (dmp-bian — 1,2-бис[(2,6-диметилфенил)имино]аценафтен): синтез, реакции с алкинами // Известия АН. Серия химическая. 2019., № 2., С. 275.

3. Кондрашова С.А., Ганушевич Ю.С., Харламов С.В., Милюков В.А., Латыпов Ш.К. Исследование методом ЯМР структуры комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов // Изветия АН. Серия химическая. 2019., № 2., С. 374.

4. Харламова А.Д., Абель А.С., Аверин А.Д., Белецкая И.П., N,N-Ди(пиридин-2-ил)хинолин-6-амин: синтез и координационные свойства // Изветия АН. Серия химическая. 2019., № 3., С. 597.

5. Кудреватых А.А., Незнаева Д.А., Мартьянов Т.П., Клименко Л.С. Влияние заместителей на катион-рецепторные свойства краунсодержащих иминов 1-гидроксиантрахинона // Известия АН. Серия химическая. 2019., № 3., С. 623.

6. Сухих Т.С., Огиенко Д.С., Баширов Д.А., Конченко С.Н. Люминесцентные комплексы производных 2,1,3-бензотиадиазола // Известия АН. Серия химическая. 2019., № 4., С. 651.

7. Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Металл-органические координационные полимеры на основе магния(II):

адсорбционные и люминесцентные свойства // Известия АН. Серия химическая. 2019., № 4., С. 793.

8. Григорова О.К., Гусев Д.И., Аверин А.Д., Малошицкая О.А., Белецкая И.П. Хиральные криптанды, содержащие фрагменты (S)-2,2´-диамино-1,1´-бинафталина и диазакраун-эфиров // Известия АН. Серия химическая. 2019., № 4., С. 848.

9. Карлов С.С., Зайцева Г.С., Егоров М.П. Тетрилены на основе три- и тетрадентатных лигандов ONO-, NNO-, NNN- и ONNO-типов: синтез, структура и реакционная способность // Известия АН. Серия химическая. 2019., № 6., С. 1129.

10. Николаева О.Г., Карлутова О.Ю., Тихомирова К.С., Ревинский Ю.В., Дороган И.В., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Метелица А.В., Минкин В.И. Фотохромные кумариновые спиропираны с функцией переключения оптических свойств ионами лантаноидов // Известия АН. Серия химическая. 2019., № 6., С. 1223.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Amirbekyan A.Yu. 60
Ashurov J.M. 236
Balevicius V. 11
Bystrov S.S. 11, 19, 34
Cabal C. 34
Chernyshev Yu.S. 11, 19
Chetverikova V.A. 128
Chizhik V.I. 11, 34
Egorov A.V. 19
Elizondo Flores J. 334
Gawryzsewska P. 79
Ghazoyan H.H. 278
Gishko K.B. 128
Ibragimov B.T. 236
Jonusauskas G. 310
Kharisov B.I. 335
Kharissova O.V. 333, 334, 335
Konkina I.G. 136
Kudiyarova A.D. 236
Lukov V.V. 128
Markarian S.A. 60, 278
Matveev V.V. 11
McClenaghan N.D. 310
Michnik I. 79
Muratidi M.A. 186, 189
Murinov Yu.I. 136
Navarro Tellez A.M. 335
Nemec I. 146
Oliva González C.M. 335
Pankov I.V. 128, 186, 189
Papanyan Z.K. 278
Polokhin A.A. 333, 334
Popov L.D. 128
Rabdano S.O. 34
Sargsyan H.R. 278
Selvas R.S. 333
Shahinyan G.A. 60
Shcherbakov I.N. 128
Torambetov B.S. 236
Tsaryuk V.I. 79
Tsaturyan A.A. 128, 186, 189
Tupolova Yu.P. 128, 186, 189
Zhuravlev K.P. 79
Абаскулиева У.Б. 346
Аббасова Г.Г. 227
Абдурахмонов С.Ф. 45
Абраменко В.Л. 197
Абрамович Р.А. 23
Авдеева В.В. 43
Агамалиева М.М. 227
Агафонцев А.М. 130
Агеева Т.А. 275, 284
Аксенов Н.А. 244, 249, 250
Александрова А.И. 361
Алексашкин И.В. 102
Алексеев В.Г. 288
Алешин Д.Ю. 9
Алиев Э.Г. 340
Алиева К.Р. 344
Алиева Ф.С. 223
Аль-Гариб Н.Т.Д. 240
Андрийченко Е.О. 160, 172, 218
Антина Е.В. 120, 297, 299
Антипин И.С. 314
Артюшкина Ю.М. 91, 93, 95
Арустамова Р.Г. 115
Асламбекова Э.Р. 342
Афендиева Н.Н. 346
Ашуров Ж.М. 234
Бабешкин К.А. 144

Байдина И.А. 273
Бакланова И.В. 206
Балуда Ю.И. 142, 146
Банакова Е.А. 69
Баранаускайте В.Э. 15
Басс А.А. 134
Бахилов М.С. 353
Бахманова Ф.Н. 340
Белобелецкая М.В. 64
Белова Е.В. 144
Бережной Ю.М. 350
Березі М.Б. 120
Березин А.С. 75
Берестова Т.В. 272
Бичан Н.Г. 148, 150, 299
Бичеров А.А. 353
Бичеров А.В. 167
Блохина Л.И. 253
Бобкова Е.Ю. 320
Бобров А.В. 77
Бовыка В.Е. 218
Богомяков А.С. 100, 180
Бойко М.В. 353
Болотин С.Н. 49
Бонегардт Д.В. 155
Борисенко Н.И. 329
Борисенко С.Н. 329
Бородкин Г.С. 21
Бородкин С.А. 161
Бородкина И.Г. 21
Боурош П.Н. 221
Бочко Т.Ф. 49
Брага Е.В. 53, 55
Брылева Ю.А. 130
Бугаева А.Ф. 329
Бузько В.Ю. 47, 327, 366
Буквецкий Б.В. 52
Буков Н.Н. 259, 260, 368
Буланов А.О. 115
Бурангулова Н.Ф. 256
Бурдуков А.Б. 16
Бурилов В.А. 314
Бурлов А.С. 163, 165, 167, 169, 180, 225
Бурый Д.С. 241
Васильев В.Г. 17, 23
Васильев П.Н. 151
Василюк К.С. 256
Вердизаде Н.А. 344
Вершинин М.А. 16, 131
Ветрова Е.В. 21, 329
Викрищук Н.И. 87, 89
Вишнивецкая Д.А. 370
Власенко В.Г. 132, 161, 163, 165, 167, 169, 180, 225, 286, 322
Вовкотруб Э.Г. 232
Войт Е.И. 208
Вологжанина А.В. 68
Волошин Н.А. 199
Волошин Я.З. 214
Волынкин В.А. 35, 261, 318, 370
Воронина П.В. 210
Воронов В.К. 7
Гавриков А.В. 126, 144, 151, 338
Газизянова А.Р. 324
Галимов Д.И. 256
Галкина М.С. 173
Галяметдинов Ю.Г. 58, 81, 85, 326
Гамидов С.З. 340
Ганцгорн Н.М. 229

Гарновский Д.А. 165, 169
Гатаулина А.Р. 212, 213
Глазкова М.Е. 275
Глебов Е.М. 112, 114
Глинская Л.А. 130
Глушко В.Н. 253
Голубев Д.В. 291
Горбунова Ю.Е. 83
Горшкова А.С. 291
Горячко А.И. 366
Григорян Г.С. 293
Гришаева Т.Н. 295
Гурин Н.В. 353
Гурский М.Е. 89
Гусаков Е.А. 21
Гусев А.Н. 53, 55, 102, 107, 109, 138, 142, 146
Гусева А.А. 21
Даниленко Т.Н. 132, 286
Данюшина Г.А. 350
Дахно П.Г. 171
Девтерова Ю.М. 105, 107, 109, 331
Демиденко Д.А. 280
Демиденко Н.А. 269
Дергулян П.Д. 350
Джабраилова Л.Х. 242
Диденко Н.А. 208
Дидикина Т.С. 255
Дик Т.А. 219
Дмитриев А.В. 163
Дмитриев Д.О. 307
Дмитриева О.А. 205
Доброхотова Е.В. 192
Дороватовский П.В. 68
Доценко А.А. 282
Доценко В.В. 171, 177, 179, 194, 196, 210, 240, 241, 244, 247, 249, 250, 252, 253, 255
Драганча Д.П. 221
Дробин Ю.Д. 169
Дубас В.В. 102
Дудкин С.В. 214
Душенко Г.А. 24, 26, 28, 87, 89, 91, 93, 95, 97
Дядюченко Л.В. 247
Егоров А.В. 15
Егорова М.И. 15
Екотова Е.О. 172
Ельцов И.В. 16
Емелина Т.Б. 52
Еременко И.Л. 100
Еремина Ю.А. 153
Ефимов Н.Н. 37, 126, 144, 151, 338
Ешимбетов А.Г. 301
Жигулин Г.Ю. 277
Жинжило В.А. 134
Жихарева П.А. 52
Жукова А.А. 213
Журавлёв К.П. 68
Заворотный Ю.С. 100
Заева А.С. 216
Зеленов В.И. 160, 172, 218
Зелинский Г.Е. 214
Зиятдинова Р.М. 81, 85
Зубавичус Я.В. 68, 163, 180
Зубенко А.А. 169
Зубенко А.Д. 190
Иванин С.Н. 47
Иванов А.В. 30, 32, 216

Иванова А.И. 288
Иванова Д.А. 134
Ивахненко Е.П. 71, 73
Ивлев В.А. 17
Ильин И.Ю. 155
Илюхин А.Б. 100, 126, 144, 151, 338
Ионов А.М. 291
Исаева Э.Л. 342
Кадиров М.К. 41
Кадирова Ш.А. 234
Казак М.С. 219
Калабин Г.А. 17, 23
Калиновская И.В. 52, 57
Камагуров С.Д. 201
Капустина А.А. 368
Каримова А.Р. 326
Карякин М.Е. 58, 81, 85
Каткова М.А. 277
Кетков С.Ю. 277
Киреева Г.В. 327
Кириллов К.А. 105, 107, 109, 331
Кириченкова С.А. 265, 305
Кискин М.А. 55, 142, 169, 225
Клюшова Л.С. 153
Князев А.А. 58, 81, 85
Князев П.А. 71, 73
Ковалев В.В. 83
Коваленко А.А. 71, 73
Козинкин А.В. 316, 317, 322
Козюхин С.А. 83
Койфман О.И. 275, 284
Кокунов Ю.В. 83
Колесникова Т.С. 115
Колодина А.А. 167, 173
Колоколов Ф.А. 157, 182, 184
Коломенская Е.Р. 265
Колос А.В. 170, 158, 175
Комаров В.Ю. 130
Комаров Ф.Ф. 320
Комиссаров А.А. 282
Коннова Г.Н. 377
Коршунова Е.В. 167, 225
Костюк Н.Н. 219
Котлова И.А. 177, 179
Кощиенко Ю.В. 163, 165, 167, 169, 180
Кравцов В.Х. 221
Кравченко И.А. 361
Красильников В.Н. 206
Крисюк В.В. 273
Критская А.Ю. 120
Критский И.Л. 369
Кропачева Т.Н. 324
Кроткий И.И. 307
Крупин А.С. 58, 81, 85
Крюкова М.А. 142, 146
Крючкова Н.А. 273
Ксенофонтов А.А. 77, 297, 299
Ксенофонтов М.А. 320
Куба Л.Н. 221
Кудрякова Н.О. 148
Кудряшова В.А. 68
Кужаров А.А. 350
Кужаров А.С. 350
Кузина Л.Г. 272
Кузнецов А.М. 295
Кузнецова Н.П. 363
Кузнецова С.Л. 203, 260
Кулиев К.А. 346, 348
Куликова О.В. 317

Култышкина Е.К. 192
Кулясов А.Н. 182, 184
Кутырев Г.А. 213
Кутырева М.П. 212, 213
Лазаренко В.А. 163, 180
Лебедев В.Е. 263, 303
Левченков С.И. 165, 265, 267, 269, 305
Лидер Е.В. 75, 153, 372
Линдт Д.А. 261
Лифинцева Т.В. 165
Ломова Т.Н. 148, 150
Лосева О.В. 30
Луканов М.М. 297, 299
Лукина Д.Ю. 210, 241, 247, 255
Луков В.В. 263
Лупейко Т.Г. 375
Лыпенко Д.А. 163
Лысенко К.А. 89
Любченко С.Н. 307, 350
Магомадова М.А. 243
Макарова Н.И. 163, 165, 167, 169
Максимов А.Ф. 213
Максимова А.В. 316, 322
Малинина Е.А. 43
Мальцев Е.И. 163
Мамардашвили Н.Ж. 204, 205
Мамедова З.А. 227
Мамедова Ч.А. 223
Марфин Ю.С. 69, 77, 245
Маслий А.Н. 295
Матвеева С.Г. 114
Мачуха А.А. 244
Мащенко С.А. 165, 225
Медков М.А. 64
Мельников А.А. 114
Меняйлова Д.Н. 320
Меркушев Д.А. 69
Метелица А.В. 21, 173, 199
Метельский Ю.М. 219
Милутка М.С. 167
Минзанова С.Т. 41
Минин В.В. 37, 38, 43, 45, 151, 175
Минкин В.И. 21, 24, 26, 28, 71, 73, 87, 89, 91
Миняев Р.М. 24, 26, 28
Мирзаева И.В. 155
Миронова Д.А. 314
Мирочник А.Г. 52, 57, 62
Михайлов И.Е. 24, 26, 28, 87, 89, 91, 93, 95, 97
Михайлова О.И. 24, 26, 28
Михейлис А.В. 118
Можжухина Е.Г. 150
Можчиль Р.Н. 291
Молчанов Е.Е. 245
Морозов А.Н. 267, 305
Морозова Н.Б. 155
Моторина Е.В. 150
Муравьев В.С. 247
Мустафин А.Г. 272
Мутузова М.Х. 248
Назаренко М.А. 157, 177
Нгуен С.Т. 115
Неудачина Л.К. 280
Никогосов М.В. 353
Николаев А.А. 99
Николаевский С.А. 225
Новиков В.В. 9

Новикова Е.В. 32
Новрузова Н.А. 344
Овченкова Е.Н. 148
Ореховский В.С. 116
Островская В.М. 351
Островская Л.Е. 320
Офлиди А.И. 157, 187
Ощепков М.С. 201
Павлов А.А. 9
Панкратова Я.А. 9
Панюшкин В.Т. 5, 47, 203, 327, 366
Папежук М.В. 318, 370
Пашаджанов А.М. 227
Пашанова А.В. 190
Певзнер Н.С. 142
Петрова М.В. 284
Петросянц С.П. 144
Петроченкова Н.В. 52, 62
Плюснин В.Ф. 114, 117
Подсухина С.С. 316, 317, 322
Пономаренко А.Г. 353
Попов Л.Д. 87, 89, 161, 263, 269, 303
Попова А.С. 192
Прозорова Г.Ф. 363
Прокопенко О.А. 351
Проскурина Е.Ю. 355, 359
Прытков В.А. 212
Пуля А.В. 357
Пушкаре С.А. 305
Райтман О.А. 122
Распопова Е.А. 265, 267, 269, 305
Ратовский Г.В. 363
Рахимов С.Б. 301
Рахманова М.И. 130
Ревинский Ю.В. 87, 89, 91, 93, 95, 97, 161
Репина И.Н. 105
Родина С.С. 284
Родина Т.А. 30
Родина Ю.С. 275
Романенко Г.В. 71, 73, 273
Ротов А.В. 40
Рудницкая О.В. 192
Румянцева В.Д. 291, 365
Русанов А.И. 204
Русских А.А. 194, 196
Рыжкова Н.А. 229, 231
Рюш И.О. 138
Рябова М.Ю. 366
Рясенский С.С. 288
Сазанович С.В. 267
Салюлев А.Б. 232
Самойлова М.А. 285
Самофалова Т.В. 355, 359
Сапченко С.А. 112
Саутина Н.В. 326
Сахаров С.Г. 158
Саяпин Ю.А. 21
Светличный Д.А. 97
Седакова Т.В. 52
Сейфуллина И.И. 357, 361
Семенов В.Н. 355, 359
Семенова А.М. 249
Семионова В.В. 112
Сергеев Н.М. 13
Сергиенко В.С. 197
Сердарлы А.М. 348
Сигов А.С. 291
Симоненко Н.П. 175
Синецкая Л.В. 160

Синоцко А.Э. 250
Скабицкий И.В. 140, 175
Скляров Д.С. 99
Скоробогатько Л.А. 253, 255
Скороход Л.С. 357
Скуднев В.Ю. 366
Смирнова К.С. 75
Соколов М.Е. 99, 105, 107, 109, 331
Соловьева Е.В. 199
Соловьева С.Е. 314
Станкевич Н.В. 21
Стариков А.Г. 274
Стеблевская Н.И. 64
Стрелков В.Д. 104
Стрельников В.В. 350
Султанова Э.Д. 314
Сухих Т.С. 75
Татарченко Н.С. 104
Татевосян М.М. 132, 286
Тебиев Д.Т. 252
Терёшина Т.А. 192
Тимченко А.С. 260
Тихонова О.Г. 140, 158
Ткачев А.В. 130
Ткачева Ю.О. 265, 267, 305
Ткаченко С.В. 201
Товарушкина Л.В. 355, 359
Торамбетов Б.С. 234
Третьякова Г.О. 52
Тригуб А.Л. 165
Трофимова Н.С. 173, 199
Тупаева И.О. 21
Туполова Ю.П. 115, 161, 263, 265, 303
Турамбетова А.К. 301
Тютюнник А.П. 206
Уголкова Е.А. 43, 151
Улахович Н.А. 212
Умаров Б.Б. 45
Усачева Т.Р. 312
Уфлянд И.Е. 134, 258
Федин М.В. 100
Федоренко Е.В. 52
Федючок Л.С. 49
Фомина И.Г. 100
Фомичев В.В. 291
Фролова С.Ю. 201
Харламова Т.В. 238
Хасаева С.С. 203, 342
Хизриева С.С. 329
Холин К.В. 41
Холмогорова А.С. 280
Храпова Е.А. 231
Хрусталев В.Н. 163, 165, 180
Хрущева А.В. 338
Худоярова Э.А. 45
Царюк В.И. 66, 68
Цатурян А.А. 148, 173, 263
Цветкова О.И. 288
Чемоданова А.В. 318
Чепурной П.Б. 21
Чернышев А.В. 199
Чернышев В.А. 290
Чесноков В.В. 258
Четверикова В.А. 263
Чигорина Е.А. 253, 255
Чижик В.И. 15
Чижова Н.В. 204, 205
Чуприн А.С. 214
Чырагов Ф.М. 223, 340
Шамилов Р.Р. 326
Шамрай И.И. 366

Шамсутдинова М.Х. 249
Шаповалов С.С. 140, 158, 175
Шаулина Л.П. 363
Шаяпов В.Н. 273
Шипалова М.В. 77, 245
Ширинян В.З. 112
Широбоков В.П. 41
Ширяева Т.А. 353
Ширяева Я.С. 265, 267, 269, 305
Шишка В.Г. 350
Шишка Н.В. 350
Шишов А.С. 52
Шматкова Н.В. 361
Шульгин В.Ф. 55, 107, 109, 142
Шундалов М.Б. 320
Шушаков А.А. 114
Шыхалиев Н.Г. 223
Щелкунова А.Е. 365
Щербаков. И.Н. 161, 263, 303, 307
Щербакова Е.Ю. 307
Эрнандес А-М.П. 213
Юрьев А.А. 285
Юсифова Н.В. 227
Якупова С.М. 256
Якушев И.А. 40
Яшин В.А. 282

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XVI Международная конференция
16 – 21 сентября 2019 г., г. Туапсе

Дизайн и компьютерная верстка
А.А. Николаев, М.В. Папежук, Ю.М. Девтерова, Д.А. Линдт

Кубанский государственный университет
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Подписано в печать 09.09.2019 Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать лазерная.
Тираж 300 экз.Заказ № 347

Отпечатано в типографии ООО «ПринтТерра»
г. Краснодар, ул. Гоголя, 46
тел.: (861)259-22-07, 279-74-47