

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА РАН  
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

**Сборник научных трудов  
XVII Международной конференции  
г. Краснодар, 10–13 сентября 2020 г.**

**Краснодар  
2020**

УДК 535.33:543.4  
ББК 22.344  
С 714

Редакционная коллегия:  
Доктор химических наук, профессор  
*В.Т. Панюшкин*  
Кандидат химических наук, доцент  
*В.А. Волынкин*

С 714      Спектроскопия координационных соединений: сб. науч. тр.  
XVII Международной конференции. – Краснодар: Кубанский гос.  
ун-т, 2020. – 420 с. – 300 экз.  
**ISBN 978-5-8209-1788-2**

Сборник научных трудов XVII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» посвящен 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.

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

УДК 535.33:543.4  
ББК 22.344

**ISBN 978-5-8209-1788-2**

© Кубанский государственный  
университет, 2020

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

В.Т. Панюшкин	<i>председатель</i> , д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Н.Н. Буков	<i>зам. председателя</i> , д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.А. Волынкин	<i>ученый секретарь</i> , канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
G. Jonusauskas	Cand. Sci. (Phys.-Math.), Bordeaux University (Talence)
V.I. Kharisov	Dr. Sci. (Chem.), Universidad Autonoma de Nuevo Leon (Mexico)
J. Poler	Prof., University of North Carolina (Charlotte)
В.П. Анаников	академик РАН, ИОХ РАН (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)
Г.А. Калабин	д-р хим. наук, РУДН (Москва)
Ю.В. Кокунов	д-р хим. наук, 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)
А.А. Сидоров	д-р хим. наук, ИОНХ РАН (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	аспирант, КубГУ (Краснодар)
М.В. Папежук	аспирант, КубГУ (Краснодар)
К.А. Кириллов	инженер, КубГУ (Краснодар)

**СЕКЦИЯ**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – КОМПОНЕНТЫ  
НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ*****В.Т. Панюшкин****Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
panyushkin@chem.kubsu.ru*

В докладе рассматриваются некоторые варианты использования координационных соединений (КС) в качестве добавок при формировании новых материалов, используемых в различных областях науки и техники.

*Материалы для защиты поверхности от ионизирующих излучений.* Одной из основных трудностей при разработке летательных аппаратов (их энергобазы), работающих за пределами земной атмосферы, является их защита от ионизирующих излучений. Основным видом ионизирующего излучения в радиационных поясах является поток протонов, кроме того, на летательные устройства воздействует солнечное жесткое излучение (поток электронов и нейтронов). Спектральное распределение частиц по энергиям существенно зависит от назначения изделия. Длительное время элементы энергобазы устройств защищали при помощи стекол, прикрепляемых к поверхности, однако это имеет ряд недостатков, которые могут быть исключены при использовании полимерных покрытий. Однако и они в определенный момент времени исчерпывают свои возможности; потребовалась их модификация.

Нами [1] были разработаны радиационно-стойкие (500–10000 Мрад) полимерные материалы, модифицированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Предложена физико-химическая модель, объясняющая, каким образом ионы РЗЭ путем люминесценции способны трансформировать протонное излучение в более мягкое. В спектрах люминесценции полимерных пленок, содержащих  $\text{Eu}^{3+}$ , наблюдается заметное изменение линий, которое объясняется нами наличием большого количества центров люминесценции. При регистрации задержанных спектров и кинетики люминесценции обнаружено, что помимо люминесценции европия(III) наблюдается и

люминесценция органических фрагментов полимерных пленок (органических хромофоров). Высказано предположение о наличии множества неэквивалентных центров люминесценции, связанных с изменением симметрии иона  $\text{Eu}^{3+}$  в полимерной матрице, а также, возможно, с наличием вибрационных взаимодействий. При теоретическом изучении устойчивости металлополимерных пленок к протонному и жесткому электронному облучению обнаружен значительный эффект в области  $38000\text{--}30000\text{ см}^{-1}$ , который мы связываем с особенностями строения металлополимерной цепи. При этом при УФ-облучении наблюдается сшивка металлополимерных фрагментов, а при корпускулярном облучении, напротив, разрушение последних. Обнаруженный эффект позволил найти практическое применение разработанных нами материалов.

*Светотрансформирующие материалы.* Изучение светотрансформирующих свойств направлено на повышение эффективности солнечных элементов (СЭ). Одним из основных способов достижения такого результата является нанесение на поверхность СЭ светопреобразующих покрытий, отвечающих ряду требований. Нами [2] методом центрифужного полива (spin coating) получены тонкие пленки на основе координационных соединений тербия(III), допированного в полимерную матрицу. Изучение спектров возбуждения и испускания фотолюминесценции показало, что пленки, поглощающие свет в области  $240\text{--}330\text{ нм}$ , переизлучают в области  $480\text{--}640\text{ нм}$ , где имеется серия максимумов люминесценции, характерных для переходов иона тербия(III). Для полученных пленок были зарегистрированы спектры светопропускания на стекле, для сравнения осуществлялось накопление со спектром пропускания чистого стекла (поскольку отдельно от подложки пленку получить невозможно). Обнаружено, что пленка дает незначительный просветляющий эффект (повышение светопропускания на  $0,3\%$ ). Изучение влияния пленок на эффективность работы трехкаскадных СЭ было осуществлено путем измерений тока короткого замыкания. Обнаружено, что применение наших композитных материалов

позволяет осуществлять эффективное переизлучение в зеленую область спектра.

*Нанокompозитные материалы:* на сегодняшний день весьма интересным является получение нанокompозитных материалов с включением ионов d- и f-элементов, связанных в молекулах КС амфифильными органическими соединениями ( $\beta$ -дикетоны). Используя технологию Ленгмюра-Блоджетт удается получать двумерные моно- и мультислой [3, 4]. Получение этим методом однородных пленок с заданной ориентацией и толщиной молекулярных слоев определяет перспективы применения этих объектов в молекулярной электронике, оптике, микромеханике и др. Так, изучая комплексообразование кобальта(II) и никеля(II) в монослоях Ленгмюра, нам удалось [3] получить молекулярные пленки, содержащие 2D-упорядоченные ансамбли наночастиц. Обнаружено, что подобные структуры обладают ферромагнитными свойствами и, следовательно, могут использоваться в разработке систем магнитной записи информации, а также магнитных сенсоров.

Комплексные соединения лантаноидов на основе 4-азил-5-пиризолонатов [5], полученные по технологии Ленгмюра-Блоджетт, обладают высокими люминесцентными характеристиками, что, в частности, связано с подавлением тушения люминесценции молекулами растворителя. Изучение ПЛБ методом поверхностного плазмонного резонанса показало, что пленки могут работать сенсорными устройствами.

*Магнитные материалы.* Особое место среди изучаемых композитных материалов занимают магнитные полимерные материалы, содержащие ферромагнитные наночастицы в немагнитной матрице. Как нами показано, концентрация магнитных нановключений в полимерной матрице играет особо важную роль в формировании магнитных свойств полимерного магнитного материала. На примере тонкопленочных образцов нанокompозитных кобальт-содержащих полимерных материалов путем изучения их методом ферромагнитного резонанса (ФМР), изменения эффективной намагниченности в зависимости от концентрации наночастиц было показано, что эффективная намагниченность образцов резко возрастает при достижении

концентрации магнитной фазы в образцах более 30%, что свидетельствует о структурных перестройках магнитных материалов. В соответствии с данными [6] полученные материалы могут быть использованы в практических целях.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России № 20/65г-6.

1. Панюшкин В.Т., Мастаков А.А., Соколов М.Е. О неэквивалентности позиций иона  $\text{Eu}^{3+}$  в смешанных комплексах с ацетилацетоном и непредельными органическими кислотами // Журнал структурной химии. 2004., Т. 45., № 1., С. 173–174.

2. Панюшкин В.Т., Николаев А.А., Скачков А.Ф., Скляр Д.С., Соколов М.Е. Светопреобразующие свойства тонких пленок на основе 2-фенилоксибензоата тербия(III) // Журнал прикладной спектроскопии. 2019., Т. 86., № 5, С. 826–830.

3. Repina I.N., Sokolov M.E., Panyushkin V.T. Investigation of complex formation of cobalt(II) with molecular Langmuir layers of octadecane-2,4-dione // Journal of Physical Chemistry C. 2012., V. 116., № 9., P. 5554–5557.

4. Devterova J., Sokolov M., Buz'ko V., Repina I., Rudnov P., Panyushkin V. Subphase pH effect on the limiting molecular area of amphiphilic  $\beta$ -diketones in Langmuir monolayers // Mendeleev Communications. 2020., V. 30., P. 505–506.

5. Shul'gin V., Gusev A., Sokolov M., Panyushkin V., Devterova J., Kirilov K. Tb(III) complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one as a material for luminescence Langmuir-Blodgett films // Journal of Coord. Chem. 2018., № 44., P. 1181.

6. Соколов М.Е., Войцеховская С.А., Панюшкин В.Т. Полимерный магнитный материал, содержащий наночастицы кобальта. Патент РФ. № 2475878, приоритет от 04.08.2011 г.

**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II)  
С ПРОИЗВОДНЫМИ ТЕТРАЗОЛА И ПОЛИПИРИДИНА  
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ  
ДЛЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ТЕРАПИИ**

*Е.В. Лидер<sup>1</sup>, Ю.А. Еремина<sup>1,2</sup>, Л.С. Ключова<sup>2</sup>*

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

*<sup>2</sup>НИИ молекулярной биологии и биофизики – структурное  
подразделение ФИЦ ФТМ, г.Новосибирск, Россия  
lisalider@ngs.ru*

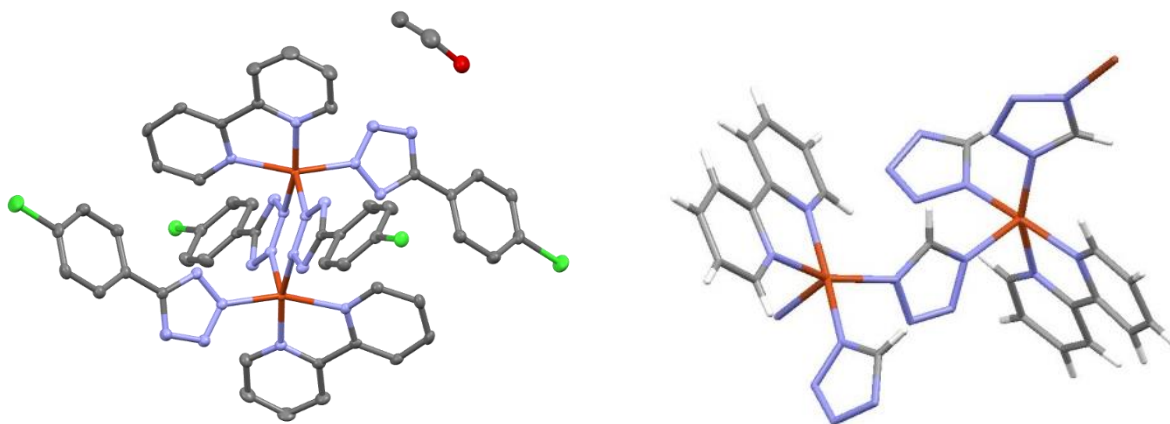
В последние годы координационные соединения на основе тетразолатных лигандов привлекают большое внимание исследователей благодаря огромному разнообразию структурных топологий получающихся комплексов, широкому спектру физических свойств, а также благодаря потенциальному применению в качестве энергоемких материалов, в катализе и при хранении водорода. Большой интерес вызывает возможное использование тетразолов и их комплексов в медицине: на сегодняшний день известно более 20 различных видов биологической активности соединений, в состав которых входит тетразольный цикл (гипотензивная, противомикробная, противовирусная, противоаллергическая, цитостатическая и другие).

Разнолигандные комплексы меди(II) на основе 1,10-фенантролина и его производных широко исследуются в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов.

В частности, некоторые соединения из серии *Casiopeínas* ( $[Cu(NN)(A)]NO_3$ , N-N – производные полипиридина, А – аминокислота/ацетилацетон) находятся на стадии доклинических испытаний. Тем не менее, известно лишь несколько примеров разнолигандных комплексов меди(II) с тетразолами, а биологические свойства изучены для еще меньшего числа координационных соединений.

В рамках данной работы синтезирован и охарактеризован ряд цитотоксичных разнолигандных комплексов меди(II) с производными тетразола (5-метилтетразол, 5-бензилтетразол,

5-(4-хлорфенил)тетразол) и полипиридина (2,2'-бипиридин (bipy), 1,10-фенантролин (phen), 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (dmbipy), 4,7-диметил-1,10-фенантролин (dmphen)). Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии. Исследована стабильность полученных соединений в растворе ДМСО методом оптической спектроскопии. С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что для разнолигандных комплексов меди(II) на основе производных тетразола характерно образование полимерных и биядерных структур (см. рисунок 1).



Структура комплекса меди(II) с 5-(4-хлорфенил)-тетразолом/  
5-метилтетразолом и 2,2'-бипиридином

Влияние лигандов и некоторых комплексов на жизнеспособность клеток оценивали на клеточных линиях Her2 (карцинома гортани человека) и MCF-7 (аденокарцинома молочной железы). Для комплексов в диапазоне концентраций 0,5–50 мкМ выявлена значительная дозозависимая цитотоксическая активность на уровне широко применяемого в медицине препарата (цисплатин). Токсичность в большей степени определяется свойствами полипиридиновых лигандов и увеличивается в следующем ряду: bipy < dmbipy < phen < dmphen.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207).

**ПРИМЕНЕНИЕ ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА  
К ФОТОДЕГРАДАЦИИ ЭКОТОКСИКАНТОВ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

***И.П. Поздняков<sup>1,2</sup>, Ю.Е. Тютерева<sup>1,2</sup>, П.С. Шерин<sup>2,3</sup>***

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Международный томографический центр СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия  
ipozdnyak@kinetics.nsc.ru*

Комплексы Fe(III) с алифатическими кислотами (в том числе, оксалатные) широко используется для фотодегградации различного рода загрязнителей в связи активной генерацией активных форм кислорода при их возбуждении. Однако до сих пор мало внимания уделялось систематическому исследованию пределов применимости данных систем в экологической фотохимии. В докладе будут представлены недавние результаты по изучению фотодегградации ряда приоритетных экотоксикантов (гербициды и лекарственные средства) в нейтральных водных растворах в присутствии триоксалатного комплекса железа [1].

Используя комбинацию методов оптической спектроскопии, стационарного и импульсного лазерного фотолиза, ВЭЖХ с УФ- и масс-спектрометрической детекцией удалось зафиксировать основные интермедиаты и конечные продукты и предложить механизмы фотодегградации целевых соединений. Так же удалось сформулировать условия, при которых достижима полная дегградация и целевого соединения, и его ароматических продуктов. Полученные данные представляют интерес для разработки методов водоочистки от устойчивых экотоксикантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 18-13-00246).

1. Pozdnyakov I.P. et al.  $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$  complex as a photodegradation agent at neutral pH: advances and limitations // Chemosphere. 2018., V. 195., P. 839–846.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОАКТИВНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

*М.А. Шестопалов, Ю.А. Воротников, Н.А. Воротникова,  
Д.В. Евтушок, А.А. Иванов*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия  
shtopy@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой  $[\{M_6X_8\}L_6]$ , где  $M - Mo, W$ ;  $X - Cl, Br, I$ ;  $L$  – терминальный лиганд органической или неорганической природы, проявляют весьма интересные фотофизические свойства. Прежде всего, данный класс соединений под действием ультрафиолетового/синего света проявляет ярко-выраженную фосфоресценцию в красном/инфракрасном диапазоне спектра. Более того, возбужденное триплетное состояние таких комплексов способно вступать во взаимодействие с триплетным кислородом, переводя его в активную синглетную форму –  $^1O_2$  ( $^1\Delta_g$ ).

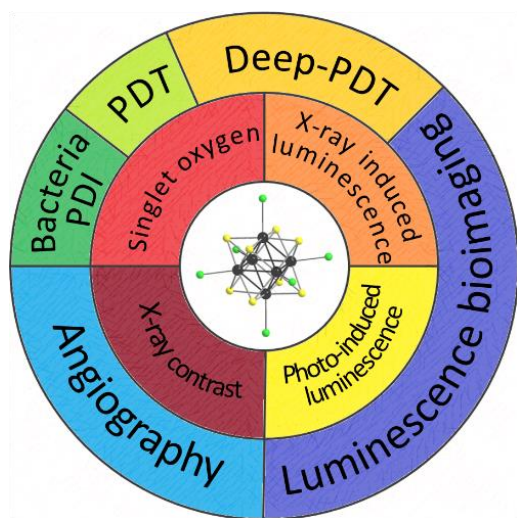


Рис. 1. Перспективные области применения кластерных комплексов

Данные свойства позволяют рассматривать октаэдрические кластерные комплексы в качестве перспективных агентов для большого ряда применений в области биологии и медицины (см. рисунок 1). Так, например, включение кластерных комплексов в полимерные кислород-проницаемые матрицы позволяет получить фото-индуцируемые антибактериальные пленки (bacteria PDI), а включение в наночастицы с последующей химической модификацией таргетными молекулами позволяет рассматривать их как с точки зрения агентов для люминесцентной визуализации, так и агентов

для фотодинамической терапии, в том числе онкозаболеваний (PDT).

Недавнее открытие еще одного важного свойства таких соединений, а именно рентгенолюминесценции [1], т.е. проявления люминесценции под действием рентгеновского излучения, открывает возможность применения таких комплексов в новом, только развивающемся направлении – глубоинной фотодинамической терапии (от англ. Deep-PDT).

Более того, наличие высокой локальной концентрации тяжёлых элементов, таких как Mo, W, Br, I, в составе кластерных комплексов гарантирует высокое поглощение рентгеновского излучения, что является ещё одним важным условием при рассмотрении таких соединений в концепции Deep-PDT.

В настоящей работе представлены результаты исследований октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама в качестве фотоактивных компонентов при дизайне фотоиндуцируемых антибактериальных материалов, а также агентов для фотодинамической терапии, включая Deep-PDT (см. рисунок 2).

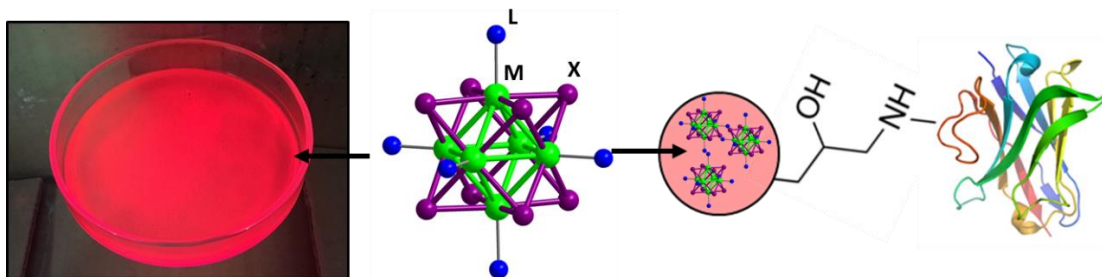


Рис. 2. Примеры включения кластерных комплексов в различные материалы: фторопласт Ф-32Л (слева), частицы SiO<sub>2</sub> (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-53-12019).

1. Evtushok D.V., Melnikov A.R., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Ryadun A.A., Kuratieva N.V., Kozyr K.V., Obedinskaya N.R., Kretov E.I., Novozhilov I.N., Mironov Y.V., Stass D.V., Efremova O.A., Shestopalov M.A. Comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes // Dalton Trans. 2017., V. 46, P. 11738–11747.

**АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ФТОРОПЛАСТА Ф-32, ДОПИРОВАННОГО  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ ОКТАЭДРИЧЕСКИМ  
КЛАСТЕРНЫМ КОМПЛЕКСОМ МОЛИБДЕНА**

***В.А. Бардин, Н.А. Воротникова, Ю.А. Воротников,  
М.А.Шестопалов***

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г.Новосибирск, Россия  
bardin@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена с общей формулой  $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$  (где X – галоген, L – терминальный лиганд) являются перспективными с точки зрения различных приложений благодаря наличию люминесценции в красной/ближней ИК-областях спектра. Кроме того, они способны выступать в качестве фотосенсибилизаторов процесса генерации активных форм кислорода. Однако данные соединения обладают рядом недостатков, среди которых их низкая гидролитическая устойчивость – в водной среде они подвержены гидролизу с образованием малорастворимых комплексов  $[Mo_6X_8(OH)_m(H_2O)_{6-m}]^{4+m}$ , обладающих низкой фотоактивностью. Для сохранения люминесцентных свойств необходимо экранировать кластерный комплекс от воздействия внешних условий, например, с помощью органических или неорганических матриц (полиметилметакрилат,  $SiO_2$  и др).

В данной работе были получены пленочные материалы на основе кластерного комплекса молибдена  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(OTs)_6]$  (OTs – остаток п-толуолсульфоновой кислоты) и фторопласта Ф32Л. Данный фторполимер обладает кислородной проницаемостью, что позволит использовать фотосенсибилизационные свойства комплекса в полной мере.

Полученные материалы были исследованы с точки зрения их люминесцентных, фотосенсибилизационных, а также фотоиндуцированных антибактериальных свойств на некоторых возбудителях внутрибольничных (нозокомиальных) заболеваний.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-53-12019.

## ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

*Ю.А. Воротников, Н.А. Воротникова, М.А. Шестопалов*  
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,*  
*г. Новосибирск, Россия*  
*vorotnikov@niic.nsc.ru*

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена, описываемые общей формулой  $[Mo_6X_8]L_6$ , являются предметом интереса ученых главным образом благодаря их превосходным люминесцентным свойствам и способности выступать в роли фотосенсибилизатора в процессах генерации синглетного кислорода. Эти свойства позволяют предполагать возможность применения комплексов в качестве допантов для создания различных фотоактивных материалов. В настоящее время, благодаря таким свойствам как оптическая прозрачность, высокая устойчивость и невысокая цена для получения подобных материалов большой популярностью пользуются различные органические полимеры: полистирол, полиуретан, фторопласт, полиметилметакрилат и т.д. Кроме того, подобные матрицы прекрасно защищают допант от воздействия окружающей среды. Фотоактивные материалы на их основе в настоящее время находят ряд применений в таких областях как лазерные технологии, световоды, солнечные концентраторы, антибактериальные водные и воздушные фильтры и др.

В данной работе комплексы молибдена были включены в такие матрицы как полиметилметакрилат (ПММА) и фторопласт (Ф-32Л). Для получения однородных материалов использовалось два подхода: (I) для ПММА – получение высоколюминесцентного комплекса с полимеризующимся катионом и его последующее встраивание в растущую цепь полимера и (II) для Ф-32Л – получение комплекса с лигандами, подобными цепям полимера, что обеспечило растворимость в сложных эфирах, в которых растворяется полимер, и последующее получение материалов путем смешивания (см.

рисунок 1).

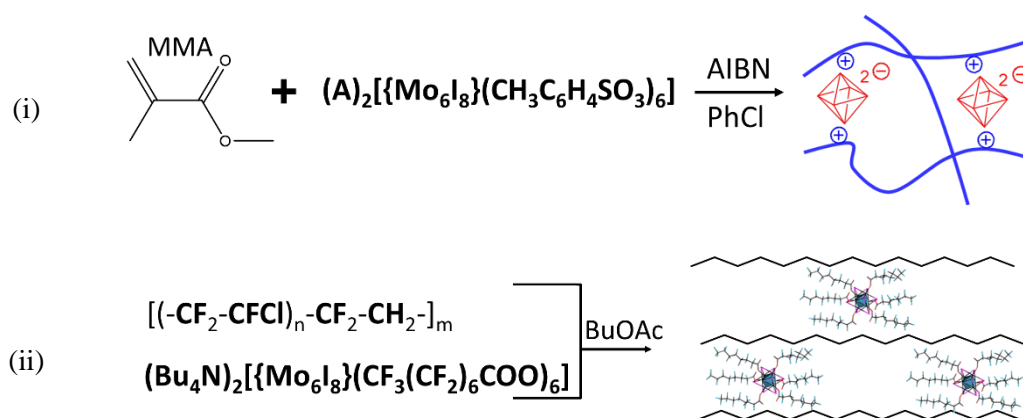


Рис. 1. Подходы, использованные для получения материалов

Из полученных гомогенных систем методом электроспиннинга были получены волокнистые пленки. Морфология волокон была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (см. рисунок 2). Также были подробно изучены люминесцентные свойства всех полученных материалов. Было показано, что волокна на основе Ф-32Л, в отличие от волокон на основе ПММА, чувствительны к концентрации кислорода в атмосфере, что связано с различной кислородной проницаемостью полимеров.

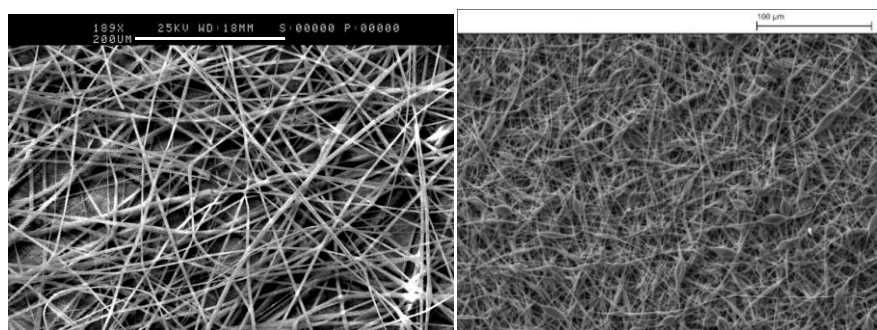


Рис. 2. Изображения волокон на основе ПММА (слева) и Ф-32Л (справа), полученные с помощью СЭМ

Кроме того, для материала на основе фторопласта была изучена бактериальная адгезия и фотоиндуцированные антибактериальные свойства. Было показано, что волокнистые пленки проявляют высокую фотоиндуцированную антибактериальную активность.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-53-12019.

**ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЯ  
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ  
КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА В ОБЛАСТИ  
БИОМЕДИЦИНЫ**

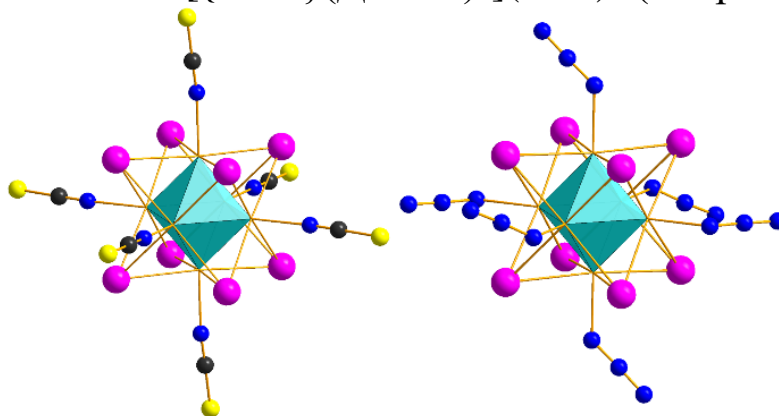
*Н.А. Воротникова, А.А. Петунин, Ю.А. Воротников,  
М.А. Шестопалов*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
СО РАН, г. Новосибирск, Россия  
vorotnikova@niic.nsc.ru*

За последние несколько лет в литературе неоднократно была показана принципиальная возможность использования кластерных комплексов молибдена в областях биологии и медицины, например, в качестве агентов для биовизуализации, фотодинамической терапии рака, добавок для создания антибактериальных покрытий и др. Ввиду того, что кластерные комплексы молибдена часто нерастворимы в воде и/или имеют склонность к частичному или полному гидролизу, их использование в био-медицинских целях затруднено. В связи с этой проблемой, в литературе существует большое количество работ, посвященных включению комплексов в различные матрицы. К таким матрицам относятся неорганические (диоксид кремния и пр.) и органические (полистирол, полиметилметакрилат, различные фторированные полимеры и др.). С другой стороны, активное изучение схожих по строению комплексов вольфрама с общей формулой  $[\{W_6I_8\}L_6]^{2-}$  показало, что они, как и комплексы молибдена, являются рентгеноконтрастными веществами, проявляют интенсивную люминесценцию в красной области спектра с большими временами жизни и участвуют в реакциях генерации синглетного кислорода. Помимо этого, их большим преимуществом является существенно большая устойчивость в водных растворах, что позволяет использовать их напрямую в живых системах и позволяет предполагать их большой практический потенциал.

В ходе выполнения данной работы была получена серия анионных вольфрамовых кластерных комплексов  $A_2[\{W_6I_8\}L_6]$ ,

где L – SCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup> (см. рисунок), Cl<sup>-</sup>, A = Na<sup>+</sup> или Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, и катионный комплекс [{W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}(DMCO)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (см. рисунок).



Структуры кластерных анионов [{W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}(NCS)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (слева) и [{W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (справа)

В ходе работы была изучена стабильность натриевых солей комплексов в водных растворах. Было показано, что замена терминальных атомов йода в исходном комплексе [{W<sub>6</sub>I<sub>8</sub>}I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> на другие лиганды, представленные в данном исследовании, приводит к значительному увеличению стабильности в воде. Эффективность в процессе генерации синглетного кислорода была изучена в реакции селективной ловушки (1,5-дигидросинафталин) и образующегося синглетного кислорода. Продукт реакции виден на оптических спектрах поглощения по появляющемуся пику на 410 нм. В результате было выявлено, что значения констант скорости реакции превращения молекулы-ловушки варьируются в пределах 0,013–0,059. Такие значения подтверждают наличие ярко-выраженных фотосенсибилизационных свойств. Также были записаны спектры фотоиндуцированной и рентгениндуцированной люминесценции и проведено их сравнение. Из полученных данных выведены закономерности изменения свойств в зависимости от состава лигандного и катионного окружения.

На заключительном этапе была изучена цитотоксичность на раковых клетках Нер-2 для самых перспективных кластерных комплексов и показана их сравнительно низкая токсичность для клеточных культур.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-73-00223.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РОДАМИНА Б  
В ПРИСУТСТВИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ДИОКСИДА ТИТАНА И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ  
КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА  
И ВОЛЬФРАМА**

*М.В. Марчук, Ю.А. Воротников*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия  
marchuk@niic.nsc.ru*

На сегодняшний день одной из наиболее обсуждаемых проблем в мире является истощение водных ресурсов, загрязнение почв, воды и воздуха. За последние десятилетия возросло производство и использование синтетических материалов, что представляет собой опасность для окружающей среды, так как эти вещества являются одними из наиболее распространенных загрязнителей воды. Среди опасных примесей в сточных водах наиболее часто встречаются органические красители: данные вещества опасны из-за своих канцерогенных свойств, а также устойчивости к химическим и физическим воздействиям. В связи с этим, фотокаталитическое окисление подобных примесей является перспективным методом их удаления, что в результате позволит сделать воду пригодной для потребления человеком. Данный процесс имеет много преимуществ: в результате таких реакций наблюдается полная минерализация загрязнителей, присутствующих даже при низких концентрациях; он универсален и может сочетаться с другими методами.

Выбранный для этих целей фотокатализатор должен быть химически инертным, стабильным, нетоксичным, недорогим, легким в производстве и иметь минимальные человеческие и экологические риски. Исходя из этого, одним из наиболее подходящих кандидатов является полупроводниковый фотокатализатор диоксид титана, применяющийся в окислительных процессах органических веществ. Однако, несмотря на все его вышеперечисленные преимущества, эффективность фотокатализа при его облучении солнечным

светом невысока из-за низкого поглощения в видимой области спектра. Ввиду этого основного недостатка, в настоящее время отмечается большое количество работ, посвященных исследованию влияния модификации диоксида титана различными соединениями и частицами с целью повышения его фотокаталитической активности.

Не так давно в литературе было отмечено, что октаэдрические кластерные комплексы могут проявлять фотокаталитическую активность. Данные соединения представляют собой октаэдр из атомов металла Mo или W, вписанных в куб из атомов X (Cl, Br, I). Кроме того, к каждому атому металла координирован один апикальный лиганд L, который может быть как органической, так и неорганической природы. Однако основным недостатком кластерных комплексов молибдена и вольфрама является их слабая гидролитическая устойчивость, которую можно устранить путем включения этих комплексов в матрицу диоксида титана. Полученные таким образом материалы будут иметь более высокое поглощение в видимой области спектра по сравнению с чистым TiO<sub>2</sub>, что позволит увеличить эффективность фотокатализа.

В качестве исходных кластерных комплексов были выбраны водорастворимые комплексы  $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$ , (M = Mo, W). Все материалы получали путем пропитки матрицы TiO<sub>2</sub> водными растворами вышеуказанных кластерных комплексов в массовых соотношениях TiO<sub>2</sub>-комплекс 1:1,5; 1:1; 1:0,5; 1:0,1; 1:0,05.

В качестве модельного красителя был выбран родамин Б, проявляющий высокую фотостабильность и хорошо растворимый в воде. Наиболее фотокаталитически активными оказались материалы, пропитанные кластерными комплексами  $[\{Mo_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$  и  $[\{W_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$  в соотношении 1:0,1, в присутствии которых наблюдалось полное разложение красителя примерно через 20 минут облучения. Сравнение эффективности с чистым TiO<sub>2</sub> показало значительное ее повышение после допирования, что подтверждает наличие синергетического эффекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №19-53-12019.

**АНТИОКСИДАНТНЫЕ/ПРО-ОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА  
ПРЕПАРАТОВ-ХЕЛАТОРОВ**

*В.А. Тимошников, О.Ю. Селютина, Т.В. Кобзева, Н.Э. Поляков*  
*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского,*  
*г. Новосибирск, Россия*  
*timoshnikov@kinetics.nsc.ru*

На сегодняшний день хелаторы и их комплексы с ионами металлов активно используются в медицине. Причем применение находят как их антиоксидантные, так и про-оксидантные свойства. Одним из основных направлений является лечение заболеваний, связанных с избытком металлов в организме. К таким препаратам относятся деферипрон (L1, 1,2-диметил-3-гидрокси-4-пиридион) и деферазирокс (DFRX, 4-[(3Z,5E)-3,5-бис(5-оксо-1-циклогекса-2,4-диелинидин)-1,2,4-триаколидин-1-ил]бензойная кислота), используемые для лечения заболеваний, связанных с избытком железа: талассемия, гемосидероз, гемохроматоз и др. [1, 2]. Избыток железа и других переходных металлов приводит прежде всего к окислительному стрессу и неконтролируемому образованию активных кислородных радикалов. Несмотря на множество физико-химических и биологических исследований, антиоксидантный механизм действия соединений хелаторов, а также их комплексов подробно не изучен, и продолжает привлекать внимание ученых из разных областей.

Примером использования про-оксидантной активности соединений хелаторов в медицине является противораковая терапия. Выделяют несколько механизмов действия противораковых соединений: встраивание в молекулы ДНК и РНК, препятствующее репликации генетического материала, а также участие в различных темновых и фотоиндуцированных реакциях с генерацией активных кислородных радикалов.

В нашей работе для исследования последнего механизма были выбраны противораковые соединения хелаторы: Dr44mT (ди-2-пиридилкетон 4,4-диметил-3-тиосемикарбазон), относящийся к группе тиосемикарбазонов, а также омадин (ОМ, 1-гидроксис-2(1H)-пиридинтион).

Исследования проводились с помощью комплекса физико-химических методов: ЯМР-спектроскопия, оптическая спектроскопия, а также ЭПР-спектроскопия с использованием спиновых ловушек. Для изучения антиоксидантной/прооксидантной активности хелаторов и их комплексов с ионами железа и меди в качестве модельных систем были выбраны реакция Фентона, окисление аскорбиновой кислоты и перекисное окисление липидов. В результате было показано, что хелаторы DFRX и L1 способны ингибировать образование активных кислородных радикалов за счет образования редокс-неактивных хелатных комплексов [1, 2]. Обнаружено, что аскорбиновая кислота способна встраиваться в хелатный комплекс Fe(III)L<sub>1</sub><sub>3</sub>, образуя смешанный редокс-неактивный комплекс FeAscL<sub>1</sub><sub>2</sub> [2]. Отметим, что в отсутствие других хелаторов аскорбиновая кислота проявляет про-оксидантный эффект в модельной реакции Фентона с участием ионов железа и меди [2]. Хелатные комплексы [Fe(III)OM<sub>3</sub>] и [Cu(II)OM<sub>2</sub>] являются редокс-активными: закомплексованные металлы способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, переходя в высоко реакционноспособные частицы Fe(II) и Cu(I). Происходит внутримолекулярный перенос электрона с последующим разрывом N–O связи на возбужденном OM и образованием активных кислородных радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (20-33-70019).

1. Timoshnikov V.A., Kobzeva T.V., Selyutina O.Yu., Polyakov N.E., Kontoghiorghes G.J. Effective inhibition of copper-catalyzed production of hydroxyl radicals by deferiprone // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 2020., V. 24., P. 331–341.

2. Timoshnikov V.A., Kobzeva T.V., Polyakov N.E., Kontoghiorghes G.J. Redox interactions of Vitamin C and iron: inhibition of the pro-oxidant activity by deferiprone // *International Journal of Molecular Sciences*. 2020., V. 21., P. E3967.

## НОВЫЕ ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cd КАК ПРЕКУРСОРЫ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ CdMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

*Е.В. Белова<sup>1,2</sup>, А.В. Гавриков<sup>2</sup>, А.Б. Илюхин<sup>2</sup>, Н.Н. Ефимов<sup>2</sup>*

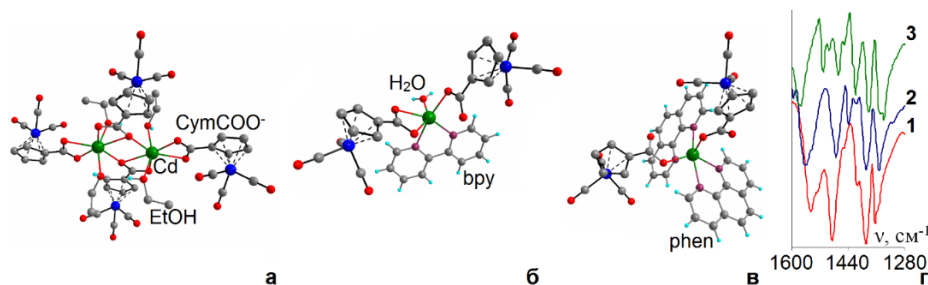
*<sup>1</sup>Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии РАН  
им. Н.С. Курнакова, г. Москва, Россия  
catrine2@mail.ru*

Интерес к развитию методов получения систем различной морфологии на основе CdMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обусловлен возможностью использования этого вещества в качестве действующего компонента сенсоров газов [1] и суперконденсаторов [2]. Одним из наиболее перспективных подходов к получению CdMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (и сложных оксидов в целом) является использование термического разложения индивидуальных прекурсоров – гетерометаллических комплексов, содержащих ионы металлов в необходимом соотношении. Такой подход помогает существенно (до 2–3 ч) снизить время получения целевого продукта по сравнению с традиционным керамическим методом синтеза. Другим преимуществом прекурсорного подхода является возможность расширить потенциальное морфологическое разнообразие получаемых сложнооксидных систем.

В настоящей работе получена серия новых гетеролептических цимантренкарбоксилатных комплексов Cd, а именно [Cd<sub>2</sub>(ООССум)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>4</sub>] (1), [Cd(ООССум)<sub>2</sub>(bpy)(H<sub>2</sub>O)] (2) и [Cd(ООССум)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]·EtOH (3) (Сум = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>). Молекулярные структуры комплексов показаны на рисунке а–в. Важнейшие структурные особенности полученных комплексов (различный характер координации СумСОО<sup>-</sup>) дополнительно подтверждены методом ИК-спектроскопии (см. рисунок, г). Стоит отметить, что 1–3 не являются гетерометаллическими комплексами в классическом понимании, поскольку в качестве комплексообразователей выступают только ионы Cd<sup>2+</sup>, а Mn входит в состав химически стабильного металлоорганического фрагмента Сум, остающегося неизменным в процессе получения

**1–3** и в большинстве реакций, характерных для карбоксилатных комплексов.



Молекулярные структуры комплексов **1–3** (а–в, атомы Н лигандов  $\text{CymCOO}^-$  не показаны) и ИК-спектры **1–3** в интервале  $1600\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$  (г)

Тем не менее, наличие в составе **1–3** атомов Cd и Mn в соотношении 1:2 позволяет рассматривать эти соединения как возможные прекурсоры оксидных систем на основе  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ . Поэтому было проведено комплексное (ДСК, ТГ с масс-спектральным детектированием газообразных продуктов) исследование термического поведения **1–3** в различных условиях (в Ar и воздухе при скорости нагрева  $10\text{ K/мин}$ ). В Ar в результате разложения фрагментов Cym образуется Mn, а фрагментов  $\{\text{Cd}-(\text{OOC})_2\}$  – смесь Cd и CdO. Последующее взаимодействие этих продуктов между собой приводит к конечным продуктам состава  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$ , Mn и  $(\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y)$ . Металлический Cd начинает испаряться при  $\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ . Частичное восстановление до Cd происходит даже при разложении на воздухе. В этих условиях Cd далее окисляется до CdO, что приводит к образованию неоднородного образца  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ . Таким образом, получение из **1–3** чистого  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  требует дальнейшей оптимизации условий термического разложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФ 16-13-10407.

1. Hao X., Liu T., Li W. et al. Mixed potential gas phase sensor using YSZ solid electrolyte and spinel-type oxides  $\text{AMn}_2\text{O}_4$  (A = Co, Zn and Cd) sensing electrodes // Sens. Act. B. 2020., V. 302, A. 127206.

2. Sahoo A., Deka B., Sharmaz Y. Incorporation of alloy-de-alloy phase with conversion based manganese oxide to enable high and stable capacity and density functional theory study of  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  // J. Electrochem. Soc. 2018, V. 165., A. A1610.

## ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК АГЕНТЫ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

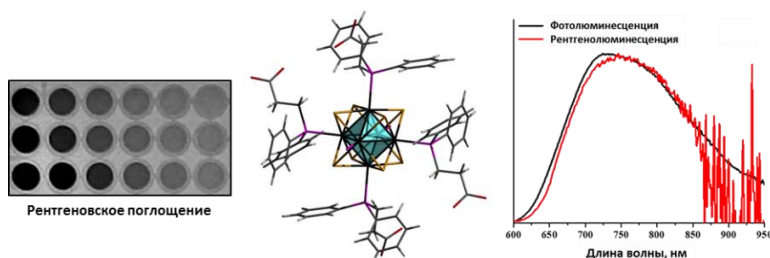
*А.Д. Гассан<sup>1,2</sup>, А.А.Иванов<sup>2</sup>, М.А.Шестопалов<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, Россия*

*<sup>2</sup>Институт неорганической химии им.А.В.Николаева СО РАН,  
г.Новосибирск, Россия  
alena@gassan.ru*

Разработка водорастворимых шестиядерных кластерных комплексов, достаточно перспективна с точки зрения биомедицинского применения таких соединений. Так, например, наличие флуоресценции в красной/ИК-области спектра под действием как УФ и видимого света, так и рентгеновского излучения, в комбинации со способностью генерировать синглетный кислород, обеспечивает применимость таких объектов в конвенциональной и глубокой фотодинамической терапии. Более того, высокая локальная концентрация тяжелых элементов в кластерном ядре гарантирует высокую рентгеноконтрастность таких соединений, что позволяет рассматривать их в качестве рентгеноконтрастных агентов.

В настоящей работе представлены кластерные комплексы вольфрама и рения с различными фосфинами, а также изучены их рентгеноконтрастные и люминесцентные свойства (см. рисунок). Для наиболее перспективных соединений изучено их влияние на различные биологические системы.



Рентгеноконтрастные (слева) и люминесцентные (справа) свойства кластерных комплексов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №19-73-20109).

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С 2-ГИДРОКСИ-5- НИТРОТИОФЕНОЛОМ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

*А.З. Залов<sup>1</sup>, Ш.А. Ибрагимов<sup>2</sup>, З.Г. Аскерова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Азербайджанский государственный педагогический  
университет, г. Баку, Азербайджан*

<sup>2</sup>*Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан  
Zalov1966@mail.ru*

Кобальт(II) образует с 2-гидрокси-5-нитротиофенолом (ГНТФ) и гетероциклическими диаминами (ГД) разнолигандные соединения (РЛК). Способность  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила (ДП) и 1,10-фенантролина (Фен) образовывать комплексные соединения с различными металлами широко используется во многих областях химии и технологии.

Образование РЛК протекает при pH 5,5–6,5. Возрастание степени экстракции в интервале pH 5–7 можно объяснить увеличением концентрации свободного ГД. Уменьшение экстракции при  $\text{pH} \geq 7$ , по-видимому, связано с увеличением гидролиза никеля в водном растворе.

В оптимальных условиях при однократной экстракции хлороформом извлекается 98,1% Co(II) в виде РЛК.

Максимумы в спектре поглощения комплексов Co-ГНТФ-Фен и Co-ГНТФ-ДП находятся при 470 ( $\epsilon = 3,3 \cdot 10^4$ ) и 485 нм ( $\epsilon = 3,7 \cdot 10^4$ ) соответственно. Равновесие при экстракции РЛК устанавливается в течение трех минут. Экстракты устойчивы более десяти суток. Увеличение объема водной фазы до 100 мл не влияет на поглощение экстрактов. Для образования и экстракции РЛК необходимы следующие концентрации растворов:  $5,2 \cdot 10^{-4}$  М ГНТФ и  $(6,0\text{--}6,3) \cdot 10^{-4}$  М ГД. Соблюдение закона Бера наблюдается в интервале концентрации никеля 0,2–20 мкг/мл.

Молярные соотношения компонентов в молекулах комплексов, устанавливали методами прямой линии, сдвига равновесия и относительного выхода (Co(II):ГНТФ:ГД = 1:2:2). Комплексообразующим ионом является  $\text{Co}^{2+}$ .

ГНТФ исследованы физико-химическими методами: ИК(KBr):  $3455\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{OH})$ ,  $2564\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{SH})$  и ЯМР (300,18 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^1\text{H}$ :  $\delta$  5,61 (s, 1H–OH),  $\delta$  3,34(s, 1H–1SH),  $\delta$  6,86 (s, 1H Ar–H),  $\delta$  7,17 (s, 2H Ar–H) спектроскопия.

Синтезирован и исследован методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии комплекс Co(II) с ГНТФ и Фен. Исчезновение ярко выраженной полосы при  $2580\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в спектре ГНТФ и появление в спектрах комплекса Co(II)-ГНТФ-Фен полос поглощения, смещенных в сторону меньших частот, означает, что –SH группа участвует в образовании комплекса. Ярко выраженная полоса валентных колебаний –OH группы в области  $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3460\text{ см}^{-1}$  смещается в область меньших волновых чисел до  $3050\text{--}3140\text{ см}^{-1}$  с одновременным уменьшением интенсивности, что свидетельствует об участии этой группы в образовании координационной связи. Обнаружение полос поглощения при  $1390\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие координированного Фен.

Термогравиметрическое исследование комплекса показало, что термическое разложение комплекса протекает в три стадии: при  $60\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$  улетучивается вода, при  $350\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$  разлагается ГНТФ, а при  $640\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$  – Фен. Конечным продуктом термолиза комплекса является CoO.

Установлено, что с ГНТФ окрашенные комплексы образуют также ионы V(IV), Cu(II), Mo(VI), Fe(II), Pt(II), Pd(II), Ti(IV) и Ni(II). Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды.

Разработана экстракционно-спектрофотометрические методики определения кобальта в сталях.

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975., С. 286.

2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986., 432с.

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С 2-ГИДРОКСИ-5-НИТРОТИОФЕНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОФОБНЫХ АМИНОВ

*А.З. Залов, Г.И. Ибрагимов, Н.А. Новрузова, Ш.А. Мамедова*  
*Азербайджанский государственный педагогический*  
*университет, г. Баку, Азербайджан*  
*zalov1966@mail.ru*

Медь относится к числу тех металлов, которые обладают хромофорными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения меди имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромофорными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты. Медь проявляет сильное сродство к обычным донорным атомам (O, N, S). Кроме аминов, фенольных или спиртовых оксосоединений применяются меркаптаны, тиокислоты и другие соединения. S-аналоги кислородсодержащих соединений наиболее реакционноспособны по отношению к меди. Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды. Представляло интерес исследование взаимодействия меди с 2-гидрокси-5-нитротиофенолом (ГНТФ) в присутствии гидрофобных аминов (Ам). Из Ам использованы дифениламин и трифениламин.

ГНТФ исследован физико-химическими методами: ИК(KBr):  $3455\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{OH})$ ,  $2564\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{SH})$  и ЯМР (300,18 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^1\text{H}$ :  $\delta$  5,61 (s, 1H-OH),  $\delta$  3,34 (s, 1H-1SH),  $\delta$  6,86 (s, 1H Ar-H),  $\delta$  7,17 (s, 2H Ar-H) спектроскопия.

Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при  $\text{pH} = 4,1-7,6$ . Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является  $(0,6-1,2) \cdot 10^{-3}$  М концентрация ГНТФ и  $(1,0-1,2) \cdot 10^{-3}$  М – Ам. Максимальный аналитический сигнал при образовании разнолигандных комплексов (РЛК) наблюдается при 542–565 нм ( $\epsilon = (3,1-3,9) \cdot 10^4$ ). При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8–98,4% меди в виде РЛК. При экстракции комплексов меди с ГНТФ молекулы хлороформа

не входят в состав экстрагирующихся комплексов. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Комплексообразующей формой меди является  $\text{Cu}^{2+}$ . Молярные соотношения компонентов в молекулах комплексов, устанавливали методами прямой линии, сдвига равновесия и относительного выхода ( $\text{Cu(II):ГНТФ:Ам} = 1:2:2$ ).

В ИК-спектрах комплекса исчезновение ярко выраженной полосы при  $2564 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемой в спектре ГНТФ говорит о том, что  $-\text{SH}$ -группа участвует в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области  $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3455 \text{ см}^{-1}$  и появление широкой полосы в области  $3050\text{--}3160 \text{ см}^{-1}$  показывает, что  $-\text{OH}$ -группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при  $1370 \text{ см}^{-1}$  указывает на наличие протонированного Ам.

Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов и РЗЭ не мешают определению меди. Мешающее влияние  $\text{Fe(III)}$  устраняли щавелевой кислотой;  $\text{Ti(IV)}$  – фторидом натрия или тайроном;  $\text{Hg(II)}$  – сульфит ионом;  $\text{Nb(V)}$  и  $\text{Ta(V)}$  – щавелевой кислотой, а  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{W(VI)}$  – фторидом натрия и щавелевой кислотой. При использовании 1% раствора аскорбиновой кислоты определению не мешают  $\text{Mn(VII)}$ ,  $\text{V(IV)}$ ,  $\text{Nb(V)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . При использовании 0,01 М раствора щавелевой кислоты определению не мешают  $\text{V(IV)}$ ,  $\text{Nb(V)}$ ,  $\text{Ta(V)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$  и  $\text{Fe(III)}$ .

Разработанная методика применена для определения меди в разных объектах.

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(VI)

*А.З. Залов<sup>1</sup>, Н.С. Гасанова<sup>2</sup>, Н.А. Вердизаде<sup>1</sup>, С.М. Ширалиева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Азербайджанский государственный педагогический  
университет, г. Баку, Азербайджан*

<sup>2</sup>*Азербайджанский государственный университет нефти и  
промышленности, г. Баку, Азербайджан*

*Zalov1966@mail.ru*

В целях поиска эффективных органических реагентов для определения хрома по известной методике синтезированы 2-гидрокси-5-галогентиофенолы (ГГТФ): {2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ) и 2-гидрокси-5-иодтиофенол (ГИТФ)}. Впервые изучены их некоторые физико-химические свойства. ГГТФ представляют собой двухосновную слабую кислоту и в зависимости от рН среды могут существовать в молекулярной и анионной формах. Полученные реагенты идентифицированы методами элементного анализа, газожидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

**ГХТФ.** ИК: 3460  $\text{см}^{-1}$   $\nu$  (ОН), 2570  $\text{см}^{-1}$   $\nu$  (SH); <sup>1</sup>H ЯМР:  $\delta$  5,70 (s, 1H–ОН),  $\delta$  3,40 (s, 1H–SH),  $\delta$  7,05 (s, 2H Ar–H),  $\delta$  6,25 (s, 2H Ar–H).

**ГБТФ.** ИК: 3458  $\text{см}^{-1}$   $\nu$  (ОН), 2568  $\text{см}^{-1}$   $\nu$  (SH); <sup>1</sup>H ЯМР:  $\delta$  5,60 (s, 1H–ОН),  $\delta$  3,35 (s, 1H–SH),  $\delta$  6,85 (s, 1H Ar–H),  $\delta$  7,15 (s, 2H Ar–H).

**ГИТФ.** ИК: 3456  $\text{см}^{-1}$   $\nu$  (ОН), 2564  $\text{см}^{-1}$   $\nu$  (SH); <sup>1</sup>H ЯМР:  $\delta$  5,52 (s, 1H–ОН),  $\delta$  3,30 (s, 1H–SH),  $\delta$  6,81 (s, 1H Ar–H),  $\delta$  7,12 (s, 2H Ar–H).

Физико-химическими методами исследованы разнолигандные комплексы (РЛК) ионов хрома с ГГТФ и анилином (Ан). Было установлено, что спектрофотометрические характеристики и интервал рН<sub>опт</sub> экстракции РЛК Cr(VI) и Cr(III) практически одинаковы. Идентичность спектров дает основание заключить, что при взаимодействии с ГГТФ Cr(VI) восстанавливается до Cr(III) и в обоих случаях образуется одно и то же соединение Cr(III).

РЛК хрома с ГГТФ и Ан образуются и экстрагируются в кислой среде (рН = 1,2–6,9). Комплексы обладают высокими значениями молярных коэффициентов светопоглощения  $(3,1–3,8) \cdot 10^4$ . Окрашенные хлороформные экстракты РЛК

максимально поглощают при 450–470 нм. Близкие значения максимумов светопоглощения позволяют сделать вывод о том, что образующиеся соединения являются ионными ассоциатами, у которых внешнесферный лиганд влияет на свойства внутрисферного комплекса, обусловленные электростатическим взаимодействием, возможностью образования водородных связей. В присутствии Ан резко увеличивается молярный коэффициент поглощения комплекса, батохромно сдвигается полоса поглощения, рН комплексообразования смещается в более кислую область.

Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса, относительного выхода и сдвига равновесия ( $\text{Cr(III):ГГТФ:Ан} = 1:3:3$ ).

Выход комплексов максимален при концентрации  $8 \cdot 10^{-4}$  моль /л ГГТФ и  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л – Ан. Наилучшими экстрагентами оказались  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . При однократной экстракции хлороформом извлекается 97–98% хрома в виде РЛК.

Термогравиметрическое исследование комплекса  $\text{Cr(III)-ГГТФ-Ан}$  показало, что он термически стабилен до 380 °С. Термическое разложение комплекса протекает в две отдельные стадии: при 415–540° С разлагается Ан, а при 540–690 °С – ГГТФ. Конечным продуктом термоллиза комплекса является  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что ионы хрома связаны с молекулами ГГТФ посредством атома серы –SH группы и дополнительно координированы атомом кислорода –ОН-группы. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными при ИК-спектроскопических исследованиях.

Реакции  $\text{Cr(III)}$  с ГГТФ в присутствии Ан обладают сравнительно низкими пределами обнаружения и количественного определения. Мешающее влияние ряда посторонних ионов устраняли применением экстракции, изменением рН среды или же с помощью маскирующих реагентов. Результаты исследования равновесий комплексообразования и экстракции использованы для разработки методик определения хрома в водах, полученных при выкачивании нефти ( $\bar{x} = 0,79 \pm 0,015$  мкг/мл,  $S_r = 0,028$ ).

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(II, III) В ВОДАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫКАЧИВАНИИ НЕФТИ

*А.З. Залов, У.Б. Абаскулиева*

*Азербайджанский государственный педагогический  
университет, г. Баку, Азербайджан  
zalov1966@mail.ru*

Селективными на Fe(III) являются реагенты, содержащие фенольные OH-группы. Реакции Fe(III) с дифенолами является более чувствительными, чем реагенты, содержащие одну изолированную OH-группу. При замене одной OH-группы на SH-группу селективность снижается, так как с SH-содержащими реагентами взаимодействуют элементы, обладающие сродством к сере [1].

Нами исследованы разнолигандные комплексы (РЛК) Fe(II, III) с гидрокситиофенолами (ГТФ): 2-гидрокси-5-нитроксиофенол (ГНТФ), 2-гидрокси-5-аминксиофенол (ГАТФ) и гидрофобными аминами (Ам). В качестве гидрофобного амина использованы, анилин (Ан) и N,N-диметиланилин (ДАН).

Опыты показали, что РЛК, образующиеся с исходными растворами Fe(II) и Fe(III), ведут себя при экстракции совершенно аналогично: спектры поглощения и интервал рН оптимальной экстракции практически одинаковы. Это дает основание заключить, что Fe(III) восстанавливается гидрокситиофенолами и в обоих случаях образуется одно и то же соединение железа(II). ГТФ синтезированы по известной методике и охарактеризованы физико-химическими методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

**ГНТФ.** ИК (KBr): 3470  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$  (OH), 2580  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$  (SH).

$^1\text{H}$  ЯМР (300,18 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5,48 (s, 1H-OH),  $\delta$  3,47 (s, 2H-2SH),  $\delta$  7,28 (s, 2H Ar-H),  $\delta$  6,95 (s, 1H-Ar-H).

**ГАТФ.** ИК (KBr): 3460  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$  (OH), 2570  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$  (SH).

$^1\text{H}$  ЯМР (300,18 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5,24 (s, 1H-OH),  $\delta$  3,38 (s, 2H-2SH),  $\delta$  7,11 (s, 2H Ar-H),  $\delta$  2,38 (s, 3H-CH<sub>3</sub>).

При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,1–98,4% железа в виде РЛК. Максимум экстракции РЛК

расположен в области  $pH = 5,0-7,4$ . Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании наблюдается при  $548-574$  нм ( $\varepsilon = (3,3-3,8) \cdot 10^4$ ). Выход РЛК максимален при концентрации  $(8,1-9,5) \cdot 10^{-4}$  М ГТФ и  $(6,4-8,3) \cdot 10^{-4}$  М – Ам. Экстракты РЛК подчиняются закону Бера при концентрациях  $0,06-2,8$  мкг/мл. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Стехиометрию исследуемых РЛК (Fe:ГТФ:Ам = 1:2:2) устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [2]. РЛК в органической фазе находятся в мономерной форме ( $\gamma = 1,02-1,08$ ).

Исчезновение ярко выраженной полосы при  $2580$   $cm^{-1}$ , наблюдаемое в спектре ГТФ и появление в спектрах комплекса Fe(II)-ГТФ-Ам полос поглощения, которых смещена в сторону меньших частот, означает, что –SH участвует в образовании комплекса. Исчезновение ярко выраженной полосы поглощения в области  $3200-3600$   $cm^{-1}$  с максимумом при  $3460$   $cm^{-1}$ , наблюдаемое в спектре ГТФ, говорит о том, что –ОН-группа участвует в образовании комплекса. Обнаружение полос поглощения при  $1390$   $cm^{-1}$  указывает на наличие координированного Ам.

Термическое разложение комплекса протекает в две отдельные стадии: при  $400-541$  °С разлагается Ам, а при  $441-695$  °С – ГТФ. Конечным продуктом термолиза является  $Fe_2O_3$ .

Определению железа не мешают ионы щелочных, щелочноземельных элементов и РЗЭ, а также Al(III), Ga(III), Tl(III), Pb(II), Ti(IV), Nb(V) и Ta(V). Мешающее влияние Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) и Ag(I) устраняли осаждением Fe(III) аммиаком. Разработанная методика применена для определения железа в водах, полученных при выкачивании нефти ( $\bar{x} = 0,85 \pm 0,024$  мкг/мл,  $S_r = 0,031$ ).

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975., С. 294.

2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. М. Л.: Химия. 1986., 432 с.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II)  
И ОЛОВА(II) В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ,  
ИСПОЛЬЗУЕМОМ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА  
НИКЕЛЬ-ОЛОВО**

*А.А. Кудako<sup>1</sup>, Т.Н. Воробьева<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск, Белоруссия*

*<sup>2</sup>НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск, Белоруссия*

*kudako.anton@gmail.com*

Электрохимическое осаждение металлов и сплавов из неводных электролитов привлекает внимание исследователей, поскольку в неводных растворителях замедлены процессы гидролиза и окисления ионов металлов, дестабилизирующие растворы. Причиной подавления указанных процессов в неводных растворах является образование комплексов ионов металлов с молекулами растворителей. Это приводит также к изменению электродных потенциалов и открывает пути контроля соотношения металлов в осаждаемых сплавах.

Описано использование этиленгликоля (ЭГ) в качестве растворителя в электролитах осаждения покрытий из сплавов [1]. Имеется информация, что молекулы ЭГ способны образовывать комплексы с ионами  $Ni^{2+}$  и  $Sn^{4+}$  [1, 2]. С учетом этих сведений нами разработан ЭГ электролит, содержащий хлориды никеля и олова(II), лимонную кислоту (ЛК) и небольшое (до 10%) количество воды, обеспечивающий осаждение востребованных в электронной технике покрытий сплавом Ni–Sn. Электролит отличается от известного водного фторидно-хлоридного раствора устойчивостью к гидролизу и окислению ионов металлов, а также получением сплава на основе интерметаллидов без избытка олова, который характерен при использовании водного раствора.

Методом вольтамперометрии показано, что при замене водного фторидно-хлоридного электролита на этиленгликолевый снижение скорости восстановления для Sn(II) более заметно, чем для Ni(II). Изменение как соотношения металлов в сплаве, так и парциальных скоростей их восстановления косвенно может указывать на то, что в водном и ЭГ растворах существуют разные по составу и устойчивости комплексы ионов металлов.

Цель данного исследования – объяснить наблюдаемые закономерности, получив информацию о комплексообразовании в разработанном ЭГ электролите.

По данным ИК-спектроскопии при растворении хлоридов никеля и олова(II) в ЭГ, содержащем ЛК, полосы валентных колебаний O–H, C–H, C–O, C–C, а также вращательных колебаний CH<sub>2</sub> смещаются в область меньших частот. Поскольку эти группы присутствуют в ЭГ и ЛК, можно ожидать участия обеих молекул в комплексообразовании с ионами металлов. Однако заметное ослабление интенсивности полосы валентных колебаний C=O (в составе группы COOH молекулы ЛК) при растворении SnCl<sub>2</sub> и отсутствие этого эффекта при введении NiCl<sub>2</sub> может свидетельствовать, что только Sn(II) связывается в комплекс с ЛК, возможно, хелатного типа. Отсутствие в ИК-спектрах характерных полос валентных колебаний группы COO<sup>-</sup> указывает на наличие в ЭГ растворах молекул ЛК в неионизованной форме.

Учитывая данные [3], можно предположить, что Ni(II) в ЭГ растворе находится в виде комплексных ионов Ni(ЭГ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>2+</sup> или Ni(ЭГ)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> с бидентатной координацией молекулами ЭГ. Sn(II), судя по полученным нами данным и отсутствию сведений в литературе, подобные комплексы не образует. Отсутствие комплексообразования Ni(II) с ЛК подтверждается анализом электронных спектров поглощения растворов NiCl<sub>2</sub>: введение в них ЛК не влияет на положение максимумов поглощения и интенсивность полос в области длин волн 320–800 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант № 606/45).

1. Воробьева Т.Н., Мальтанова А.М., Врублевская О.Н. Сплавообразование при совместном электрохимическом осаждении золота и олова из этиленгликолевого и водного электролитов // Журн. физ. хим. 2016., Т. 90., № 5., С. 800–807.

2. Knetsch D., Groeneveld W.L. Alcohols as ligands. III. Complexes of ethylene glycol with some divalent metal halides // Inorg. Chim. Acta. 1973., V. 7., № 1., P. 81–87.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

*Ч.А. Мамедова, Ф.С. Алиева, Ф.М. Чырагов, Н.Г. Шыхалиев*  
*Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан*  
*chinara.mamedova.86@mail.ru*

Синтезирован новый реагент на основе салицилового альдегида 3-((Е)-2-гидроксibenзилиден)гидрозоно)индо-лин-2-он (R) и изучено комплексообразование этого реагента с Cu(II) в присутствии трифенилгуанида (ТФГ). Разработанная методика применена для фотометрического определения меди(II) в горных породах.

**Методика анализа.** Для анализа взяли три разных образца пирита, содержащего измененный кварцевый диорит. Содержание меди(II) в образцах определяли фотометрическим и атомно-абсорбционным методами (см. таблицу).

2 г образца растворяли в чашке из стеклоуглерода, в смеси 8 мл HF + 3мл HCl + 6мл HNO<sub>3</sub>. Полученную пасту обрабатывали 3–4 мл HNO<sub>3</sub> при 50–60 °С до полной отгонки HF. Полученный осадок растворяли в воде, фильтровали в колбу объемом 100 мл и разбавляли водой до метки. При определении меди(II) фотометрическим методом аликвотную часть полученного раствора помещали в колбу объемом 25 мл, добавляли 3,5 мл 2·10<sup>-3</sup> М раствора реагента и 1 мл 1·10<sup>-2</sup> ТФГ, разбавляли до метки раствором с pH = 6. Оптическую плотность растворов измеряли при 400 нм в кювете с  $l = 1$  см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта.

Результаты определения меди(II) в горных породах  
 (n = 5, P = 0,95)

Образец	Фотометрический метод	Атомно-абсорбционный метод
1	0,57±0,10	0,579±0,014
2	0,89±0,12	0,900±0,013
3	4,09±0,18	4,060±0,016

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА СМАЗОЧНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МАСЕЛ**

*А.Г. Пономаренко<sup>1</sup>, М.В. Бойко<sup>2</sup>, М.С. Бахиров<sup>1</sup>, А.А. Бичеров<sup>1</sup>,  
М.В. Никогосов<sup>3</sup>, Т.А. Ширяева<sup>3</sup>*

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

*<sup>2</sup>Ростовский государственный университет путей сообщения,  
г. Ростов-на-Дону, Россия*

*<sup>3</sup>НПК ООО «Дон-Инвек», г. Ростов-на-Дону, Россия  
invec@mail.ru*

Тенденция использования экологически чистых смазочных материалов в последнее время связана с применением в их составе растительных масел. В работе приведены сравнительные испытания ряда растительных масел и их композиций с минеральными смазочными маслами.

По химическому составу растительные масла различаются строением алифатических и непредельных спиртов в составе триглицеридов. Наиболее важным фактором является количество двойных связей в составе масла.

Трибометрические испытания показали, что при содержании от 20 до 70% подсолнечного масла в композициях с трансмиссионным маслом противоизносные свойства возрастают на 18–50%, а антифрикционные – на 40–70%. Эффект объясняется формированием трибополимерных пленок на поверхностях трения, что наблюдается также при введении координационных соединений меди в смазочные среды, содержащие сложные эфиры карбоновых кислот.

Растительные масла, содержащие дополнительно большое количество двойных связей, в присутствии координационных соединений, способствуют формированию полимерных пленок на поверхностях. При этом существенно повышаются как антифрикционные, так и нагрузочные характеристики. Введение в систему инициаторов радикальной полимеризации усиливает наблюдаемый эффект.

## СИНТЕЗ НОВЫХ 2-ОКСОНИКОТИНОВЫХ КИСЛОТ

*А.А. Русских<sup>1</sup>, В.В. Доценко<sup>1,2</sup>*

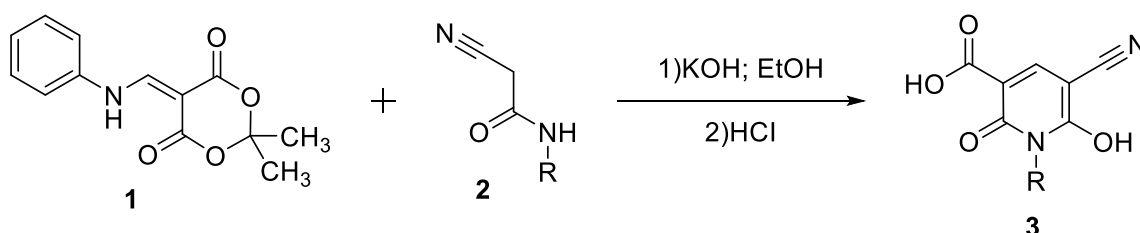
<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

<sup>2</sup>Северо-Кавказский университет, г. Ставрополь, Россия

*alena.rusских.19988@gmail.com*

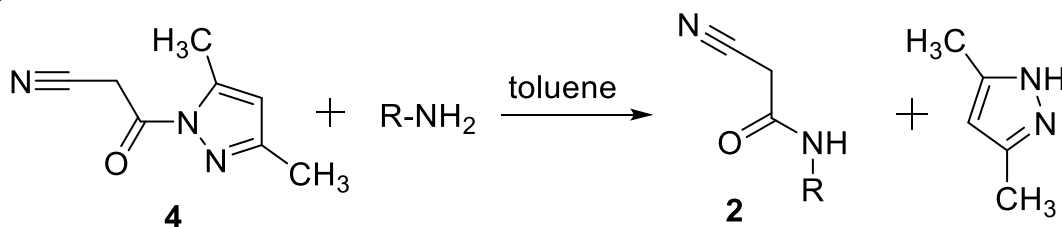
Известно, что никотиновая кислота и ее производные (пиридин-3-карбоновая кислота, ниацин, витамин РР, витамин В3) обладают широким спектром биологической активности. Так, никотиновая кислота и никотинаты обнаруживают гипохолестеринемический, нейропротекторный и др. эффекты. 2-Оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновая кислота менее изучена; однако она представляет интерес как комплексообразующий агент, а также обладает фармакологическим потенциалом [1].

Нами был разработан метод синтеза замещенных 2-оксоникотиновых кислот **3** на основе реакции гетероциклизации аминометилиденового производного кислоты Мельдрума **1** с цианоацетамидами **2**.



R = Ph, naphthyl, benzyl, 3-bromo-4-nitrophenyl, 4-nitrophenyl

Исходные цианоацетамиды **2** получали реакцией цианоацетилпиразола **4** с первичными аминами в кипящем толуоле.



1. Fossa P., Menozzi G., Dorigo P., Floreani M., Mosti L. Synthesis and pharmacological characterization of functionalized 2-pyridones structurally related to the cardiotonic agent milrinone // Bioorg. Med. Chem. 2003., V. 11., P. 4749–4759.

**ТИОКАРБАМИДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА ПЛЕНОК  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ CdS–ZnS*****Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов****Воронежский государственный университет,  
г. Воронеж, Россия  
TSamofalova@bk.ru*

Координационные соединения солей кадмия и цинка с тиокарбамидом (thio,  $N_2H_4CS$ ) известны в качестве прекурсоров при получении пленок сульфидов металлов. Образование твердой фазы сульфида может происходить при термической деструкции тиокарбамидных координационных соединений (ТКС) в процессе пиролиза аэрозоля их растворов или путем распада ТКС в водных растворах. При осаждении сульфидов методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС химическая природа координационных прекурсоров (вид ацидолигандов, стерические затруднения во внутренней сфере, образование водородных связей) определяет структуру и свойства образующихся пиролитических пленок [1, 2]. Применение ТКС с различной геометрией внутренней сферы позволяет формировать сульфиды кадмия и цинка с заданным кристаллохимическим строением и таким образом проводить контролируемый синтез как ограниченных, так и неограниченных твердых растворов системы CdS–ZnS.

Установлено, что из растворов прекурсоров  $[M(thio)_2Cl_2]$  ( $M = Cd, Zn$ ) при температуре осаждения  $350\text{ }^\circ\text{C}$  образуется твердый раствор вюртцитной структуры  $w\text{-}Cd_xZn_{1-x}S$  вблизи сульфида кадмия и сфалеритной  $s\text{-}Cd_xZn_{1-x}S$  – со стороны сульфида цинка, а при температурах  $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  – неограниченные твердые растворы вюртцитной модификации  $w\text{-}Cd_xZn_{1-x}S$ . Применение ТКС  $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$  приводит к формированию непрерывных твердых растворов  $s\text{-}Cd_xZn_{1-x}S$  кубической структуры при низких температурах осаждения ( $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ) и гексагональной – при высоких ( $450\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Из растворов комплексов  $[M(thio)_2Br_2]$  образуются неограниченные твердые растворы  $w\text{-}Cd_xZn_{1-x}S$  в диапазоне температур  $350\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Формирование неограниченных твердых растворов  $Cd_xZn_{1-x}S$  вюртцитной структуры при повышении температуры осаждения (450–500 °С) обусловлено тенденцией к увеличению области гомогенности вюртцитной фазы согласно диаграмме состояния системы CdS–ZnS.

По данным ИК-спектроскопии в смешанных комплексах  $[Cd(thio)_2(NCS)_2]$  и  $[Cd(thio)_2(bi-S_2O_3)]$  осуществляется S-координация тиокарбамида, тогда как роданид-ион координирован к атому кадмия монодентатно через атом азота, а тиосульфат-ион – бидентатно через атомы серы и кислорода. Несмотря на такую координацию лигандов  $NCS^-$  и  $S_2O_3^{2-}$  при распылении растворов указанных координационных соединений происходит осаждение слоев CdS вюртцитной модификации, как и в случае роданида кадмия  $Cd(SCN)_2$  [3].

Концентрационные зависимости оптической ширины запрещенной зоны, электропроводности, положения максимумов фотопроводимости и люминесценции пленок системы CdS–ZnS отражают особенности твердофазного взаимодействия компонентов в зависимости от природы тиокарбамидных координационных соединений и температуры осаждения.

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., В. 6., С. 922–925.

3. Семенов В.Н., Самофалова Т.В., Наумов А.В., Овечкина Н.М. Осаждение слоев сульфидов кадмия и свинца из тиосульфатно-тиомочевинных комплексов и исследование их свойств // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019., Т. 21., № 2., С. 240–248.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СОВРЕМЕННОЙ ФАРМАКОЛОГИИ

*Э.Р. Асламбекова, Э.Л. Исаева*

*Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия  
elina6868@mail.ru*

За последние десятилетия очевидна актуальность применения в медицине и фармацевтике современных нанотехнологий в целях разработки различных способов векторной (направленной) доставки лекарственных веществ.

Векторная доставка лекарственных веществ в живые системы – вопрос, которому уделяется пристальное внимание исследователей наиболее востребованного прикладного направления – фарминдустрии. Поэтому чрезвычайно важным становится вопрос о медико-биологических свойствах координационных соединений d-элементов (Cu, Zn), которые играют немаловажную роль во многих процессах в биологических системах. Лекарственные препараты на основе комплексных соединений аминокислот с биогенными металлами используются в медицине в качестве антиаритмических средств, поэтому модификация существующих методов синтеза комплексных соединений и разработка новых синтетических методик является практически важной задачей.

Данная работа имеет целью осуществление процесса синтеза и характеристику на качественном уровне комплекса глицината меди(II), относящегося к координационным комплексам меди(II) с глицином  $[C_2H_4O_2N]_2Cu \cdot 2H_2O$ .

В качестве исходных веществ были использованы следующие соединения: глицин, пентагидрат сульфата меди(II), гидроксид натрия, дистиллированная вода, этиловый спирт. К раствору глицина прилили раствор гидроксида натрия, полученный раствор выдержали 10 минут и нагрели до 60 °С. Далее к гомогенному раствору добавили по частям сульфат меди и выдержали 20–25 минут при температуре 55–60 °С, после охлаждения смеси до 10 °С выпал кристаллический продукт ярко-синего цвета. После завершения осаждения раствор был

профильтрован и твердый остаток промыт абсолютным этанолом и высушен при комнатной температуре.

Металлокомплекс был охарактеризован методом элементного анализа (энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный) на приборе Shimadzu 8000. В результате данного анализа содержание меди (%) составляет 34,654, что соответствует количественному составу комплекса.

В настоящей работе изложены результаты синтеза глицината меди(II) дигидрата  $[C_2H_4O_2N]_2Cu \cdot 2H_2O$ , выделение их в индивидуальном виде и изучение их физико-химических свойств [1]. Эти системы слабо изучены, несомненно, очень перспективны как с теоретической, так и практической точки зрения. Планируется проведение физико-химических измерений для подтверждения состава и строения комплексных соединений с помощью методов спектроскопии ЯМР, термического анализа и квантово-химическими расчетами, а также фармакологическое исследование данного бинарного комплекса.

1. Кадырова Р.Г., Кабиров Г.Ф., Муллахметов Р.Р. Синтез и свойства комплексных солей биогенных кислот макро- и микроэлементов. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. 2016., 115 с.

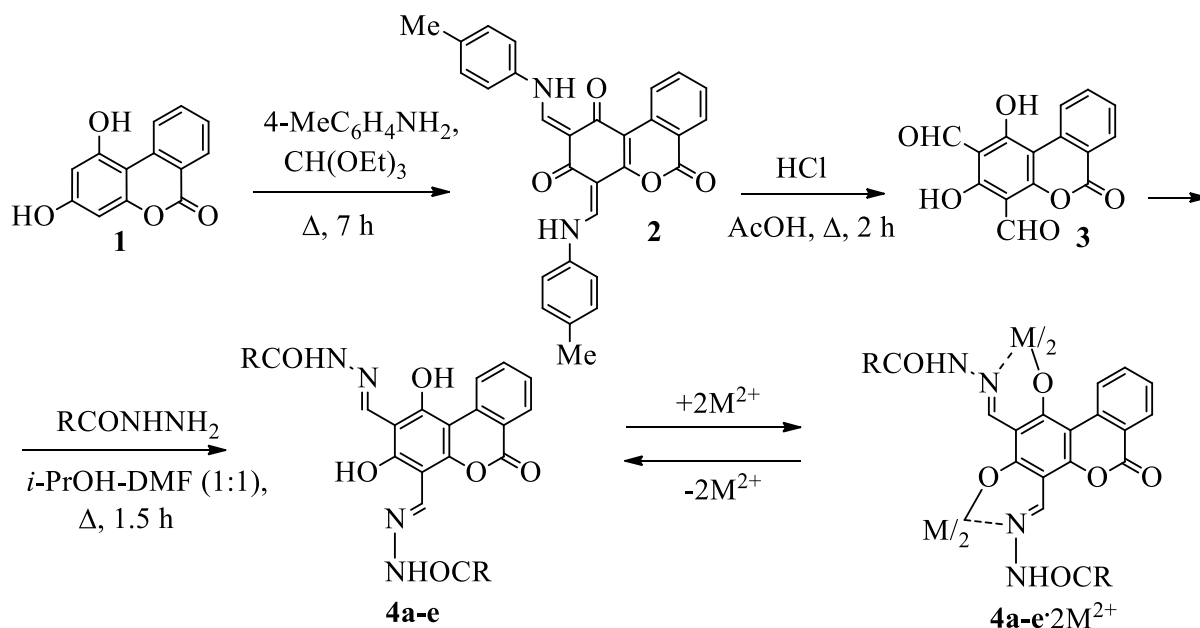
## ГИДРАЗОНЫ БЕНЗО[*c*]ХРОМЕНДИКАРБАЛЬДЕГИДА – ХЕМОСЕНСОРЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ КАТИОНОВ *d*-МЕТАЛЛОВ

А.Д. Дубонос<sup>1</sup>, В.А. Брень<sup>2</sup>, О.Г. Николаева<sup>2</sup>, О.Ю. Карлутова<sup>2</sup>

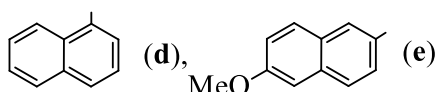
<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН,  
г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ,  
г. Ростов-на-Дону, Россия  
aled@ipoc.sfedu.ru

2*H*-Хромен-2-оновый (кумариновый) фрагмент является одним из наиболее универсальных каркасов для создания флуоресцентных, ионохромных и хемосенсорных систем [1, 2]. В настоящей работе описан синтез бис-ароилгидразонов 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегида и результаты исследования их сенсорных и спектрально-люминесцентных свойств (см. схему).

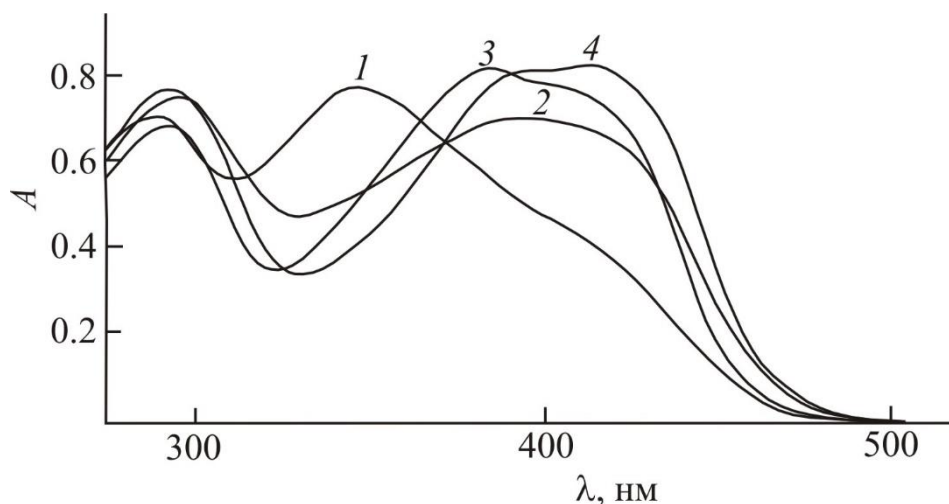


R = Ph (a), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c),



При добавлении хлоридов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  к растворам гидразонов **4** в ДМСО наблюдается

появление уширенных максимумов поглощения в области 390–440 нм (см. рисунок) и изменение окраски со светло-желтой на оранжевую в присутствии катионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) вследствие образования *in situ* комплексов. Одновременно происходит полное тушение исходной флуоресценции, вызванное ингибированием ESIPT процесса вследствие замещения протонов групп ОН катионами металлов.



Электронные спектры поглощения ароилгидразона **4c** в ДМСО ( $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) до (1) и после прибавления катионов  $\text{Co}^{2+}$  (2),  $\text{Zn}^{2+}$  (3) и  $\text{Ni}^{2+}$  (4), ( $c = 5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект 0852-2020-00-19. А.Д. Дубоносов работал в рамках Государственного задания ЮНЦ РАН № 01201354239.

1. Penta S. Advances in structure and activity relationship of coumarin derivatives. Amsterdam: Elsevier-Academic Press. 2015., 190 p.

2. Дубоносов А.Д., Николаева О.Г., Тихомирова К.С., Брень В.А. Фотохромные спиропираны и хемосенсорные системы на основе кумарина // В кн.: Кумарины: Химия и биологическая активность. Под ред. В.Г. Карцева. М.: ICSPF Press. 2019., С. 111–142.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСА БРОМФЕНАЦИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ПУРПУРИНА С $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

*Т.В. Харламова, А.В. Габдракипов, Р.Б. Сейдахметова*

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,*

*г. Алматы, Казахстан*

*kharlamovatv@mail.ru*

Природные соединения, а также их химически модифицированные производные привлекают внимание благодаря своим широким биологическим свойствам. Однако, для ряда производных плохая биодоступность и пониженная биоактивность, обусловленные плохой растворимостью, являются главными недостатками, препятствующими их дальнейшему продвижению [1]. Исследования в области супрамолекулярных структур, включающие комплексы включения сциклодекстринами, привели к значительным достижениям в данном направлении и появлению новых коммерчески доступных препаратов [2]. Образование комплексов включения послужило основой для создания препаратов с регулируемым высвобождением активных ингредиентов, улучшения растворимости, скорости растворения, химической стабильности, абсорбции и биодоступности, уменьшения побочного эффекта и токсичности лекарственного средства [3].

Ранее, на основе 1,2,4-тригидроксиантрахинона (пурпурин), было синтезировано его бромфенацильное производное, содержащее заместитель в  $\beta$ -положении и получен его комплекс с  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -ЦД) с применением метода соиспарения при молярном соотношении компонентов 1:1 [4].

Оценка антимикробной активности полученного комплекса проводилась в отношении штаммов грамположительных бактерий *Bacillus subtilis* ATCC 66333, грамотрицательных штаммов *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, а также дрожжевого грибка *Candida albicans* ATCC 10231 методом диффузии в агар [5]. Культуры выращивались на жидкой среде с  $\text{pH} = 7,3 \pm 0,2$  при температуре от 30 до 35 °С в течение 18–20 часов. Культуру разводили 1:1000 в стерильном 0,9% растворе

натрия хлорида изотоническом, вносили по 1 мл в чашки с соответствующими селективными питательными средами для изучаемых

тест-штаммов и засеивали по методу «сплошного газона». После подсушивания на поверхности агара формировали лунки размером 6,0 мм, в которые вносили раствор исследуемого образца или препарата сравнения. Посевы инкубировали при 37 °С, учет растущих культур проводили через 24 часа. Образец испытывали в трех параллельных опытах.

Согласно полученным данным комплекс обладает умеренно выраженным противомикробным действием в эксперименте *in vitro* в отношении грамположительных бактерий *Bacillus subtilis* ATCC 66333 и слабой активностью в отношении дрожжевого грибка *Candida albicans* ATCC 10231.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (договор № 83 (приложение 1.7) от 02 марта 2018 г.) (ИРН проекта AP05131788).

1. Loftsson T., Duchêne D. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications // International Journal of Pharmaceutics. 2007., V. 329., I. 1–2., P. 1–11.

2. 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.

3. Абелян В.А. Циклодекстрины: получение и применение. Ереван: Изд. Дом "Ван-Арьян". 2001., 519 с.

4. Харламова Т.В. Получение и спектральные исследования комплекса включения с β-циклодекстрином // Материалы XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», г. Туапсе, 16–21 сентября 2019 г.

5. Навашин С.М., Фомина И.П. Рациональная антибиотикотерапия (Справочник). М.: Медицина. 1982., 496 с.

## МОНИТОРИНГ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ *N,N'*-ЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОМЕТИНИМИНАМИ

*В.А. Брень<sup>1</sup>, О.С. Попова<sup>1</sup>, А.Д. Дубонос<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ,

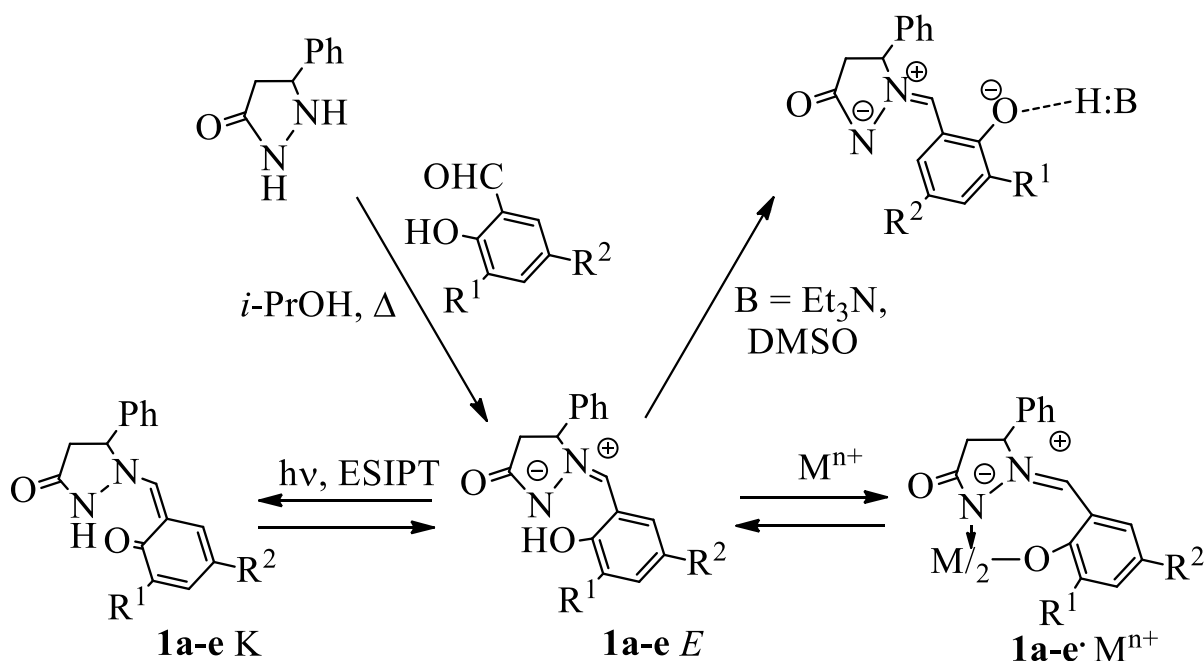
г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН,

г. Ростов-на-Дону, Россия

*bren@ipoc.sfedu.ru*

С целью получения новых хемосенсоров и изучения влияния заместителей различной природы в *o*-гидроксиариллиденовом фрагменте на спектрально-люминесцентные и сенсорные свойства *N,N'*-циклических азометиниминов [1] были синтезированы и исследованы соединения **1a–e** (см. схему).



В зависимости от природы растворителя и наличия основания ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) они могут существовать либо в енольной форме *E* с внутримолекулярной водородной связью, либо в форме с

возможным отрывом протона. Возбуждение формы *E* светом 360–385 нм в ацетонитриле приводит к появлению ESИРТ-флуоресценции (Excited-State Intramolecular Proton Transfer) в области 502–574 нм с большим Стоксовым сдвигом (вплоть до значений  $\Delta\nu = 8400 \text{ см}^{-1}$ ) вследствие внутримолекулярного переноса протона  $\text{OH} \rightarrow \text{NH}$  в синглетном возбужденном состоянии. Добавление перхлоратов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  к растворам соединений **1a–e** в ацетонитриле приводит к заметным спектральным изменениям лишь в случае катионов цинка(II) и ртути(II). Образование комплексов с ионами  $\text{Hg}^{2+}$  сопровождается появлением широкой полосы поглощения в области 425–500 нм, при этом проявляется контрастный «naked-eye» эффект с изменением окраски раствора в ацетонитриле с бледно-желтой на ярко-желтую. Одновременно наблюдается существенное тушение исходной ESИРТ-флуоресценции, обусловленное ее ингибированием вследствие замещения протонов групп  $\text{OH}$  катионом ртути. Таким образом, полученные соединения являются первыми представителями азометиниминовых сенсоров, способных к визуальному «naked-eye» и флуоресцентному детектированию токсичных катионов ртути(II). Они могут быть использованы при проведении экспресс-мониторинга объектов окружающей среды и биологических субстратов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект 0852-2020-00-19. А.Д. Дубоносов работал в рамках Государственного задания ЮНЦ РАН № 01201354239.

1. Bren V.A., Dubonosov A.D., Popova O.S. Photochromic and Ionochromic Properties of *N,N'*-cyclic azomethine imines // Current research and development in chemistry. 2020., V. 1., P. 18–28.

## О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

*М.А. Магомедова*

*Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия  
maret.magomadova.1975@mail.ru*

Комплексные соединения (КС) лантаноидов с органическими кислотами получены взаимодействием хлоридов лантаноидов с анионами кислот в растворе этанола. Состав комплексов отвечает общей формуле  $\text{LnL}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{L} =$  анион кислоты.

Изучены спектроскопические (ИК, ЭПР, люминесценция) свойства комплексных соединений лантаноидов. По данным ИК-спектров установлено, что все лиганды присутствуют в КС в ионизированном виде и бидентатно координированы по карбоксильной группе с ионами лантаноидов.

По спектрам люминесценции КС  $\text{Gd}(\text{III})$  были определены энергии возбуждения триплетных уровней ( $T^1$ ) лигандов, которые показали, что люминесценция этих комплексов неэффективна. Напротив, люминесценция КС  $\text{Eu}(\text{III})$  достаточно эффективна, что подтверждается экспериментальными данными.

Методом *spin coating* из раствора выделены аморфные пленки, способные по технологии Ленгмюра-Блоджетт формироваться в виде монослоев, переносимых на кварцевые подложки. Определена площадь молекулы в монослое Ленгмюра на поверхности водной субфазы. Таким образом наличие алкильных заместителей в бензольном кольце лигандов привело к увеличению растворимости КС в органическом растворителе, а также увеличило вероятность образования аморфных пленок, что открывает перспективу получения на их основе тонкопленочных материалов.

Получены спектры ЭПР замороженных растворов комплексов в хлороформе, определены параметры спектров ЭПР (D и E) и рассчитана магнитная восприимчивость. Установлено, что соблюдается закон Кюри-Вейса.

## АТОМНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ИОНА НИКЕЛЯ(II) В СУЛЬФОКАТИОНИТЕ ПРИ ЕГО ГИДРАТАЦИИ

*Н.Н. Петров<sup>1</sup>, Д.В. Грицун<sup>1</sup>, А.В. Козинкин<sup>2</sup>, А.Л. Тригуб<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

*<sup>2</sup>НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия*

*<sup>3</sup>НИЦ Курчатовский институт, г. Москва, Россия*

*nikpetro@yandex.ru*

Проводимые исследования [1] свидетельствуют о высокой перспективности направления ионики гибридных органо-неорганических иономерных систем и получения функциональных защитных материалов [2, 3]. Например, в работе [1] описан новый класс функциональных саморегулирующихся структур с варьируемым удельным сопротивлением, величина которого зависит от состояния их поверхности. Особенностью является их активируемая при гидратации ионная проводимость. При этом фундаментальные физико-химические механизмы данного явления до сих пор не выяснены. Так, существующий подход к описанию, применяющий перколяционные воззрения, отвечает на вопрос взаимосвязи проводимости с физико-химическим состоянием системы лишь опосредовано, через введение понятия проводящей фазы, что не учитывает природы носителей заряда и их поведения. Отсутствие информации о конкретных физико-химических процессах и модельных представлений здесь не позволяет направленно регулировать свойства иономер-содержащих систем, и не раскрывает весь практический потенциал явления.

Как было показано ранее [3], иономерная твердофазная система, содержащая сульфокатионит с подвижным ионом никеля, представляет здесь особый интерес, в связи с обнаруженным комплексом функциональных сенсорных и защитных характеристик.

Ближайшее атомное окружение ионов никеля, входящего в состав образцов композитных материалов, было исследовано в 3 образцах с различной степенью гидратации. Образец №1 – сульфокатионит в никель-форме сухой, образцы №2 и №3 –

сульфокатиониты в никель-форме гидратированные до гидратационного числа 3–5 и 17–19 соответственно.

Исследование ближайшего атомного окружения ионов никеля в сульфокатионитах проведено методом рентгеновской спектроскопии поглощения из анализа XANES и EXAFS Ni K-краев поглощения. Показано, что ионы никеля в исследованных сульфокатионитах имеют одинаковую степень окисления +2 и находятся в искаженном октаэдрическом окружении шести атомов кислорода независимо от степени гидратации.

Таким образом, исходя из цели исследования – получения информации о влиянии гидратационных процессов на состояние носителей заряда в системе и последующего квантово-химического моделирования показано, что ионы никеля имеют некоторую лабильность уже при низкой гидратации, и, по всей видимости, основным фактором увеличения проводимости системы является фактор подвижности.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/БЧ), а также при поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р\_а. и Администрации Краснодарского края.

1. Петров Н.Н. и др. Патент РФ №2541085. Способ защиты катодно-поляризуемых металлических конструкций и сооружений, Дата публикации 10.02.2015.

2. N.N. Petrov et. al. Epoxy-polyelectrolite composites as a basis of intellectual coating for protection from underfilm corrosion on cathodically polarizable structures // Solid State Phenomena. 2015., V. 227., P. 123–126.

3. Петров Н.Н. и др. Эффект противоиона в защитной влапочув-ствительной сэндвич-системе эпоксид-полиэлектролит/эпоксид-углерод // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017., Т. 53., № 1, С. 96–102.

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II)  
НА ОСНОВЕ БИС(2-ХИНОЛИЛГИДРАЗОН)  
2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА**

*Л.Д. Попов<sup>1</sup>, Ю.П. Туполова<sup>1</sup>, И.Н. Щербаков<sup>1</sup>, Е.В. Лидер<sup>2</sup>,  
В.А. Лазаренко<sup>3</sup>, В.Е. Лебедев<sup>1</sup>, А.И. Абляимова<sup>1</sup>,  
В.А. Четверикова<sup>1</sup>, С.А. Бородкин<sup>1</sup>, Е.В. Иванникова<sup>4</sup>*

*<sup>1</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*

*<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, Россия*

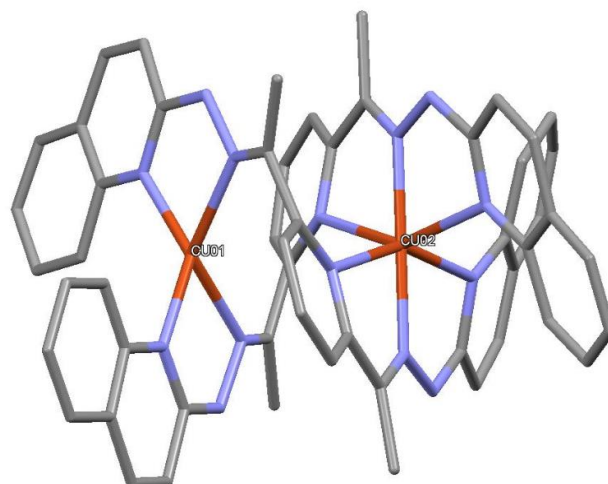
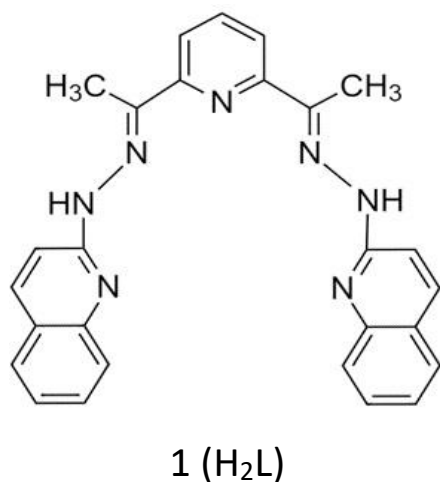
*<sup>3</sup>НИЦ Курчатовский институт, г. Москва, Россия*

*<sup>4</sup>Ростовский государственный медицинский университет,  
г. Ростов-на-Дону, Россия  
tup\_u@mail.ru*

Бионеорганическая химия – область исследований, которая приобретает все большее значение в современной медицине. Ключевыми областями биоорганической химии являются разработка новых терапевтических и диагностических методов, а также средств для предотвращения и лечения различных болезней, прежде всего онкологии. В настоящее время широко используемыми препаратами для лечения рака являются комплексы платины(II) (цисплатин, карбоплатин, недаплатин), которые имеют множество побочных эффектов. Поэтому активно ведётся работа по получению противоопухолевых веществ, проявляющих меньшую токсичность. Перспективными соединениями в этой области являются металлохелаты на основе гидразонов. Причем было показано, что цитостатическая активность комплексов зависит не только от природы металла и лигандной системы, но и от кислотного остатка соли металла. В связи с этим, нами были получены комплексы с различными солями Cu(II) на основе бис-гетарилгидразона типа 1 – продукта конденсации 2-гидразинохинолина и 2,6-диацетилпиридина, и проведено изучение противоопухолевых свойств соединений в зависимости от природы ацидолиганда.

Строение полученных соединений установлено методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и РСА. Результаты исследования показали, что при взаимодействии бис-гетарилгидразона 1 с  $CuX_2$

( $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) образуются комплексы, состав которых отвечает общей формуле  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2]^{4+} \cdot 4\text{X}^-$ , где  $\text{H}_2\text{L}$  – молекулярная пентадентантная форма лиганда. Строение комплекса на основе нитрата  $\text{Cu}(\text{II})$  приведено на рисунке.



Строение катиона комплекса  
 $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2]^{4+} \cdot 4\text{NO}_3^-$

Цитологическое исследование синтезированных веществ на линии клеток Нер-2 и НерG2 показало, что противоопухолевые свойства проявляют комплексы  $\text{Cu}(\text{II})$  с  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  (см. таблицу).

Данные цитостатических исследований комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$

Соединение	$\text{IC}_{50}$ ( $\mu\text{M}$ )*	
	Нер-2	НерG2
Цисплатин	$9,2 \pm 0,5$	$33,0 \pm 5,4$
Карбоплатин	$16,8 \pm 0,2$	$32,2 \pm 2,1$
$X = \text{Cl}^-$	$0,87 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,14$
$X = \text{ClO}_4^-$	$0,63 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,01$

\* $\text{IC}_{50}$  – концентрация, при которой погибает половина раковых клеток.

Из таблицы видно, что активность этих комплексов даже выше, чем у цисплатина и карбоплатина, что делает перспективным дальнейшее изучение свойств данных соединений.

**MOF-DERIVED NANOCARBONS: SYNTHESIS,  
PROPERTIES, AND APPLICATIONS**

*B.I. Kharisov, C.M. Oliva González, Th.S. Quezada,  
O.V. Kharissova, Y.P. Mendez.*

*Universidad autónoma de Nuevo León, Ave. Universidad s/n,  
San Nicolás de los Garza, N.L. México  
bkhariss@hotmail.com*

Recent trends on the synthesis, properties, and applications of MOF-derived nanocarbons are covered. These highly porous nanostructures, convenient for the green chemistry processes, are generally formed by the direct carbonization of a variety of metal-organic frameworks, mainly MOF-5, ZIF-8, ZIF-67, UiO-66-NH<sub>2</sub>, MIL-101-NH<sub>2</sub> at 700–1000 °C in argon or nitrogen flow. The formed nanoporous materials possess useful properties, allowing them to be used for catalytic purposes, in adsorption processes, supercapacitors and solution of environmental problems, among other uses. Thus, resulting nanocarbons are widely applied in heterogeneous catalysis, photocatalysis and are very promising as electrocatalysts, having excellent performance in OER, ORR and HER reactions. Catalytic applications for environmental purposes are also known. Good catalytic performance is related with highly dispersed heteroatoms, density of catalytic active sites, controllable porosity, and high surface area. Opportunities for further research are indicated, in particular the creation of low pH-stable electrocatalysts and novel strategies for preparation 1÷3D single-atom catalysts.

**СЕКЦИЯ**  
**ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ**  
**СОЕДИНЕНИЙ**

**ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ СПИН-КРОССОВЕРА  
НА ПРИМЕРЕ КОМПЛЕКСА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II)  
С 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ*****С.П. Бабайлов<sup>1</sup>, В.В. Коковкин<sup>1,2</sup>, Л.Г. Лавренова<sup>1,2</sup>****<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия**<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, Россия  
babajlov@niic.nsc.ru*

В последние два десятилетия интенсивно развиваются ЯМР исследования парамагнитных комплексов 4f- и d-элементов [1–3]. Соединения, обладающие свойством бистабильности, то есть способностью существовать в двух состояниях с достаточно продолжительным временем жизни, привлекают большое внимание исследователей из различных областей науки. Указанные соединения представляют собой комплексы металлов с электронной конфигурацией  $d^3$ – $d^7$ , обладающие спиновым кроссовером (СКО). СКО происходит при изменении внешних условий, то есть в зависимости от температуры, давления или светового излучения с определенной длиной волны. СКО может появляться только при определенном значении напряженности поля лигандов и определенном соотношении параметров расщепления для низкоспиновых ( $\Delta_{НС}$ ) и высокоспиновых ( $\Delta_{ВС}$ ) форм комплекса и значением энергии спинового спаривания. Наиболее часто СКО наблюдается в комплексах железа(II) и железа(III) с азотсодержащими лигандами, имеющими координационный узел  $FeN_6$ .

В докладе представлены экспериментальные исследования СКО в водном растворе с помощью ЯМР. Исследование проведено на примере комплекса Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом ( $NH_2trz$ ) состава  $Fe(NH_2trz)_3SO_4 \cdot H_2O$ . Это соединение, как было показано методом статической магнитной восприимчивости для твердой фазы, обладает резким термически индуцированным СКО  $^1A_1 \Leftrightarrow ^5T_2$  с гистерезисом на кривой  $\mu_{эфф}(T)$  [1]. Прямой переход при нагревании наблюдается при 342 К, а обратный (при охлаждении) – при 310 К. В данной работе был приготовлен

раствор с концентрацией комплекса  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в  $D_2O$ , который был исследован в диапазоне температур от 280 до 365 К. Экспериментально показано, что при нагреве в интервале температур 342–347 К наблюдается резкое изменение спектров ЯМР по сравнению со спектрами при низких температурах. В частности, было обнаружено изменение химических сдвигов и существенное «уширение» сигналов, соответствующих протонам 4-амино-1,2,4-триазола комплекса, при изменении температуры. Это экспериментально обнаруженное изменение полуширины сигналов обусловлено изменением парамагнитных свойств исследованных комплексов (в частности, парамагнитного увеличения скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации на протонах комплекса [2, 3]). Видимо, эти изменения спектров ЯМР связаны с эффектом СКО. Результаты этих исследований сопоставлены для сравнения с результатами проведенных ранее исследований методом ЯМР комплексов никеля с парамагнитным нитроксильным радикалом [2]. Таким образом, для исследования термоиндуцированного СКО, ЯМР может вполне эффективно применяться наряду с другими физико-химическими методами исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-46026).

1. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1,2,4-triazoles and tris(pyrazol-1-yl)methanes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. № 5–6., P. 670–674.

2. Babailov S.P., Peresykina E.V., Journaux Y., Vostrikova K.E., Nickel(II) complex of a biradical: Structure, magnetic properties, highNMR temperature sensitivity and moderately fast molecular dynamics.// *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2017., B 239., 405–412.

3. Babailov S.P., Lanthanide Paramagnetic Probes for NMR spectroscopic studies of Molecular Conformational Dynamics in Solution. Applications to Macrocyclic molecules.// *Prog. in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2008., V. 52., № 1., P. 1–21.

**НОВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ И ТЕСТИРОВАНИЕ ИХ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТОДОМ  
ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

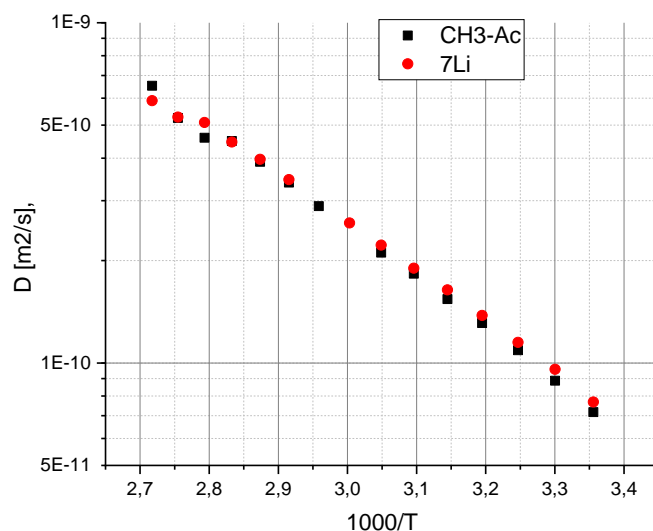
***В.В. Матвеев***

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург, Россия  
v.matveev@spbu.ru*

Распространенными коммерческими электролитами для литий-ионных аккумуляторов являются неводные растворы солей лития, например 1m LiPF<sub>6</sub> в пропиленкарбонате. Однако в течение последнего десятилетия предложен ряд новых электролитных систем, которые, как предполагается, позволят существенно улучшить электрохимические параметры батарей. В числе таких систем высококонцентрированные и сверхконцентрированные растворы неорганических солей, известные также как “растворитель-в-соли” (SIS) и “вода-в-соли” (WIS) жидкие системы. Подавляющее большинство указанных электролитов являются удобными объектами для изучения методом спектроскопии ЯМР, а результаты исследования содержат важную информацию не только о свойствах изучаемых систем, но и о фундаментальных физико-химических свойствах жидкостей и растворов. Поэтому в представленном докладе сделан акцент на обзоре результатов ЯМР, полученных за последние несколько лет именно для WIS и SIS систем.

«Water-in-salt» растворы. Этот вид растворов привлекает внимание благодаря преимуществам воды как растворителя, а именно: цене, экологии и т.п. Основной проблемой водных систем является узкое электрохимическое окно воды, однако эту проблему частично удается преодолеть в случае сверхконцентрированных растворов. В качестве двух наиболее интересных примеров в докладе рассмотрены 20 М водный раствор LiTFSI [1] с соотношением вода/соль менее 3 и тройная система LiOAc-KOAc-H<sub>2</sub>O с соотношением вода/соль около 1,5. Для последнего раствора мы обсуждаем его электрохимические свойства в соответствии с литературой [2], а также приводим

некоторые наши собственные данные, полученные методом ЯМР-спектроскопии и диффузометрии (см. рисунок).



### Зависимости для тройной системы LiOAc-KOAc-H<sub>2</sub>O

«Solvent-in-salt» растворы. Это более общее название означает обычно использование неводного (органического) растворителя. Многие преимущества и недостатки этой группы электролитов рассмотрены в недавнем обзоре [3]. Среди самых последних примеров можно также отметить растворы LiPF<sub>6</sub> в PC в области более высоких концентраций, растворы LiTFSI в CH<sub>3</sub>N и др.

Измерения выполнены на оборудовании РЦ МРМИ СПбГУ при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант №17-03-00057.

1. Suo L. *et al.* “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries // *Science*. 2015., V. 350., P. 938–943.

2. Lukatskaya M. *et al.* Concentrated mixed cation acetate “water-in-salt” solutions as green and low-cost high voltage electrolytes for aqueous batteries // *Energy Environ. Sci.* 2018., V. 11., P. 2876–2883.

3. Yamada Y., Yamada A. Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015., V. 162. P. A2406–A2423.

**ПРОБЛЕМА ИЗБЫТОЧНОЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ПРИ  
ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЫ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*А.А. Павлов*

*Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия  
pavlov@ineos.ac.ru*

Многие практические применения парамагнитных комплексов металлов (катализаторы, мономолекулярные магниты, парамагнитные зонды, релаксационные агенты и др.) тесно связаны с электронной структурой этих соединений. На сегодняшний день существует ряд магнитных методов, позволяющих устанавливать различные параметры электронной структуры, такие как g-тензор, тензор расщепления в нулевом поле, параметры кристаллического поля лигандов и т. д. При этом, подавляющее большинство методов являются косвенными с точки зрения определения указанных параметров, то есть требуют выбора определенной модели, описывающей экспериментальные данные. В этой связи может возникнуть ошибка избыточной параметризации модели – ситуация, при которой экспериментальные данные могут быть смоделированы одинаково хорошо с использованием целого диапазона параметров электронной структуры [1]. В этом случае точное определение параметров невозможно, и для решения этой проблемы необходимо дополнить имеющиеся данные результатами других независимых экспериментальных методов.

В настоящем докладе на примере высокоспиновых комплексов кобальта(II) будет обсуждаться проблема избыточной параметризации при использовании наиболее распространенных магнитных методов (магнитометрия, спектроскопия ЭПР и ЯМР). Особое внимание будет уделено активно развивающимся спектроскопическим подходам: спектроскопия ЭПР в дальнем ИК-диапазоне и спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений. Будет обсуждаться также влияние различного фазового состояния образца (раствор и кристалл) при исследовании

разными методами.

Будут сформулированы минимальные требования к количеству и качеству экспериментальных данных, позволяющие избежать проблему избыточной параметризации в отношении различных параметров электронной структуры. В частности, одним из наиболее популярных подходов для определения энергии расщепления в нулевом поле – ключевого параметра молекулярных магнитов – является моделирование данных магнитометрии в постоянном поле. Однако, при помощи сканирования критерия рассогласования экспериментальных данных с расчётами в многомерном пространстве параметров нами было показано, что использование исключительно данных магнитометрии не позволяет точно определить искомую величину [2]. При этом, использование родственных методов (спектроскопия ЭПР и ЯМР) вместе с магнитометрией позволяет решить проблему избыточной параметризации и точно определить все параметры электронной структуры основного состояния [3].

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

1. Ishikawa N. Simultaneous determination of ligand-field parameters of isostructural lanthanide complexes by multidimensional optimization // J. Phys. Chem. A. 2003., № 107., P. 5831–5835.

2. Pavlov A.A., Nehr Korn J., Zubkevich S.V., Fedin M.V., Holldack K., Schnegg A., Novikov V.V. Magnetic interaction parameters of metal complexes from magnetic methods: a synergy and struggle of EPR, magnetometry and NMR // Inorg. Chem. 2020., *в печати*.

3. Pavlov A.A., Nehr Korn 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., P. 8201–8204.

**MOLECULAR MOBILITY IN A SET OF IMIDAZOLIUM-BASED IONIC LIQUIDS [BMIM]<sup>+</sup>A<sup>-</sup> AND THEIR MIXTURES WITH WATER BY NMR-RELAXATION AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION METHODS**

*V.I. Chizhik<sup>1</sup>, S.S. Bystrov<sup>1</sup>, V.V. Matveev<sup>1</sup>, A.V. Egorov<sup>1</sup>,  
Y.S. Chernyshev<sup>1</sup>, V.A. Konovalov<sup>1</sup>, V. Balevičius<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

<sup>2</sup> *Vilnius university, Vilnius, Lithuania*

*v.chizhik@spbu.ru*

Unique physical and chemical properties of ionic liquids, ILs, (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.

The detailed investigation of the local and translational mobility in a set of imidazolium-based ionic liquids (1-butyl-3-methylimidazolium) in a wide temperature range and varying anions (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, TfO<sup>-</sup>) is presented. The measurements of temperature dependencies of the spin-lattice relaxation times of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclei are motivated, in particular, by the need to obtain a fundamental characterization of molecular mobility in the substances under study, namely, to estimate the correlation times for the motion of individual molecular groups. The approach based on the investigation of the NMR relaxation allows the estimation of the mobility of selected molecular groups from independent information. It follows from our results that the mobility of the hydrocarbon “tail” is higher than the one of the imidazole rings, especially at low temperatures. It is worth noting that this expected effect is quantified.

The study of translational diffusion is very important for deeper understanding the peculiarities of molecular motion of the components in objects under investigation, since it constitutes to the basic form of “transport” which reflects molecular interactions of molecules or ions with their environment. The correlation between local and translational mobility in pure ionic liquids of the [bmim][A] type was

investigated using the data on NMR-relaxation rates and diffusion coefficients.

It has been found that a sufficiently clear correlation is realized only in the case of ILs with relatively low viscosity and only at temperatures above room temperature, that is, rapid reorientations of molecular groups of the hydrocarbon "tail" almost does not affect the translational mobility of the cation as a whole. The mutual sequence of the values of diffusion coefficients ( $D$ ) for different ILs corresponds qualitatively to the data on their viscosity  $\eta$ , namely: the minimum  $D$  value has been observed for ILs with the highest viscosity ([bmim] Cl), and the maximum  $D$  ones have been registered for ILs with lowest viscosity ([bmim] TfO and [bmim] BF<sub>4</sub>). However, it is shown here that for the [bmim]<sup>+</sup> cation the temperature dependencies of the product  $D\eta$  do not follow the Stokes-Einstein relation for most systems studied, i.e. there realized so-called "diffusion-viscosity decoupling".

In terms of practical application, it is important to have an idea how the IL structure changes with the addition of water. There are a few points of view on this issue. 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. 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. In the report the 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<sub>2</sub>O" are given. In addition to the data available in the literature, we carried out the measurements of self-diffusion coefficients and computer simulations of molecular dynamics for various components of mixtures.

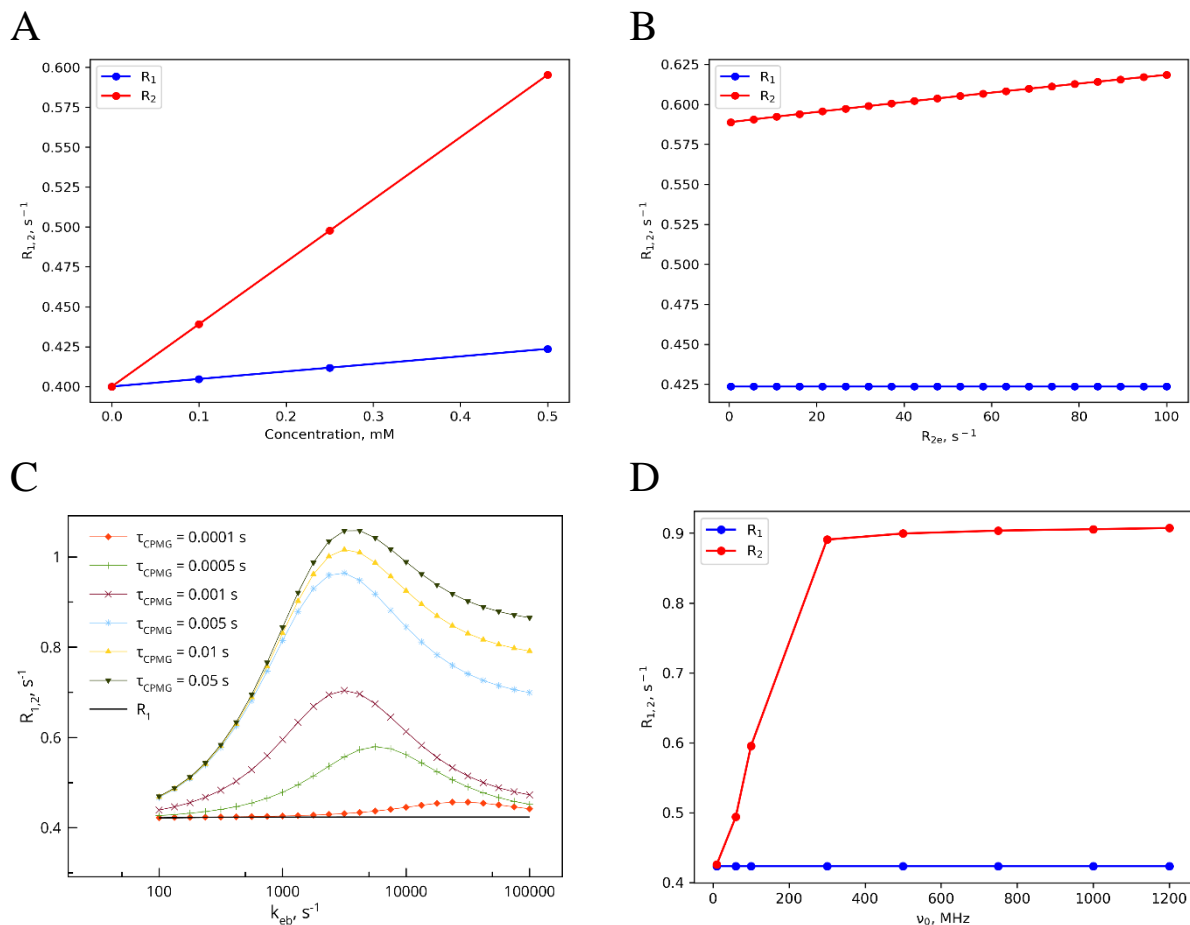
The NMR measurements have been carried out in the Center for Magnetic Resonance of Research park of Saint Petersburg State University.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (RFBR) grant №17-03-00057a.

**NMR RELAXATION OF SOLVENT NUCLEI IN SOLUTIONS  
OF MONOMERIC AND AGGREGATED RRM2 DOMAIN  
OF TDP-43 PROTEIN***S.O. Rabdano, S.S. Bystrov, V.I. Chizhik**Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia**sevastyan@rabdano.ru*

Aggregation of protein is a stochastic process of formation of nm- $\mu$ m particles comprising polypeptide chains connected by covalent and/or non-covalent interactions. It is relevant to the context of many proteinopathies, biophysical research, and the pharmaceutical industry. At the present moment, the aggregation could be quantitatively studied using methods based on various physical observables (light scattering, fluorescence, electrophoresis, etc.). However, the extraction of the structural features and dynamics information is challenging without structural biology methods. NMR on protein nuclei can provide data on soluble and homogeneous samples, while it is struggling to observe inhomogeneous, dynamic, and slowly tumbling aggregate particles. The NMR relaxation of solvent nuclei paves the way to study protein aggregation under native conditions [1]. The present study aims to illustrate the possibility of  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , and  $^{35}\text{Cl}$  NMR relaxation studies of the aggregation in protein systems on the example of aggregate particles formed from RRM2 domain of TDP-43 protein under conditions of oxidative stress [2]. For example, the observed relaxation of water protons could be described as a three-site exchange between (I) bulk water molecules, (II) water in hydration layers near a protein, and (III) exchanging protein protons. The Figure shows simulated dependencies for observed  $^1\text{H}$  relaxation rates on system parameters that reflect the protein aggregation. The fitting of experimental data may provide an insight on structural changes upon aggregation (e.g. denaturation, assembly of high molecular weight complexes) and alteration of chemical exchange of protein protons. Complementary studies of relaxation of nuclei of salt ions (in the presence of a buffer) give information for charge distribution on the solvent-accessible surface of protein aggregates. Information that could be extracted from NMR relaxation of solvent nuclei renders this approach as a worthy

companion to structural biology methods that are applicable only for soluble well-behaving protein samples.



Simulated dependencies of <sup>1</sup>H  $R_1$  and  $R_2$  relaxation rates on (A) protein concentration, (B) transverse relaxation rates of protein protons  $R_{2e}$ , (C) exchange rate of protein protons  $k_{eb}$  ( $\tau$  is the time interval between 180° pulses), and (D) resonance frequency for <sup>1</sup>H nucleus  $\nu_0$

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

1. Taraban M.B. et al. Use of water proton NMR to characterize protein aggregates: gauging the response and sensitivity // *Anal. Chem.* 2019., V. 91., № 6., P. 4107–4115.

2. Rabdano S.O. et al. Onset of disorder and protein aggregation due to oxidation-induced intermolecular disulfide bonds: case study of RRM2 domain from TDP-43 // *Scientific Reports.* 2017., V. 7., № 1., P. 11161.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕДАКТИРОВАНИЯ  
И РАСЧЕТА СПЕКТРОВ ЯМР  
В ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*В.А. Волынкин, Ю.Е. Черныш, В.Т. Панюшкин*

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

Известно, что протекание процессов комплексообразования приводит к изменениям (в случае парамагнитных ионов – к весьма существенным) в наблюдаемом спектре ЯМР. В докладе рассмотрены некоторые методы, применяемые для получения информации о процессах комплексообразования, составе и структуре образующихся комплексных соединений [1].

Сделан краткий обзор применения методов ЯМР  $^1\text{H}$ , диффузионно-упорядоченной спектроскопии (DOSY), а также ROESY для определения состава и структуры образующихся комплексов, в том числе супрамолекулярных. Рассмотрены методы подавления резонансных сигналов растворителя, а также альтернативный путь решения проблемы: селективное возбуждение спектров. Особое внимание уделено селективной многомерной ЯМР-спектроскопии и реконструкции спектров.

Рассмотрено использование квантово-механического формализма матрицы спиновой плотности для описания формы линии спектра ЯМР системы, участвующей в реакции комплексообразования с парамагнитным ионом (в том числе с изменением типа спиновой системы), и определения параметров исследуемых систем по экспериментальным данным.

Показано применение метода ЯМР для комплексных соединений в водном растворе ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HMQC и HMBC) и в твердом состоянии (CP-MAS, MQ-MAS ( $^{23}\text{Na}$ ),  $^7\text{Li}$ , wPMLG-3 ( $^1\text{H}$ )) на примере коеновой кислоты.

1. В.Т. Панюшкин, Ю.Е. Черныш, В.А. Волынкин, Г.С. Бородкин, И.Г. Бородкина. Ядерный магнитный резонанс в структурных исследованиях. М.: Красанд. 2016., 352 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ  
В СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ D<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH***Д.А. Линдт, С.В. Танкова, В.А. Волинкин**Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
Chem.lindt\_d.a@mail.ru*

Одной из наиболее активно развивающихся отраслей современной супрамолекулярной химии являются циклодекстрины, образующие молекулярные комплексы включения типа «хозяин-гость» с огромным множеством молекул гостей. Актуальность данного исследования заключается в использовании смешанных растворителей, поскольку целенаправленное изменение состава растворителя позволит получить комплексы-включения циклодекстринов с гидрофобными молекулами с новыми термодинамическими свойствами, в том числе и тех, образование которых в воде невозможно.

Были записаны спектры <sup>1</sup>H ЯМР серий β-ЦД с бензойной кислотой в смеси D<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH с мольной долей спирта, равной 0,05; 0,075; 0,1. Образование комплекса включения в растворе подтверждается изменением химических сдвигов 3 и 5 протонов β-циклодекстрина. Однако в случае введения C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в систему с увеличением мольной доли спирта наблюдается уменьшение изменения химического сдвига пятого протона. Наиболее вероятно это является следствием конкуренции за полость β-циклодекстрина, что приводит к частичному вытеснению молекулы бензойной кислоты. Константы устойчивости были рассчитаны обработкой зависимостей химических сдвигов от соотношения хозяин-гость. Значения констант устойчивости для мольных долей этанола 0,05 и 0,075 равны соответственно 28 и 14. Для мольной доли спирта равной 0,1 константу рассчитать не удалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ВАНТ (грант №19-53-54004).

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ  
В СИСТЕМЕ ВОДА–ДМСО**

*С.В. Танкова<sup>1</sup>, Д.А. Линдт<sup>1</sup>, В.А. Волынкин<sup>1</sup>, Т.Р. Усачева<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

*<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия*

*tankovas1998@mail.ru*

Циклодекстрины (ЦД) – это циклические олигомеры, состоящие из глюкопиранозных фрагментов, наиболее распространённые из которых α-, β- и γ-циклодекстрины, благодаря их биосовместимости, относительной нетоксичности и низкой стоимости, широко используются в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности.

Большинство исследований по стабильности комплексов ЦД проводится в водных растворах, но есть работы по комплексообразованию ЦД в абсолютно органических или бинарных водно-органических растворителях [1]. Природа растворителя влияет на устойчивость и структуру образующихся комплексов. Устойчивость подобных комплексов включения в воде низкая, что объясняется хорошими гидратирующими свойствами воды. Сольватирующий эффект, как правило, уменьшает стабильность гидратированных комплексов ЦД, хотя в некоторых работах говорится об увеличении стабильности комплексов ЦД в смешанных и/или органических средах по сравнению с водными растворами. В большинстве исследований использовались смешанные водно-органические растворители: спирты, диметилсульфоксид, диметилформамид, диоксан, ацетонитрил и др. Таким образом, можно предположить, что целенаправленное изменение состава растворителя позволит получить комплексы включения циклодекстринов с новыми термодинамическими свойствами, образование которых в воде невозможно.

Целью работы являлось изучение процессов комплексообразования β-циклодекстрина с бензойной кислотой в

смешанных растворителях с помощью метода ЯМР-спектроскопии [2].

Для эксперимента готовились серии растворов в системе D<sub>2</sub>O–ДМСО. Мольная доля ДМСО ( $X_{\text{DMSO}}$ ) в смешанном растворителе для различных серий составляла 0,05; 0,075; 0,1; 0,15. В каждой серии отношение количества бензойной кислоты к количеству  $\beta$ -CD ( $\mu$ ) варьировалось: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 при неизменной концентрации  $\beta$ -циклодекстрина. Растворы готовились добавлением бензойной кислоты к раствору  $\beta$ -циклодекстрина.

После обработки полученных значений зависимостей химических сдвигов  $\beta$ -циклодекстрина от мольной доли бензойной кислоты была установлена стехиометрия данных комплексов включения 1:1 для систем с  $X_{\text{DMSO}}$  от 0 до 0,15. Наибольший химический сдвиг испытывают 3 и 5 протоны  $\beta$ -циклодекстрина, что подтверждает образование комплекса включения путем вхождения бензойной кислоты в полость молекулы  $\beta$ -циклодекстрина.

Определены значения констант комплексообразования данных комплексов, которые для серий с  $X_{\text{DMSO}} = 0; 0,05; 0,075; 0,10$  равны 420, 391, 119 и 3, соответственно, что находится в хорошем согласии с данными калориметрии. Увеличение мольной доли ДМСО в растворителе приводит к уменьшению устойчивости образующихся комплексов включения  $\beta$ -циклодекстрина с бензойной кислотой. Для мольной доли ДМСО, равной 0,15, изменения химических сдвигов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H не наблюдалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ВАНТ (грант №19-53-54004).

1. Connors, K.A. The stability of cyclodextrin complexes in solution // *Chemical Reviews*. 1997., V. 97., №5., P. 1325–1357.
2. Pessine F., Guilherme L.A., Calderini A. Review: cyclodextrin inclusion complexes probed by NMR techniques // *Magnetic Resonance Spectroscopy – InTech*., 2012., P. 237.

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ТРИЭТАНОЛАМИНА

*В.К. Воронов, И.А. Ушаков*

*Иркутский национальный исследовательский технический  
университет, г. Иркутск, Россия  
vladim.voronov1945@yandex.ru*

В докладе будут представлены результаты исследования биологически активных комплексов  $ZnCl_2$  и  $CdCl_2$  с триэтаноламином методами квантовой химии и спектроскопии ЯМР. Склонные к лигандному обмену комплексы триэтанолamina могут вступать в качестве транспорта эссенциальных (жизненно необходимых) металлов в клетку. Поэтому исследование этого свойства составляет исключительную актуальность для понимания механизмов биологического действия подобных объектов. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  записаны на импульсном спектрометре Bruker DPX250 при 298 К. Неэмпирические квантово-химические расчеты исследованных соединений производился в рамках метода V3LYP с применением программного пакета Gaussian 09. В основу проведенных исследований были положены изменения при комплексообразовании химических сдвигов и констант спин-спиновой взаимодействия.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что изменения химических сдвигов в спектрах ЯМР сопровождаются возрастанием значений констант спин-спиновой связи, причем наиболее значимыми являются прямые константы  $^1J(C,H)$  метиленовой группы, связанной с атомом азота. Наблюдаемые особенности спектров ЯМР обусловлены строением и внутримолекулярной динамикой комплексов, что отражает предлагаемая авторами данной работы схема. Для более полного понимания наблюдаемых трансформаций в спектрах ЯМР триэтанолamina вследствие влияния процесса комплексообразования были проведены квантово-химические расчеты предполагаемых состояний комплексов и их спектральные характеристики.

**ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ  
В РАСТВОРЕ**

***И.В. Ельцов***

*Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, Россия  
eiv@fen.nsu.ru*

Среди различных физико-химических методов исследования координационных соединений спектроскопия ЯМР находится в несколько обособленном положении. Причина этого кроется в ограниченности круга объектов исследования, пригодного для анализа этим методом. Наличие парамагнитных центров в комплексах (наиболее типичная ситуация для соединений переходных металлов) приводит к значительным затруднениям не только в интерпретации, но даже и при регистрации экспериментальных данных. Это приводит к тому, что молодые исследователи зачастую не рассматривают спектроскопию ЯМР как метод анализа.

Тем не менее, в координационной химии существует ряд задач, где использование спектроскопии ЯМР может оказаться чрезвычайно эффективным. Например, одной из таких проблем является вопрос об устойчивости комплексов в водных растворах. Применение координационных соединений в качестве потенциально биологически активных компонентов требует подтверждения их стабильности в условиях, приближенных к физиологическим. В случае неустойчивости соединений с помощью данного метода можно изучить кинетические параметры процессов сольволиза.

Немаловажным может оказаться и сопоставление строения координационных соединений, выделенных в твердом виде и существующих в растворе.

В настоящем докладе собрано несколько примеров, в которых показано применение спектроскопии ЯМР для изучения процессов комплексообразования. Для большей наглядности возможностей метода приведены примеры из различных областей координационной химии: как для моноядерных комплексов и для полиядерных кластерных макромолекул.

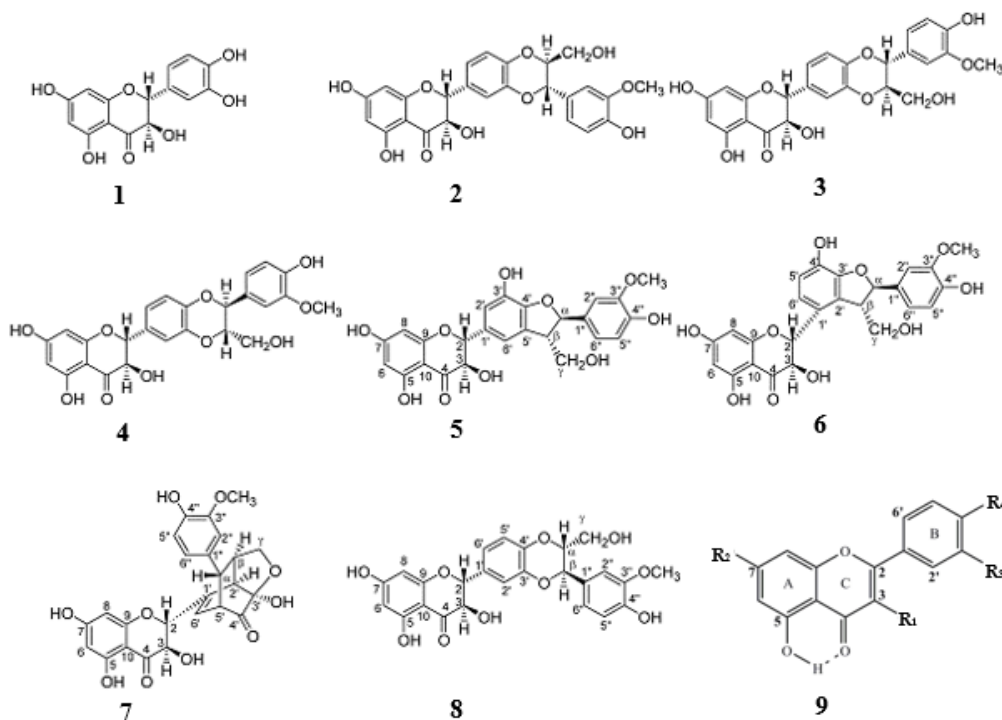
**БЫСТРЫЙ СКРИНИНГ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ  
В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ, ПРЕПАРАТАХ  
И КОМПЛЕКСАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР <sup>1</sup>H**

*Г.А. Калабин, В.Г. Васильев, В.А. Ивлев, В.А. Бабкин*  
*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия*  
*kalabinga@mail.ru*

Оценка перспективности различных видов растительной биомассы для извлечения флавоноидов требует разработки простых и быстрых методов измерения их содержания. Предложены новые подходы к определению различных групп флавоноидов в растительных экстрактах методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, позволяющие с минимальной пробоподготовкой и без использования стандартных образцов характеризовать как ресурсные возможности лекарственного сырья и влияние на него различных факторов, так и содержания флавоноидов в препаратах и комплексах. Быстрый скрининг содержания флавоноидов основывается как на особенностях спектроскопии ЯМР – прямого количественного метода, его динамического диапазона, высокой чувствительности и прецизионности, так и использовании сигналов в специфической слабопольной области спектра ЯМР <sup>1</sup>H, характерной для протонов ароматических гидроксильных групп, создании условий их медленного обмена при коротких временах релаксации T<sub>1</sub>, использование для эталонирования сигналов гидроксильных добавок в области более 13 м.д. с короткими временами T<sub>1</sub>, наконец, отсутствии трудоемкой пробоподготовки, дериватизации и потребности в стандартах, обязательных для других методов анализа поликомпонентных систем.

Этот подход нами использован для разработки универсальной методики оценки содержания флавоноидов с высокой антиоксидантной активностью в существенно разных объектах: таксифолина **1** в древесине лиственницы сибирской (*Larix sibirica*), флавонолигнанов **2–8** в семенах расторопши пятнистой (*Silybum marianum*), группы флавоногликозидов (ФГ) **9** в листьях гинкго двулопастного (*Ginkgo biloba*). Методика также апробирована для изучения металлоорганических комплексов таксифолина [1], многочисленных препаратов ФГ [2] и представленных выше

соединений **1–9** [3]. Предел количественного определения флавоноидов в сложных смесях составляет от 100 мкг/мл в растворителе ДМСО-d<sub>6</sub>.



Структурные формулы флавоноидов изученных экстрактов: 1. Таксифолин; 2. Силибин А; 3. Силибин Б; 4. Изосилибин А; 5. Изосилибин Б; 6. Силикритин; 7. Изосиликритин; 8. Силидианин; 9. ФГ *Ginkgo biloba*

1. Trofimova N.N., Stolpovskaya E.V., Babkin V.A., Fedorov S.V., Zolotarev E.E., Kalabin G.A., Goryainov S.V., Safronov A.Y., Kashevskii A.V., Zhitov R.G. The structure and electrochemical properties of metal complexes with dihydroquercetin // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2015., V. 41., № 7., P. 745–752.

2. Vasil'ev V.G., Prokop'ev A.S., Kalabin G.A. Identification of terpene lactones and flavonol glycosides in preparations based on ginkgo biloba extract and a new way of semi-quantitative determination of flavonol glycosides by <sup>1</sup>H nmr spectroscopy // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2017., V. 43., № 7., P. 776–782.

3. Kalabin G., Vasil'ev V., Ivlev V., Babkin V. Fast screening of some flavonoids content in raw plant materials: opportunities of <sup>1</sup>H NMR spectroscopy // E3S Web Conf. 2020., V. 169., P. 02006.

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cu}^{2+}$ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ $\beta$ -ЦД

*М.В. Папезжук, В.А. Волынкин*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
marina-marina322@mail.ru*

Циклодекстрины (ЦД) представляют собой циклические олигосахариды, состоящие из разного количества единиц глюкопиранозы. ЦД имеют характерную усеченную конусообразную структуру с полостью разных размеров в зависимости от типа циклодекстрина ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -). Внешняя поверхность ЦД является гидрофильной из-за наличия гидроксильных групп, а внутренняя – гидрофобной, т.к. выстлана  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^5$  атомами. Благодаря своей уникальной структуре ЦД способны формировать комплексы-включения по типу гость-хозяин с органическими, неорганическими и металлоорганическими молекулами. Что делает привлекательным использование ЦД в фармацевтической промышленности. Они способны выполнять функцию не только транспорта и хранения активного вещества, но и позволяют изменять физические свойства активных компонентов в желаемую сторону.

В своем нативном виде  $\beta$ -ЦД не является идеальным носителем лекарственного средства в виду своей невысокой растворимости. Функционализация  $\beta$ -ЦД позволяет в значительной мере повысить растворимость соединений, также само производное может выступать в качестве биологически активного вещества, а также функциональные группы могут послужить дополнительным центром координации с ионами металлов.  $\beta$ -ЦД относительно легко поддаются химической модификации по первичным гидроксильным группам при  $\text{C}^6$ , затем по вторичным гидроксильным группам –  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ .

Существует несколько путей синтеза производных:

- 1) «умный» производные получают по кратчайшему пути;
- 2) «длинный» применяют вспомогательные этапы синтеза: защита/снятие защиты, тозильные производные. Это позволяет проводить замещение селективно;

3) метод «кувалды» получают смесь производных, которую разделяют хроматографическими методами.

Был получен ряд производных  $\beta$ -ЦД: КМ- $\beta$ -ЦД получали напрямую взаимодействием хлоруксусной кислоты с  $\beta$ -ЦД в сильнощелочной среде; моно-6-О-никотиноил- $\beta$ -ЦД получен по реакции этерификации; тозилное производное получено в качестве промежуточного соединения, т.к. тозилат является хорошей уходящей группой и может быть легко замещен другими нуклеофилами. Например на 2-меркаптоникотиновую кислоту. Образование функционализированных производных доказывалось методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Комплексные соединения получали взаимодействием эквимольных водных растворов производных с раствором хлорида меди.

Исходя из данных ИК-спектров комплексных соединений моно-6-О-никотиноил- $\beta$ -ЦД и моно-6-О-меркаптоникотиноил- $\beta$ -ЦД  $\text{Cu}^{2+}$  можно сделать вывод, что координация осуществляется через азот пиридинового кольца и кислород карбонильной группы.

Анализ полос поглощения комплексного соединения КМ- $\beta$ -ЦД с  $\text{Cu}^{2+}$  в средней ИК области, отсутствие поглощения группы  $\text{C}=\text{O}$  и смещение полосы валентных колебаний депротонированной карбоксильной группы указывает на участие в координации карбоксильной группы с металлом. ЭПР-спектры комплексного соединения дали дополнительную информацию о строении комплексного соединения. Четыре линии в спектре свидетельствуют о моноядерном комплексном соединении. Параметры спин-гамильтониана для комплексов указывают на нахождение в экваториальной плоскости комплекса четырех атомов кислорода, завышенные значения  $g$ -факторов и низкие значения констант СТС свидетельствуют о сильном тетраэдрическом искажении плоской конфигурацией хелатного узла. Состав комплекса КМ- $\beta$ -ЦД с  $\text{Cu}^{2+}$  установлен элементным и термическим анализами.

**НОВЫЕ ПЯТИЯДЕРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ  
КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА**

*Ю.В. Савина, А.А. Иванов, Д.В. Евтушок, М.А. Шестопалов*  
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,*  
*г. Новосибирск, Россия*  
*i.savina@g.nsu.ru*

В литературе описано большое число халькогенидных кластерных комплексов молибдена, имеющих различную нуклеарность, состав и строение. Данный класс соединений привлекает внимание исследователей, благодаря таким своим свойствам, как высокая рентгеноконтрастность и способность к обратимому окислению-восстановлению.

В данной работе были получены и охарактеризованы новые пятиядерные кластерные комплексы молибдена  $[\{\text{Mo}_5\text{Se}_5\text{pz}_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}\cdot 4\text{pzH}$  (**I**),  $[\{\text{Mo}_5\text{Se}_5\text{pz}_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**II**) и  $[\{\text{Mo}_5\text{Se}_5(4\text{-Br-pz}_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}_2$  (**III**). Соединение **I** было получено при взаимодействии октаэдрического комплекса  $\text{Na}_x[\{\text{Mo}_6\text{Se}_8\}\text{Br}_6]$  ( $x = 6, 7$ ) с пиразолом. Было установлено, что такая реакция приводит не только к замещению внешних лигандов кластерного комплекса, но также к изменениям в составе и строении кластерного ядра. Полученный кластерный комплекс содержит редко встречающийся металлокластер  $\text{Mo}_5$ , и ранее не описанное кластерное ядро  $\{\text{Mo}_5\text{Se}_5\text{pz}_4\}$ . Соединение **II** было получено при окислении **I**. Состав и строение **II** были подтверждены рядом физико-химических методов: РСА, РФА, ИК-спектроскопия, элементный анализ, масс-спектрометрия, а также ЯМР-спектроскопия. Соединение **III** было получено при взаимодействии **II** с бромом. Использование метода ЯМР-спектроскопии позволило показать, что в реакции  $[\{\text{Mo}_5\text{Se}_5\text{pz}_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с бромом происходит бромирование пиразолат-ионов, входящих в состав кластерного ядра с образованием  $[\{\text{Mo}_5\text{Se}_5(4\text{-Br-pz}_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}_2$ . Состав и строение соединения **III** были подтверждены также элементным анализом и масс-спектрометрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-20109).

**СЕКЦИЯ**  
**ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ**  
**СОЕДИНЕНИЙ**

## ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНЕТИЗМА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Н.Н. Ефимов*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

*РАН, г. Москва, Россия*

*nnefimov@narod.ru*

Мономолекулярные магниты (single-molecule magnets, SMMs) – соединения, способные сохранять остаточную намагниченность в отсутствии внешнего магнитного поля. Поиск новых SMMs обусловлен возможностью их применения в качестве магнитных материалов как основы элементов магнитной памяти, а также – логических элементов квантовых компьютеров.

Важнейшими характеристиками молекулярного магнетика являются величины энергетического барьера перемагничивания ( $\Delta_{\text{eff}}/k_B$ ) и времени релаксации ( $\tau_0$ ), характеризующие термодинамический и кинетические аспекты процесса релаксации намагниченности. Тем не менее, большинство современных исследований преимущественно ориентированы на увеличение барьера  $\Delta_{\text{eff}}/k_B$ . Исследования последних лет свидетельствуют об определяющем влиянии на SMM свойства комплексов геометрии координационного окружения центрального атома, а также – силы и симметрии поля лигандов. Это определяется природой и взаимным расположением лигандов. В дополнение к этому, важной характеристикой SMM является его устойчивость (в первую очередь, химическая и термическая), т.к. именно она определяет возможность дальнейшего практического использования этого соединения.

В докладе обсуждаются причины проявления координационными соединениями свойств SMM. Рассмотрены возможные механизмы релаксации намагниченности парамагнитных систем. Приведен сравнительный обзор современного состояния исследований в области молекулярного магнетизма комплексных соединений. Обсуждается влияние на свойства SMM геометрических и стерических факторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 16-13-10407).

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОКСАМАТОВ МЕДИ(II)  
В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ЭПР*****А.В. Ротов, Н.Н. Ефимов****Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова**РАН, г. Москва, Россия**rotov@igic.ras.ru*

Методом ЭПР изучено строение соединений  $\text{CuL}_2$ ,  $\text{L} = \text{R}_1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}_2$ ;  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Me}, \text{Ph}, \textit{трет-Бу}$ . По данным РСА в кристаллическом состоянии соединения, у которых  $\text{R}_1$  или  $\text{R}_2$  объемные заместители *трет-Бу*, существуют только в виде мооядерных островных структур. Соединение, с заместителями  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$ , является димером. Комплекс, у которого  $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{Ph}$  образует линейные цепи фрагментов  $\text{CuL}_2$ .

Спектры ЭПР растворов соединений регистрировались на радиоспектрометре Bruker «Elexsys E-680X». В работе анализируются параметры спиновых гамильтонианов, описывающих спектры ЭПР в 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 наблюдаются характерные спектры мооядерных и биядерных форм комплексов. Исключение составляет только соединение, у которого  $\text{R}_1 = \textit{трет-Бу}, \text{R}_2 = \text{Ph}$ . Спектр ЭПР одной из мономерных форм комплекса в области малых магнитных полей существенно уширен, что свидетельствует о сильном взаимодействии фрагментов  $\text{CuL}_2$ . Такое взаимодействие может реализовываться при образовании полимерной цепочечной структуры в замороженном растворе.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР И СПЕКТРОВ ПРОСВЕТЛЕНИЯ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ КЛАСТЕРОВ ОКСИДА $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ В КРИСТАЛЛАХ КОРУНДА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ВЕРНЕЙЛЯ.

*О.А. Герасимова, В.П. Герасимов, Р.Н. Ростовцев*

*Тульский государственный университет, г. Тула, Россия*

*olenka-gerasimova-83@mail.ru*

Особенности процесса кристаллизации и дефектообразования кристаллов корунда в виде появления зеренной структуры дают возможность включения в решетку молекулярных кластеров оксидов группы железа достаточно большого размера. Это свойство кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обусловлено тем, что как показывают квантово-химические расчеты структуры молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и других оксидов, они имеют одинаковую геометрическую конфигурацию в виде тригональной бипирамиды [1]. Выращивание кристаллов корунда с добавками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  сопровождается образованием сложного оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  в виде комплексов с переносом заряда, которые имеют неаддитивную полосу поглощения с максимумом у 560 нм, что является причиной появления синей окраски [2]. Выращивание кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe,Ti}$  методом Вернейля в окислительных условиях дает образцы с примесными кластерами, обладающими дополнительно очень узкими полосами поглощения и просветления в области 450–490 нм обменно связанных пар ионов  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$  в кластерах сложного оксида, интенсивность которых зависит от уровня внутренних механических напряжений, условий после ростовой термообработки и выдержки. Анализ спектров ЭПР полученных кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe,Ti}$  показал присутствие кластеров с g-фактором более 4, обуславливающих триплетные возбужденные состояния с  $S = 1$ . Триплетные возбужденные состояния кластеров сложного оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  создают условия для вынужденных переходов и появления полос просветления на фоне широкой полосы поглощения, а также возможность усиления проходящего через кристалл света на длине волны 470 нм.

В работе изучено воздействие излучением различных волн (УФ-, гамма-излучение, видимая область спектра) на соотношение интенсивностей полос поглощения и просветления в кристаллах синего сапфира, выращенных методом Вернейля в окислительных условиях. Воздействие на кристаллы красным светом (He-Ne лазер мощностью 2 мВт) дало увеличение полос просветления с минимумом у 470 нм, а воздействие светом в синей, УФ-, гамма-излучением дало уменьшение просветления и появление полос поглощения с максимумами у 460 и 480 нм. Возможной причиной обнаруженных особенностей спектров поглощения кристаллов корунда с включениями кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  является появление триплетных возбужденных состояний примесных кластеров, вынужденное излучение, возникновение дефектов типа  $\text{O}^{1-}$  и переходом электрона на глубокие метастабильные уровни под действием УФ- и гамма-излучения. Обнаружено увеличение заселенности триплетных уровней в примесных кластерах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  при освещении красным светом. Квантово-химические расчеты электронной структуры молекул оксидов железа и титана, выполненные по программе РМЗ, показали дробные значения эффективных зарядов на ионах металлов и кислорода, которые значительно отличаются от целочисленных значений. В большей степени это относится к ионам трехвалентного железа, для которых эффективный заряд оказался равным +1,8, а перенос заряда в сложном оксиде  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  с появлением ионов трехвалентного титана происходит вследствие изменения структуры связей  $\text{Me-O}$ .

1. Герасимова О.А., Герасимов С.В., Ростовцев Р.Н. Моделирование структуры примесных кластеров оксидов группы железа в кристаллах корунда // Материалы 14 Международной научно-технической конференции «Аналитические и численные методы моделирования естественно-научных и социальных проблем». Пенза: Издательство ПГУ, 2019., С. 114–118.

2. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра. 1984., 196 с.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ГИДРОГЕЛЯМИ МЕТОДОМ ЭПР

*Я.И. Симакина<sup>1</sup>, А.В. Михайлова<sup>1</sup>, В.В. Минин<sup>2</sup>*

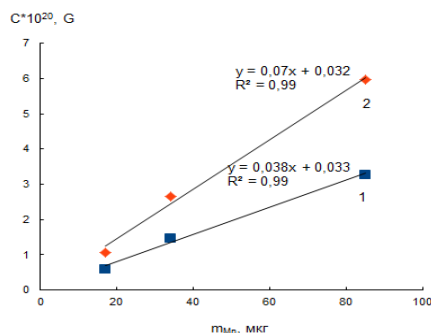
*<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия  
yana.igorevna@list.ru*

Синтетические гидрогели (ГГ) – особый класс полимеров, обладающих высоким равновесным набуханием в воде и водных растворах, они представляют собой химически сшитые гидрофильные полимеры нейтральной или ионогенной природы с высоким термодинамическим сродством к воде. Именно в ГГ крупномасштабное набухание проявилось в наибольшей мере по сравнению с другими полимерами. Степень набухания ГГ в воде по нашим данным ~3000%. При высушивании ГГ вода полностью удаляется и в твердой фазе ГГ остаются все компоненты (практически до 100%), содержащиеся в ней. Поэтому ГГ опробованы и применены авторами в качестве сорбентов для концентрирования неорганических веществ. Как правило ГГ в сухом виде бесцветны. Это ограничивает число аналитических методов, позволяющих напрямую исследовать их сорбционную способность и применять ГГ в качестве сорбентов для последующего определения элементов без их десорбции. Этим требованиям – определению парамагнитных металлов после их концентрирования в ГГ, на наш взгляд, полностью отвечает современный вариант метода ЭПР. Высушенные гранулы ГГ оказались также оптимальным репером для изучения координационного строения поликомплексов методом ЭПР при комнатной температуре. Исследовали сорбцию ионов металлов: Cu(II), Gd(III), Fe(III), Mn(II), Cr(VI), Co(II), Ni(II) и V(IV) как отдельно, так и в совместном присутствии. Сорбцию проводили в статическом режиме. Использовали ГГ на основе полиакриламида с размером гранул 1–2 мм, массой 0,3 г. Навеска сухого ГГ для испытаний составляла 93 мг. Исходный объем

раствора  $30 \text{ см}^3$ . Спектры ЭПР твердой фазы ГГ регистрировали на компактном настольном спектрометре ЭПР АДАНИ CMS 8400 (Беларусь), в котором реализован цифровой способ регистрации спектра. Спектры регистрировали в одних и тех же условиях при одинаковых значениях основных параметров спектрометра ЭПР. Чистый ГГ сигнала ЭПР не имеет. Работа с твердыми образцами значительно упрощает процесс регистрации спектров ЭПР и повышает чувствительность метода за счет концентрирования элемента и отсутствия воды, отрицательно влияющей на добротность резонатора и, как следствие, на чувствительность прибора.

На первом этапе работы исследовали сорбцию солей одного из 3d-металлов в различных концентрациях, например ионов марганца(II) (см. рисунок). Интервал концентраций Mn(II) в исходном растворе:  $0,5\text{--}2,8 \text{ мкг/см}^3$ .



Градуировочная зависимость содержания марганца(II) в ГГ по данным ЭПР от различных амплитуд модуляции (Гц): **1** – 2,5; **2** – 4,5. «С» – число парамагнитных центров

Таким образом, зависимость сигнала ЭПР от концентрации определяемого элемента в фазе ГГ прямолинейна. Дальнейшие исследования позволят подробно изучить возможность практического применения метода ЭПР в целях аналитической химии, исключить применение органических растворителей, разработать методики определения 3d-металлов в сложных биологических объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «Мой первый грант» № 16-33-01114 мол\_а.

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ, СТРОЕНИЯ  
КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОДУКТАМИ  
КОНДЕНСАЦИИ 2-(7-БРОМ-2-ОКСО-5-ФЕНИЛ-3Н-1,4-  
БЕНЗДИАЗЕПИН-1-ИЛ)АЦЕТОГИДРАЗИД –  
САЛИЦИЛОВЫЙ АЛЬДЕГИД**

*Л.С. Скороход<sup>1</sup>, И.И. Сейфуллина<sup>1</sup>, В.Г. Власенко<sup>2</sup>,  
В.В. Минин<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
г. Одесса, Украина*

*<sup>2</sup>НИИ физики Южного федерального университета,  
г. Ростов-на-Дону, Россия*

*<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, г. Москва, Россия  
lborn@ukr.net*

Наиболее перспективным направлением развития биокоординационной химии в последние годы является создание лекарственных препаратов нового поколения: комплексов металлов «жизни» ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) с биологически активными органическими лигандами. Особый интерес представляют соединения на основе известных применяемых в медицине фармакопейных препаратов, как например, «гидазепам» – 2-(7-бром-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразида (Hydr) с карбонилсодержащим соединением – салициловым альдегидом (HSal), обладающим широким спектром биологической активности.

Ранее нами взаимодействием Hydr и HSal синтезирован гидразон  $[\text{HydrHSal}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Его индивидуальность и чистота, молекулярная и кристаллическая структуры доказаны методами термогравиметрии, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопий, масс-спектрометрии, РСА [1]. Установлено, что  $[\text{HydrHSal}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  даже в меньших дозах проявляет анальгетическую активность выше, чем препарат сравнения (натрий диклофенак). Синтез на его основе координационных соединений с металлами «жизни» открывает перспективы создания новых препаратов, характеризующихся синергизмом действия.

Самосборкой из систем  $\text{MX}_2\text{-Hydr-HSal-изопропанол/этанол}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{X} = \text{Cl}^-, \text{OAc}^-$ ) выделены комплексы  $[\text{Co}(\text{HydrSal})](\text{I})$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{HydrSal})_2(\mu\text{-OAc})](\text{II})$ ,  $[\text{Cu}(\text{HydrSal})_2](\text{III})$ ,  $[\text{Mn}(\text{HydrSal})(\text{OAc})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2](\text{IV})$ ,  $[\text{Zn}(\text{HydrSal})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})](\text{V})$ , а с  $\text{MCl}_2$  –  $[\text{Ni}(\text{HydrSal})_2](\text{VI})$ ,  $[\text{Mn}(\text{HydrSal})\text{Cl}_2](\text{VII})$ ,  $[\text{Zn}(\text{HydrHSal})\text{Cl}_2](\text{VIII})$ . Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, электропроводности, термогравиметрии, ИК- спектроскопии.

Методом рентгеновской спектроскопии (EXAFS, XANES) получена информация о строении координационных узлов I, III, VI–VIII. В результате расчетов параметров локального атомного окружения в комплексах (6 атомов O/N для I, IV, VI, VII; 4 O/N – для III; 1 O, 1 N, 2 Cl – для VIII; 5 O/N – для V), а также значений эффективных магнитных моментов ( $\mu_{\text{эф.}}$ , М.Б. = 4,68(I), 6,00(IV), 3,02(VI), 5,94(VII) установлено, что I, IV, VI, VII – октаэдры, V – тригональная бипирамида, VIII – тетраэдр.

В ЭПР-спектре II в поликристаллическом состоянии наблюдается «запрещенный» переход в половинном магнитном поле, что характерно для парамагнитных систем со спином  $\geq 1$  типа обменно связанного димера. Димерное строение II подтверждено данными магнетохимии ( $\mu_{\text{эф.}} = 1,33$  М.Б.) и ИК-спектроскопии ( $\Delta\nu = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{с}}(\text{COO}^-) = 172 \text{ см}^{-1}$ ).

В отличие от II, комплекс III – мономер, что доказано в результате вейвлет-преобразования спектра EXAFS, а также значением  $\mu_{\text{эф.}} = 1,87$  М.Б., которое не изменяется при понижении температуры до 77,4 К. Различие в строении II, III объясняется разными условиями их синтеза. В результате высокого стехиометрического напряжения, типичного для  $\text{Cu}^{2+}$  (конфигурация  $d^9$ ), карбонильная группа лиганда в II, III не включается в координацию.

1. 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-бром-2-оксо-5-фенил-3H-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразида (гидазепам) с салициловым альдегидом // Журн. структур. химии. 2018., Т.59., № 2., С. 503–507.

**СЕКЦИЯ**

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ С ХРОМОФОРНЫМИ ФОСФИНОВЫМИ  
ЛИГАНДАМИ***А.А. Карасик**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия  
karasik@iopc.ru*

Люминесценция как явление природы известно с древних времен. Однако только во второй половине прошлого века дизайн искусственных люминесцентных соединений стал объектом пристального внимания. Рост интереса объяснялся широким использованием различных излучающих устройств в повседневной жизни людей, а также применением люминесцентных соединений в качестве сенсоров для измерения температуры, рН или обнаружения определенных химических веществ, а также контрастирующих агентов для микроскопии. Комплексы переходных металлов наиболее подходят для создания люминесцентных сенсоров из-за относительно высоких значений  $PLQY$ , длительного срока службы и чувствительности их фосфоресценции к изменениям в координационной сфере [1]. Среди лигандов, эффективно используемых для создания таких комплексов, особую роль играют фосфинопиридины и другие фосфины с хромофорными функциональными группами. Например, их моно-, поли- и гетерополиядерные комплексы  $d^{10}$ -металлов демонстрируют не только эффективное излучение в широком диапазоне, но и термо-, вапо- и сольвохромизм [2].

Недавно нашей лабораторией было предложено использовать для создания люминесцентных координационных соединений гетероциклические фосфины с экзоциклическими хромофорными группами [3]. Был получен широкий ряд би-, тетра- и гексаядерных комплексов золота(I) и меди(I) на основе новых лигандов. Для этих соединений наблюдается заметная фосфоресценция в широком интервале длин волн, включая инфракрасный диапазон [4] и редкую двухполосную белую эмиссию [5]. Продемонстрирована возможность использования как самих комплексов, так и материалов созданных за счет их

иммобилизации на полиэлектролитной матрице в качестве сенсоров на pH, температуру [6], присутствие органических растворителей [7], биотиолов [8], а также для подсвечивания клеточных органелл в конфокальной микроскопии. Это делает представленные комплексы перспективными строительными блоками для дизайна люминесцентных материалов для аналитического и биомедицинского применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант № 19-43-04119.

1. Zhang Q.C., Xiao H., Zhang X., Xu L. J., Chen Z.N. Luminescent oligonuclear metal complexes and the use in organic light-emitting diodes // *Coord.Chem.Rev.* 2019., V. 378., P. 121–133.

2. Rong M.K., Holtrop F., Slootweg J.C., Lammertsma K. Enlightening developments in 1,3-P,N-ligand-stabilized multinuclear complexes: A shift from catalysis to photoluminescence // *Coord.Chem.Rev.* 2019., V. 382., P. 57–68.

3. Karasik A.A., Musina E.I., Strelnik I.D. et al. Luminescent complexes on a scaffold of P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-ligands. // *PureAppl.Chem.* 2019., V.91., № 5., P. 839–849.

4. Shamsieva A.V., Musina E.I., Gerasimova T.P. et al. Intriguing near-infrared solid-state luminescence of binuclear silver(I) complexes // *Inorg.Chem.* 2019., V. 58., P. 7698–7704.

5. Strelnik I.D., Dayanova I.R., Kolesnikov I.E et al. The assembly of unique hexanuclear copper(I) complexes // *Inorg. Chem.* 2019., V.58., № 2., P. 1048–1057.

6. Shamsieva A.V., Kolesnikov I.E., Strelnik I.D. et al. Fresh look on the nature of dual-band emission of octahedral copper-iodide clusters // *J. Phys. Chem. C.* 2019., V. 123., P. 25863–25870.

7. Strelnik I.D., Sizov V.V., Gurzhiy V.V., et al. Binuclear gold(I) phosphine alkynyl complexes templated on a flexible cyclic phosphines // *Inorg.Chem.* 2020., V. 59., P. 244–253.

8. Elistratova J., Faizullin B., Shamsutdinova N. et al. Synthesis of Au(I) complex-based aqueous colloids for sensing of biothiols // *Inorg.Chim.Acta.* 2019., V. 485., P. 26–32.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ И БОРА  
КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕХАНО- И ХЕМОСЕНСОРЫ**

*А.Г. Мирочник<sup>1</sup>, И.В. Калиновская<sup>1</sup>, Н.В. Петроченкова<sup>1</sup>,  
Е.В. Федоренко<sup>1</sup>, П.А. Жихарева<sup>1</sup>, Т.В. Седакова<sup>1</sup>, А.С. Шишов<sup>1</sup>,  
Г.О. Третьякова<sup>1,2</sup>, Т.Б. Емелина<sup>1</sup>, Б.В. Буквецкий<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*

<sup>2</sup>*Дальневосточный федеральный университет,*

*г. Владивосток, Россия*

*mirochnik@ich.dvo.ru*

В докладе представлены результаты исследований взаимосвязи молекулярного дизайна, люминесцентных, триболоминесцентных, термо-(механо)флуорохромных и люминесцентных хемосенсорных свойств координационных соединений бора и РЗЭ и полимерных композиций на их основе.

Высококчувствительные сенсоры на основе лантанидных трибо-(механо)люминофоров перспективны для регистрации в реальном времени, *in situ* величины и расположения микроповреждений в критических объектах (самолеты, автомобили, дамбы, мосты, топливные баки космических аппаратов и т.д.). Люминесцентные хемосенсорные композиции на основе комплексов РЗЭ и бора перспективны для экологии, мониторинга окружающей среды и медицины. Особое внимание исследователи уделяют синтезу и изучению новых лантанидных трибололюминофоров и “включающихся” люминесцентных хемосенсоров на основе соединений бора, европия, тербия, в которых возникает люминесцентный отклик при механическом воздействии (трибо-(механо)люминофоры) или при связывании субстрата с аналитом в результате внутри- или межмолекулярных процессов переноса заряда.

Предложены модель и возможный механизм формирования триболоминесцентных свойств в комплексных соединениях лантанидов островного и полимерного строения. Впервые введено понятие зоны и ширины зоны деструкции в кристалле при механическом воздействии [1].

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Полученные данные могут быть использованы при разработке люминесцентных хемосенсорных материалов для надежной регистрации паров вредных химических соединений, в частности, моноциклических ароматических углеводородов, газов – метаболитов, аммиака, аминов, ацетона. При действии паров аналитов на хемосенсор наблюдается отчетливый оптический отклик: существенное увеличение интенсивности люминесценции  $\text{Eu(III)}$  в соединениях европия; появление дополнительной полосы в длинноволновой части спектра в хелатах бора. Процесс детектирования паров аналитов неоднократно повторяется и полностью обратим [2, 3].

Приведены примеры нано- и микроструктурированных функциональных оптических материалов на основе координационных соединений РЗЭ и бора. Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники, медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00409.

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

2. Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Emelina T.B., Sergeev A.A., Leonov A.A., Voznesenskii S.S. Luminescent amine sensor based on europium(III) chelate // *Spectrochim. Acta A*. 2018., V. 200., P. 70–75.

3. Fedorenko E.V., Mirochnik A. G., A.V. Gerasimenko, o-Hydroxydibenzoylmethanate of boron difluoride: A complex with multi-stimuli-responsive emission effects // *Spectrochim. Acta, Part A*. 2019., V. 223., A. 117367.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ La(III), Eu(III),  
Gd(III) С ТРИС ПО ДАННЫМ  $^{139}\text{La}$  ЯМР  
И СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИИ****Г.А. Гамов<sup>1</sup>, М.Н. Завалишин<sup>1</sup>, И.А. Ходов<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия*<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново,  
Россия**ggamov@isuct.ru.ru*

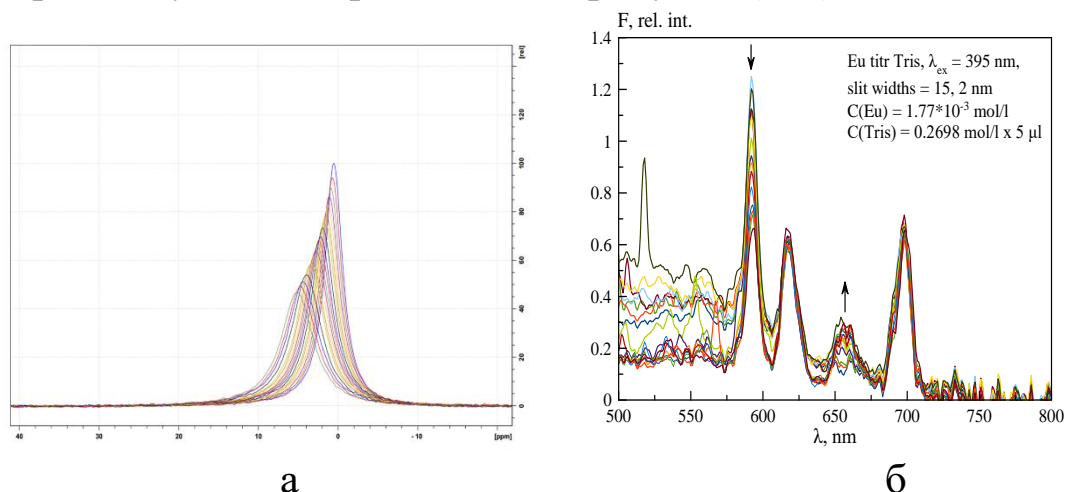
Благодаря своим уникальным магнитным и спектроскопическим свойствам, ионы лантанидов(III) (Ln(III)) и их комплексы получили широкое применение в ряде областей. Эмиссия, обусловленная переходом 4f–4f в ионах Tb(III), Eu(III), и Sm(III) играет важную роль при создании монохромных зеленых, красных и инфракрасных люминесцентных материалов для дисплеев, осветительных приборов и датчиков. Лантаниды(III) используются в оптоэлектронных устройствах (самый известный пример Nd:YAG лазер), магнитах, в т.ч. мономолекулярных магнитах, как гетерогенных, так и гомогенных катализаторах. Комплексы лантанидов(III) могут быть использованы для исследования живых тканей и тераностики.

Применение лантанидов(III) и их соединений для биомедицинских целей требует использования буферных растворов, а следовательно, и информации о комплексообразовании ионов f-элементов с компонентами буферных систем, включая константы устойчивости комплексов.

В настоящей работе константы комплексообразования La(III), Eu(III), Gd(III) с трис(гидроксиметил)аминометаном (Трис), известным и широко используемым буферным агентом были определены методами  $^{139}\text{La}$  ЯМР-спектроскопии и спектрофлуориметрии. В первом случае, 0,6 мл раствора  $\text{LaCl}_3$  в оксиде дейтерия (0,05 моль/л) титровали водным раствором Трис (0,6019 моль/л) (всего 17 впрысков по 1 мкл), измеряя химический сдвиг  $^{139}\text{La}$  на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III 500 (рабочая частота на ядрах  $^{139}\text{La}$  70,647 МГц).

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Спектрофлуориметрическое титрование 2,7 мл растворов  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{GdCl}_3$  (концентрация 0,0177 моль/л) 15 добавками Трис (0,2660–0,2700 моль/л), 5 мкл каждая, было проведено на спектрофлуориметре СМ 2203. Примеры ЯМР-спектров и спектров испускания приведены на рисунке (а, б)



Изменения спектров  $^{139}\text{La}$  ЯМР раствора  $\text{La}(\text{III})$  (а) и спектров испускания раствора  $\text{Eu}(\text{III})$  (б) при титровании Трис

Рассчитанные по спектральным данным константы устойчивости комплексов  $\text{La}(\text{III})$ ,  $\text{Eu}(\text{III})$ ,  $\text{Gd}(\text{III})$  с Трис приведены в таблице.

Константы устойчивости комплексов  $\text{La}(\text{III})$ ,  $\text{Eu}(\text{III})$ ,  $\text{Gd}(\text{III})$  с  
Трис

Комплекс	La(III)-Трис	Eu(III)-Трис	Gd(III)-Трис
$\lg \beta$	$2,67 \pm 0,33$	$2,46 \pm 0,43$	$2,81 \pm 0,46$

Погрешности определения констант устойчивости характеризуют качество описания экспериментальных данных математической моделью.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание FZZW-2020-0009), РФФИ (проект 19-33-90160) и Совета по грантам при Президенте РФ (проекты 14.Z56.20.2026-МК и МК-1409.2019.3).

# ТЕРМОХРОМИЗМ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С БИСПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ

*А.Н. Гусев<sup>1</sup>, Е.А. Замниус<sup>1</sup>, Е.В. Брага<sup>1</sup>, В.Ф. Шульгин<sup>1</sup>,  
М.А. Кискин<sup>2</sup>*

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

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, г. Москва, Россия  
galex0330@gmail.com*

С целью поиска материалов с варьируемыми спектральными характеристиками синтезирована серия координационных соединений состава  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)(\text{NO}_3)_3(4,4\text{-bpt})$  (где Ln – Tb, Eu, Sm, Dy, Gd), 4,4-bpt – 3,5-бис(пиридин-4-ил)-1,2,4-триазол. Синтезированные соединения охарактеризованы методами элементного и термического анализа, ИК-, УФ-спектроскопии. Строение установлено по данным РСА. По данным последнего комплексы изоструктурны.

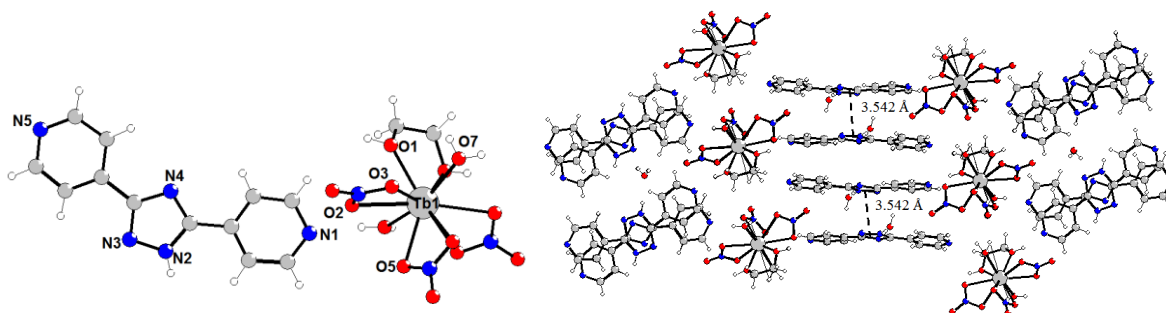


Рис. 1. Строение комплекса тербия

Катионы лантанидов координированы нитрат-анионами, молекулами воды и этиленгликоля. Молекулы 3,5-бис(пиридин-4-ил)-1,2,4-триазола непосредственно не координированы и занимают полости решетки.

При комнатной температуре комплексы демонстрируют фотолюминесценцию в видимой области. Кроме характерных f-f-переходов в спектрах наблюдается широкая полоса флуоресценции органического лиганда.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

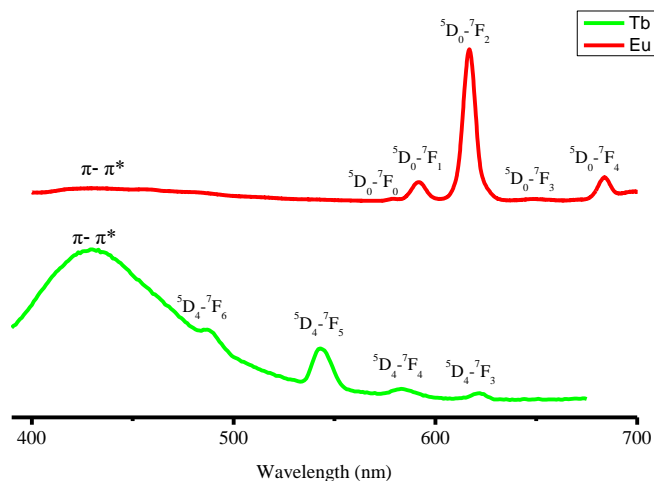


Рис. 2. Фотолюминесценция комплексов тербия и европия

При увеличении температуры в спектре комплекса тербия наблюдается уменьшение интенсивности молекулярной люминесценции и усиление ионной, что визуально сопровождается изменением цвета излучения от синего к зеленому. В докладе обсуждаются возможные причины и области применения наблюдаемого явления.

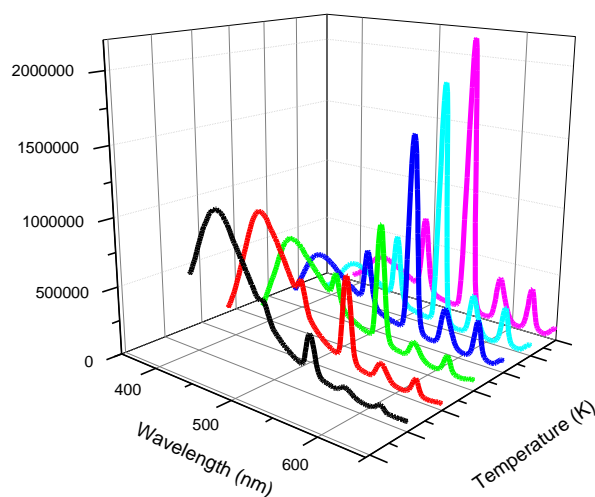


Рис. 3. Фотолюминесценция комплексов тербия при разной температуре

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект 18-29-04005мк).

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА БОРДИПИРРИНОВЫХ  
КОМПЛЕКСОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

*Ю.С. Марфин, А.С. Ваиурин, Ф.Ю. Телегин, А.Е. Погонин,  
Е.В. Румянцев*

*Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия*

*marfin@isuct.ru*

Важнейшим элементом дизайна флуоресцентного молекулярного сенсора является совокупность механизмов реализации детектируемого отклика. Еще одной важной задачей является настройка рабочего спектрального диапазона люминофоров, что также достигается синтетической модификацией лиганда. В этой связи были разработаны или модифицированы существующие методики получения *bodipy* и *aza-bodipy* с целью введения практически-значимых группировок.

Установление характера и величины проявления эффектов направленного изменения флуоресценции требует детального изучения спектральных характеристик соединений в условиях варьирования молекулярного окружения. Электронные спектры поглощения исследованных соединений в растворах характеризуются интенсивными максимумами поглощения и флуоресценции. Показано, что структура соединений определяет параметры и интенсивность проявления сольватохромных эффектов. Для *aza-bodipy* зафиксирован положительный сольватохромный эффект, смещение полос поглощения и флуоресценции с изменением полярности среды составляет порядка 10 нм, когда для остальных соединений – 3 нм. Таким образом, показано важное различие в характере сольватации основного и возбужденного состояний данных двух групп соединений. Природа различия заключается в разнице изменения дипольного момента соединений при переходе из основного в возбужденное состояние. Показано, что ряд *bodipy* обладает свойствами флуоресцентного молекулярного ротора. Из линейной зависимости  $I_{gf}$  от  $I_{g\eta}$  были получены коэффициенты Фёрстера-Хоффмана.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Определено молекулярное строение производных аза-bodipy с наличием в  $\alpha$ -положении следующих групп фенила, 2-фуранила, 2-тиофенила, 2, 3, 4- пиридинила, этила. Введение специфических заместителей не оказывает существенного влияния на геометрические параметры гетероциклического остова, но заметно влияет на спектральные характеристики. Для соединений из данного ряда были рассчитаны вибрационно-разрешённые спектры в FC варианте (без НТ коррекций). Согласно проведенным расчетам, наибольший батохромный сдвиг в электронном спектре поглощения должен наблюдаться для 2-фуранил-замещенного аза-bodipy. Также для рассмотренного ряда молекул отмечено образование внутримолекулярных водородных связей.

Получены корреляционные соотношения для определения сольватохромных параметров с использованием спектральных данных. Определены фрагменты структурных формул соединений, величина и направленность их вклада в эмпирический параметр сольватохромии флуорофоров. Сформирована коллекция бордипирринов различного строения, характеризующая спектральное поведение флуорофоров в больших сериях (от 8 до 25) индивидуальных растворителей. Коллекция насчитывает 95 соединений, 87 из которых, проявляет высокую корреляцию экспериментальных данных по поглощению и флуоресценции (коэффициент корреляции  $R$  колеблется в интервале от 0,8 до 0,99), что обуславливает высокую надежность результатов. Статистические параметры полученной модели характеризуют высокую надежность выводов и возможность дизайна новых соединений для направленного синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФ (грант № 19-73-10107).

## ЭФФЕКТИВНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТОВ Eu(III)

*Н.В. Петроченкова<sup>1,2</sup>, А.Г. Мирочник<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Морской государственный университет

им. адм. Г.И. Невельского, г. Владивосток, Россия

*nvpetrochenkova@mail.ru*

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими хемосенсорными свойствами. Разработка современных материалов, предназначенных для быстрого и эффективного обнаружения аммиака и летучих органических аминов представляет особый интерес. Одним из перспективных классов соединений для получения оптических хемосенсоров являются лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами.

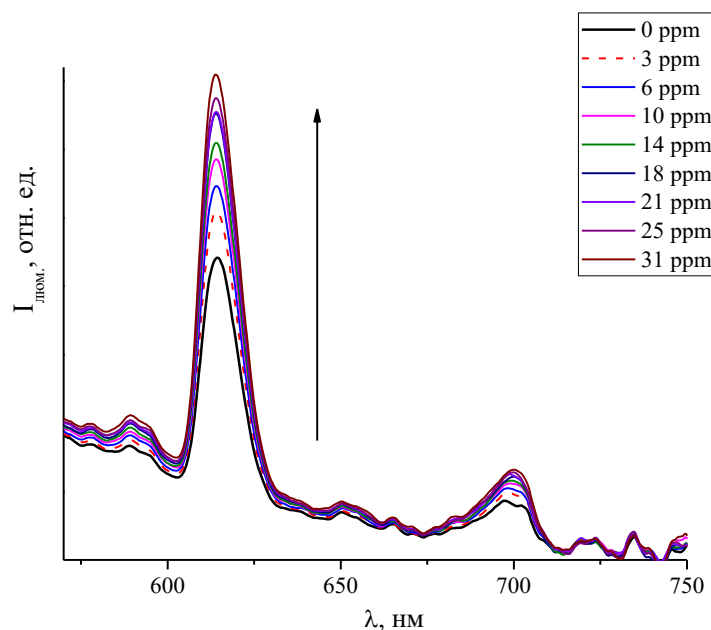
Исследованы хемосенсорные оптические свойства карбоксилато-бис-дибензоилметанатов  $(Eu(Dbм)_2Acid \cdot nH_2O)$ , где  $Acid^-$  – анион карбоновой кислоты) [1]. В качестве матрицы для иммобилизации соединений были использованы пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы Sorbfil. Были приготовлены полимерные сенсорные композиции с различным содержанием люминофоров в полиэтилене, полиметилметакрилате и полистироле.

Уже при минимальной концентрации паров аммиака (3–30 ppm) наблюдается заметный оптический отклик (см. рисунок). При воздействии паров летучих аминов на полимерные композиции также наблюдается увеличение интенсивности люминесценции Eu(III) в 2–10 раз в зависимости от полимерной матрицы и природы аналита. Процесс детектирования паров аналита полностью обратим: после удаления паров аналита исходная люминесценция Eu(III) восстанавливается [2].

Возможный механизм сенсibilизации люминесценции Eu(III) при воздействии паров аналита заключается во

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

взаимодействии молекул аналита с люминесцентным зондом и блокировании процесса тушения люминесценции Eu(III)



Зависимость интенсивности люминесценции соединения  
Eu(Dbм)<sub>2</sub>Капроп, (НКапроп – капроновая кислота)  
(λ<sub>возб.</sub> = 365нм), адсорбированного на силикагеле от концентрации  
паров аммиака

Полученные люминесцентные хемосенсорные композиции могут быть перспективны для обнаружения аминов при контроле безопасности пищевых продуктов и мониторинга окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00409.

1. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г. Люминесцентные хемосенсорные свойства комплексных соединений Eu(III) // Оптика и спектроскопия. 2020., Т. 128., № 1., С. 140–143.

2. 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.

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

*В.Ф. Шульгин, Е.В. Брага, А.Н. Гусев*

*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,  
г. Симферополь, Россия  
braga-yelena@ya.ru*

Одним из ключевых направлений современного материаловедения является получение новых функциональных материалов, обладающих высокоэффективной излучательной способностью. Это связано с перспективой их использования в создании органических светодиодов (OLED), лазеров, хемосенсоров и твердотельных источников света (SSL). Однако на сегодняшний день производство синих монохроматических материалов остается нерешенной проблемой, препятствующей массовому внедрению электролюминесцентных устройств в промышленность. Это связано с их низким сроком службы, высокой стоимостью и деградацией под действием УФ-излучения; кроме того, спектры люминесценции таких материалов очень широкие и не удовлетворяют требованиям чистоты цвета.

В настоящем сообщении описываются синтез, строение и фотофизические параметры десяти новых комплексов цинка с азометиновым производным 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и диаминами различной природы, обладающих эффективными фотолюминесцентными свойствами. Полученные соединения охарактеризованы по данным элементного, термогравиметрического, анализа, ИК-, УФ- и масс-спектрологии, циклической вольтамперометрии. Строение комплексов установлено по данным РСА. Комплексы имеют молекулярное кристаллическое строение с дважды депротонированной тетраденатной формой лиганда. Изучены люминесцентные свойства веществ в кристаллическом состоянии и растворах. Установлено что в кристаллическом состоянии комплексы обладают эффективной фотолюминесценцией с

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

максимумом в диапазоне 413–643 нм. Квантовый выход люминесценции для самого эффективного составляет 55%. Обнаружено, что электронные состояния диаминовых фрагментов могут эффективно модулировать фотофизические свойства комплексов, воздействуя на энергии LUMO.

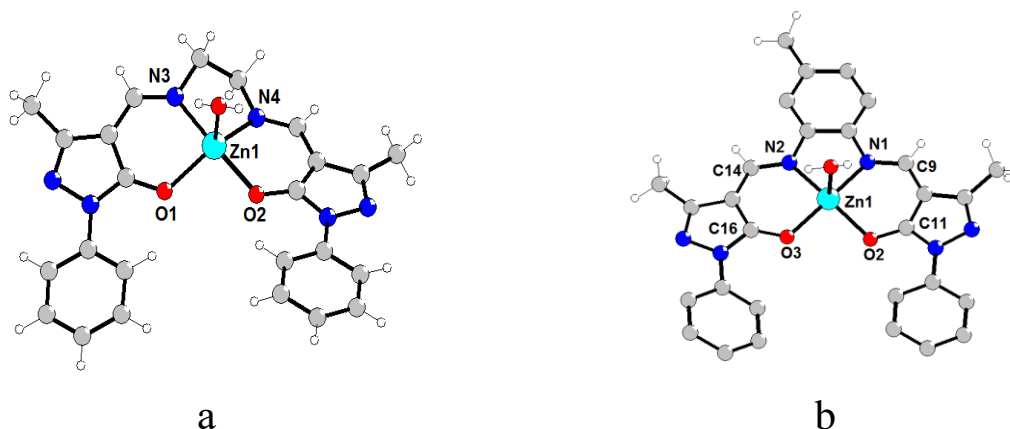


Рис. 1. Данные РСА комплексов на основе 1,2-этилендиамина (а) и 3-метил-о-фенилендиамина (b)

Для оценки потенциала комплекса цинка на основе 1,2-этилендиамина, в качестве эмитера были созданы два типа ЭЛУ (см. рисунок 2).

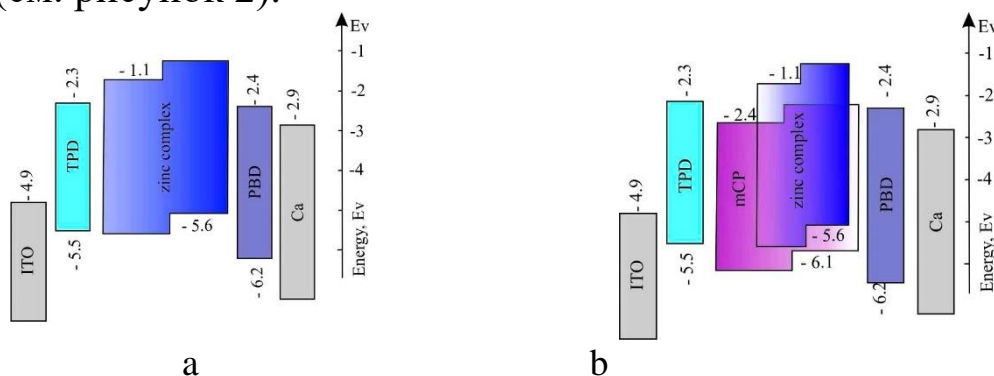


Рис. 2. Схематическая энергетическая диаграмма ЭЛУ 1 (а) и 2 (b)

Оба устройства показали синее свечение высокой интенсивности, что в совокупности с высокой термической устойчивостью делает их хорошими кандидатами для создания люминесцентных материалов.

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

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА BODIPY ЛЮМИНОФОРОВ С ОБЪЁМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ

*О.С. Водянова, С.Д. Усольцев, Ю.С. Марфин*

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

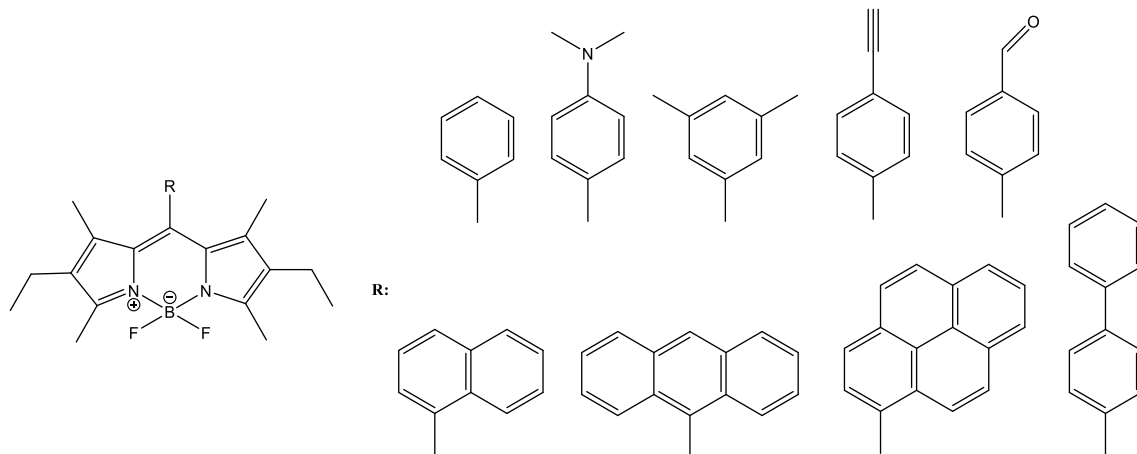
Люминофоры с высокой квантовой эффективностью привлекают значительное внимание исследователей благодаря возможностям их применения в медицинской диагностике, молекулярной сенсорике и материаловедении. Борфторидные комплексы дипирролилметена (**boron dipyrins**, **bodipy**) обладают интенсивными хромофорными и флуоресцентными свойствами (узкие спектры поглощения и флуоресценции, высокие квантовые выходы и молярные коэффициенты экстинкции, малая величина Стокса сдвига), а также высокой устойчивостью к агрессивным параметрам микроокружения [1].

В молекулах **bodipy** с объемными ароматическими, либо протяженными алифатическими заместителями зависимость флуоресцентных свойств от параметров микроокружения, вызванная переносом заряда и переходом в скрученное состояние, может быть использована для селективного определения различных параметров жидкофазных систем, а также биологических жидкостей. Высокая гидрофобность и наличие специфических сайтов связывания обуславливает возможность использования **bodipy** для аналитического определения биологических молекул в растворе, например, белков. Таким образом, красители **bodipy** могут применяться в различных областях научных исследований для определения различных свойств жидкофазных систем.

В работе изучены спектральные свойства ряда **bodipy** (см. рисунок), отличающихся объемными заместителями в 8-положении дипирринового остова, в условиях варьирования природы индивидуального растворителя и температуры [2]. Проведен скрининг всех соединений на способность к универсальным и специфическим взаимодействиям в

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

растворителях. Анализ зависимостей фотофизических характеристик растворов от параметров растворителей позволил выявить перспективные соединения для использования в качестве молекулярных сенсоров на вязкость и полярность.



Проведено спектральное исследование красителей в условиях варьирования концентрации бычьего сывороточного альбумина в смеси [3]. В присутствии белка установлено заметное увеличение интенсивности флуоресценции красителей, повышение сольватации и стабилизация молекул соединения, что позволяет использовать данные соединения в качестве сенсоров гидрофобных частей белков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №19-73-10107).

1. Loudet A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // *Chemical Reviews*. 2007., Т.107., № 11., С. 4891–4932.

2. Marfin Yu.S., Vodyanova O.S., Merkushev D.A., Usoltsev S.D., Kurzin V.O., Rumyantsev E.V. Effect  $\pi$ -extended substituents on photophysical properties of BODIPY dyes in solutions // *Journal of Fluorescence*. 2016., Т. 26., № 6., С. 1975–1985.

3. Vodyanova O.S., Kochergin B.A., Usoltsev S.D., Marfin Yu.S., Rumyantsev E.V., Aleksakhina E.L., Tomilova I.K. BODIPY dyes in bio environment: spectral characteristics and possibilities for practical application // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018., Т. 350., С. 44–51.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ((Zn,Mn)S/(Cd,Cu)S/ZnS):Eu(III) В МАТРИЦЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*А.А. Исаева, В.П. Смагин*

*Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия  
anastasya\_isaeva\_1993@mail.ru*

Лантаноиды являются неперенными компонентами многих люминесцирующих и визуализирующих композиций. Их применяют в сочетании с неорганическими полупроводниками [1, 2]. Одним из способов получения сложных полупроводниковых структур является коллоидный синтез. Проводя его в среде мономера, можно получить многофункциональные прозрачные органические стекла [3].

В данной работе композиции получены на основе полупроводников  $A^2B^6$ , легированных ионами марганца, меди и европия, заключенных в матрицу полиметилметакрилата. Концентрации металлов  $C_{Zn} = C_{Cd} = C_{Cu} = 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{Mn} = C_{Cu} = 5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{Eu} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  и  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л полимеризуемой смеси. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) композиций зарегистрированы при длинах волн возбуждающего излучения 320, 340, 370, 395 нм. Методика регистрации ФЛ приведена в работе [3].

Спектры ФЛ композиций включают сложную широкую полосу в области 400–535 нм. Она связана с собственными дефектами структуры сульфидов цинка и кадмия. Вклад в эту полосу вносят ионы меди и марганца, образующие дефекты в структуре пограничных слоев и поверхности наночастиц. В отличие от [3], в спектрах ФЛ отсутствуют широкая длинноволновая полоса, связанная с поверхностными дефектами сульфида кадмия, и полоса  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  электронного перехода ионов  $Mn^{2+}$ , которые обычно расположены при длинах волн  $>580$  нм. В спектрах зарегистрированы узкие интенсивные полосы с максимумами 592, 617, 701 нм, характерные для  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$  электронных переходов ионов  $Eu^{3+}$ . Наблюдаемые спектральные изменения связаны с переносом энергии от полупроводниковой

матрицы к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ , приводящим к увеличению интенсивности их люминесценции. Этот процесс сопровождается уменьшением интенсивности полосы люминесценции легированной полупроводниковой матрицы [4]. Исходя из такого перераспределения полос, можно сделать вывод, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$  преимущественно находятся на поверхности частиц. Они и образуемые ими комплексы с компонентами матрицы при больших концентрациях ограничивают доступ возбуждающего излучения к ядру КТ. Также в концентрированных системах часть ионов  $\text{Eu}^{3+}$  находится в полимерной матрице в несвязанном с КТ состоянии [4].

Наибольшая интенсивность ФЛ композиций достигается при длине волны возбуждающего излучения 320 нм, особенно это относится к полосам европия. Это связано с переносом энергии межзонного перехода в ZnS на уровни  $\text{Eu}^{3+}$ . Он происходит с участием уровней легирующих ионов. Также в этой области спектра расположены полосы сенсбилизационной люминесценции комплексов европия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90023.

1. Mukherjee P., Sloan R.F., Shade C.M., Waldeck D.H., Petoud S.A Postsynthetic modification of II–VI semiconductor nanoparticles to create  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  luminophores // J. Phys. Chem. C. 2013., V.27., № 117., P. 14451–14460.

2. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. Luminescent functional metal-organic frameworks // Chem. Rev. 2012., № 112., P. 1126–1162.

3. Isaeva A.A., Smagin V.P. Influence of synthesis conditions on photoluminescence of polymethylmethacrylate/ $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S}$  compositions // Russ. J. Inorg. Chem. 2019., V. 64., № 10., P. 1199–1204.

4. Смагин В.П., Исаева А.А., Еремина Н.С. Фотолюминесценция квантовых точек  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$  в полиакрилатной матрице // Оптика и спектроскопия. 2020., Т.128., В. 5., С. 651–658.

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАДОЛИНИЯ(III), ТЕРБИЯ(III) И ЕВРОПИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ ОРТО-АРИЛБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

*А.А. Николаев, А.Н. Кулясов, В.Т. Панюшкин*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
map\_kompass@mail.ru*

Комплексные соединения лантаноидов, как класс люминофоров изучаются уже достаточно давно. Они представляют перспективу для применения в различных люминесцентных материалах, так как обладают высокими квантовыми выходами, узкими спектральными полосами люминесценции. Особенно важной представляется возможность широко варьировать свойства получаемых соединений при качественно неизменном характере люминесценции.

Настоящая работа посвящена получению и оптимизации технологии синтеза новых комплексных соединений гадолиния(III), тербия(III) и европия(III) с *орто*-бензоилбензойной (НВВz), *орто*-(4-хлоробензоил)-бензойной (HCl-BVz) и *орто*-феноксibenзойной (HPhVz) кислотами.

Синтез проводили по двум различным схемам:

- смешением щелочного раствора лиганда с раствором хлорида лантаноида;
- смешением раствора предварительно выделенной натриевой соли лиганда с раствором хлорида лантаноида.

Помимо схемы синтеза также варьировался непосредственно растворитель: этанол (96%) или вода.

Показано, что синтез в среде этанола, а также синтез с применением щелочного раствора лиганда приводят к выделению продукта, сильно загрязненного свободной формой используемой кислоты.

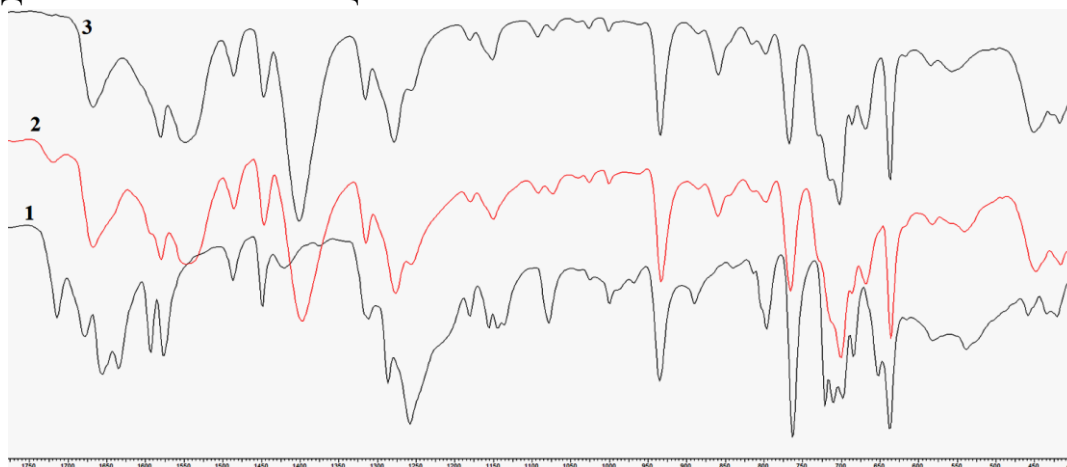
В случае синтеза в водной среде содержание свободной кислоты незначительно, и от ее остатков легко избавиться, подобрав для промывания подходящий растворитель (в рассматриваемых синтезах – ацетонитрил).

Состав и строение полученных комплексов доказывали методами ИК-спектроскопии и комплексонометрического титрования.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Согласно ИК-спектрам во всех случаях лиганды координируют бидентатно ( $\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_{sym}(\text{COO}^-) < 200 \text{ см}^{-1}$ ). Пример сопоставления ИК-спектра кислоты, загрязненного комплекса, полученного по неоптимизированной методике, и комплекса, синтезированного в водной среде с применением натриевой соли лиганда, представлен на рисунке.

По данным комплексонометрии на каждый ион металла приходится три молекулы лиганда и от одной до трех молекул воды. Результаты определения содержания металла в комплексах представлены в таблице.



ИК-спектры НВВz (1); комплекса Tb(BBz)<sub>3</sub>, синтезированного в этаноле с применением щелочного раствора лиганда (2); чистого комплекса Tb(BBz)<sub>3</sub>

### Содержание европия(III) и тербия(III) в синтезированных соединениях по данным комплексонометрии

Соединение	Рассчитано $\omega(\text{Ln}), \%$	Найдено $\omega(\text{Ln}), \%$	Предполагаемое содержание молекул воды на один ион $\text{Ln}^{3+}$
Tb(BBz) <sub>3</sub>	19,02	17,70	3,5
Eu(BBz) <sub>3</sub>	18,36	17,08	3,5
Gd(BBz) <sub>3</sub>	18,88	17,68	3
Tb(PhBz) <sub>3</sub>	19,90	19,72	0,5
Gd(PhBz) <sub>3</sub>	19,73	18,99	1,5
Tb(Cl-BBz) <sub>3</sub>	16,94	16,33	2

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России № 20/65т-6.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ ОРТО-АРИЛБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

*А.А. Николаев, А.Н. Кулясов, В.Т. Панюшкин*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
map\_kompass@mail.ru*

Комплексные соединения лантаноидов представляют собой перспективный класс люминофоров, обладающих высокими квантовыми выходами и узкими спектральными полосами люминесценции, а также широкими возможностями варьирования химических и физических свойств соединений.

Настоящая работа посвящена изучению люминесцентных свойств новых комплексных соединений европия(III) и тербия(III) с *орто*-бензоилбензойной (НВВz), *орто*-(4-хлоробензоил)-бензойной (НСl-ВВz) и *орто*-феноксibenзойной (НPhVz) кислотами.

Для рассматриваемых комплексов были записаны спектры отражения, возбуждения и регистрации их люминесценции в твердом виде. Определены абсолютные значения квантовых выходов.

Квантовые выходы определяли по усовершенствованной методике, описанной в статье [1].

По полученным данным предполагается перспективность применения комплексов тербия в качестве эффективных светотрансформирующих материалов.

### Значения абсолютных квантовых выходов исследуемых соединений

Соединение	$\varphi(\pm 10\%)$
$Tb(BVz)_3 \cdot 3,5H_2O$	0,50
$Tb(PhVz)_3 \cdot 0,5H_2O$	0,58
$Tb(Cl-BVz)_3 \cdot 2H_2O$	0,58
$Eu(BVz)_3 \cdot 3,5H_2O$	0,21

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России № 20/65т-6.

1. Wrighton M.S., Ginely D.S., Morse D.L. A technique for the determination of absolute emission quantum yields of powdered samples // Phys. Chem. 1974., V. 78., № 22., P. 2229–2233.

**СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМ  
β-ЕНАМИНДИОНА**

*К.С. Смирнова<sup>1</sup>, Т.С. Сухих<sup>1</sup>, И.П. Поздняков<sup>2,3</sup>, В.В.Доценко<sup>4</sup>,  
Е.В. Лидер<sup>1,2</sup>*

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

*<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, г.Новосибирск,  
Россия*

*<sup>3</sup>Институт кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,  
г.Новосибирск, Россия*

*<sup>4</sup>Кубанский государственный университет, г.Краснодар, Россия  
smirnova\_ksenya96@mail.ru*

Получение материалов на основе редкоземельных элементов является интенсивно развивающимся в химии направлением. Соединения данных металлов известны своими разнообразными свойствами, они способны проявлять биологическую и магнитную активность, а также обладают ярко выраженными люминесцентными свойствами.

В ходе работы синтезированы комплексные соединения трехвалентных лантанидов с производным β-енаминдиона – 2-[(фениламино)метилден]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом (L). Полученные соединения состава  $[ML_2X_3]$ , где  $M = Ce^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+}$ , а  $X = NO_3^-, Cl^-$ , охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, а также ИК-спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа установлены структуры некоторых комплексов, в которых органический лиганд проявляет разные способы координации. На рисунке 1 представлена структура соединения  $[Sm(L)_2(NO_3)_3(EtOH)]_n$ , где разные молекулы лиганда координируются монодентатно и бидентатно-мостиковым способом, тем самым образуя полимерную цепочку. Также установлено строение комплекса  $[Dy(L)_2(NO_3)_3(H_2O)]$  – мооядерное соединение с монодентатным способом координации лиганда.

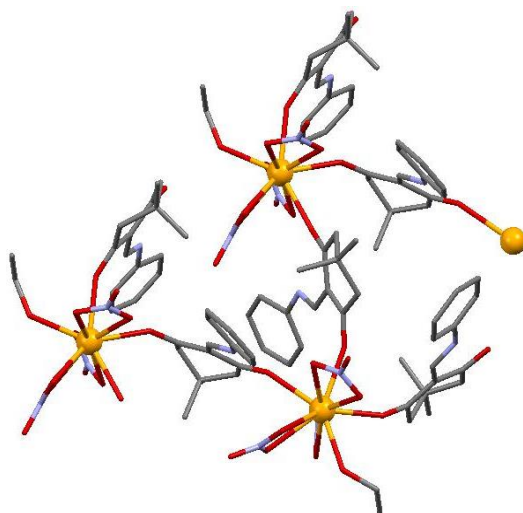


Рис. 1. Структура полимерной цепочки  $[Sm(L)_2(NO_3)_3(EtOH)]_n$

Для полученных соединений проведено исследование люминесцентных свойств, определены времена жизни возбужденных состояний и квантовый выход люминесценции. Лиганд излучает в синей области видимого диапазона (см. рисунок 2) с квантовым выходом 12% и наносекундными временами жизни возбужденных состояний. При комплексообразовании для соединений Eu, Sm и Tb происходит процесс передачи энергии с лиганда на ион металла, при этом в спектрах люминесценции наблюдаются характерные для данных металлов полосы. Однако для комплексов Dy и Tm процесс передачи энергии не происходит и в спектрах эмиссии присутствует только полоса флюоресценции лиганда.

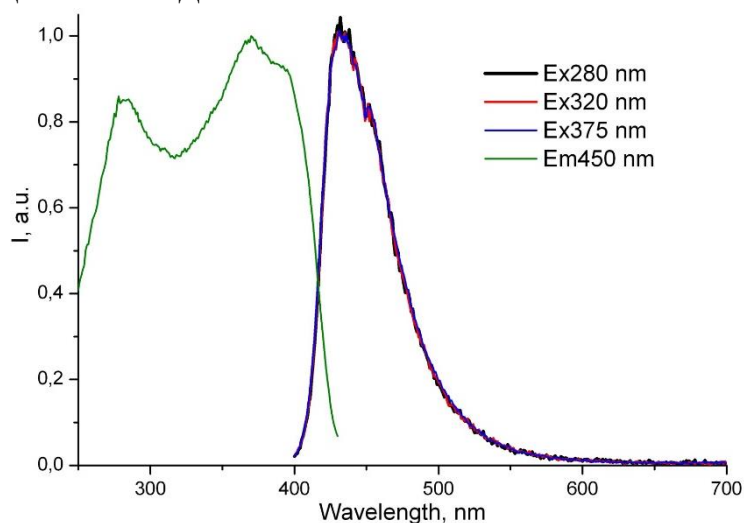


Рис. 2. Спектры возбуждения и люминесценции лиганда

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

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

Одним из методов исследования, (в том числе и в жидких средах) является люминесцентный метод. Люминесцентным зондом, чаще всего, служат ионы трехвалентного европия из-за простоты интерпретации штарковского расщепления уровней и большого практического применения.

Для исследования были использованы следующие системы, полученные при экстракции Eu(III) из хлоридных, роданидных и нитратных водных растворов бензольными растворами  $\beta$ -дикетонов (дибензоилметан, теноилтрифторацетон, бензоилацетон), четвертичных аммониевых оснований (хлорид и роданид триалкилбензиламмония), в том числе, в присутствии нейтральных лигандов: трифенилфосфиноксида, акриламида, трибутилфосфата, 1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридила, октилового спирта, метилгексилкетона [1].

Для создания эффективного значения pH водной фазы 7–7,5 использовали разбавленный раствор аммиака или трис-(гидроксиметил)-аминометана.

Состав соединений изучали экстракционными методами (сдвига равновесия, изомолярных серий и насыщения), методами ИК и люминесцентной спектроскопии.

Проведено сравнение люминесцентных свойств указанных экстракционных систем и выделенных из них поликристаллических порошков. Показано, что в экстракционных системах образуются комплексные соединения европия, что позволяет использовать этот метод для синтеза трудновыделяемых из водной фазы координационных соединений.

1. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокмозитов. Palmarium Academic Publishing. 2012., 380 с.

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ АНИОНОВ В ТЕТРАГИДРОФУРАН-2-КАРБОКСИЛАТАХ ЕВРОПИЯ НА ЦЕНТР ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{Eu}^{3+}$

*К.П. Журавлев<sup>1</sup>, В.И. Царюк<sup>1</sup>, А.В. Вологжанина<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт радиотехники и электроники  
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, Россия*

<sup>2</sup> *Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

*kpz225@mail.ru*

Исследованы комплексы тетрагидрофуран-2-карбоксилатов (ТНФС) европия и тербия  $[\text{Ln}(\text{ТНФС})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ;  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ ). Определены кристаллические структуры соединений. Установлена связь между строением центра люминесценции  $\text{Ln}^{3+}$ , размерами, расположением и прочностью связывания внешнесферного аниона  $\text{L}$  в межслоевом пространстве кристаллической решетки.

Кристаллические структуры соединений состоят из плоских слоёв (см. рисунок 1), связанных между собой водородными связями через внешнесферные анионы  $\text{L}$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Пространственные группы симметрии:  $P2_1/n$  для соединений с  $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  и  $P2_1/m$  для соединения с  $\text{L} = \text{NO}_3^-$ . Координационным полиэдром  $\text{LnO}_8$  является искаженная квадратная антипризма, образованная шестью атомами кислорода двух тридентатных мостиково-циклических лигандов ТНФС и двумя молекулами воды.

Увеличение размера внешнесферного аниона в ряду  $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{NO}_3^-$  приводит к усилению искажений ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ . При замене аниона  $\text{Cl}^-$  анионом  $\text{Br}^-$  смещаются атомы одного из лигандов ТНФС. Введение в решетку объемного аниона  $\text{NO}_3^-$  вместо  $\text{Br}^-$  приводит к смещению второго лиганда ТНФС и одной из молекул воды. Введение  $\text{NO}_3^-$  вместо  $\text{Cl}^-$  изменяет длины всех связей  $\text{Ln}-\text{O}$ . Особенности строения проявляются в колебательных ИК-спектрах и спектрах люминесценции (см. рисунок 2). Нарастающие искажения полиэдра  $\text{LnO}_8$  в ряду соединений при введении в решетку анионов  $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{NO}_3^-$  вызывают дополнительное штарковское

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

расщепление уровней  ${}^7F_1$  и  ${}^7F_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Качественное рассмотрение параметров кристаллического поля позволяет связать поведение штарковских компонент с последовательным увеличением вкладов компонент кристаллического поля второго и четвертого рангов.

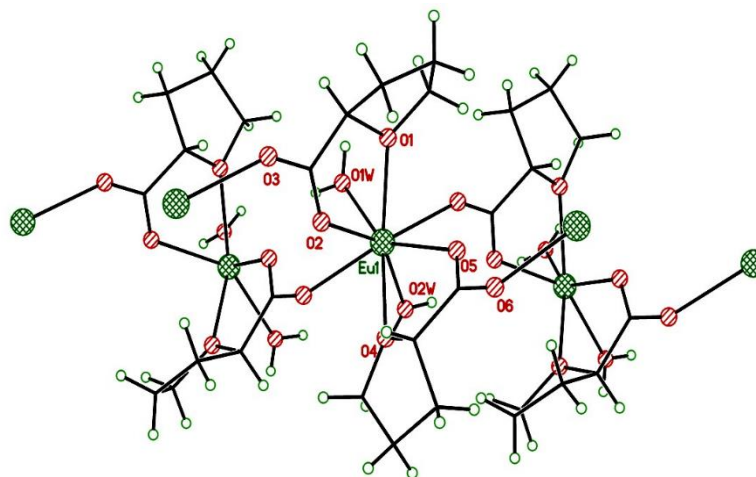


Рис.1. Слой в структуре  $[\text{Eu}(\text{THFC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

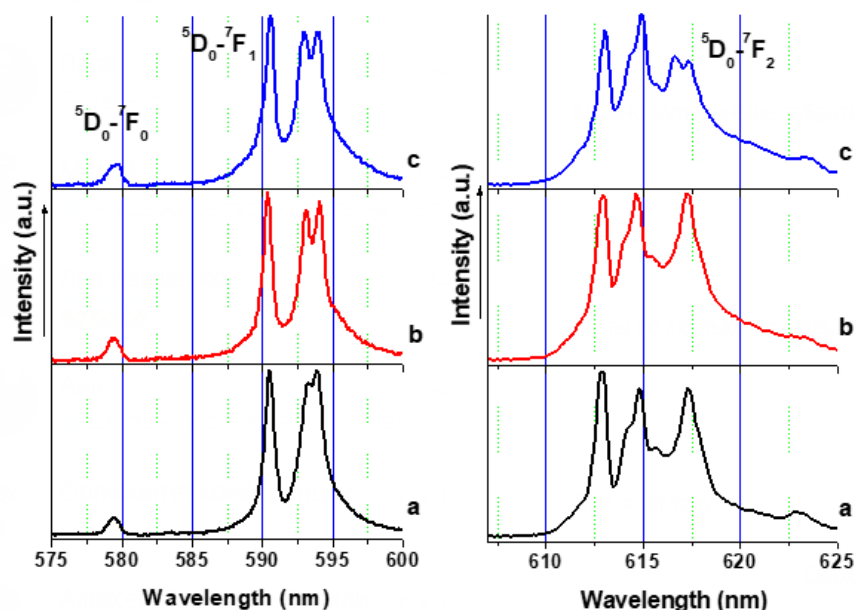


Рис. 2. Спектры люминесценции  $[\text{Eu}(\text{THFC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{L} = \text{Cl}^-$  (a),  $\text{Br}^-$  (b),  $\text{NO}_3^-$  (c), при 77 К

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

**ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ***М.Е. Карякин, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов**Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, г. Казань, Россия**belgesto@list.ru*

В настоящее время интенсивно ведутся теоретические и экспериментальные исследования в области усиления эффективности люминесценции соединений лантаноидов. Среди наиболее перспективных методов является использование поверхностных плазмонных наноструктур благородных металлов. Плазмонные структуры могут существенно изменять фотофизические свойства любого люминофора вокруг себя. При наличии комплексов лантаноидов вблизи плазмонных структур, локализованное электромагнитное поле поверхностного плазмона может взаимодействовать с соединением лантаноида, увеличивая эффективность люминесценции при неизменной интегральной интенсивности возбуждения. Однако из-за специфического характера поверхностного плазмона, металлические наноструктуры, на расстояниях от 1 до 10 нм, могут уменьшать люминесценцию хромофора. Поэтому для уменьшения эффекта гашения и усиления эффективности люминесценции используют спейсеры для отделения хромофора от наноструктур. В качестве спейсера используются диэлектрики, полимеры, белки и т.д. Однако наличие диэлектрического слоя (спейсера) между люминесцентным материалом и металлическими наноструктурами значительно усложняет технологию создания электролюминесцентных устройств с люминесценцией, усиленной поверхностным плазмоном.

В настоящей работе проведено исследование возможности плазмонного усиления люминесценции мезогенных комплексов  $\text{Ln}(\text{CPDk}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vru}_{17-17}$  (см. рисунок 1) с помощью серебряных nanoостровковых пленок (SIF). Особенности строения мезогенных соединений лантаноидов(III), позволяют получать тонкие малодефектные пленки [1], в которых достигается

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

оптимальное расстояние между излучающим ионом и плазмонной структурой, обеспечивающее усиление эффективности люминесценции без использования вспомогательных диэлектрических материалов и спейсеров.

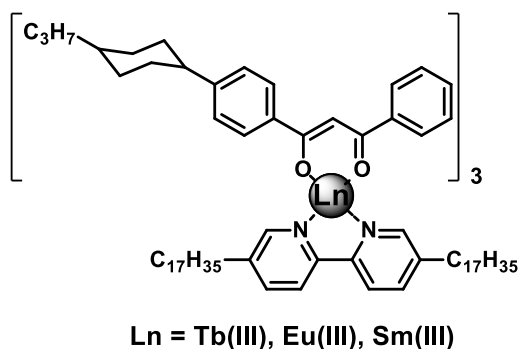


Рис. 1. Структура комплекса  
Ln(CPDk<sub>3</sub>-Ph)<sub>3</sub>Vp<sub>17-17</sub>

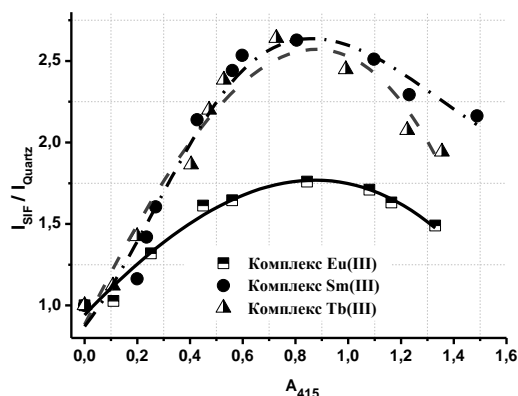


Рис. 2. Усиление люминесценции комплексов Eu(III), Tb(III) и Sm(III) от оптической плотности SIF

Наноразмерные островковые пленки серебра были получены путем восстановления оксида серебра (I) D-глюкозой на поверхности кварцевого стекла, которые имели пик поверхностного плазмонного резонанса в области 420 нм. Методом напыления при вращении на полученные наноструктуры были нанесены тонкие пленки комплекса Eu(III) без использования дополнительных диэлектрических слоев и спейсеров. Было обнаружено 1,8-кратное усиление интенсивности люминесценции комплекса европия(III) и 2,7-кратное усиление интенсивности люминесценции комплексов тербия(III) и самария(III) на серебряной nanoостровковой пленке с оптической плотностью равной 0,8, без использования дополнительных слоев спейсеров (см. рисунок 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №18-13-00112.

1. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Yu.G. Influence of Lewis bases on the mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of europium(III) tris(β-diketonate) adducts // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017., № 3., P. 639–645.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Ln

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

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

*krupin\_91@mail.ru*

Комплексы лантаноидов(III) имеют большую практическую значимость для производства излучающих материалов и являются перспективными для использования в качестве компонентов органических светоизлучающих диодов, плоских и гибких дисплеев, оптических волноводов, люминесцентных биозондов, перестраиваемых лазеров, солнечных батарей и т.д. В этом аспекте лантаноидомезогены представляют еще больший интерес, вследствие возможности объединения ориентационного поведения ЖК мезофазы с монохроматической люминесценцией некоторых ионов Ln<sup>3+</sup> и создания мультифункциональных материалов с необычными практическими свойствами.

В данной работе впервые изучено влияния ориентации мезофазы комплексов Ln(III) (см. рисунок 1), проявляющих смектический А мезоморфизм, на их люминесцентные свойства (см. рисунок 2).

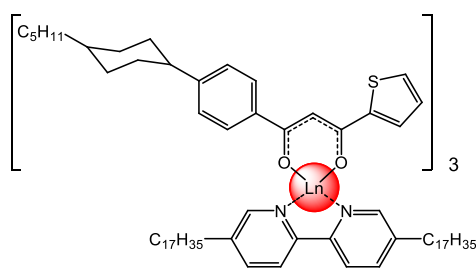


Рис. 1. Структура комплексов Ln(III)

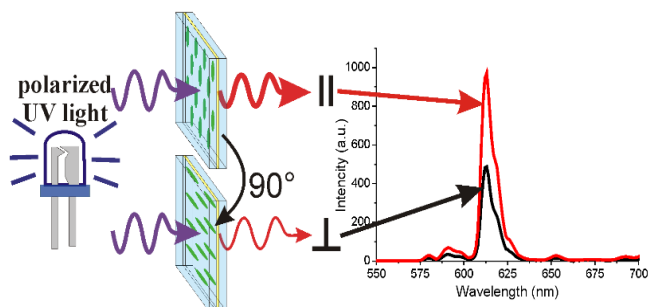


Рис. 2. Спектры поляризованной люминесценции комплекса европия

Показано, что наличие ЖК свойств у комплекса Eu(III) позволяет получать материалы с регулируемой интенсивностью поляризованной люминесценции. При этом степень упорядоченности образца зависит от способа ориентации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-33-00767 мол\_а.

**ФОТОФИЗИКА БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ  $(\text{bath})_2\text{Ln}_2(\text{piv})_6 \cdot x\text{Solv}$**

*И.Г. Фомина<sup>1</sup>, Ю.С. Заворотный<sup>2</sup>, И.Л. Еременко<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, г. Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики  
им. Д.В. Скобельцына, МГУ им. М.В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия  
fomina@igic.ras.ru*

Металлорганические координационные соединения лантаноидов обладают уникальными физико-химическими свойствами и являются перспективным классом химических соединений, на основе которых могут быть созданы современные молекулярные материалы с разнообразными функциональными характеристиками. Эти обстоятельства определяют повышенное внимание к развитию новых подходов и методов синтеза соединений этого класса, к детальному изучению новых комплексов лантаноидов и определению взаимосвязей между их составом, строением и специфическими физическими характеристиками, в том числе магнитными и люминесцентными.

Для серий изоструктурных комплексов  $(\text{bath})_2\text{Ln}_2(\text{piv})_6 \cdot x\text{Solv}$ , где Ln = Eu [1], Gd, Tb [2], Solv = H<sub>2</sub>O, EtOH, x = 0–2, piv = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, bath = 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, кристаллизующихся в триклинной (пространственная группа *P-1*), моноклинной (пространственная группа *C2/c*) и моноклинной (пространственная группа *I2/a*) фазах и имеющих разное молекулярное и кристаллическое строение изучены фотофизические свойства и установлены взаимосвязи между составом первой координационной сферы, строением и фотофизическими характеристиками соединений. Для комплексов Gd, имеющих одинаковый состав внутренней координационной сферы и разное строение, впервые определены энергии синглетного S<sub>1</sub> и триплетного T<sub>1</sub> уровней лиганда bath.

Все комплексы Eu демонстрируют близкие фотофизические свойства, оптимальные величины энергетической щели [3] 2800, 3599 и 2654 см<sup>-1</sup> между энергиями уровня T<sub>1</sub> лиганда bath и

резонансного уровня иона  $\text{Eu}^{3+}$ , большие времена жизни ( $>1,5$  мс) фотолюминесценции (ФЛ) иона  $\text{Eu}^{3+}$ , большие квантовые выходы ( $>62\%$ ), и являются перспективными излучающими компонентами для дизайна фото- и электролюминесцентных материалов, релаксации энергии возбуждения происходит по схеме  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T \rightarrow {}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ . Все пивалаты Tb проявляют температурную зависимость ФЛ и являются потенциальными функциональными компонентами люминесцентных сенсорных устройств.

При температуре 77 К времена жизни ФЛ ионов  $\text{Tb}^{3+}$  возрастают до 1,6 мс, что сопровождается увеличением интенсивности ФЛ в 40 раз, по сравнению с 300 К, релаксация энергии возбуждения происходит по схеме  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow {}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ .

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

1. Fomina I.G., Plyukhin A.B., Zavorotny Yu.S., Gerasimova V.I., Taidakov I.V., Datskevich N.P., Vitukhnovskii A.G., Dobrokhotova Zh.V., Eremenko I.L. Binuclear europium(III) pivalates with 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline: controllable self-assembly at the supramolecular level, unique structural transitions, and remarkable luminescence // *Polyhedron*. 2017., Т. 129., С. 105–113.

2. Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Александров Г.Г., Гавриков А.В., Богомяков А.С., Гехман А.Е., Заворотный Ю.С., Герасимова В.И., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. Биядерные пивалаты тербия(III) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином: синтез, строение, термолиз, магнитные и люминесцентные свойства // *Изв. АН Сер. хим.* 2014., Т. 63., №4., С. 938–944.

3. Latva M., Takalo H., Mikkala V., Matachescu C., Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *J. Lumin.* 1997., V. 75., № 2., P. 149–169.

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОАЛМАЗОВ,  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ИОНАМИ  $\text{Eu}^{3+}$  ЧЕРЕЗ  
ПОВЕРХНОСТНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ АНИОНЫ**

**И.Г. Фомина<sup>1</sup>, Е.Б. Юдина<sup>2</sup>, Р.Д. Светогоров<sup>3</sup>, А.А. Корлюков<sup>4</sup>,  
Ю.С. Заворотный<sup>5,6</sup>, А.Я. Вуль<sup>2</sup>, И.Л. Еременко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

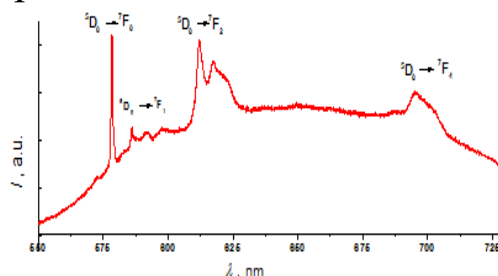
<sup>3</sup>НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

<sup>5</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики  
им. Д.В. Скобельцына

<sup>6</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия  
fomina@igic.ras.ru

Проведено кислотно-основное титрование стабильных гидрозолей монокристаллов нано алмаза размером 5 нм с поверхностью, функционализированной  $-\text{COOH}$  группами (ДНА– $\text{COOH}$ ), определена константа диссоциации ДНА– $\text{COOH}$  по первой ступени. С увеличением рН концентрация анионов  $\text{COO}^-$  на поверхности нано алмаза увеличивается, достигая 142 анионов при рН = 10. Синтезирована серия твердых материалов ДНА– $\text{COO}-\{\text{Eu}\}_n$  с контролируемым содержанием до ~54 ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , в которых каждый ион  $\text{Eu}^{3+}$  координирован тремя анионами  $\text{COO}^-$  алмаза. Гибридные материалы ДНА– $\text{COO}-\{\text{Eu}\}_n$  демонстрируют люминесценцию, обусловленную  $f-f$  переходами иона  $\text{Eu}^{3+}$ .



Люминесценция гибридных материалов ДНА– $\text{COO}-\{\text{Eu}\}_n$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-19038).

**НИТРОСАЛИЦИЛАТЫ ЕВРОПИЯ - ИНТЕНСИВНЫЕ  
КРАСНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ: СТРАТЕГИЯ ДИЗАЙНА*****В.И. Царюк, К.П. Журавлев****Институт радиотехники и электроники  
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, Россия  
vtsaryuk@mail.ru*

Предложен метод дизайна нитро- и динитросалицилатов европия  $M_5Eu(Lig)_4 \cdot nH_2O$  ( $Lig = 3\text{-NSal}, 5\text{-NSal}$  и  $3,5\text{-DNSal}$ ,  $M = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$ ), имеющих высокую интенсивность люминесценции и полосу возбуждения, простирающуюся в видимый диапазон спектра до 520 нм, что важно для потенциальных применений.

Даётся сравнительный анализ спектроскопических характеристик бензоатов, нитробензоатов, салицилатов и нитросалицилатов европия и тербия [1–3]. Обсуждается влияние поэтапного введения заместителей в бензоат на интенсивность люминесценции. Показано, как с помощью подходящего размещения  $-OH$  и  $-NO_2$  групп на ароматическом кольце аниона и путём подбора противоиона  $M$  можно изменить относительные энергии наиболее низких синглетного и триплетного электронных состояний лигандов, а также энергию состояния переноса заряда (СПЗ) «лиганд-металл». Варьирование заместителей позволяет оптимизировать процесс передачи энергии возбуждения на ион  $Eu^{3+}$  и улучшить фотофизические характеристики полученных нитросалицилатов.

Введение нитрогрупп в салицилат европия, люминесценция которого «потушена» из-за безызлучательных процессов, обусловленных низкоэнергетическим СПЗ «лиганд-металл», приводит к резкому росту эффективности люминесценции. Её увеличение связано с появлением внутрелигандного переноса заряда и, соответственно, сильной полосы ниже 500–520 нм в спектре возбуждения люминесценции. В то же время, введение нитрогрупп в интенсивно люминесцирующий салицилат тербия вызывает резкое падение люминесценции, так как энергия триплетного состояния лиганда становится существенно ниже энергии  $^5D_4$ -состояния иона  $Tb^{3+}$ .

Продемонстрировано, что эффективность люминесценции наиболее яркого 3,5-динитросалицилата европия-лития превышает эффективность исходного бензоата европия в 60 раз при 77 К и в 25 раз при 295 К ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм). По эффективности люминесценции это соединение приближается к известному дибензоилметанату европия  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen}$ . Понижение интенсивности люминесценции нитросалицилатов при повышении температуры до 295 К связано с обратной передачей энергии возбуждения с двух наиболее низких электронных состояний  $^5\text{D}_0$  и  $^5\text{D}_1$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  на близлежащий триплет. Температурное изменение интенсивности люминесценции соответствует изменению времени жизни возбуждённого  $^5\text{D}_0$ -состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Низкая яркость люминесценции 3-нитросалицилатов европия по сравнению с 5- и 3,5-нитросалицилатами обусловлена сдвигом триплетного уровня лиганда в диапазон ниже  $^5\text{D}_0$ -уровня  $\text{Eu}^{3+}$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

1. Tsaryuk V., Kudryashova V., Gawryszewska P. et al. Structures, luminescence and vibrational spectroscopy of europium and terbium nitro- and dinitro-substituted benzoates. Nitro groups as quenchers of  $\text{Ln}^{3+}$  luminescence // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2012., V. 239., P. 37–46.

2. Zhuravlev K.P., Tsaryuk V.I., Vologzhanina A.V. et al. Crystal structures of new lanthanide hydroxybenzoates and different roles of LMCT state in the excitation energy transfer to  $\text{Eu}^{3+}$  ions // ChemistrySelect. 2016., V. 1., P. 3428–3437.

3. Zhuravlev K.P., Tsaryuk V.I., Kudryashova V.A., Gawryszewska P. Regulation of the luminescence efficiency of europium benzoates by -OH and -NO<sub>2</sub> substituents and alkali metal counterions // J. Photochem. Photobiolog. A: Chem. 2018., V. 353., P. 255–262.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ И АДДУКТОВ ЛАНТАНОИДОВ

*В.И. Вовна, В.В. Короченцев, А.В. Шурыгин*

*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток,  
Россия*

*vovna.vi@dvfu.ru*

Среди известных классов комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами  $\beta$ -дикетонаты получили наиболее широкое применение. Многочисленные  $\beta$ -дикетонатные комплексы металлов с  $n = 1, 2, 3, 4$ , а также их моно- и дигетерозамещенные нашли широкое применение в различных областях науки и в наукоемких технологиях. С теоретической и практической точек зрения эти комплексы интересны в связи со следующими свойствами: 1) в качестве комплексообразователя могут выступать свыше 70% элементов периодической системы от лития до актиноидов; 2) замещениями групп R1, R2 и гетероатомов в лигандах можно модифицировать потребительские свойства комплексов; 3) благодаря высокой стабильности металлоциклов значительная часть комплексов, в том числе аддукты, переходит в газовую фазу без заметного разложения.

Фундаментальной проблемой химии и фотохимии комплексов лантаноидов островного и полимерного строения является выявление механизма влияния природы химической связи на их флуоресцентные и фотохимические свойства [1–3].

Исследования проводились с использованием экспериментальных УФЭС, РФЭС и теоретических ТФП методов.

Нами была исследована электронная структура широкого ряда комплексов лантаноидов и их аддуктов. Определено, что донорное свойство нейтральных лигандов не превышает 0,1 а.е. Удалось выявить закономерности при замещении лигандного окружения и центрального комплексообразователя, установить взаимосвязь с оптическими свойствами и дать рекомендации к синтезу новых соединений.

Было выполнено изучение интересующих нас нитратных

аддуктов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HMPA})_3$ . Показано, что положение и количество энергетических уровней ионов лантаноидов определяет возможность люминесценции [4].

Получены и интерпретированы РФЭ спектры валентной области, основных уровней  $\text{Ln}4d$  для всех изучаемых комплексов и аддуктов.

Обнаружено наличие поляризации молекулы 1,10-фенантролина в качестве лиганда, что вызывает увеличение положительного заряда на металле, и наличие ион-дипольного взаимодействия хелатного комплекса с молекулой 1,10-фенантролина.

1. Vovna V.I., Korochentsev V.V., Cherednichenko A.I., Shurygin A.V. Photoelectron spectroscopy and electronic structures of  $\beta$ -diketonate complexes of rare-earth elements // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2015., V. 64., N. 8., P. 1701–1712.

2. Shurygin A.V., Korochentsev V.V., Cherednichenko A.I., Mirochnik A.G., Kalinovskaya I.V., Vovna V.I. Electronic structure and optical properties of  $\text{Eu}(\text{III})$  tris- $\beta$ -diketonate adducts with 1,10-phenanthroline // *Journal of Molecular Structure*. 2018., V. 1155., P. 133–142.

3. Shurygin A.V., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva, P.A., Sergienko V.I. Electronic structure and optical properties of  $\text{Sm}(\text{III})$  and  $\text{Eu}(\text{III})$  complexes with hexamethylphosphoramide // *Journal of Molecular Structure*. 2020., V. 1205., A. 127638.

4. Shurygin A.V., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Kalinovskaya I.V., Sergienko V.I. Electronic structure and optical properties of  $\text{Ln}(\text{III})$  nitrate adducts with 1,10-phenanthroline // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*., 2019., V. 213., P. 176–183.

## ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ АЛЬБУМИН-ТАНИН В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

*К.Р. Григорян, А.А. Шиладжян, В.А. Оганнисян*

*Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения*

*kara@ysu.am*

Альбумины сыворотки крови, в частности сывороточный альбумин человека и бычий сывороточный альбумин (БСА), обычно используются в качестве модельных белков в биофармацевтических исследованиях [1, 2].

Дубильная кислота (ДК) относится к классу растительных полифенолов, синтезируется большим количеством растений и обладает выраженным антибактериальным, противовоспалительным, антиоксидантным, антисептическим и антимуtagenным свойствами. ДК широко используется в медицине, пищевой и винодельческой промышленности. Медицинское применение ДК основано не только на способности этой молекулы взаимодействовать с белками, но и возможности сворачивать их. Для этих взаимодействий огромное значение имеет физико-химические свойства растворителя, в частности структурирование растворителя в присутствии таких агентов, как диметилсульфоксид (ДМСО).

Методом флуоресцентной спектроскопии нами изучено взаимодействие БСА с ДК в смешанном растворителе вода–ДМСО при температурах 293 и 303 К. График зависимости  $F_0/F$  от  $[Q]$  имеет сильное отклонение от уравнения Штерна–Фольмера в сторону оси ординат (см. рисунок 1) и механизм тушения не может быть описан в рамках теории динамического или статического тушения флуоресценции Штерна–Фольмера. В данном случае имеет место механизм “сферы тушения” Перрена, согласно которому тушение связано с тем, что в момент возбуждения флуорофора молекулы тушителя находятся очень близко к флуорофору (в сфере) и вероятность тушения увеличивается с ростом концентрации тушителя. Внутри сферы вероятность тушения равна единице (см. рисунок 2).

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

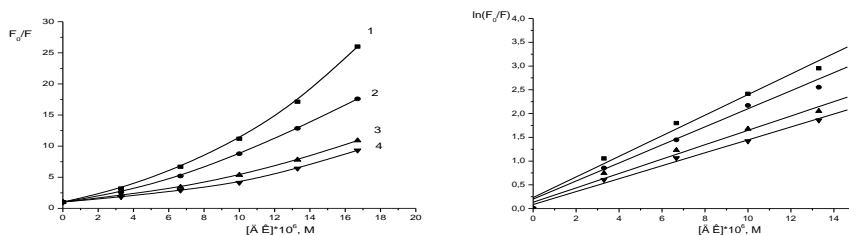


Рис. 1. Зависимости  $F_0/F$  и  $\ln F_0/F_{от}$  [ДК] в воде (1,2) и вода-ДМСО (3,4) при температурах (1,3) – 293, (2,4) – 303К

Значения  $K_{эфф.икq}$  для взаимодействия БСА–ДК.

Константа	H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O-ДМСО	
	293 К	303 К	293 К	303 К
$K_{эфф.} \cdot 10^5$ (M <sup>-1</sup> )	2,15	1,97	1,51	1,36
$k_q \cdot 10^{12}$ (M <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )	4,30	3,95	3,02	2,72

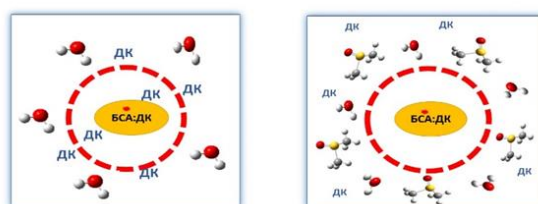


Рис. 2. Сфера взаимодействия

Повышение температуры, как и увеличение концентрации ДМСО, приводит к снижению стабильности комплексов. Влияние ДМСО на взаимодействия БСА – ДК можно объяснить структурными изменениями “сферы взаимодействия” за счет включения молекул ДМСО в эту оболочку.

1. Grigoryan K., Zatikyan A., Shilajyan H., Effect of monovalent ions on the thermal stability of bovine serum albumin in dimethylsulfoxide aqueous solutions. Spectroscopic approach // J. Biomol. Struct. and Dynam., Published online: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07391102.2020.1743759>

2. Shilajyan H., Grigoryan K., UV/vis and fluorescence study on the interaction of Ni<sup>II</sup>-complex of Schiff base of glycine and chiral auxiliary S)-2-N-[N'-(benzylprolyl) amino] benzophenone with bovine serum albumin. // Chem. Month. 2020., V. 151., P. 136–139.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

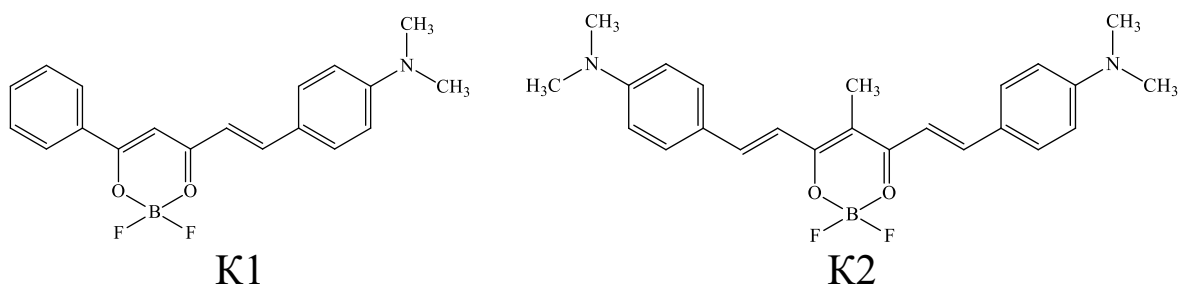
*Е.Ю. Иштокина<sup>1</sup>, А.А. Хребтов<sup>1,2</sup>, Е.В. Федоренко<sup>2</sup>,  
П.С. Нефедов<sup>1</sup>, Л.А. Лим<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток,  
Россия

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
*ishtokina.eiu@students.dvfu.ru*

N,N-диметиламиностирил β-дикетонаты дифторида бора в растворах характеризуются люминесценцией в длинноволновой области видимого спектра [1]. В данной работе представлено исследование поведения соединений данного класса в полимерных матрицах.

Исследовались полимерные люминесцентные композиции (ПЛК) на основе полистирола (ПС) и поликарбоната (ПК), допированных 2,2-дифтор-4-(*p*-диметиламиностирил)б-фенил-1,3,2-диоксаборином (К1) и 2,2-дифтор-4,6-(*p*-диметиламиностирил)-1,3,2-диоксаборином (К2).



Структурные формулы красителей

ПЛК были получены методом полива из раствора. Для полученных образцов записывали спектры возбуждения люминесценции и люминесценции.

В таблице представлены максимумы полос возбуждения люминесценции и люминесценции ПЛК, содержащих красные люминофоры. Для люминофоров наблюдается bathochromic смещение полос люминесценции ПЛК пленок относительно

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

композиций на основе ПС. Данное явление связано с различной полярностью представленных матриц. В более полярной матрице (ПК) наблюдается батохромное смещение, что обуславливается явлением положительного сольватохромизма аналогично поведению данных соединений в растворе[1]. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции симметричного К2 значительно батохромно смещены по сравнению со спектрами несимметричного К1. Длинноволновый край спектра люминесценции К2 в ПК соответствует ближнему ИК-диапазону.

Максимумы полос возбуждения люминесценции и люминесценции К1 и К2 в полимерных матрицах

Люминофор	Матрица	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\lambda_{\text{люм}}$ , нм
К1	ПС	549	632
	ПК	562	651
К2	ПС	600	681
	ПК	615	711

В разрешенных во времени спектрах ПЛК наблюдается смещение максимума люминесценции с течением времени, что связано с переходом молекул люминофора в структурно-релаксированную геометрию возбужденного состояния в свободном объёме полимера аналогично поведению других полиметиновых красителей [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания 0265-2019-0001.

1. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Yu. [et al] ( $S_2 \rightarrow S_0$ ) and ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) luminescence of dimethylaminostyryl- $\beta$ -diketonates of boron difluoride // *Dyes and Pigments*. 2014., V. 109., P. 181–188.

2. Przhonska O., Slominsky Yu., Kachkovsky A. [et al] Investigation of excitedstate relaxation processes of organic dyes by time-resolved spectroscopy // *AIP Conference Proceedings*. 1996., V.364., P. 197–203.

## СОЛЬВАТОХРОМИЗМ БИС(Р-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)ПРОПАН-1,3-ДИОНАТА ДИФТОРИДА БОРА И ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЕГО КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

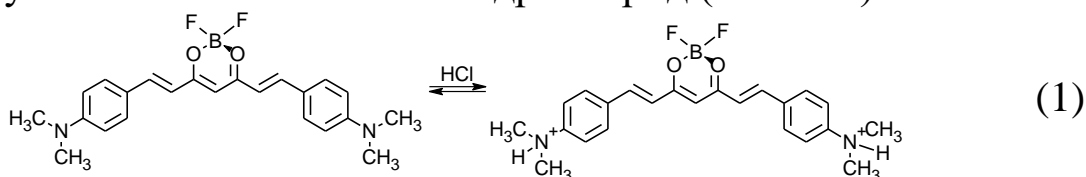
*Н.А. Любых<sup>1</sup>, Е.В. Федоренко<sup>2</sup>, А.Ю. Белолипцев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Школа естественных наук Дальневосточного федерального университета, г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup> Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
23yeezy@gmail.com

В ходе работы был синтезирован бис(р-диметиламиностирил)пропан-1,3-дионат дифторида бора (I) и изучены его физико-химические свойства.

Мероцианины, содержащие N,N-диметиламиногруппу, участвуют в реакциях, характерных для аминов, например, образуют с соляной кислотой гидрохлорид (Схема 1).



Реакция проходит в растворителях, смешивающихся с водой, в ходе представленной работы использовали диоксан и ацетон. При добавлении раствора соляной кислоты происходит обесцвечивание исходного раствора, цвет люминесценции меняется с красного на синий (см. рисунок 1, а).

В спектрах поглощения I при добавлении соляной кислоты в области 350–440 нм появляется новая широкая полоса катиона  $\text{III}^+$  (см. рисунок 1, б), в спектре возбуждения люминесценции ей соответствует полоса 445 нм к которой относится полоса люминесценции 465 нм (см. рисунок 1, а). Таким образом, в зависимости от длины волны возбуждающего света система может иметь синюю или красную люминесценцию.

Реакция является обратимой, под действием растворителя (ацетон или диоксан) катион отщепляет протон, соответственно, окраска и цвет люминесценции исходного раствора возвращается.

Согласно квантово-химическим расчетам, катион  $\text{III}^+$  образует сольваты с водой и ацетоном и диоксаном. Рассчитаны теплоты образования сольватов: 20,51 ккал/моль при образовании сольвата с

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ацетоном, 18,63 ккал/моль при образовании сольвата с водой, 16,70 ккал/моль при образовании сольвата с диоксаном.

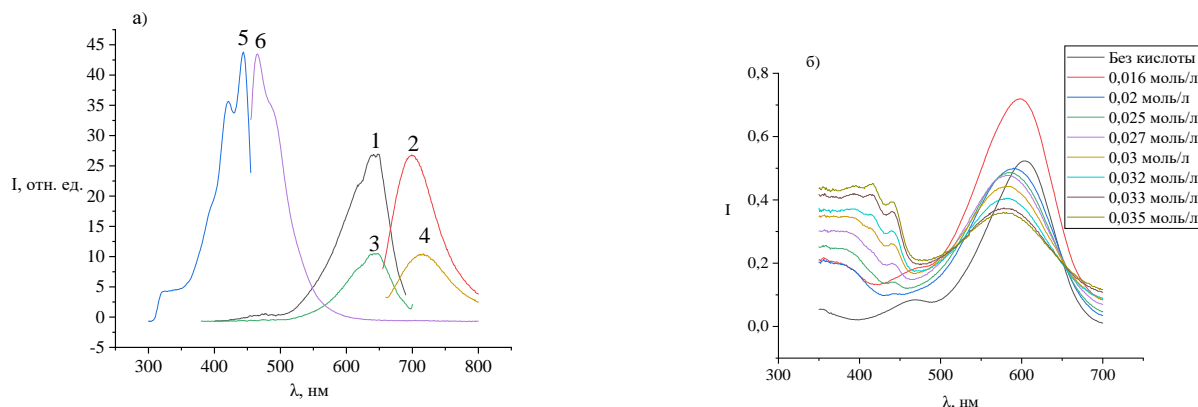
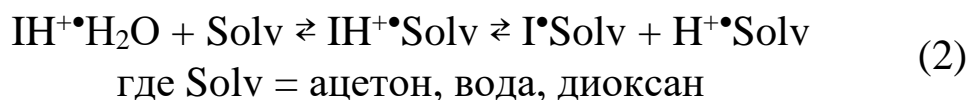


Рис. 1. Спектры раствора (**I**) ( $C = 10^{-5}$  моль/л) в растворе ацетон/вода = 1/0,5

а) 1 – возбуждения люминесценции при  $\lambda_{lum} = 700$  нм, 2 – люминесценции при  $\lambda_{ex} = 645$  нм, 3 – возбуждения люминесценции с  $C(HCl) = 0,02$  моль/л при  $\lambda_{lum} = 710$  нм, 4 – люминесценции с  $C(HCl) = 0,02$  моль/л при  $\lambda_{ex} = 650$  нм, 5 – возбуждение люминесценции с  $C(HCl) = 0,02$  моль/л при  $\lambda_{lum} = 465$  нм, 6 – люминесценции с  $C(HCl) = 0,02$  моль/л при  $\lambda_{ex} = 445$  нм; б) поглощения при различных концентрациях соляной кислоты.

Для обратной реакции диссоциации комплексов требуется 42,81 ккал/моль, 67,49 ккал/моль и 41,90 ккал/моль, соответственно. Роль растворителя при отрыве протона заключается в вытеснении молекулы воды из окружения катиона аммония и образовании менее стабильного сольвата (Схема 2).



Таким образом, мы установили, что при добавлении кислоты к полученному соединению **I**, происходит обратимое фотохимическое переключение, отрыв протона происходит при добавлении донорного растворителя.

Работа поддержана грантом РФФИ (Проект №19-03-00409).

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

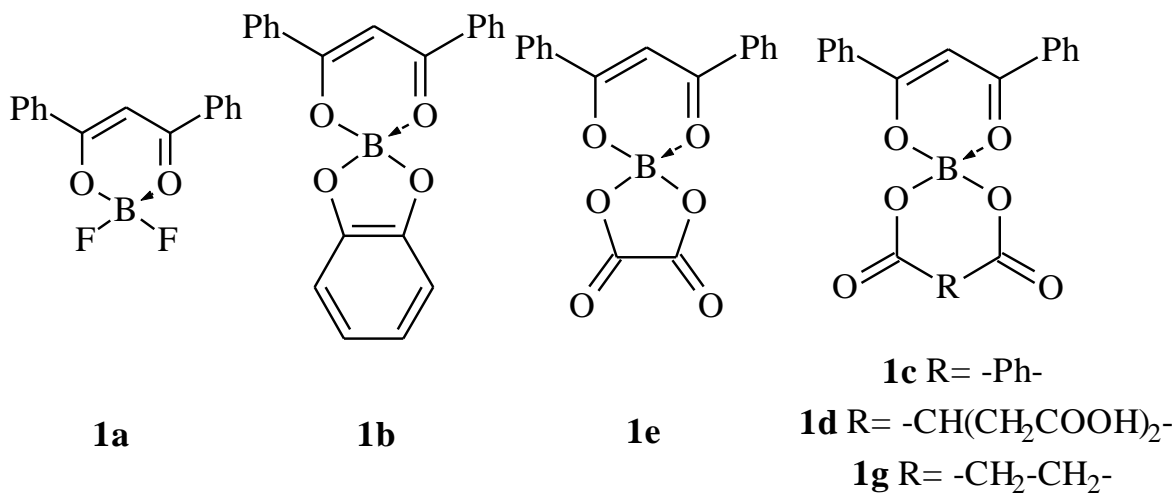
**З.Н. Пузырьков<sup>1</sup>, И.В. Свистунова<sup>1</sup>, Г.О. Третьякова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Дальневосточный федеральный университет,  
г. Владивосток, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
puzyrkov.zn@students.dvfu.ru*

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора, обладают интенсивной люминесценцией, как в растворах, так и в кристаллах, широко используются в устройствах и материалах различного рода [1]. Как было показано авторами работы [2] при замене дифторидного заместителя у атома бора на уксусную, малоновую, глутаровую и адипиновую кислоты значительно увеличивается (в 2–2,5 раза) квантовый выход люминесценции.

Нами были получены комплексные соединения дибензоилметана **1c–1g** с различными карбоновыми кислотами (см. рисунок), с выходами 45–90%.



Формулы соединений **1a–1g**

В таблице приведены физико-химические данные и положение максимумов спектров поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции соединений **1a–1g**. Как видно из таблицы, при замене солиганда у атома бора с фторидных на пирокатехинат (соединение **1b**), салицилат (соединение **1f**) и фталат (соединение **1c**) увеличивается температура плавления для

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

1b и 1c, уменьшается хроматографическая подвижность для 1c и 1f, смещается положение протона в гамма-положении хелатного цикла в область сильного поля для 1c, увеличивается квантовый выход люминесценции для 1c и уменьшается для 1f и составляет 78,3% и 24,8%, соответственно.

При замене атомов фторидных лигандов на оксалат (соединение 1e), сукцинат (соединение 1g) и цитрат (соединение 1d) уменьшается хроматографическая подвижность, увеличивается температура, смещается положение протона в гамма-положении хелатного цикла в область слабого поля для 1e и 1d, увеличивается квантовый выход люминесценции для 1d и 1e и составляет 89,1% и 100%, соответственно.

*Таблица*

Физико-химические и спектральные характеристики 1a–1g

№	φ, %	T <sub>пл.</sub> , °C	R <sub>f</sub> <sup>1</sup>	<sup>1</sup> H <sup>2</sup>	λ <sub>abs</sub> , нм	λ <sub>ex</sub> , нм	λ <sub>lum</sub> , нм	φ, %
<b>1a</b>	90	233–234	0,54	7,28	283, 364, 378	365	410	1,2
<b>1b</b>	81	190–191	0,48	7,21	274, 355	367, 381	398, 417	58,6
<b>1c</b>	57	>375	0,16	6,87	234, 363	367, 381	406, 426	78,3
<b>1d</b>	49	266–268	0	7,96	231, 366, 380	367, 382	400, 418	89,1
<b>1e</b>	66	280–282	0,20	7,42	236, 372, 388	373, 388	406, 425	≈100
<b>1f</b>	66	210–212	0,25	7,29	232, 368, 380	377, 388	406, 425	24,8
<b>1g</b>	45	>340	0,21	6,87	252, 360	366, 382	398, 415	27,5

<sup>1</sup>ТСХ сделана в системе хлороформ:гексан = 1:1

<sup>2</sup>Сигнал протона в гамма-положении хелатного цикла в <sup>1</sup>H-спектре

Работа выполнена при финансовой поддержке – гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00409 А.

1. Захарова Г.В., Чибисов А.К., Сажников В.А., Кононевич Ю.Н., Музафаров А.М., Алфимов М.В. Фотодеградация дибензоилметаната дифторида бора в растворах // Химия высоких энергий, 2013., Т. 47., С. 477–480.

2. Rohde, D. Darstellung und eigenschaftsuntersuchungen an 1,3,2-dioxaborinen mit variablen coliganden am boratom: diss. dr. rer. nat. // Martin-Luther-Universitat Halle – Wittenberg. 2002., 107 p.

## НЕВОДНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЕГИРОВАНИЕ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ А(II)В(VI)

*Е.П. Харнурова, Л.В. Затонская, Е.Г. Ильина, В.П. Смагин*  
*Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия*  
*smaginV@yandex.ru*

Полупроводниковые сульфиды металлов и их структуры находят применение в различных областях науки и техники. Актуальным является их синтез в виде порошков с нанометровым размером частиц, а также послойно легированных структур типа «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка» [1, 2] и установление зависимостей их состава, структуры и свойств от условий его проведения.

Для получения сложных полупроводниковых структур не утратил своего значения синтез в среде предельных углеводородов [3]. Его проводят при температуре кипения углеводорода в течение нескольких часов. Исходными соединениями, как правило, являются карбоксилаты металлов и элементная сера в качестве сульфидизатора. При проведении синтеза реализуется метод возникающих реагентов.

Сульфиды группы А(II)В(VI) являются одними из наиболее востребованных полупроводников. Индивидуально или в составе композиций они применяются в качестве излучающих компонентов в различных оптоэлектронных устройствах. Нами исследовано влияние условий неводного синтеза в среде углеводородов на фотолюминесцентные свойства на примере сульфида цинка и его композиций, легированных ионами марганца и европия. В своей основе синтез соответствовал методике, описанной в работе [4]. На первых стадиях синтеза образовывались кислород- и сера-содержащие органические комплексы металлов с продуктами взаимодействия углеводородов с серой при нагревании. Выход, состав и свойства продуктов зависели от температуры, времени синтеза, концентрации легирующих компонентов и последовательности их введения в реакционную смесь. В результате получены белые кристаллические порошки сульфида цинка и его композиций. В спектрах отражения порошков зарегистрировано поглощение

при длинах волн  $<300$  нм. Край полосы поглощения находится в области 315 нм. Эта полоса соответствует фундаментальному поглощению сульфида цинка. В спектрах композиций, легированных ионами марганца, присутствует поглощение в области 300–400 нм. Увеличение концентрации ионов марганца  $>1,5$  ат. % приводит к появлению на поверхности частиц оболочки сульфида марганца. Из-за малых коэффициентов поглощения собственные полосы ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах проявляются не всегда. В спектрах фотолюминесценции продуктов присутствует полоса в диапазоне 380–520 нм. Ее интенсивность увеличивается в легированных образцах. При увеличении концентрации ионов марганца интенсивность полосы уменьшается. Это объясняется накоплением сульфида марганца на поверхности частиц.

В спектрах люминесценции образцов, содержащих ионы европия, кроме широкой полосы рекомбинационной люминесценции, зарегистрированы узкие полосы, связанные с собственными переходами  $4f$ -электронов ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Возбуждение их люминесценции происходит в результате переноса энергии межзонного перехода в полупроводнике на уровни  $\text{Eu}^{3+}$  и их собственного поглощения.

1. Selopal G.S., Zhao H., Tong X. et al. Highly stable colloidal “giant” quantum dots sensitized solar cells // *Adv. Funct. Mater.* 2017., V. 27., A. 1701468.

2. Tong X., Kong X.-T., Wang C. et al. Optoelectronic properties in near-infrared colloidal heterostructured pyramidal “giant” core/shell quantum dots // *Adv. Sci.* 2018., V. 5., A. 1800656.

3. Перов Э.И., Ирхина (Харнутова) Е.П., Ильина Е.Г. и др. Способ получения сульфида металла // Патент RU 2112743., 10.06.98., Бюл. № 16., 8 с.

4. Ирхина (Харнутова) Е.П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов: автореф. дис. канд. хим. наук. Барнаул: АлтГУ. 2000., 18 с.

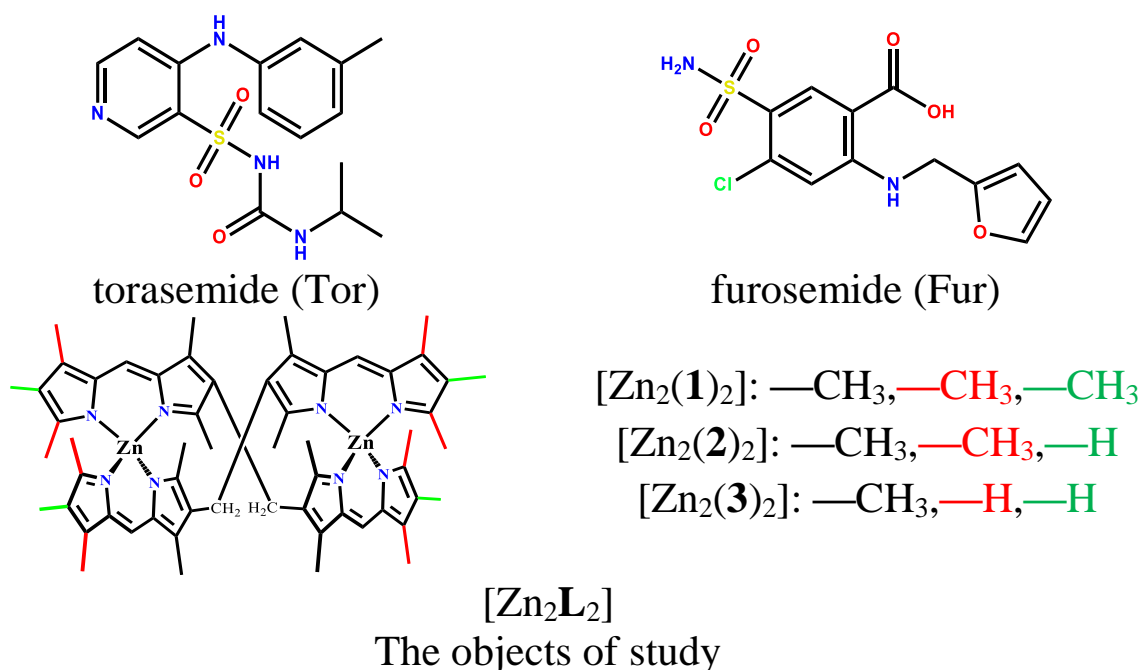
## FLUORESCENT DETECTION OF LOOP DIURETICS BY SENSORS BASED ON ZINC(II) BIS(DIPYRROMETHENATE)S

A.A. Ksenofontov<sup>1</sup>, M.M. Lukanov<sup>1,2</sup>, E.V. Antina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>G.A. Krestov institute of solution chemistry RAS, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup>Ivanovo state university of chemistry and technology, Ivanovo, Russia

In the abstract, results of study of zinc(II) bis(dipyrromethenate)s ([Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]s) sensorics for the loop diuretics detection are briefly presented (furosemide, torasemide) (see Fig.).



We present results of study of loop diuretics fluorescence detection using [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]s with a low detection limit in organic media. The fluorescent sensory materials based on ethyl cellulose doped with [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] have been developed. It has been shown that ones have high sensitivity to the loop diuretics presence (in 1-propanol the furosemide detection limit is 24 μg·mL<sup>-1</sup>, while torasemide detection limit is 43 μg·mL<sup>-1</sup>). The sensory materials were successfully used for loop diuretics detecting in human urine samples. The results show the loop diuretics detection using [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]s and fluorescent sensory materials based on them to be a simple and highly sensitive method of ones detection in organic media and human urine.

More information on the results presented can be obtained in the Ref. [1, 2].

1. Ksenofontov A.A., Lukanov M.M., Antina E.V. Fluorescent detection of loop diuretics by sensors based on zinc(II) bis(dipyrromethenate)s // *Dyes and Pigments*. 2020., V. 179., P. 108389.

2. Ksenofontov A.A., Stupikova S.A., Bocharov P.S., Lukanov M.M., Ksenofontova K.V., Khodov I.A., Antina E.V. Novel fluorescent sensors based on zinc(II) bis(dipyrromethenate)s for furosemide detection in organic media // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019., V. 382., P. 111899.

**СЕКЦИЯ**

**ФОТОХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ  
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ,  
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
В ФОТОХИМИОТЕРАПИИ**

*Е.М. Глебов<sup>1,2</sup>, А.А. Шушаков<sup>1,2</sup>, И.П. Поздняков<sup>1,2</sup>,  
В.Ф. Плюснин<sup>1,2</sup>, А.А. Мельников<sup>3,4</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия*

<sup>4</sup>*Высшая школа экономики, г. Москва, Россия  
glebov@kinetics.nsc.ru*

Фотохимиотерапия (ФХТ) представляет собой перспективный метод лечения онкологических заболеваний, основанный на фотопревращениях комплексов платиновых металлов.

По сравнению с традиционной фотодинамической терапией преимуществом ФХТ является независимость от содержания кислорода в тканях, что важно, поскольку многие опухолевые ткани гипоксичны. Несмотря на практическую важность, фундаментальная фотохимия комплексов, перспективных для ФХТ, исследована слабо. Мы ставим целью полное понимание фотофизических и фотохимических процессов в таких системах во временном диапазоне от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов.

Первыми кандидатами на использование в ФХТ считаются диазидные комплексы Pt(IV). Мы исследовали первичные фотопроцессы для комплексов *цис,транс,цис*-[Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) и *транс,транс,транс*-[Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) методами стационарного фотолиза, лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой кинетической спектроскопии [1]. Процесс фотолиза является многостадийным. Первая стадия представляет собой фотозамещение азидного лиганда на молекулу воды. Этот процесс является цепным. Первичной стадией является внутрисферный перенос электрона с азидна на центральный

катион с последующим выходом радикала  $\bullet\text{N}_3$  в объем растворителя. Пять интермедиатов Pt(IV) и Pt(III), ответственных за развитие цепного процесса, были зарегистрированы во временном диапазоне от 1 пс до 1 мс. Продолжительный фотолиз приводит к фотовосстановлению Pt(IV) до Pt(II). Цитотоксичность определяется комбинацией двух факторов: платинированием ДНК комплексами Pt(II) (по типу цисплатина) и реакциями азидного радикала.

Комплексы *cis, fac*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] (3) и *trans, cis, cis*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (4), образующиеся при растворении в воде *транс* и *цис*-изомеров комплекса [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>], обладают светоиндуцированной цитотоксичностью [2]. Под действием света 3 трансформируется в 4. Реакция 3→4 протекает в пикосекундном диапазоне через два последовательных интермедиата, идентифицированных как комплексы Ru(II) с различными наборами лигандов [3]. Облучение 3 приводит к последовательному обмену хлорид-ионов на молекулы воды и фотоокислению Ru(II) растворенным кислородом. Продукты обмена, комплексы Ru<sup>II</sup>Cl<sub>x</sub>(DMSO)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6-(x+y)</sub>, обеспечивают светоиндуцированную цитотоксичность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00246.

1. Shushakov A.A., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Vasilchenko D.B., Zadesenets A.V., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Glebov E.M. Primary photochemical processes for Pt(IV) diazido complexes prospective in photodynamic therapy of tumors // Dalton Trans. 2017., V. 46., № 29., P. 9440–9450.

2. Brindell M., Kulis E., Elmroth S.K.C., Urbanska K., Stochel G. Light-induced anticancer activity of [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] complexes // J.Med. Chem. 2005., V. 48., № 23., C. 7298–7304.

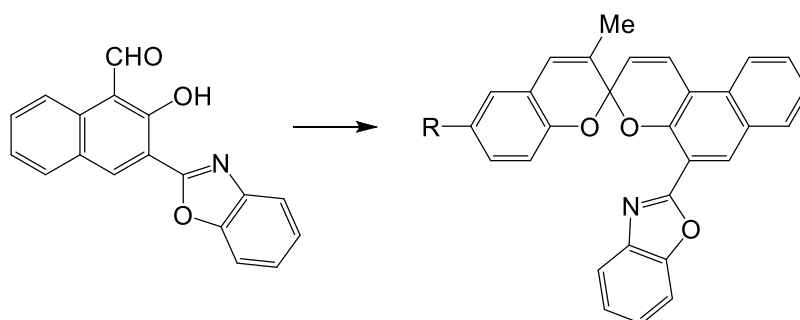
3. Matveeva S.G., Shushakov A.A., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Vasilchenko D.B., Zadesenets A.V., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Glebov E.M. *cis, fac*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] Complex exhibits ultrafast photochemical aquation / Rearrangement // Photochem. Photobiol. Sci. 2018., V. 17., № 9., P. 1222–1228.

**СИНТЕЗ, ФОТОХРОМИЗМ  
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ  
БЕНЗОКСАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ СПИРОБИПИРАНОВ**

*Е.В. Соловьева, А.В. Чернышев, Н.А. Волошин,  
И.А. Ростовцева, И.О. Тунаева, К.Е. Шепеленко,  
М.С. Галкина, А.В. Метелица*

*НИИ физической и органической химии Южного федерального  
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия  
evsoloveva@sfnu.ru*

Координационно-активные спиропираны, содержащие ионофорный фрагмент, имеют большое потенциальное значение для создания нового поколения фотоуправляемых сенсоров для мониторинга и визуализации ионов металлов в природных и биологических объектах [1, 2], в связи с чем получение подобных фотохромных спиропиранов, обладающих дополнительным координационным центром, и изучение их катионзависимого направления фотохромных превращений является актуальной задачей. Все известные в настоящее время спиропираны и спирооксазины, в том числе содержащие азольные заместители в *o*-положении к пирановому/оксазиновому атому кислорода, являются главным образом производными индолинового ряда. В продолжение работ по синтезу новых спиропиранов для фотоуправляемых хромогенных молекулярных систем с ионофорными фрагментами для фотодинамических хемосенсоров на катионы металлов, на основе 3-бензоксазолилзамещенного-2-гидрокси-1-нафталальдегида синтезированы спиробипираны **1a,b**, содержащие бензоксазольную группу *o*-положении к пирановому атому кислорода в качестве ионофорного фрагмента.



**1:** R = Br (**a**), R = MeO (**b**)

По данным ЯМР  $^1\text{H}$  и электронной спектроскопии поглощения спиропираны **1a,b** существуют в неполярных растворителях в спироциклической форме.

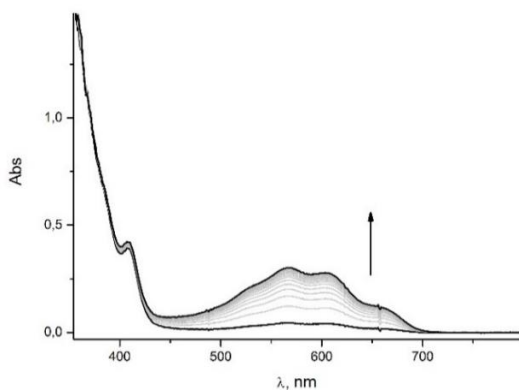


Рис. 1. Фотоокрашивание раствора **1a** при облучении УФ-светом,  $T = 220 \text{ K}$

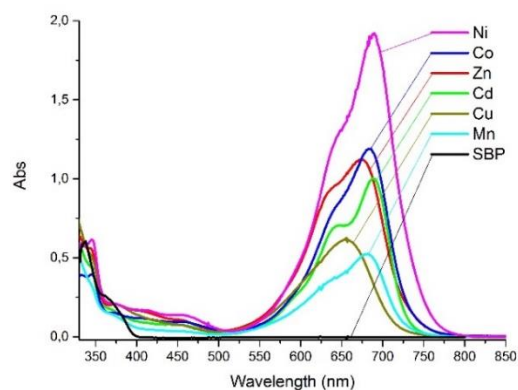


Рис. 2. Спектры поглощения **1a** до и после добавки солей металлов

Спиропираны **1a,b** демонстрировали фотохромные свойства при температуре ниже  $263 \text{ K}$  – облучение бесцветных растворов ( $\lambda_{max}^{abs} = 350\text{--}390 \text{ nm}$ ) спироциклических изомеров вызывало окрашивание, связанное с обратимым образованием мероцианиновых изомеров, характеризующихся структурированной полосой в области  $\lambda^{abs} = 590\text{--}700 \text{ nm}$  (см.рисунок 1). Добавление к растворам спиропиранов **1a,b** солей  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  приводило к быстрому появлению интенсивной окраски вследствие термической изомеризации спиробипиранов **1a,b** в комплексы мероцианиновой формы, полосы поглощения которых сдвинуты батохромно относительно полосы мероцианиновой формы (см.рисунок 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-70082 Стабильность).

1. Feringa B.L., Browne W.R. et. al. Molecular Switches 2<sup>nd</sup> ed., V. 1,2 // Wiley: Weinheim. 2011., 792 p.

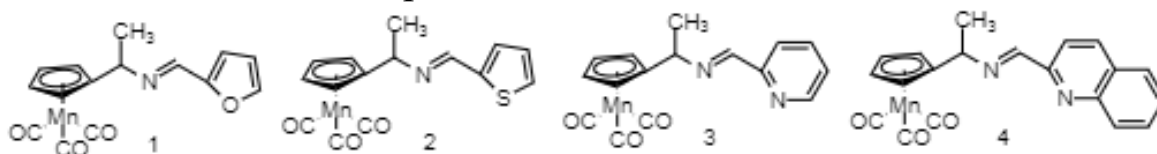
2. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: insights into mutual relations between complexing and photochromic properties // J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev. 2011., V. 12., P. 209.

# ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИМАНТРЕНИЛЭТИЛИМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ФРАГМЕНТ, СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

*Л.Н. Телегина, М.Г. Езерницкая, Т.В. Стрелкова,  
Е.С. Келбышева*

*Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмиянова, г. Москва, Россия  
porova-ln@mail.ru*

В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений науки является создание фотохромных систем. Эти системы могут служить основой для создания элементов памяти, агентов флуоресцентной микроскопии, хемосенсоров [1]. Нами было показано, что на основе производных циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (цимантрена), содержащих гетероциклические фрагменты, могут быть созданы меж- и внутримолекулярные фотохромные системы [2]. С целью создания эффективных внутримолекулярных фотохромных систем с легко изменяемыми параметрами нами была получена серия иминов (см. рисунок) и изучено их фотохимическое поведение методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.



Серия цимантренилэтилиминов, содержащих гетероциклический фрагмент

Мониторинг фотолиза соединений **1** и **2** в бензоле методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии показал образование только дикарбонильных хелатных комплексов со связью между атомом марганца и азотом иминной группы. При этом появляется в УФ новая полоса при 450 нм и цвет раствора изменяется с бледно-желтого на оранжевый. В закрытой системе в присутствии СО по спектральным данным наблюдается обратная темновая реакция, следовательно, соединения **1** и **2** образуют межмолекулярную фотохромную систему с иминными хелатами **1a** и **2a**. В отличие

от фотолиза соединений **1** и **2** при облучении соединения **3** образуются два типа хелатных комплексов, в которых Mn связан с атомом азота C=N группы и со связью между Mn-N пиридинового кольца. К сожалению, эти два типа комплексов имеют крайне близкие спектральные параметры, поэтому при переходе в темновой реакции от иминового хелата к пиридиновому не наблюдается фотохромных изменений в окраске раствора и параметры УФ-спектров оказываются близкими. Облучение соединения **4** по данным ИК-, ЯМР- и УФ-спектров приводит к образованию только хелатного комплекса со связью Mn-N гетероциклического фрагмента. В этом случае также наблюдается в присутствии CO обратная темновая реакция с образованием исходного трикарбонила, следовательно, они образуют межмолекулярную фотохромную пару.

Мониторинг фотолиза соединений **1–4** спектральными методами в ацетонитриле показал образование только ацетонитрильных комплексов, которые имеют новую полосу в УФ-спектрах при 410 нм, и в закрытой системе в присутствии CO медленно переходят в трикарбонильные комплексы. Изучение фотолиза в смеси бензол : ацетонитрил 100:1 продемонстрировало, что во всех случаях первоначально образуются хелатные комплексы, которые затем переходят в ацетонитрильные комплексы. Скорость образования комплексов с ацетонитрилом уменьшается в ряду **1>3>2>4**. Таким образом, на основе соединений **1–3** могут быть созданы эффективные хемосенсоры для веществ, содержащих n- и π-донорные группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-73-30036.

1. Tian H., Zhang J. Photochromic materials: preparation, properties and applications. Wiley-VCH: Weinheim. 2016., 440 p.

2. Telegina L.N., Kelbysheva E.S., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G., Smol'yakov A.F., Borisov Y.A. and Loim N.M. Synthesis and photochemical study of thiazolidine derivatives of cymantrene and the corresponding dicarbonyl chelates // Chemistry Select. 2019., V. 4., № 5., P. 1613–1617.

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАЗОНОВ –  
ПРОИЗВОДНЫХ  
N-АМИНО-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЯ**

***В.С. Ореховский***

*Технион – Израильский институт технологии, г. Хайфа, Израиль  
chorekho@gmail.com*

Показано, что по причине некорректного использования облучающего света (нефильтрованного, вместо требуемого монохроматического, с длиной волны  $\lambda = 313$  нм) в работе [1], проведённой группой сотрудников с участием автора настоящего доклада, дана не совсем верная интерпретация проведённой в фотореакторе реакции фотоциклизации гидrazонов – производных перхлората N-амино-2,4,6-трифенилпиридиния, предполагающая образование продукта фото-бисциклизации как вторую, последовательную стадию общего процесса циклизации, проходящую через фиксируемую стадию образования продукта моноциклизации по 6-членному циклу. Однако автором доклада показано, что фиксируемой промежуточной стадией является скошенная конформация перхлората N-(бензальамино)-2,4,6-трифенилпиридиния, временно образующаяся при воздействии более длинноволнового возбуждающего света, чем требуется для прохождения процесса фотоциклизации, параллельно этому процессу, но в дальнейшем также переходящая в циклическую форму, причём процесс фотоциклизации проходит с обеих сторон молекулы одновременно – как со стороны 6-членного, так и со стороны 5-членного цикла.

1. Tummyanskii Ya.R., Feygelman V.M., Makarova N.I., Knyazhanskii M.I., Kharlanov V.A., Orekhovskii V.S., Zhdanova M.P., Zvezdina E.A. // J. Photochem. & Photobiol., A.: Chem. 1990., V. 54., P. 91.

2. Katritzky A.R., Agha B., de Ville G.Z., Lunt E., Княжанский М.И., Тымянский Я.Р., Пыщев А.И. // ХГС. 1984., № 11., С. 1509.

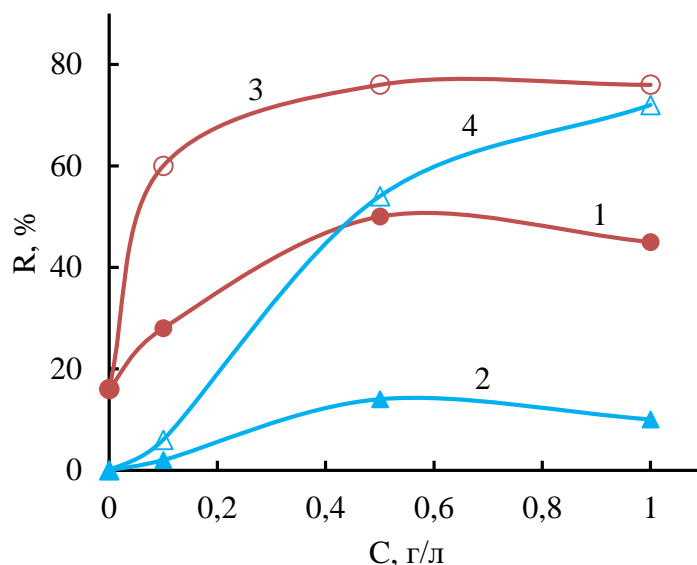
3. Попов Л.Д., Ореховский В.С., Ревинский Ю.В. и др. // ЖОХ. 2017., Т. 87., С. 753.

**ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО TiO<sub>2</sub>  
ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
ПОЛИАМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ***Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев, Е.В. Яковлева**Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия  
krop@uni.udm.ru*

Широкое практическое использование (около 200 тысяч тон в год) синтетических хелатирующих агентов ряда полиаминополикарбонатов, из которых на долю этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) приходится ~55%, а на долю диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) ~25%, связано с риском загрязнения окружающей среды. Низкая сорбционная способность ЭДТА/ДТПА и их плохая биоразлагаемость требуют разработки новых методов очистки сточных вод от этих комплексонов [1]. В настоящей работе исследовано фотохимическое разложение ЭДТА и ДТПА под действием УФ-света с использованием катализаторов на основе TiO<sub>2</sub>. Исходный TiO<sub>2</sub> был получен щелочным гидролизом TiCl<sub>4</sub> с последующей термической обработкой выпавшего осадка. Полученный образец по данным РФА является анатазом. Поверхность TiO<sub>2</sub> была модифицирована путем обработки водным раствором соли Fe(III) (содержание Fe(III) в полученном образце ~2% (по массе)). Водные растворы комплексонов в отсутствие (контрольный опыт) и в присутствии катализаторов облучались на воздухе УФ-светом (фотоминерализатор МУФ-3) при непрерывном перемешивании. Остаточная концентрация комплексонов в растворе определялась потенциометрическим титрованием раствором Cu(II) с использованием медьселективного электрода ЭЛИТ-227.

Увеличение степени фотоокисления комплексонов под действием катализаторов проявляется при небольшом времени облучения (1–15 минут). Максимальная эффективность фотоокисления ЭДТА/ДТПА достигается при содержании катализатора около 0,5 г/л, причем, Fe(III)-TiO<sub>2</sub> проявляет значительно большую активность, чем исходный TiO<sub>2</sub> (см. рисунок). Причиной этого может быть более эффективное

связывание ЭДТА/ДТПА с модифицированным  $\text{TiO}_2$  вследствие координационного взаимодействия с ионами  $\text{Fe(III)}$  на поверхности. Фоторазложение в присутствии  $\text{TiO}_2$  более эффективно в кислой среде ( $\text{pH} = 2-4$ ), в то время как для  $\text{Fe(III)-TiO}_2$  оно мало зависит от кислотности среды в интервале  $\text{pH} = 2-8$ . Эффективное фотокаталитическое окисление ЭДТА/ДТПА наблюдается только при концентрациях комплексонов ниже 1 ммоль/л. Во всех случаях фотодеструкция в присутствии  $\text{TiO}_2$  или  $\text{Fe(III)-TiO}_2$  идет легче в случае ЭДТА по сравнению с ДТПА (см. рисунок).



Зависимости степени фотоокисления ЭДТА (1, 3) и ДТПА (2, 4) от дозы катализатора: 1, 2 –  $\text{TiO}_2$ ; 3, 4 –  $\text{Fe(III)-TiO}_2$ .

Время облучения 5 мин;  $\text{pH} = 6,0$ ;  $C_{\text{ЭДТА/ДТПА}} = 0,1$  ммоль/л.

Таким образом, УФ-облучение водных растворов ЭДТА/ДТПА с концентрацией ниже  $\sim 30$  мг/л (в  $\sim 10$  раз выше безопасной концентрации этих комплексонов в окружающей среде) в присутствии модифицированного фотокатализатора  $\text{Fe(III)-TiO}_2$  (анатаз) в оптимальных условиях обеспечивает 80–100% деструкцию комплексонов.

1. Nowack V. Environmental chemistry of aminopolycarboxylate Chelating Agents // Environ. Sci. Technol. 2002., V. 36., № 19., P.4009–4016.

## PHOTOCHEMISTRY OF TRIS(TETRATHIAARYL)METHYL RADICALS

A.A. Kuzhelev<sup>1</sup>, V.M. Tormyshev<sup>1,2</sup>, V.F. Plyusnin<sup>2,3</sup>,  
O.Yu. Rogozhnikova<sup>1</sup>, M.V. Edeleva<sup>1,2</sup>, S.L. Veber<sup>2,4</sup>,  
E.G. Bagryanskaya<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>N.N. Vorozhtsov Novosibirsk institute of organic chemistry  
SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Novosibirsk state university, Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup>Voevodsky institute of chemical kinetics and combustion SB RAS,  
Novosibirsk, Russia

<sup>4</sup>International tomography center SB RAS, Novosibirsk, Russia  
plyusnin@kinetics.nsc.ru

During the last decades, persistent tris(2,3,5,6-tetrathiaaryl)methyl radicals (TAM) (Fig. 1) attracts great attention due to their applications for oximetry, EPR tomography and as spin labels in a pulsed dipolar EPR spectroscopy. Recently, it has been proposed to use the TAM radicals as a spin labels and/or partner for photoinduced spin labels. Thus, the questions of their photochemical stability and the mechanism of degradation under UV irradiation became very actual. In paper [5] the steady state and flash photolysis of TAM radicals were studied. The detailed mechanism of TAM phototransformations was proposed and confirmed by the NMR analysis of products.

The proposed mechanism (Fig. 2) of photochemical transformation includes sequential processes: (1) photoionization of TAM radical with a formation of corresponding carbocation; (2) further conversion of carbocation in aerobic condition into quinone and in anaerobic condition supposedly into aromatic carbene. In addition, the carbocation appearing as the intermediate species in TAM photolysis was synthesized and characterized by X-ray, NMR and UV spectroscopies.

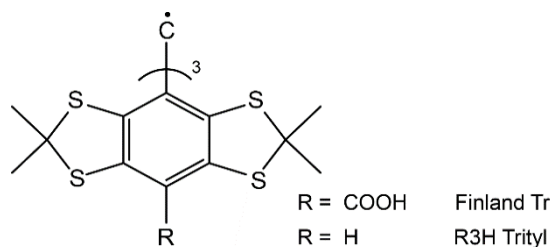


Fig. 1. Structures of typical tris(2,3,5,6-tetrathiaaryl)methyl radicals

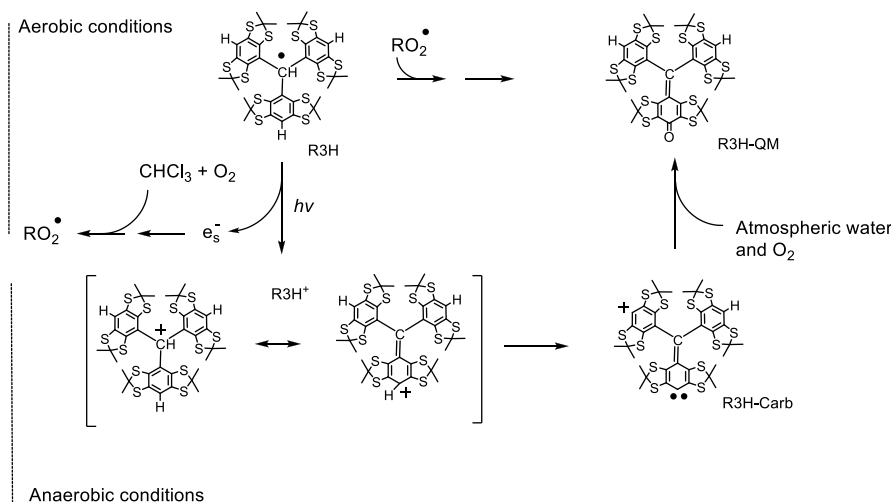


Fig. 2. The proposed mechanism for photochemical reactions of TAM radicals in chloroform solution

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant 14.W03.31.0034) and Russian Foundation for Basic Research (grant 20-03-00708). Steady-state and laser flash photolysis studies were supported by Russian Science Foundation (grant 18-13-00246).

1. Ardenkjær-Larsen J.H., Laursen I., Leunbach I., Ehnholm G., Wistrand L.G., Petersson J.S., Golman K. EPR and DNP properties of certain novel single electron contrast agents intended for oximetric imaging // *J. Magn. Reson.* 1998., V. 133., P. 1–12.

2. Owenius R., Eaton G.R., Eaton S.S. Frequency (250 MHz to 9.2 GHz) and viscosity dependence of electron spin relaxation of triarylmethyl radicals at room temperature // *J. Magn. Reson.* 2005., V. 172., P. 168–175.

3. Kuzhelev A.A., Trukhin D.V., Krumkacheva O.A., Strizhakov R.K., Rogozhnikova O.Y., Troitskaya T.I., Fedin M.V., Tormyshev V.M., Bagryanskaya E.G. Room-temperature electron spin relaxation of triarylmethyl radicals at the X- and Q-Bands // *J. Phys. Chem. B.* 2015., V. 119., P. 13630–13640.

4. Liu Y., Villamena F.A., Zweier J.L. Highly stable dendritic trityl radicals as oxygen and pH probe // *Chem. Commun.* 2008., P. 4336–4338.

**СЕКЦИЯ**

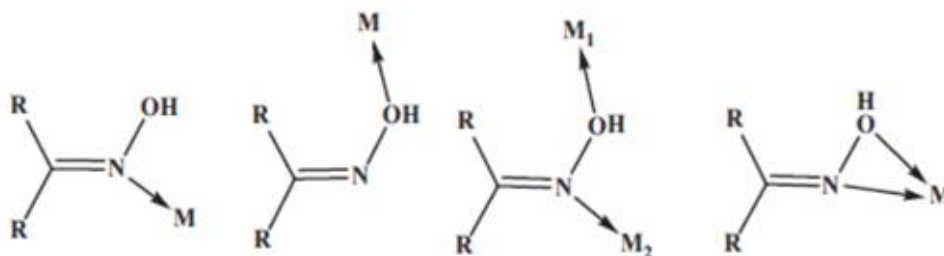
**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

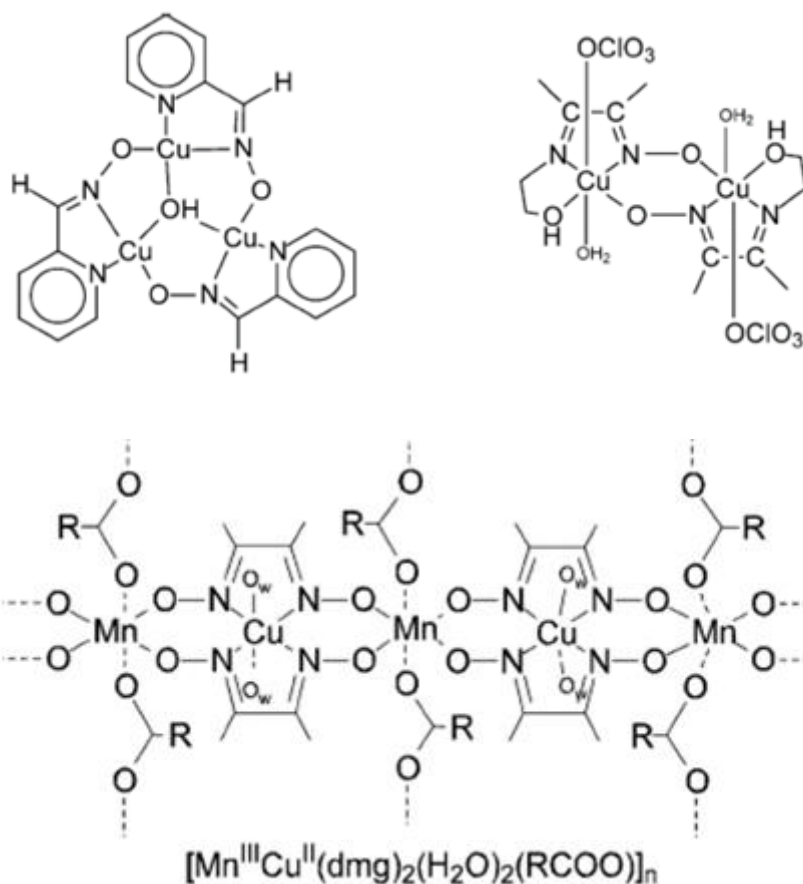
**КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ И МАГНИТНЫЕ  
СВОЙСТВА ГОМО- И ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ  
ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИМАТОВ**

*В.В. Луков, И.Н. Щербаков, Ю.П. Туполова, К.Б. Гишко,  
Л.Д. Попов, С.И. Левченков*

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

Обменно-связанные комплексы, в которых спин-спиновое взаимодействие между парамагнитными ионами металлов транслируется через мостиковые фрагменты различного состава и структуры, являются одними из наиболее изучаемых объектов у исследователей, занимающихся направленным поиском новых магнитоактивных материалов. Одной из главных задач является определение фундаментальных основ природы магнитного обмена, что представляется возможным при детальном анализе систематических рядов близких по свойствам соединений. В предлагаемом сообщении предполагается проведение систематического анализа магнетоструктурных корреляций в металл-оксиматах – важных модельных объектах при разработке стратегии направленного дизайна одно-, двух- и трехмерных магнитно-упорядоченных гомо- и гетероядерных структур с целью выявления влияния мостиковых оксиматных фрагментов на характер и силу обменных эффектов. Способы координации оксимов и некоторые типы би- и полиядерных комплексов с данными системами представлены ниже:





Развитие исследований комплексообразующей способности подобных лигандных систем и анализ физико-химических свойств их комплексов широкого ряда ионов металлов весьма актуально и вследствие того, что, например, гидразоны и азометины оксимов и координационные соединения на их основе обладают высокой биологической, фото-, термохромной и каталитической активностью, проявляют жидкокристаллические и флуоресцентные свойства. Кроме того, синтез полиядерных металл-оксиматных кластеров с нерегулярной спиновой структурой является более перспективным способом получения высокоспиновых молекул по сравнению с классическим подходом достижения строгой ортогональности “магнитных орбиталей”. Результаты анализа магнитных свойств металл-оксиматных кластеров, полученные в рамках классической феноменологической теории обмена, сопоставлены с выводами современных высокоуровневых квантово-химических расчетов параметров обменного взаимодействия.

**ПОРФИРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)  
КАК АКЦЕПТОРНЫЕ ЛИГАНДЫ  
В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ  
С ФОТОИНДУЦИРОВАННЫМ ПЕРЕНОСОМ  
ЭЛЕКТРОНА**

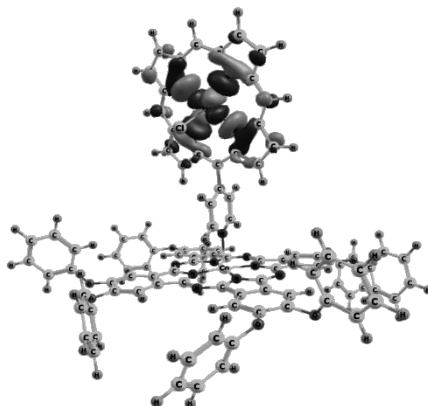
*Н.Г. Бичан<sup>1</sup>, Е.Н. Овченкова<sup>1</sup>, А.О. Цатурян<sup>2</sup>, Н.О. Кудрякова<sup>1</sup>,  
Т.Н. Ломова<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
г. Иваново, Россия*

*<sup>2</sup>НИИ Физической и органической химии,  
г. Ростов-на-Дону, Россия  
bng@isc-ras.ru*

Особое место среди макрогетероциклических комплексов d-металлов занимают порфириновые комплексы золота(III), которые могут выполнять роль акцепторов электронов в супрамолекулярных системах с фотоиндуцированным переносом электронов [1, 2].

В докладе представлены данные по изучению реакции образования супрамолекулярного комплекса на основе (октакис-3,5-ди-*трет*-бутилфеноксифталоцианинато)кобальта(II) и 2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил,5-(4-пиридил)порфинато)золота(III) хлорида (ClAuP) (см. рисунок).



Оптимизированная структура супрамолекулярной системы.  
Вид молекулярных орбиталей Beta –LUMO

Реакция самосборки данной системы изучена спектрофотометрическим методом молярных отношений в среде *орто*-дихлорбензола при 298 К и методом избыточных концентраций. В ЭСП при различных добавках ClAuP

( $2,68 \cdot 10^{-5} \div 8,03 \cdot 10^{-5}$  моль/л) наблюдается увеличение интенсивности  $Q$ -полосы при 677 нм и её гипсохромное смещение на 4 нм. Было установлено, что конечным продуктом реакции является донорно-акцепторный комплекс состава 1:1. Полученная донорно-акцепторная диада охарактеризована данными ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Для данной системы были проведены квантово-химические расчеты DFT. Энергетическая разница между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями (МО) составляет 0,96 эВ. Фотоэлектрохимические испытания  $\text{TiO}_2$ -электрода, модифицированного синтезированной системой при облучении светом с  $\lambda = 365$  нм показывают значения  $\text{IPCE}^{365\text{нм}}$  около 65%. Ранее были получены значения  $\text{IPCE}^{365\text{нм}}$  для фуллерен-содержащих систем на основе данного фталоцианина, их величина составляла около 60% [3]. Таким образом, предварительные фотоэлектрохимические испытания показывают перспективу использования порфиринов золота(III) в качестве акцепторных лигандов.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” и при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук: МК-1741.2020.3.

1. Poddutoori P.K., Lim G.N., Vassiliev S., D'Souza F. Ultrafast charge separation and charge stabilization in axially linked tetrathiafulvalene–aluminum(III) porphyrin–gold(III) porphyrin reaction center mimics // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015., V. 17., P. 26346–26358.

2. El-Khouly M.E., Fukuzumi S. Light harvesting a gold porphyrin–zinc phthalocyanine supramolecular donor–acceptor dyad // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2016., V. 15., P. 1340–1346.

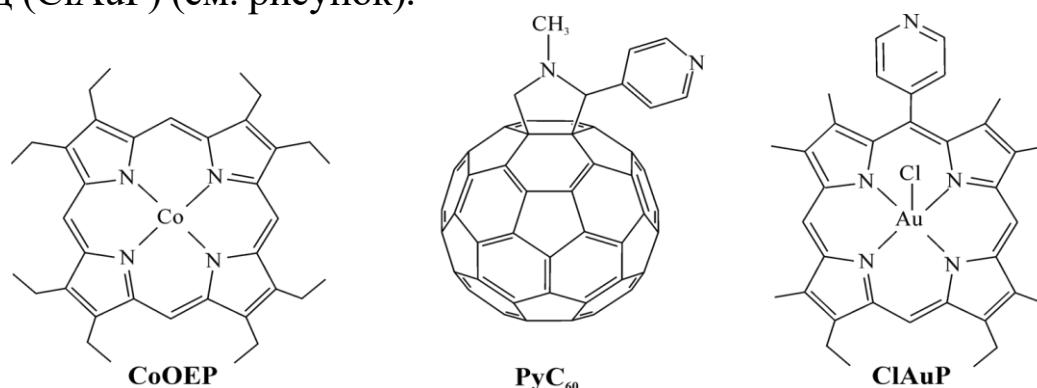
3. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Tsaturyan A.A., Kudryakova N.O., Gruzdev M.S., Gostev F.E., Shelaev I.V., Nadtochenko V.A., Lomova T.N. Effects of a central atom and peripheral substituents on photoinduced electron transfer in the phthalocyanine–fullerene donor–acceptor solution-processable dyads // *J. Phys. Chem. C.* 2020., V. 124., P. 4010–4023.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНА КОБАЛЬТА(II) И АКЦЕПТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ: ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНА И ПОРФИРИНА ЗОЛОТА(III)

*Н.Г. Бичан, Е.Н. Овченкова, Н.О. Кудрякова, Т.Н. Ломова*  
 Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
 г. Иваново, Россия  
 bng@isc-ras.ru

Возможность построения аксиально координированных комплексов с акцепторными лигандами на основе металлопорфиринов через связь металл-азот, металл-кислород позволяет обеспечить эффективное взаимодействие составляющих молекулярных комплексов и более близкую имитацию системы естественного фотосинтеза, в которой в процессе переноса электрона участвует аксиально связанная аминокислота [1].

В работе представлены данные по изучению процессов самосборки супрамолекулярных систем на основе 2,3,7,8,12,13,17,18-(октаэтилпорфинато)кобальта(II) (CoOEP) с акцепторными лигандами различной природы. В качестве последних выступали 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (PyC<sub>60</sub>) и 2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил,5-(4-пиридил)порфинато)золота(III) хлорид (ClAuP) (см. рисунок).



Кинетику двусторонних реакций CoOEP с PyC<sub>60</sub> в толуоле и с ClAuP в дихлорбензоле изучали спектрофотометрически при 298 К в диапазоне концентраций PyC<sub>60</sub> и ClAuP методом избыточных концентраций. Растворы CoOEP, PyC<sub>60</sub>, ClAuP в соответствующих растворителях готовили непосредственно

перед использованием. При взаимодействии CoOEP с  $\text{RuC}_{60}$  в толуоле полоса при 394 нм падает и растёт новая полоса Core при 419 нм. Такие изменения в ЭСП говорят об образовании шестикоординированного комплекса кобальта(II), то есть в процессе самосборки образуется донорно-акцепторная триада [2]. В случае реакции CoOEP с ClAuP в ЭСП наблюдается падение интенсивности полосы Core при 392 нм. ЭСП реагирующей системы снимали с использованием в качестве нулевой линии спектр  $\text{RuC}_{60}$  или ClAuP той же концентрации, что и в рабочем растворе. Исследование фотоактивности диоксид-титанового электрода, модифицированного донорно-акцепторными системами и их компонентами, показало, что все плёнки (слои модификаторов) являются фоточувствительными. Важно отметить, что значения плотности фототока для донорно-акцепторных комплексов больше, чем для отдельных составляющих.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” и при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области (№ 18-43-370022 (синтез и исследования донорно-акцепторного комплекса порфирина кобальта с замещенным фуллереном)), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук: МК-1741.2020.3 (в части фотоэлектрохимических исследований, получения и изучения супрамолекулярного комплекса с порфирином золота(III)).

1. Arlt T., Schmidt S., Kaiser W., Lauterwasser C., Meyer M., Scheer H., Zinth W. The accessory bacteriochlorophyll: a real electron carrier in primary photosynthesis // Proc. Nat. Acad. Sci. 1993., V. 90., P.11757–1176.

2. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O., Ksenofontov A.A., Gruzdev M.S., Lomova T.N. Self-assembled cobalt(II)porphyrin–fulleropyrrolidine triads via axial coordination with photoinduced electron transfer // New J. Chem. 2018., V. 42., P. 12449–12456.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 2-АРИЛГИДРАЗОНО-  
1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Н.Ю. Исаева<sup>1</sup>, В.Т.Н. Ань<sup>1</sup>, А.Н. Утенышев<sup>2,3</sup>,  
М.А. Рябов<sup>1</sup>, О.В. Ковальчукова<sup>1,4</sup>*

*<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия*

*<sup>3</sup>Первый Московский государственный медицинский  
университет им. И.М. Сеченова, г. Москва, Россия*

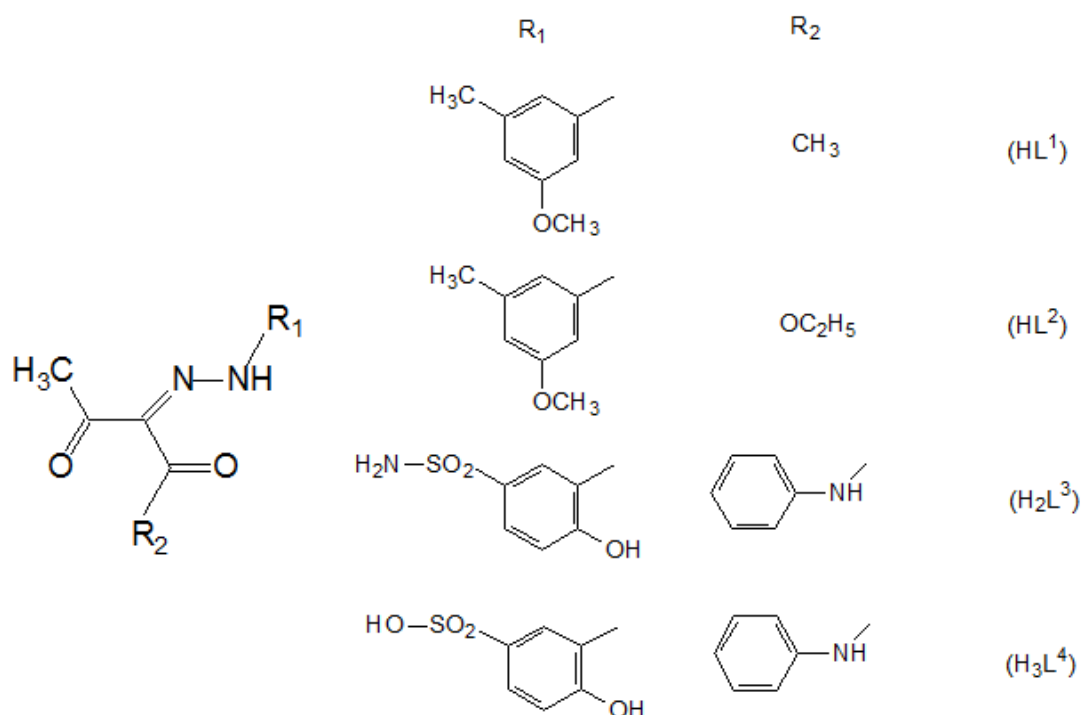
*<sup>4</sup>Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина,  
г. Москва, Россия  
shtirlitz1984@mail.ru*

1,3-Дикарбонильные арилгидразоны привлекают большое внимание исследователей. Они служат строительными блоками в органическом синтезе, используются в качестве красителей и пигментов, пищевых добавок и лекарственных препаратов. Присутствие в их составе высокореакционных центров (гидразонного и  $\beta$ -дикарбонильного фрагментов) и введение дополнительных электронодонорных кислотных и основных центров приводит к возможности многочисленных таутомерных и ионных превращений и высокой реакционной активности в реакциях комплексообразования.

В настоящей работе описаны синтез и исследование строения и свойств комплексных соединений меди(II), никеля(II), цинка(II), кадмия(II) и магния(II) с рядом производных 1,3-дикарбонильных арилгидразонов (см. схему).

Совокупностью спектральных (ИК, ЭСП, ЯМР), рентгеноструктурных исследований и квантово-химического моделирования определены спектральные характеристики ионных и таутомерных превращений, а также пространственное и электронное строение исходных органических лигандов и их металлокомплексов.

Установлено, что в некоординированной форме органические молекулы существуют в виде гидразо-таутомеров, стабилизированных сильными внутримолекулярными Н-связями.



В процессе комплексообразования происходит ионизация лигандов с разрывом водородных связей. Комплексные соединения магния с H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> и H<sub>3</sub>L<sup>4</sup> имеют полимерную структуру. Дополнительные координационные связи образуются с атомами кислорода сульфоновых и сульфамидных групп соседних молекул. Остальные выделенные металлокомплексы мономерные, координация осуществляется через атом кислорода одной карбонильной группы и депротонированный атом азота гидразо-группы органических лигандов.

Методами РСА, квантово-химического моделирования и ЭПР определены особенности металлохелатных циклов и электронное строение ионов-комплексообразователей.

Методом спектрофотометрического титрования в водно-этанольных растворах изучены процессы комплексообразования, определены составы соединений, рассчитаны константы их образования.

## ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

*Е.С. Келбышева, М.Г. Езерницкая, Т.В. Стрелкова,  
А.Ф. Смольяков, Л.Н. Телегина*

*Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия  
kellena80@mail.ru*

В последнее время активно изучаются и используются в катализе полулабильные полидентатные металлические комплексы, содержащие одну или две координационные группы, жесткий и/или мягкий донор. Комплексы, в которых присутствует атом серы, обладают рядом интересных свойств и применяются в качестве катализаторов, биоактивных соединений, компонентов фотохромных систем и флуоресцентных меток. Преобразование серосодержащих соединений до сих пор вызывает широчайший интерес [1]. Ранее нами были получены соединения цимантрена, содержащие такие донорные функциональные группы как: меркапто, сульфидная и дисульфидная группы. В данной работе мы изучали фотохимические свойства соединений с двумя цимантренильными фрагментами и одним или двумя атомами серы (см. схему).

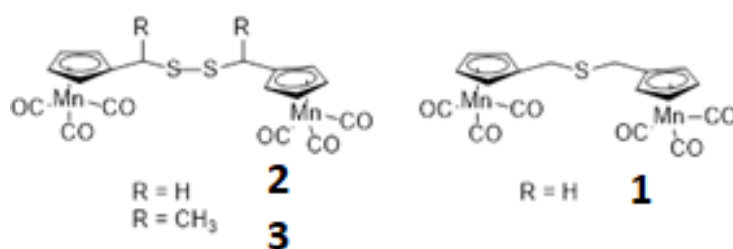
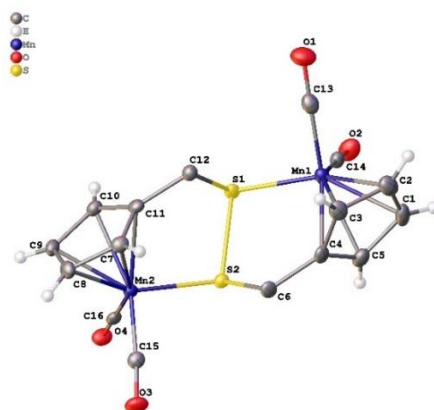


Схема 1

Мониторинг фотолиза методом  $^1H$  ЯМР спектроскопии моносulfида **1** с двумя цимантренильными фрагментами в открытой системе с удалением CO приводит к неидентифицируемой смеси продуктов. При этом мониторинг фотолиза **1** и темновой обратной реакции продуктов фотолиза в

бензоле в присутствии СО свидетельствует об образовании нового дикарбонильного четырехчленного хелатного комплекса **1a** с полосами в области 1870 и 1937  $\text{cm}^{-1}$ , который обратно переходит в исходное трикарбонильное соединение **1** с  $t_{1/2} = 150$  минут. Введение в реакционную смесь трифенилфосфина стабилизирует образование хелатного комплекса со связью Mn–S, который в течение суток переходит в дикарбонильный комплекс с трифенилфосфином. Более сложная ситуация возникает в случае фотолиза соединений **2** и **3**. При облучении растворов **2** или **3** образуется по три дикарбонильных хелата **2a–c** и **3a–c** с близкими спектральными свойствами. Один из комплексов **2a** был выделен, и его структура доказана с помощью РСА (см. рисунок). Для определения и доказательства структур образующихся полулабильных комплексов были использованы также методы ЯМР- и ИК-спектроскопии.



Структура соединения **2a**

Таким образом, методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и методом РСА, было установлено что четырехчленные хелатные комплексы Mn–S оказываются менее стабильными, чем пятичленные хелаты Mn–S, а также показаны различия в фотохимическом поведении моно- и дисульфидов дицимантренилалкил моно- и дисульфидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 17-73-30036.

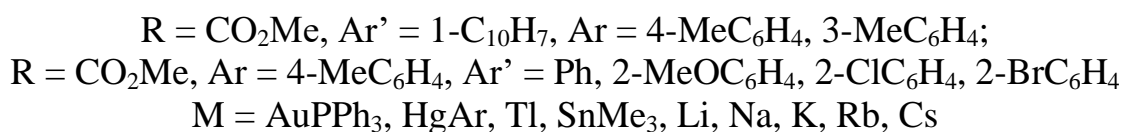
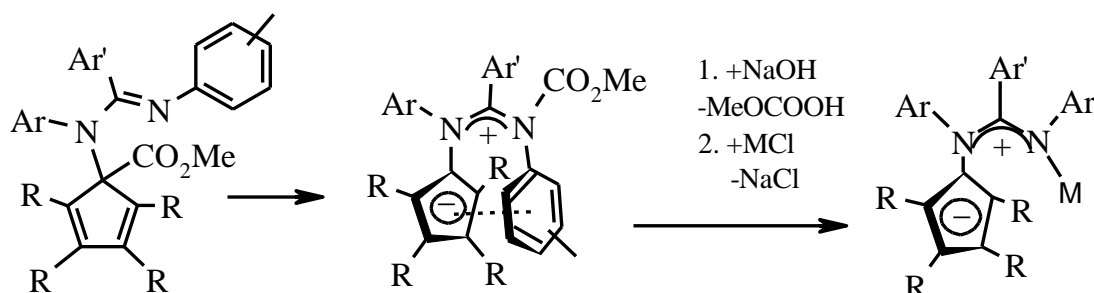
1. Whitham G.H. Organosulfur chemistry. Oxford University Press, Oxford. 1995., 91 p.

**ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С БОКОВЫМИ  
ДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ***И.Е. Михайлов, Г.А. Душенко, В.И. Минкин**НИИ физической и органической химии Южного федерального  
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия  
mie@sfnedu.ru*

Металлокомплексы с циклопентадиеновыми (*Cp*) лигандами являются одними из наиболее распространенных и важных соединений из-за их широкого и разнообразного использования в металлоорганической и координационной химии, а также в промышленном производстве. Уникальными свойствами эти соединения обладают, прежде всего, благодаря присутствию в них *Cp*-лигандов, легко меняющаяся гаптосвязываемость ( $\eta^{1-3}$ ,  $\eta^5$ ) которых делает возможным их гибкое приспособление к электронным и стерическим требованиям центрального атома металла, результатом чего является обширная химия этих комплексов. Высокая структурная вариабельность *Cp*-лигандов, позволяющая вводить в пятичленное кольцо различные заместители (от 1 до 5), а так же возможность осуществлять их модификацию путем создания максимальных стерических затруднений в хиральных заместителях для увеличения асимметрической индукции вокруг центрального атома во время катализа, позволяет использовать эти комплексы в качестве высокоэффективных катализаторов энантиоселективных реакций. Такая целенаправленная модификация может быть осуществлена путем введения в *Cp*-кольцо подходящей боковой цепи с донорным заместителем на ее конце. В этом случае образуется хелатный узел, состоящий из двух фрагментов: *Cp*-системы с «мягкой» донорной функцией и «жесткого» донора боковой цепи. Размер, гибкость и донорная способность боковой цепи играют важную роль в стабилизации и проявлении каталитических свойств образующегося металлокомплекса.

Так, нами в результате невырожденной перегруппировки производных пентазамещенного циклопентадиена с *N*-донорной боковой цепью были получены хиральные амидинил-*Cp*-лиганды. В качестве заместителей в *Cp*-кольце были выбраны

метоксикарбонильные группы (CO<sub>2</sub>Me), способные повышать растворимость металлокомплексов в полярных и водно-органических средах, а также экранировать металлоцентр, увеличивая стабильность образующихся комплексов.



Для реализации внутримолекулярной координации терминальной *N*-донорной группой хелатированного *Sr*-фрагментом металлоцентра были выбраны имеющие подходящую длину амидинильные группы, а для лишения элементов симметрии этих соединений в амидиновую триаду к углеродному атому был введён асимметричный арильный заместитель неспособный свободно вращаться вокруг простой С–С связи из-за пространственных затруднений.

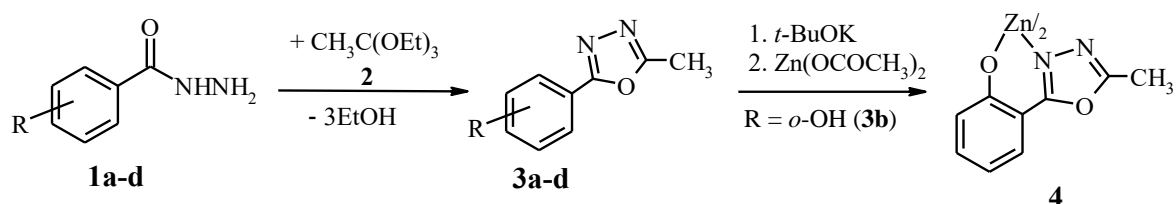
Строение амидинил-*Sr*-лигандов и их комплексов с Li, Na, K, Rb, Cs, Sn, Tl, Au и Hg было установлено методами РСА, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК-, УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии. Оказалось, что сами амидинил-*Sr*-лиганды и их комплексы с Sn, Tl, Au и Hg из-за сильного координационного взаимодействия металла (водорода) с *Sr*-фрагментом лиганда и атомом азота боковой цепи являются структурно жесткими и хиральными как в кристаллическом состоянии, так и в растворах различной полярности вплоть до 180 °С. Напротив, комплексы с Li, Na, K, Rb и Cs в полярных растворителях (CD<sub>3</sub>CN, ДМФА-d<sub>7</sub>) или в неполярных растворителях в присутствии соответствующего краун-эфира быстро рацемизируются уже при 22 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00095а).

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ  
СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА Zn(II)  
С 2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-5-МЕТИЛ-1,3,4-  
ОКСАДИАЗОЛОМ**

*И.Е. Михайлов, Ю.М. Артюшкина, Г.А. Душенко, В.И. Минкин  
НИИ физической и органической химии Южного федерального  
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия  
mie@sfnedu.ru*

1,3,4-Оксадиазолы и их хелатные металлокомплексы широко используются для получения интенсивно излучающих в коротковолновой области видимого спектра органических и металлокомплексных люминофоров [1, 2], а также в качестве флуоресцентных хемосенсоров на катионы «тяжелых» металлов. С целью расширения круга соединений этого класса и изучения их спектрально-люминесцентных свойств нами, при кипячении ацилгидразидов **1a-d** с триэтилортоацетатом **2**, были получены 2-арил-5-метил-1,3,4-оксадиазолы **3a-d**. Хелатный Zn(II) комплекс **4** состава L<sub>2</sub>Zn был получен кипячением в метаноле оксадиазола **3b** с 0,5 эквивалента Zn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в присутствии *tert*-BuOK.



R = H (a), *o*-OH (b), *o*-OMe (c), *p*-OMe (d)

В спектрах поглощения оксадиазолов **3a-d** максимум длинноволновой полосы, обусловленный электронными S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> переходами π→π\*-типа, лежит в районе 272–316 нм, что согласуется с их структурами типа **3**. При УФ-облучении оксадиазола **3b** наблюдается образование короткоживущего фототаутомера, в результате внутримолекулярного переноса протона с фенольного кислорода на ближайший к нему атом азота оксадиазольного цикла. Об этом свидетельствуют его спектры флуоресценции в изооктане и CH<sub>3</sub>CN, в которых наряду с коротковолновой полосой (λ<sup>фл.</sup><sub>макс.</sub> = 332–339 нм, φ = 0,005–0,007) от бензоидной формы **3**, присутствует и длинноволновое излучение (λ<sup>фл.</sup><sub>макс.</sub> = 475–490 нм, φ = 0,001–0,004) от образовавшегося по ESIPT-механизму

фототаутомера. Однако в спектре испускания оксадиазола **3b** в ДМСО присутствует только одна интенсивная коротковолновая полоса ( $\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}} = 346$  нм,  $\phi = 0,15$ ), отнесенная по спектрам возбуждения флуоресценции к бензоидной структуре **3**, что объясняется образованием ингибирующей ESIPT-процесс прочной межмолекулярной водородной связи между фенольным гидроксилем оксадиазола **3b** и высокополярным апротонным ДМСО. Оксадиазолы **3a,c,d**, в которых ESIPT-процесс невозможен из-за отсутствия в них подвижного протона *орто*-фенольного гидроксила, интенсивно излучают в коротковолновой области видимого спектра ( $\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}} = 300\text{--}339$  нм,  $\phi = 0,11\text{--}0,63$ ).

Максимум длинноволновой полосы поглощения цинкового комплекса **4** сдвигается в красную область ( $\lambda_{\text{макс.}} = 348\text{--}359$  нм) по сравнению с оксадиазолами **3a-d** из-за наличия в нем полосы переноса заряда между лигандом и металлом, а максимум его единственной полосы люминесценции ( $\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}} = 413\text{--}419$  нм) находится между испусканием бензоидной структуры **3b** и ее фототаутомера. Жесткая структура комплекса **4** препятствует его безизлучательной дезактивации, и он интенсивно люминесцирует, ( $\phi = 0,36\text{--}0,55$ ) как в полярных, так и неполярных растворителях в фиолетовой области видимого спектра, что позволяет отнести его к эффективным металлокомплексным люминофорам, а лиганд **3b** может быть использован в качестве хемосенсора на катион цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета, 2020 г. (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации).

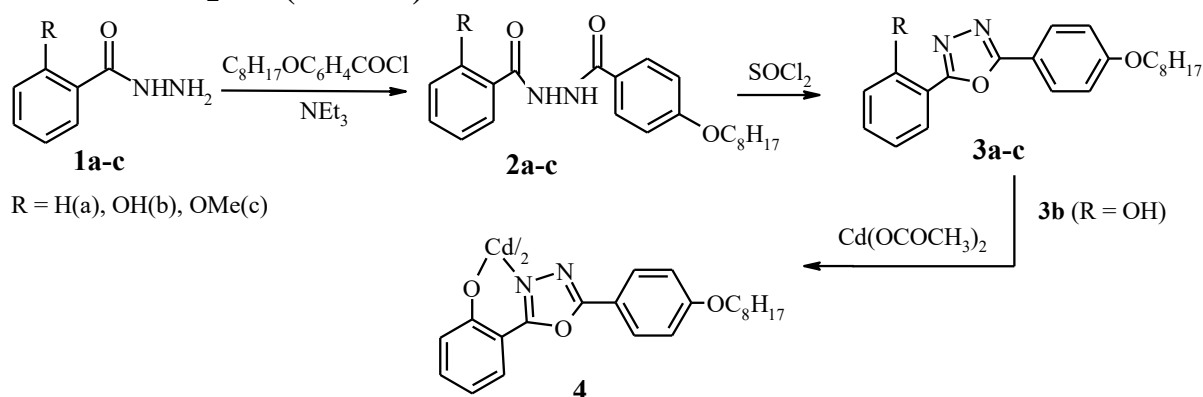
1. Mikhailov I.E., Popov L.D., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Dushenko G.A., Revinskii Yu.V., Minkin V.I. Synthesis and crystal structure of novel fluorescent 1,3,4-oxadiazole-containing carboxylate ligands. // J. Mol. Struct. 2018., V. 1157., P. 374–380.

2. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 2-арил-5-метил-1,3,4-оксадиазолов и комплекса 2-(2-гидроксифенил)-5-метил-1,3,4-оксадиазола с цинком(II). // Известия АН. Сер. Хим. 2020., № 1., С. 176–178.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2,5-ДИАРИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ И ИХ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА С КАДМИЕМ(II)

*И.Е. Михайлов, Ю.М. Артюшкина, Г.А. Душенко, В.И. Минкин*  
 НИИ физической и органической химии Южного федерального  
 университета, г. Ростов-на-Дону, Россия  
 mie@sfnedu.ru

Повышенный интерес к 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолам и их производным обусловлен высокой биологической активностью этих соединений, а также их уникальными спектрально-люминесцентными и фотофизическими свойствами, что позволяет получать на их основе широко востребованные люминофоры, интенсивно излучающие в коротковолновой области видимого спектра [1, 2]. Для расширения круга органических и металлокомплексных люминофоров оксадиазольным фрагментом и изучения их спектрально-люминесцентных свойств нами были получены 2-арил-5-(4-октилоксифенил)-1,3,4-оксадиазолы **3a-c** и растворимый в органических средах за счет присутствия в нем длинного алкильного заместителя хелатный комплекс кадмия(II) **4** состава  $L_2Cd$  ( $L = 3b$ ).



В спектрах поглощения оксадиазолов **3a-c** максимум длинноволновой полосы, обусловленный электронными  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами, лежит в районе 318–335 нм, что соответствует их бензоеидной структуре. В спектрах испускания оксадиазола **3b** присутствуют две полосы с низкой интенсивностью: коротковолновая ( $\lambda_{\text{фл. макс.}}^{\text{фл.}} = 358\text{--}378$  нм,  $\phi = 0,001\text{--}0,004$ ) с нормальным ( $2098\text{--}3665$  см<sup>-1</sup>) и длинноволновая ( $\lambda_{\text{фл. макс.}}^{\text{фл.}} = 469\text{--}483$  нм,  $\phi = 0,001\text{--}0,005$ ) с аномально высоким ( $8529\text{--}9416$  см<sup>-1</sup>)

сдвигом Стокса. По данным спектрам возбуждения флуоресценции коротковолновая люминесценция была отнесена к исходной 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 оксадиазола **3b** в результате ESIPT-процесса. Оксадиазолы **3a,c**, в которых ESIPT-процесс невозможен из-за отсутствия в них подвижного протона фенольного гидроксила, излучают с высоким квантовым выходом в близкой области спектра ( $\lambda_{\text{фл. макс.}}^{\text{фл.}} = 352\text{--}377$  нм,  $\phi = 0,73\text{--}0,92$ ) с нормальным сдвигом Стокса ( $2694\text{--}5347$  см<sup>-1</sup>).

Хотя кадмиевый комплекс **4** поглощает в CH<sub>3</sub>CN и ДМСО в более длинноволновой области спектра ( $\lambda_{\text{макс.}} = 372, 373$  нм), чем оксадиазолы **3a–c**, из-за наличия в нем полосы переноса заряда между лигандом и металлом, максимум его единственной полосы люминесценции (CH<sub>3</sub>CN,  $\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}} = 432$  нм; ДМСО,  $\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}} = 443$  нм) находится между испусканием бензоидной структуры и фототаутомером. Жесткая конфигурация металлокомплекса **4** препятствует безизлучательной дезактивации его возбужденного состояния, и он интенсивно излучает с высоким квантовым выходом ( $\phi = 0,28 - 0,35$ ) в фиолетовой области видимого спектра, что позволяет отнести его к эффективным люминофорам, а лиганд **3b** к хемосенсорам на токсичный катион кадмия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета, 2020 г. (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации).

1. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов и их хелатного комплекса с кадмием(II) // ЖОХ. 2019., Т. 89., В. 10., С. 1634–1640.

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.

## МЕДЛЕННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ТИОЦИАНАТОВ ЭРБИЯ И ИТТЕРБИЯ

*К.А. Бабешкин<sup>1</sup>, С.П. Петросяни<sup>1</sup>, А.В. Гавриков<sup>1</sup>,  
А.Б. Илюхин<sup>1</sup>, Е.В. Белова<sup>1,2</sup>, Н.Н. Ефимов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, г. Москва, Россия*

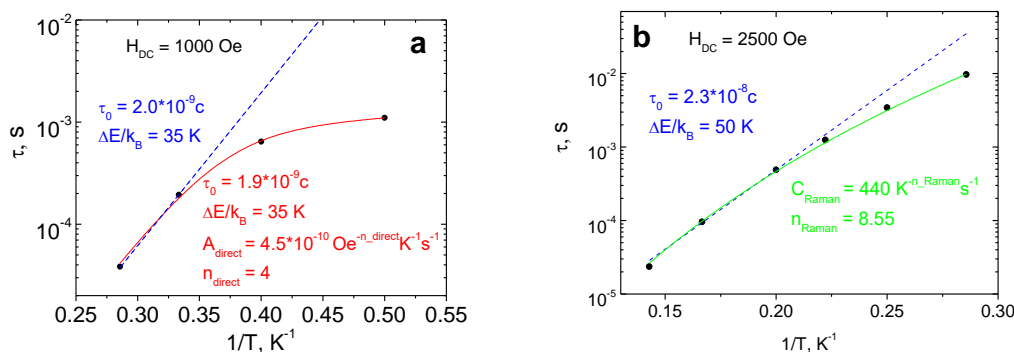
<sup>2</sup>*Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия  
bkonstantan@yandex.ru*

Поиск эффективных молекулярных магнетиков (SMM) – координационных соединений (КС), молекулы которых сохраняют остаточную намагниченность после выключения магнитного поля – является интенсивно развивающимся направлением исследований КС лантанидов. Важнейшие факторы, учет которых необходим при проведении подобных исследований: природа лантанида и особенности конфигурации координационного окружения (КО)  $\text{Ln}^{3+}$ , в частности, взаимное расположение донорных центров различной природы. В большинстве случаев для всего ряда  $\text{Ln}^{3+}$  молекулярные структуры тиоцианатных КС, полученных в одинаковых условиях, идентичны. Следовательно, изучение зависимости магнитных свойств от природы лантанида удобно проводить на примере комплексов Ln с лигандом  $\text{NCS}^-$ . Тиоцианатная природа КС в сочетании с изменением условий их синтеза позволяют уменьшить число факторов, влияющих на характеристики SMM, что делает их перспективными объектами для исследований в области молекулярного магнетизма.

Синтезированы и изучены две серии тиоцианатов Er и Yb: аква thiоцианаты  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1Er**, **1Yb**), молекулярные и ионные комплексы с 2,2'-бипиридином (bpy) и 1,10-фенантролином (phen):  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2(\text{NCS})_3] \cdot 0,5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2Er**, **2Yb**),  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{phen} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**3Er**, **3Yb**),  $[\text{Hbpy}][\text{Ln}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**4Er**, **4Yb**) и  $[\text{Hphen}][\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{NCS})_4]$  (**5Er**, **5Yb**).

Изучение магнитного поведения в переменном магнитном поле показывает, что все полученные комплексы проявляют свойства SMM во внешнем магнитном поле. Наиболее эффективными SMM

являются **4Er** и **1Yb**. Комплекс  $[\text{Hbpy}][\text{Er}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**4Er**), в котором КО  $\text{Er}^{3+}$  – квадратная антипризма, имеет наибольший барьер перемагничивания среди полученных нами комплексов эрбия ( $\Delta_{\text{eff}} = 35$  К). Акватиоцианат  $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1Yb**) с тригонально-антипризматическим окружением  $\text{Yb}^{3+}$  имеет значение  $\Delta_{\text{eff}}/k_B$ , равное 50 К, т.е. одно из наибольших для известных молекулярных комплексов Yb.



Зависимости времени релаксации комплексов **4Er**(a, 1000Э) и **1Yb** (b, 2500 Э) от обратной температуры. Пунктир – аппроксимации высокотемпературных участков механизмом Орбаха. Сплошные линии – аппроксимация (a) суммой прямого и орбаховского механизмов; (b) механизмом релаксации Рамана

С учетом проведенного анализа литературных данных для КС на основе  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , полученные результаты позволили предложить перспективные направления дизайна наиболее эффективных SMM, образованных катионами этих лантанидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-20155). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V., Plyukhin A.B., Belova E.V., Efimov N.N., Towards comparative investigation of Er- and Yb-based SMMs: the effect of the coordination environment configuration on the magnetic relaxation in the series of heteroleptic thiocyanate complexes // Dalton Transactions. 2019., V. 48., P. 12644–12655.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С АЗОМЕТИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА

*Ю.И. Балуда<sup>1</sup>, А.Н. Гусев<sup>1</sup>, I. Netec<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,  
г. Симферополь, Россия*

*<sup>2</sup>Central European Institute of Technology, Brno, Czech Republic  
yury.baluda@yandex.ru*

Синтез тетракоординированных комплексов кобальта(II) является одним из актуальных направлений поиска новых молекулярных магнетиков. В качестве лигандов с этой целью широко используются основания Шиффа. Важным фактором, определяющим проявление искомым свойств, является искажение координационного полиэдра, способствующее увеличению магнитной анизотропии. Настоящее исследование посвящено комплексным соединениям кобальта(II) с азометинами, полученными конденсацией 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она с 2-хлоранилином (HL1), 2-фторанилином (HL2), анилином (HL3) и 2-метиланилином (HL4).

В процессе синтеза были получены нейтральные комплексы **1–4** состава  $CoL_2$ . Соединения были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Монокристаллические образцы комплексов **2** и **3** были исследованы методом рентгеноструктурного анализа.

Согласно результатам РСА (см. рисунок 1), комплексы **2** и **3** изоструктурны и имеют дискретное строение. Ионы кобальта имеют КЧ = 4 и геометрию окружения, промежуточную между тетраэдром и квадратом. Длины связей Co–O в соединении **2** составляют 1,95–1,96 Å, связей Co–N 2,00–2,02 Å; угол O–Co–O равен 103,67°, угол N–Co–N – 101,96°; в то же время величины углов O–Co–N находятся в широком диапазоне значений – от 99,09° до 129,62°. Таким образом, наблюдаются значительные отклонения валентных углов от тетраэдрических. В молекуле комплекса **3** длины связей, образуемых ионом металла, практически равны вышеприведенным, однако заметно отличаются величины валентных углов: угол O–Co–O равен 111,91°,

угол N–Co–N –  $115,79^\circ$ , а углы O–Co–N характеризуются значительно меньшим диапазоном значений ( $98,67\text{--}117,57^\circ$ ).

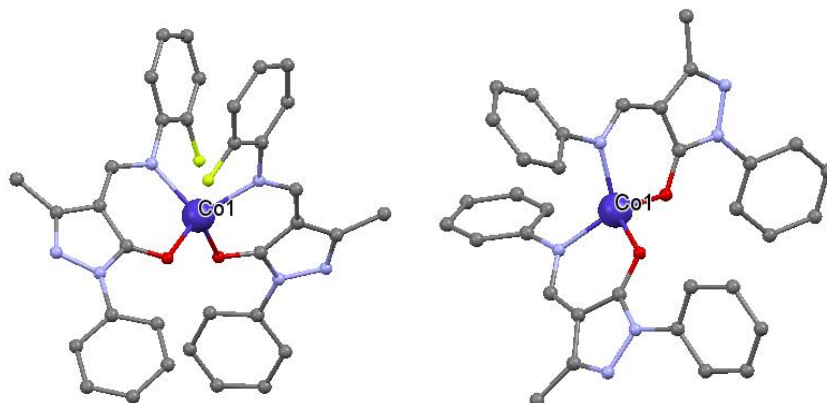


Рис. 1. Строение молекул соединений **2** и **3**

По данным динамических измерений магнитной восприимчивости, соединения **2–4** при наложении постоянного поля напряженностью  $500\text{ Э}$  проявляют выраженный молекулярный магнетизм (см. рисунок 2). Установлено, что величина энергетического барьера релаксации намагниченности для комплексов **2**, **3** и **4** составляет  $41,2\text{ К}$ ,  $55,4\text{ К}$  и  $66,2\text{ К}$ , соответственно. Комплекс **1** в данных условиях демонстрирует лишь незначительное замедление процесса релаксации ( $U_{\text{эфф}}/k = 4,1\text{ К}$ ). В то же время соединение **3** является SMM и в нулевом постоянном поле, величина барьера равна  $49\text{ К}$ .

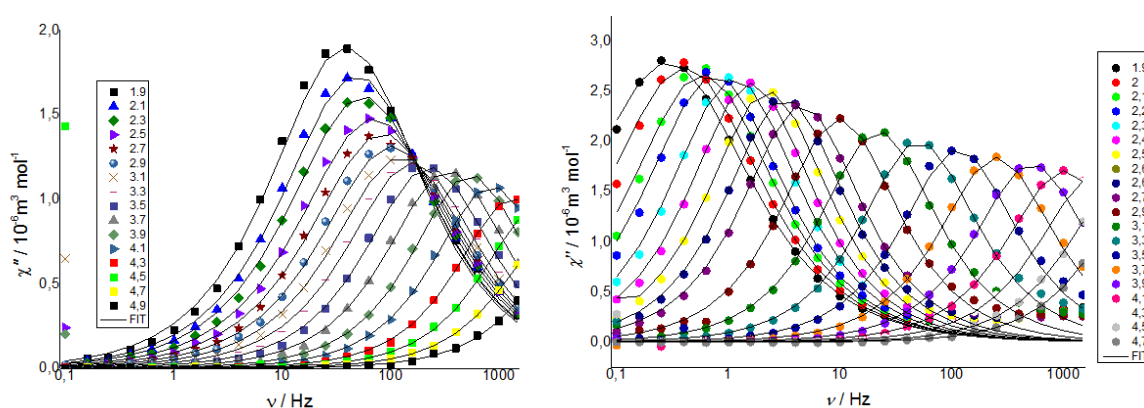


Рис. 2. Частотные зависимости  $\chi''_{\text{imag}}$  для комплексов **2** и **3** при различных температурах ( $H_{\text{DC}} = 500\text{ Э}$ )

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

**СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА  
С 3-(3-ПИРИДИЛ)-5-(4-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ**

*Ю.И. Балуда<sup>1</sup>, Е.В. Брага<sup>1</sup>, М.А. Крюкова<sup>2</sup>, А.Н. Гусев<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,  
г. Симферополь, Россия*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург, Россия  
yury.baluda@yandex.ru*

Полимерные комплексы как линейного, так и каркасного (Metal-Organic Frameworks, MOFs) строения являются востребованными объектами исследования. Важную задачу представляет собой синтез таких соединений подобной структуры, которые также будут обладать практически значимыми свойствами, например люминесцентными или магнитными. Типичными лигандами, используемыми в этих целях, являются дипиридилы и подобные им молекулы.

Данная работа посвящена синтезу, исследованию структуры и люминесценции полимерных комплексов на основе структурного аналога 3,4'-дипиридила – 3-(3-пиридил)-5-(4-пиридил)-1,2,4-триазола (3,4-Нbpt), хлорида цинка и бромида цинка. Полученные комплексы  $Zn(3,4\text{-Нbpt})Cl_2$  (**1**) и  $Zn(3,4\text{-Нbpt})Br_2$  (**2**) охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии; исследованы спектры возбуждения и эмиссии. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов подтверждено полимерное строение комплексов (см. рисунок 1). КЧ иона цинка в обоих соединениях равно четырем, геометрия окружения – тетраэдрическая. Образование 1D-цепи обеспечивается связями ионов цинка с терминальными атомами азота лигандов, другие два места в координационной сфере заняты ионами галогена. Комплексы являются нейтральными, в полостях кристаллической решетки размещаются молекулы растворителя (ДМФА).

Полимерная цепь комплекса **1** представляет собой левую спираль с шагом 15,32 Å. Расстояние между соседними атомами цинка внутри цепи достигает 11,56 Å, между цепями – 8,33 Å.

Молекула соединения **2** образует правую спираль. Шаг спирали равен 15,07 Å, расстояния Zn...Zn между соседними атомами одной цепи 11,48 Å, параллельных цепей – 8,47 Å.

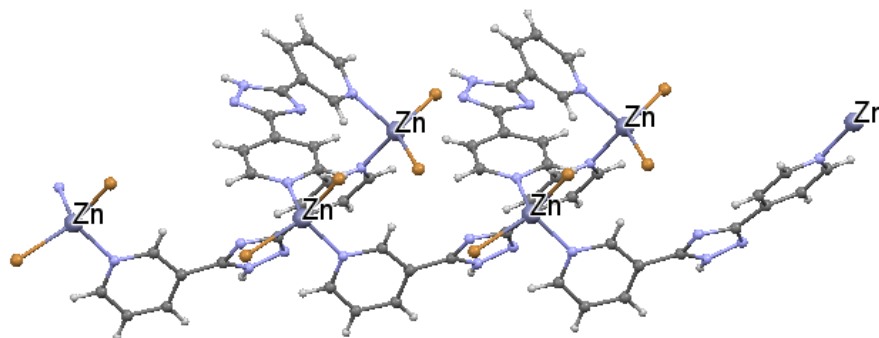


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи соединения **2**

УФ-видимые спектры поглощения комплексов и лиганда почти идентичны и имеют максимумы около 350 нм. Возбуждение твердых образцов излучением с данной длиной волны (см. рисунок 2) приводит к интенсивной люминесценции комплексов, максимумы эмиссии значительно сдвинуты в синюю область по сравнению со спектром лиганда, а полосы имеют иную форму. Также было обнаружено, что интенсивность и положение максимума люминесценции комплекса **2** зависят от длины волны возбуждения.

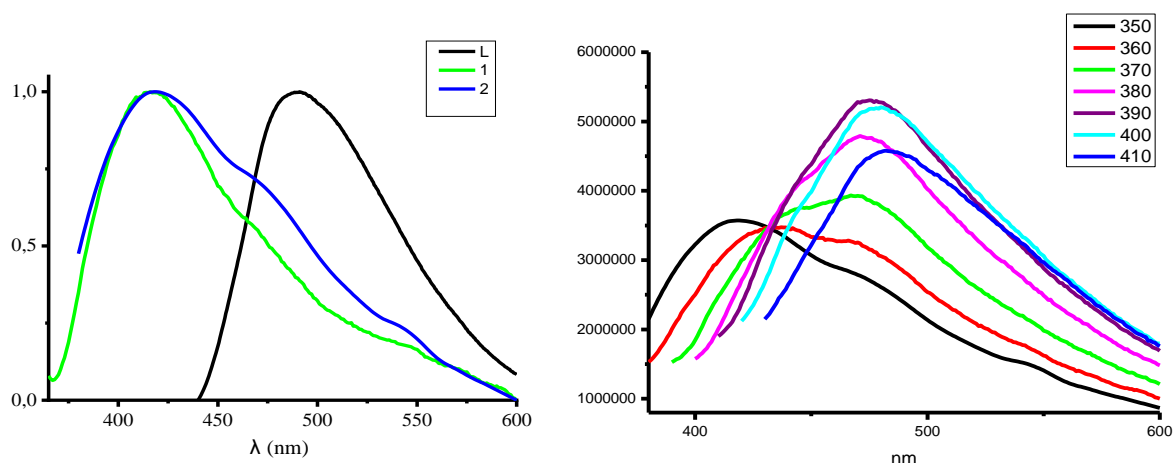


Рис. 2. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 350$  нм) комплексов **1**, **2** и 3,4-Нврт, а также комплекса **2** при различных значениях  $\lambda_{\text{ex}}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 18-29-04005 мк.

РСА проведен на оборудовании РЦ РДМИ Научного парка СПбГУ.

## НЕОБЫЧНОЕ SCSC ПРЕВРАЩЕНИЕ МОНОЯДЕРНОГО КАРБОКСИЛАТНОГО КОМПЛЕКСА Cd(II)

*А.В. Гавриков, А.Б. Илюхин, П.С. Коротеев*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

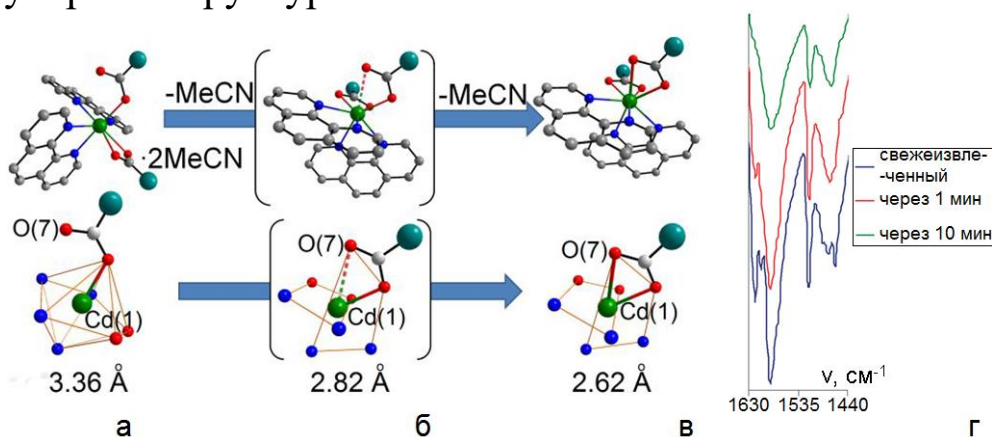
*РАН, г. Москва, Россия*

*penguin1990@yandex.ru*

Превращения типа “монокристалл-монокристалл” (Single crystal-to single crystal, SCSC) – уникальная группа структурных превращений, в ходе которых изменения молекулярной и/или кристаллической структуры вещества, не сопровождаясь разрушением монокристалла этого вещества, приводят к образованию монокристалла продукта. В случае координационных соединений (КС) значительная часть SCSC переходов обусловлена потерей сольватных и/или координированных молекул растворителей, практически всегда сопровождающейся значительными изменениями структуры – ядерности и даже размерности металлоостова. Учитывая обратимость таких превращений во многих случаях, можно утверждать, что обнаружение и изучение подобных переходов как инструмента направленного варьирования важных функциональных свойств КС (например, люминесцентных [1]) является чрезвычайно важной и актуальной задачей.

В данном докладе представлены результаты исследования необычного SCSC превращения, вызванного десольватацией нового моноядерного карбоксилатного комплекса  $[Cd(\kappa^2\text{-CymCOO})(\kappa^1\text{-CymCOO})(\text{phen})_2] \cdot 2\text{MeCN}$  (Cym =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ; phen = 1,10-фенантролин), **2·2MeCN**. Установлено, что потеря сольватных молекул ацетонитрила приводит к образованию комплекса  $[Cd(\kappa^2\text{-CymCOO})_2(\text{phen})_2]$  (**2**), т.е. к изменению характера координации одного из лигандов CymCOO<sup>-</sup> с монодентатного ( $\kappa^1$ -) на бидентатно-хелатный ( $\kappa^2$ -) с увеличением КЧ с 7 до 8, и изменением геометрии КО с пентагонально-бипирамидальной на додекаэдрическую (см. рисунок, а, в). Кроме того, с привлечением оригинальной методики – длительного изотермического выдерживания в инертной жидкой среде (перфторированном масле) – показано, что данное превращение

проходит через чрезвычайно неустойчивое промежуточное состояние  $[\text{Cd}(\kappa^2\text{-CymCOO})(\kappa^1/\kappa^2\text{-CymCOO})(\text{phen})_2] \cdot \text{MeCN}$  ( $2 \cdot \text{MeCN}$ ) с КЧ 7+1 (см. рисунок, б). Стоит отметить, что данное превращение является первым известным примером SCSC перехода, когда десольватация вызывает столь “тонкие” (без изменения ядерности и размерности металлоостова) изменения молекулярной структуры КС.



Изменение молекулярных структур и конфигурации КО (а–в) и ИК-спектров (г) при изученном SCSC превращении

Указанные структурные изменения дополнительно подтверждены ИК-спектроскопией. Действительно, можно видеть (см. рисунок, г), что расщепление полос  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , свидетельствующее о неоднородности координации в  $2 \cdot 2\text{MeCN}$ , а также разность между минимумами наиболее интенсивных полос из каждой группы заметно уменьшаются уже при непродолжительном (1 минута) выдерживании на воздухе, а спустя 10 минут полосы становятся практически однородными. Такие изменения свидетельствуют об увеличении доли бидентатно хелатно координирующих  $\text{CymCOO}^-$ , что полностью соответствует результатам РСА комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФ 16-13-10407.

1. Malwitz M.A., Liim S.H., White-Morris R.L. et al. Crystallization and interconversions of vapor-sensitive, luminescent polymorphs of  $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2\text{AuI}](\text{AsF}_6)$  and  $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2\text{AuI}](\text{PF}_6)$  // J. Am. Chem. Soc. 2012., V. 134., № 26., P. 10885–10893.

**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II)  
С ПРОИЗВОДНЫМИ ИЗОТИАЗОЛА И ПОЛИПИРИДИНА:  
СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПОВЕДЕНИЯ В РАСТВОРЕ**

*Ю.А. Еремина<sup>1,2,3</sup>, Л.С. Ключова<sup>3</sup>, Т.С. Сухих<sup>1,2</sup>, Е.В. Лидер<sup>1,2</sup>*

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

*<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,  
Россия*

*<sup>3</sup>НИИ молекулярной биологии и биофизики – структурное  
подразделение ФИЦ ФТМ, г. Новосибирск, Россия  
julia1995@ngs.ru*

В настоящее время разнолигандные комплексы меди(II) на основе 1,10-фенантролина и его производных широко исследуются в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов. В частности, некоторые соединения из серии Casiopeínas ( $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{A})]\text{NO}_3$ , N–N – производные полипиридина, А – аминокислота/ацетилацетон) находятся на стадии доклинических испытаний.

В рамках данной работы синтезирован и охарактеризован ряд цитотоксичных разнолигандных комплексов меди(II) с производными изотиазола (4,5-дихороизотиазол-3-карбоновая кислота (L), 5-амино-3-метилизотиазол-4-карбоновая кислота) и полипиридина (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (dmbipy), 4,7-диметил-1,10-фенантролин). Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии. Молекулярные и кристаллические структуры комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Исследования полученных комплексов в растворе этанола и в фосфатном буфере проводилось с помощью масс-спектрометрии, оптической и ЭПР-спектроскопии. При анализе масс-спектров обнаружено одинаковое поведение комплексов в растворе этанола, проявляющееся в образовании четырех различных форм:  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{N-N})\text{L}]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2\text{L}]^+$  и  $[\text{Cu}_2(\text{N-N})_2\text{L}_3]^+$ .

ЭПР-спектры замороженных растворов комплексов в этаноле регистрировали при 77К. Наблюдаемое сверхтонкое расщепление указывает на то, что ионы меди находятся в окружении четырех атомов азота с одинаковой спиновой плотностью (см. рисунок 1).

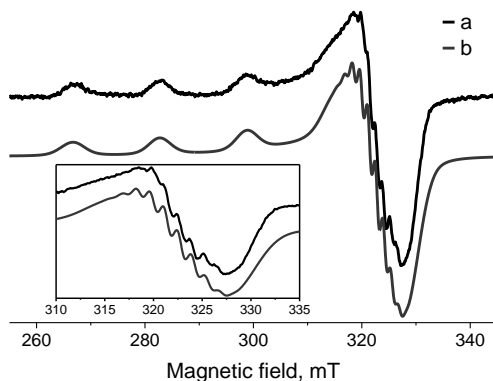


Рис. 1. ЭПР-спектр замороженного раствора комплекса  $[\text{Cu}(\text{dmbipy})\text{L}_2]$  в X-диапазоне (этанол,  $T = 77\text{K}$ )

Изучена стабильность комплексов в зависимости от времени в буферном растворе. Через 72 часа исследуемая комплексная форма  $[\text{CuL}(\text{dmbipy})(\text{H}_2\text{O})]^+$  по-прежнему присутствует в растворе (см. рисунок 2, вставка В), при этом интенсивность пика уменьшается примерно в два раза по сравнению со свежеприготовленным раствором (см. рисунок 2, вставка А).

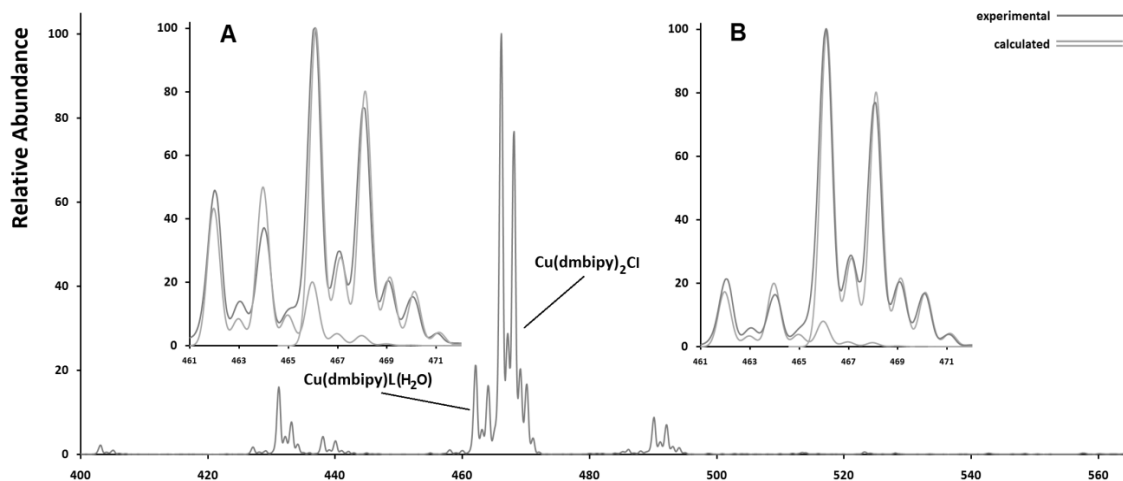


Рис. 2. Масс-спектр  $[\text{Cu}(\text{dmbipy})\text{L}_2]$  в буферном растворе (режим детекции положительно заряженных ионов)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках Проекта № 19-43-543019.

**ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ГИДРОФИЛЬНОГО  
Sn(IV)-ТЕТРА(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИРИНА  
В СФЕРИЧЕСКИЕ МИЦЕЛЛЫ СТАВ НА ЕГО  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*Е.Ю. Кайгородова, Г.М. Мамардашвили*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново,  
Россия  
yiii42@bk.ru*

Практическое применение порфиринов олова связано с их флуоресцентными и электрохимическими свойствами, что позволяет использовать их в качестве фотосенсибилизаторов в различных фотохимических системах, в том числе для лечения злокачественных новообразований. Особый практический интерес представляют гидрофильные или амфифильные порфириновые комплексы олова.

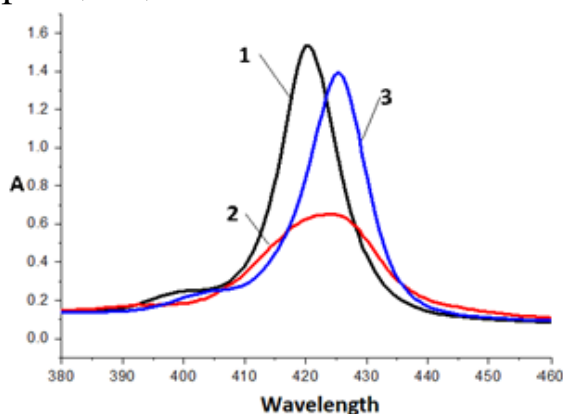
Большинство порфиринов, фталоцианинов и их металлокомплексов в нейтральных средах склонны к самоассоциации. Одним из способов избежать образования ассоциатов является инкапсуляция порфириновой молекулы в мицеллы ПАВ. Локализация порфиринов в мицеллы позволяет увеличить квантовый выход флуоресценции и фотостабильность.

В ходе выполнения данной работы было установлено влияние аксиальных лигандов (гидроксильная группа, тирозин и метоксидол) Sn(IV)-тетраakis(4-сульфонатофенил)порфирина-(SnTSPP) на квантовый выход флуоресценции. Методами спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрования изучено взаимодействие SnTSPP с противоионным поверхностно-активным веществом – бромидом цетилтриметиламмония (СТАВ).

Продуктами взаимодействия SnTSPP с СТАВ являются премицеллярные агрегаты и мономерные порфириновые молекулы, локализованные в сферические мицеллы СТАВ. При небольшой концентрации СТАВ в растворе происходит падение интенсивности полосы поглощения, что связано с образованием премицеллярных агрегатов (см. рисунок, полоса 2). Пройдя через минимум, рост концентрации СТАВ приводит к увеличению интенсивности полосы  $\text{Core}$ , что связано с

постепенным разрушением агрегатов и образованием сферических мицелл СТАВ (см. рисунок, полоса 3), в которые локализуется порфириновая молекула.

Исследование флуоресцентных свойств показало, что введение в аксиальные положения объемных заместителей (тирозин или метоксидол) приводит к тушению флуоресценции. Слабое флуоресцентное гашение комплексов с метоксидолом может быть связано с наличием алкильных заместителей в орто-положениях молекулы и с ограничением осевых движений лигандов из-за образования дополнительных центров связывания (как в случае комплексов с тирозином). Образование предмицеллярных агрегатов сопровождается уменьшением квантового выхода флуоресценции в сравнении с мономерной формой. Разрушение предмицеллярных агрегатов и образование мицеллы, в которой локализован порфирин, приводит к возгоранию флуоресценции.



ЭСР взаимодействия  $\text{Sn}(\text{Met})_2\text{TSPP}$  с раствором СТАВ в фосфатном буфере при  $25^\circ\text{C}$

Было установлено, что агрегация различных комплексов  $\text{SnTSPP}$  или локализация в мицеллы ПАВ оказывает сильное влияние на спектральные свойства и фотохимическую стабильность. Уменьшение квантового выхода флуоресценции комплексов  $\text{SnTSPP}$  наблюдается в ряду  $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{TSPP} > \text{Sn}(\text{Met})_2\text{TSPP} > \text{Sn}(\text{Tyr})_2\text{TSPP}$ , как в случае мономерного порфирина, так и в случае агрегатов и мицеллы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00048-а).

**ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ АКСИАЛЬНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ  
СО(III)-ТЕТРА(4-КАРБОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА  
В МИЦЕЛЛЫ СТАВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

*Е.Ю. Кайгородова, Г.М. Мамардашвили*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново,  
Россия  
yiii42@bk.ru*

Порфириновые макроциклы являются перспективными объектами изучения в медицине и фармакологии, супрамолекулярной химии и многих других областях науки и техники. Из всего многообразия порфиринов наибольший интерес представляют гидрофильные, которые растворимы в водных средах.

С участием ПАВ решается множество практических задач: повышение растворимости соединений, солюбилизация водонерастворимых производных порфирина, предотвращение агрегации макроциклических молекул в молекулярные ассоциаты. 5,10,15,20-тетра(4-карбоксифенил)порфиринат кобальта (CoTCPP) обладает плохой растворимостью в воде. В связи с этим, изучение его взаимодействия с ПАВ представляет большой интерес.

Известно, что способность металлопорфиринов аксиально координировать дополнительные лиганды расширяет возможности применения порфириновых молекул. Так, единственным способом утилизации NO является его комплексообразование с гемоглобином, которое протекает по типу аксиальной координации на протогеме. В связи с этим разрабатываются негемовые модели кобальтсодержащих протеинов и изучаются их нитрозильные комплексы.

Координация электронодонорных органических молекул, а также лекарственных соединений на их основе, имидазола (метронидазол – противомикробный препарат), гидроксипиридин (этилметилгидроксипиридин – лекарственное средство, ингибитор свободнорадикальных реакций) позволяет дополнительно повысить противоопухолевую активность порфирина, повысить селективность к раковым клеткам, тем самым минимизировать отрицательное воздействие на здоровые клетки.

Было изучено взаимодействие СоТСРР с бромидом цетилтриметиламмония (СТАВ) (см. рисунок 1а). В зависимости от концентрации СТАВ возможны два продукта реакции: агрегаты (при небольших концентрациях ПАВ) (см. рисунок 1а, полоса 2), с ростом концентрации СТАВ происходит разрушение ассоциатов с образованием мицеллированного порфирина (см. рисунок 1а, полоса 3).

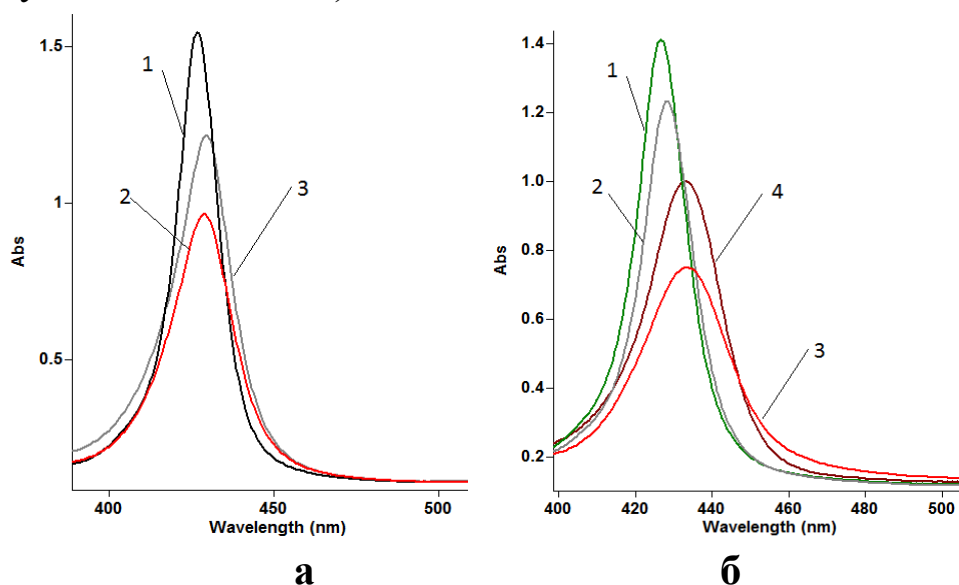


Рис. 1. **а:** ЭСП взаимодействия СоТСРР с раствором СТАВ в фосфатном буфере при 25 °С, 1 – мономерная форма порфирина, 2 – ассоциат, 3 – мицеллированный порфирин;

**б:** ЭСП взаимодействия СоТСРР с нитрит-ионом и раствором СТАВ в фосфатном буфере при 25 °С, 1 – мономерная форма порфирина, 2 – нитритный комплекс  $\text{Co}(\text{NO}_2^-)\text{TCPP}$ , 3 – ассоциат, 4 – мицеллированный порфирин

Исследовано взаимодействие СоТСРР с имидазолом, монооксидом азота и нитрит-ионом. Установлено влияние аксиальных лигандов на способность порфириновой молекулы локализоваться в мицеллы СТАВ. Обнаружено, что наличие ассоциатов, а также локализация порфирина в мицеллу ПАВ, значительно затрудняет процессы координации дополнительных молекул на кобальте в составе металлопорфирина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №19-73-20079).

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОНЬЮГАТА BODIPY С ФЕНИЛАЛАНИНОМ

*К.В. Ксенофонтова<sup>1</sup>, А.А. Кернер<sup>1</sup>, А.А. Ксенофонтов<sup>2</sup>,  
И.А. Ходов<sup>2</sup>, Е.В. Румянцев<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия*

<sup>3</sup>*Ивановский государственный политехнический университет, г. Иваново, Россия  
ksu\_4eson@mail.ru*

Область создания флуоресцентных маркеров для биообъектов находится на передовом крае современной химической науки и смежных областей знания. Такие соединения находят свое применение для целей визуализации отдельных биомолекул, органелл и целых клеток, а также процессов с их участием.

Целью настоящей работы стал синтез и исследование спектральных свойств конъюгата BODIPY (борфторидный комплекс дипиррометена) с аминокислотой фенилаланином.

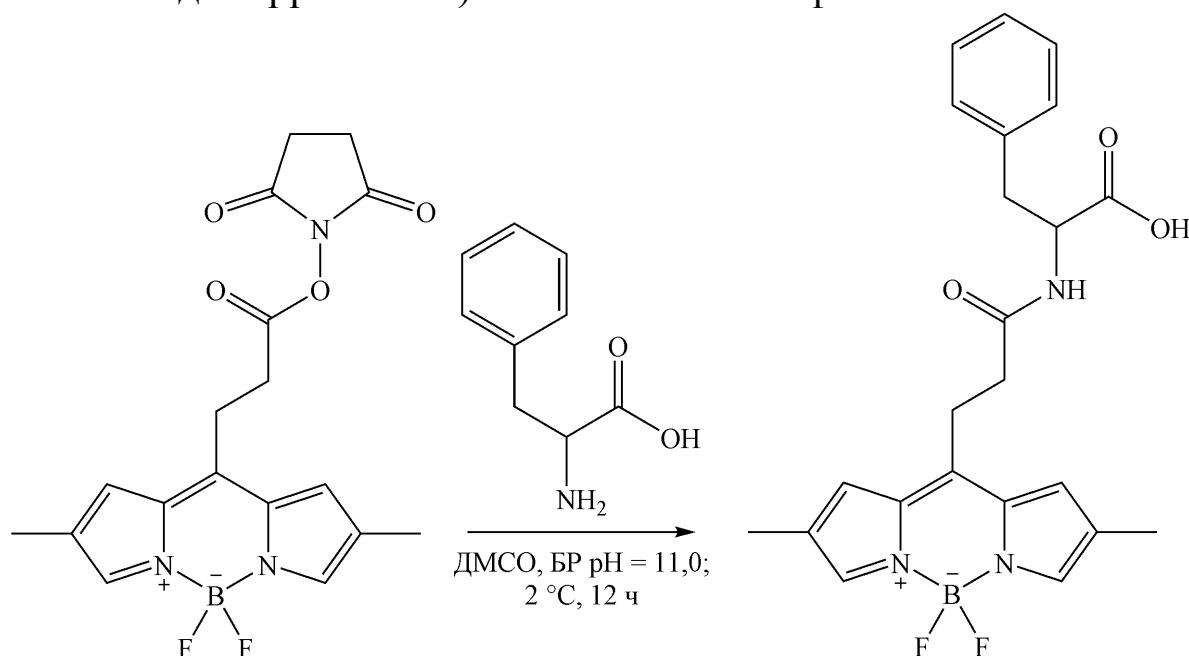


Схема синтеза конъюгата BODIPY с фенилаланином

На первом этапе работы был осуществлен направленный синтез биоконъюгата, в котором аминокислота присоединена к остову флуорофора через аминогруппу (см. схему). В качестве прекурсоров для конъюгации были выбраны реакционноспособный по отношению к аминам сукцинимидный эфир 3-(4,4-дифтор-2,6-диметил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)-пропионовой кислоты, растворенный в диметилсульфоксиде (ДМСО), и D,L-фенилаланин, растворенный в карбонатном буферном растворе (БР) с рН = 11,0. Синтез проводился на водяной бане в течение 12 ч. Достаточно мягкие условия проведения реакции способствовали исключению возможности протекания побочных процессов и предотвращению деструкции синтезируемого вещества, тем самым позволив достичь количественного выхода продукта.

Синтезированный конъюгат был охарактеризован методами масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса, что позволило судить о его аналитической чистоте.

На следующем этапе работы были исследованы спектральные свойства рассматриваемого флуорофора: получены спектры поглощения и 2D- и 3D-спектры флуоресценции, а также рассчитаны важнейшие фотофизические характеристики.

Далее был проведен квантовохимический анализ структурных и спектральных свойств исследуемого конъюгата: проведена геометрическая оптимизация методом B3LYP-D3/def2-SVP и TDDFT анализ методом CAM-B3LYP(ДМСО)/def2-SVP.

На заключительном этапе работы был проведен молекулярный докинг конъюгата с бычьим сывороточным альбумином с целью определения их сайтов связывания.

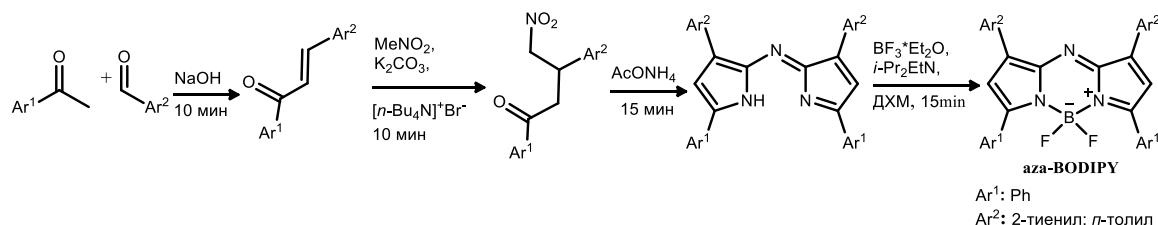
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта: 18-33-20218 мол\_а\_вед). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНФРАКРАСНЫХ ТЕТРА-ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ АЗА-ВОДИРҮ

*Д.А. Меркушев, Д.А. Халабудин, Ю.С. Марфин*  
Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия  
*merkushev@isuct.ru*

Создание флуоресцентных красителей, люминесцирующих в красной – ближней инфракрасной областях спектра, является актуальной задачей современной химии. Впрочем, несмотря на обилие работ в области синтеза подходящих люминофоров, лишь некоторые обращают внимание на недостатки существующих методов: очень долгое время синтеза (от 2 до 7 дней) и низкие значения выходов продукта.

В данной работе была оптимизирована методика и синтезированы два новых тетраарилзамещенных аза-ВОДИРҮ-комплекса, обладающих флуоресценцией в ближней ИК-области спектра.



Оптимизация методики проводилась путём максимального уменьшения объемов использования растворителей и проведения реакций в твёрдой фазе. В итоге данный подход позволил многократно сократить время синтеза без уменьшения выхода. Полученные вещества были очищены, охарактеризованы и изучены на предмет фотофизических свойств. Все полученные комплексы обладают флуоресценцией в ближней ИК-области спектра и потенциально применимы в биологических средах.

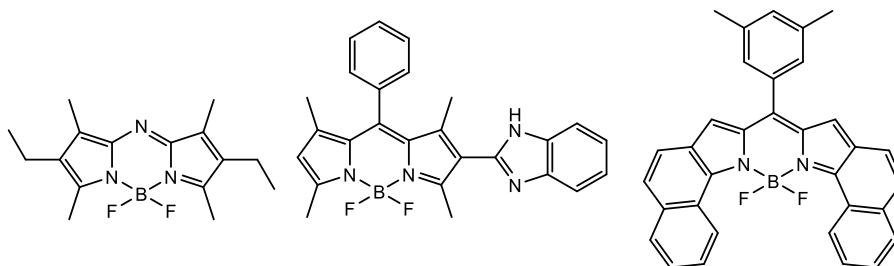
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для поддержки молодых ученых – кандидатов наук (МК-1098.2019.3).

## МОДИФИКАЦИЯ ЛЮМИНОФОРОВ КЛАССА BODIPY С ЦЕЛЬЮ СМЕЩЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОЛОС В ДЛИННОВОЛНОВУЮ ОБЛАСТЬ

*Е.Е. Молчанов, М.В. Кишалова, А.Ю. Шагурин, Д.А. Сбытов,  
И.А. Ходов, Ю.С. Марфин*

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

Красители BODIPY представляют значительный интерес в качестве компонентов оптически активных систем, поскольку обладают высокой термодинамической и хемоустойчивостью, а также интенсивной флуоресценцией по сравнению с другими органическими люминофорами. В рамках данного исследования, получены три новых соединения на основе BODIPY (см. рисунок). Полосы в спектрах соединений смещены в более длинноволновую область по сравнению с «традиционными» BODIPY, что открывает возможности практического использования таких соединений в области получения оптических преобразователей энергии и в медицине в качестве агентов тераностики онкологических заболеваний.



Полученные BODIPY выделены, очищены методом колоночной хроматографии, идентифицированы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, MALDI TOF-спектрометрии, исследованы методами оптической спектроскопии поглощения и флуоресценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-43-370035, № 19-33-90232), а также совета по грантам и стипендиям Президента РФ (проект МК-1098.2019.3).

**АНОДНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ  
С ЗАМЕЩЕННЫМИ 3,5-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ  
КИСЛОТАМИ**

*М.А. Назаренко, А.И. Офлиди, А.С. Рыжикова*

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

Использование 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 использованы 3,5-диметокси-4-гидроксибензойная и 3,5-диметокси-4-бромбензойная кислоты.

Прямой электрохимический синтез комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с указанными лигандами проводили при постоянном токе методом электрохимического анодного синтеза с использованием ультразвука, для чего электрохимическая ячейка подвергалась воздействию ультразвуковой бани. Процессы осуществлялись при 25–30 °С. При этом образовывались малорастворимые в ацетонитриле координационные соединения белого цвета, которые затем отфильтровывались на фильтре Шота, промывались используемым растворителем и сушились в вакуумной печи при температуре 30–50 °С.

Полученные комплексные соединения тербия(III) интенсивно люминесцируют при комнатной температуре и имеют малые времена люминесценции.

Далее планируется исследовать влияние заместителей 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.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ ЦИНКА(II)

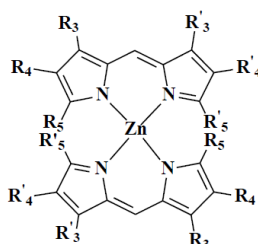
*Е.Н. Нуранеева<sup>1,2</sup>, Г.Б. Гусева<sup>2</sup>, Е.В. Антина<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия*

*vhk-90@bk.ru*

Галогензамещенные Zn(II) дипиррометенаты наделены удачным сочетанием спектральных и других физико-химических свойств для решения актуальных задач медицины и техники.



L<sup>1</sup>: R<sup>3</sup>=R<sup>3'</sup>=R<sup>5</sup>=R<sup>5'</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>4'</sup>=I  
L<sup>2</sup>: R<sup>3</sup>=R<sup>3'</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>5</sup>=R<sup>5'</sup>=Br, R<sup>4</sup>=R<sup>4'</sup>=CH<sub>3</sub>  
L<sup>3</sup>: R<sup>3</sup>=R<sup>3'</sup>=R<sup>5</sup>=R<sup>5'</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=R<sup>4'</sup>=Br

Введение в молекулярную структуру люминофоров «тяжелых» атомов галогенов позволяет увеличить интенсивность фосфоресценции и вероятность генерации синглетного кислорода. Однако влияние эффекта «тяжелых» атомов галогенов на фотонику дипиррометенатов Zn(II) систематически не изучено.

В этой связи цель работы заключалась в получении и сравнительном анализе влияния структурных факторов и свойств среды на спектрально-люминесцентные характеристики серии галогензамещенных дипиррометенатов цинка(II). В работе рассматриваются особенности методик синтеза моноiod- и дибромзамещенных дипиррометенатов состава [Zn(L<sup>1-3</sup>)<sub>2</sub>]. Особенности молекулярной структуры хелатов [Zn(L<sup>1-3</sup>)<sub>2</sub>] выявлены по результатам <sup>1</sup>H ЯМР, ИК-, масс-спектрологии и квантово-химического моделирования. Дипиррометенаты обладают интенсивными хромофорными свойствами ( $\epsilon \sim 85000\text{--}170000$ ) с максимумом интенсивной полосы поглощения ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ ) в области 499–516 нм. Сольватохромный эффект проявляется в небольшом (до 9 нм) батохромном сдвиге  $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$  в ЭСП хелатов [Zn(L<sup>1-3</sup>)<sub>2</sub>] в неполярных средах по сравнению с полярными. Дипиррометенаты [Zn(L<sup>1-3</sup>)<sub>2</sub>]

флуоресцируют в неполярных и полярных растворителях с квантовым выходом ( $\phi^{fl}$ ) от 0,1% до 15%. В одинаковых условиях среды влияние особенностей галогенирования лигандов проявляется в увеличении до  $\sim 11$  раз значения  $\phi^{fl}$  в последовательности  $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2] < [\text{Zn}(\text{L}^1)_2] < [\text{Zn}(\text{L}^3)_2]$ . Причем квантовый выход флуоресценции люминофоров  $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})_2]$  весьма чувствителен к свойствам среды и максимален в предельных углеводородах. В полярных электроно- и протонодорных средах  $\phi^{fl}$  понижается до минимальных значений.

По результатам квантово-химического моделирования (DFT/M06/6–311G) показано, что атом цинка в составе  $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})_2]$  дополнительно координирует молекулы N- и O-электронодонорных растворителей. Данные спектрофлуориметрического титрования подтвердили образование в растворах комплексов  $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})_2\text{Solv}]$  и  $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})_2\text{Solv}_2]$  с N- и O-содержащими растворителями соответственно. Установлено, что кажущиеся константы тушения флуоресценции ( $K_{\text{каж}}$ , л/моль) люминофоров  $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})_2]$  вследствие дополнительной координации во внутренней координационной сфере молекул O-содержащих аналитов существенно (до  $\sim 5$  раз) выше по сравнению с N-содержащими соединениями. При этом эффективность тушения флуоресценции люминофоров  $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})_2]$  увеличивается с ростом электронодонорной способности и полярности O-содержащих растворителей в последовательности: ацетон  $\rightarrow$  этанол  $\rightarrow$  ДМФА. Для изученных N-содержащих растворителей корреляция с электронодонорной характеристикой не соблюдается, что, по данным квантово-химических расчетов, обусловлено электронными и стерическими эффектами, затрудняющими доступ ароматических молекул пиридина и объемных молекул ДЭА и ТЭА к координационному центру люминофора. Пределы детектирования N- и O-содержащих соединений по флуоресцентному отклику дипиррометенатов в растворах достигают  $\sim (0,7-8) \cdot 10^{-5}$  моль/л, что обуславливает перспективность разработки на основе  $[\text{Zn}(\text{L})_2]$  новых «On-Off» флуоресцентных сенсоров O- и N-содержащих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-33-60052 «Перспектива».

**ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ТЯЖЕЛОГО АТОМА  
В СПЕКТРАЛЬНЫХ И ГЕНЕРАЦИОННЫХ  
ХАРАКТЕРИСТИКАХ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ  
ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III)**

*Е.Н. Нуранеева<sup>1,2</sup>, Г.Б. Гусева<sup>2</sup>, Е.В. Антина<sup>2</sup>*

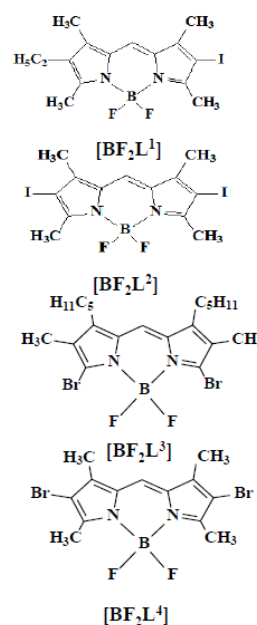
<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
г. Иваново, Россия*

*vhk-90@bk.ru*

Люминофоры на основе галогендипиррометенатов бора(III) (BODIPY) – новый перспективный класс фотосенсибилизаторов для фотодинамической противоопухолевой и антибактериальной терапии. Увеличение квантового выхода фосфоресценции при снижении интенсивности флуоресценции BODIPY достигается классическим приемом введения в молекулярную структуру люминофора «тяжелых» атомов галогенов. Особенности влияния эффекта «тяжелого» атома на физико-химические свойства BODIPY-красителей систематически не изучены. В связи с этим, целью работы стали синтез, сравнительный анализ характеристик спектрально-люминесцентных и генерационных свойств дипиррометенатов бора(III) в зависимости от особенностей их галогенирования и природы среды.

Приводятся методики синтеза комплексов бора(III) с 4-моноидод, 4,4'-дииод-, 4,4'- и 5,5'-дибромзамещенными дипиррометенами  $[BF_2L^{1-4}]$ , состав и чистота которых подтверждены результатами <sup>1</sup>H ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Количественные спектральные характеристики  $[BF_2L^{1-4}]$  изучены в широком ряду индивидуальных органических растворителей различной полярности. По результатам спектральных исследований установлено, что дипиррометенаты  $[BF_2L^{1-4}]$  имеют типичный



для большинства BODIPY двухполосный спектр поглощения с наиболее интенсивной полосой ( $\epsilon \sim 40000 \div 110000$  л/моль·см)  $\lambda_{\max}^1$  в диапазоне 524–546 нм. Характеристики первой полосы поглощения весьма чувствительны как к структурным эффектам, так и свойствам среды. Моноиодзамещенный комплекс  $[\text{BF}_2\text{L}^1]$  поглощает в более коротковолновой области (524–535 нм), чем диiodзамещенный аналог  $[\text{BF}_2\text{L}^2]$  (533–544 нм). В одинаковых условиях среды в спектре  $[\text{BF}_2\text{L}^3]$  наблюдается заметный (до 14 нм) красный сдвиг  $\lambda_{\max}^1$  в сравнении с  $[\text{BF}_2\text{L}^1]$ ,  $[\text{BF}_2\text{L}^2]$  и  $[\text{BF}_2\text{L}^4]$ . Влияние природы растворителя проявляется в заметном (8–10 нм) батохромном сдвиге  $\lambda_{\max}^1$  при замене полярных электроно- и протонодонорных растворителей на неполярные и ароматические углеводороды. Спектры флуоресценции растворов люминофоров  $[\text{BF}_2\text{L}^{1-4}]$  в изученных растворителях имеют одну полосу с максимумом при 543–561 нм и зеркально отображают спектр поглощения. Квантовый выход флуоресценции ( $\varphi^{fl}$ ) иодзамещенных красителей  $[\text{BF}_2\text{L}^1]$  и  $[\text{BF}_2\text{L}^2]$  во всех растворителях в  $\sim 6$ –35 раз меньше в сравнении с бромзамещенными аналогами  $[\text{BF}_2\text{L}^3]$  и  $[\text{BF}_2\text{L}^4]$ , что обусловлено усилением интеркомбинационной конверсии по механизму «тяжелого» атома. Результаты исследований показали, что люминофоры  $[\text{BF}_2\text{L}^{1-4}]$  проявляют фосфоресценцию в ближней к ИК-области (788–802 нм). Минимальным значением квантового выхода фосфоресценции ( $\varphi^{ph} = 0,006$ ) характеризуется 4,4'-дибромзамещенный комплекс  $[\text{BF}_2\text{L}^4]$ . Замещение атомами брома по 5,5'-позициям пиррольного остова люминофора  $[\text{BF}_2\text{L}^3]$  приводит к увеличению  $\varphi^{ph}$  в 30 раз в сравнении с  $[\text{BF}_2\text{L}^4]$ . Наибольшее усиление (до 100 раз) фосфоресценции вызывает симметричное замещение атомами иода по 4,4'-позициям пиррольного остова  $[\text{BF}_2\text{L}^2]$  в сравнении с  $[\text{BF}_2\text{L}^1]$ ,  $[\text{BF}_2\text{L}^3]$  и  $[\text{BF}_2\text{L}^4]$  люминофорами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-33-60052 «Перспектива».

# ВЛИЯНИЕ МЕЗО-ЗАМЕСТИТЕЛЯ И ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ BODIPY КРАСИТЕЛЕЙ

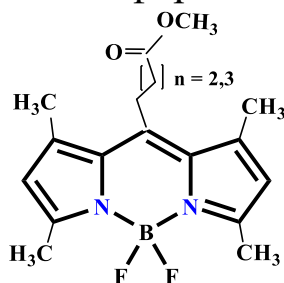
*Г.Б. Гусева, Е.В. Антина, Е.Н. Нуранеева*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,*

*г. Иваново, Россия*

*gbg@isc-ras.ru*

Среди большого разнообразия известных люминофоров, семейство борфторидных комплексов дипиррометенов (BODIPY) в последние два десятилетия приобрело наибольшую популярность среди физиков, химиков, биохимиков и медиков. Низкомолекулярные малополярные, достаточно гидрофобные молекулы BODIPY красителей способны легко проникать через липидные слои мембран клеток, связываться с гидрофобными фрагментами протеинов. Окрашивание органелл клетки с помощью люминофоров позволяет детально понять морфологию и многие механизмы функционирования клетки. Поэтому активно развиваются исследования по использованию BODIPY люминофоров для маркировки индивидуальных биомолекул и окрашивания клеточных органелл.



**[BF<sub>2</sub>L]**

Модификация структуры BODIPY красителей путем введения в *мезо*-позицию индаценового остова протяженного алкильного заместителя с эфирной группой  $-(\text{CH}_2)_n\text{COO}-\text{CH}_3$  облегчает транспорт люминофора через бислой клеточной мембраны. В связи с этим, целью нашего исследования стали синтез, спектрально-люминесцентное и фотохимическое исследование *мезо*-(4-метоксикарбонилпропил)- и *мезо*-(4-метоксикарбонилбутил)-3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипиррометенатов бора(III) **[BF<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]**, **[BF<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]**, соответственно, в различных по природе органических растворителях, в том числе моделирующих биологические среды.

Синтезированные красители характеризуются типичным для BODIPY двухполосным спектром поглощения с наиболее интенсивной ( $\epsilon \sim 1 \cdot 10^5$  л/моль·см) длинноволновой полосой в

диапазоне 496–503 нм. Люминофоры испускают в сине-зеленой области (509–520 нм) спектра. Введение в индаценовый остов *мезо*-заместителя приводит к небольшому увеличению Стоксова сдвига ( $\Delta\lambda_{st} = 12\text{--}17$  нм) по сравнению с незамещенным аналогом ( $\Delta\lambda_{st} = 5\text{--}12$  нм). Наблюдаемый эффект может быть вызван структурными различиями основного и возбужденного состояний BODIPYs в следствие конформационной подвижности *мезо*-заместителя, что косвенно подтверждено результатами РСА. Установлено, что квантовый выход флуоресценции ( $\phi_f$ ) [**BF<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**], [**BF<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**] максимален (~100%) в неполярных и ароматических средах (циклогексан, толуол, бензол), немного снижается (до ~80–90%) в протонодонорных хлороформе, спиртах (за исключением октанола-1). Высокое значение квантового выхода флуоресценции (до ~99%) BODIPY красителей [**BF<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**], [**BF<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**] в октаноле-1, очевидно, обусловлено уменьшением подвижности протяженного *мезо*-заместителя с ростом вязкости среды. Существенное тушение флуоресценции [**BF<sub>2</sub>L**] наблюдается в электронодонорных ДМФА, ДМСО, Ру (до ~74%) и, особенно, в ДЭА и ТЭА (почти до нуля). Причиной наблюдаемого эффекта может быть высокая полярность среды.

Обнаружено, что фотостабильность люминофоров [**BF<sub>2</sub>L<sup>1</sup>**], [**BF<sub>2</sub>L<sup>2</sup>**] в ~2–3 раза выше в сравнении с незамещенным аналогом, что может быть вызвано суммарным –I, +C-электронным и стерическим эффектом *мезо*-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COO-CH<sub>3</sub> заместителя.

Проведенные биохимические исследования показали высокую перспективность применения [**BF<sub>2</sub>L**] для дифференциального окрашивания органелл грамположительных и грамотрицательных бактерий, в том числе, в смешанных культурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-63-47026.

## ReI<sub>3</sub> КАК УДОБНЫЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК ДЛЯ СИНТЕЗА КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*А.С. Пронин, Ю.В. Миронов*

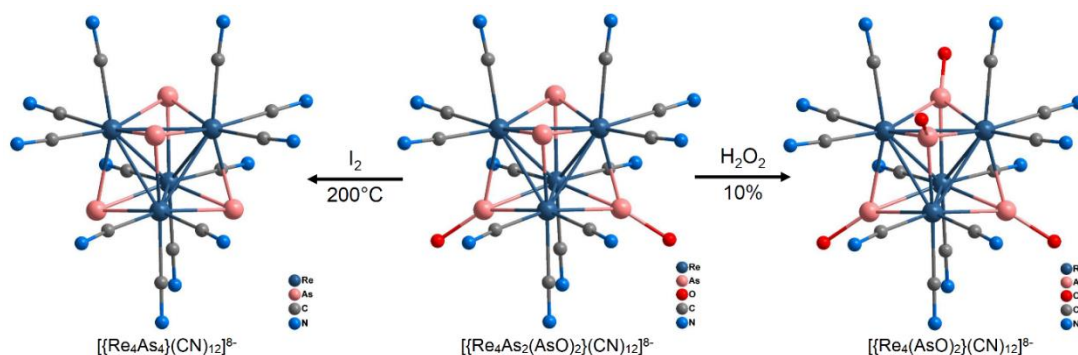
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,*

*г. Новосибирск, Россия*

*pronin@niic.nsc.ru*

Данная работа направлена на изучение реакций между ReI<sub>3</sub> и элементами 15-й и 16-й групп в избытке KCN при повышенной температуре. Мы представляем успешный синтез, кристаллические структуры и некоторые свойства ранее неизвестных кластерных комплексов с такими внутренними лигандами как PO<sup>3-</sup>, PO<sub>2</sub><sup>3-</sup>, As<sup>3-</sup>, AsO<sup>3-</sup>, CCN<sup>3-</sup>, стабилизация которых, вероятно, обусловлена координацией к атомам рения.

Были исследованы некоторые свойства синтезированных кластерных соединений. Например, внутренние лиганды комплекса K<sub>8</sub>[{Re<sub>4</sub>As<sub>2</sub>(AsO)<sub>2</sub>}(CN)<sub>12</sub>] могут быть химически окислены до K<sub>8</sub>[{Re<sub>4</sub>(AsO)<sub>4</sub>}(CN)<sub>12</sub>] и восстановлены до K<sub>8</sub>[{Re<sub>4</sub>As<sub>4</sub>}(CN)<sub>12</sub>] (см. рисунок). Кроме того, была показана возможность образования координационных полимеров на основе полученных кластеров. Интересно, что CN-группы лигандов CCN<sup>3-</sup> в комплексе K<sub>8</sub>[{Re<sub>4</sub>(CCN)<sub>4</sub>}(CN)<sub>12</sub>] похожи на терминальные CN-группы и участвуют в формировании каркаса полимера.



Окислительно-восстановительные превращения  
 $[[\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2](\text{CN})_{12}]^{8-}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00058).

## ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ ВОЛЬФРАМА С РОДАНИДНЫМИ И АЗИДНЫМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

*А.С. Пронин, А.А. Петунин, Д.В. Евтушок, М.А. Шестопалов*  
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,*  
*г. Новосибирск, Россия*  
*pronin@niic.nsc.ru*

В настоящее время, октаэдрические кластерные комплексы вольфрама и молибдена с общей формулой  $[\{M_6X_8\}L_6]^n$  ( $M = Mo, W$ ;  $X = Cl, Br, I$ ;  $L$  – лиганды) активно развиваются, благодаря своим перспективным люминесцентным свойствами (эмиссия на 550–900 нм с высокими квантовыми выходами до 0,82 и временем жизни до 400 мкс). Такие свойства могут способствовать созданию различных оптических приборов, а также агентов для фотодинамической терапии (благодаря способности фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода). Однако, несмотря на структурное и физико-химическое сходство кластерных комплексов молибдена и вольфрама, координационная химия  $W_6$ -кластеров изучена гораздо меньше.

В данной работе был разработан и оптимизирован метод синтеза новых комплексов  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(L)_6]$  ( $L = SCN, N_3$ ) из  $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}I_6]$  в сольвотермальных условиях. Полученные соединения были охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа, а также получены кристаллические структуры соединений.

Фотофизические свойства, такие как фотолюминесценция и способность генерации синглетного кислорода и тушение люминесценции, также были исследованы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00235).

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НОВЫХ  
КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И  
ВОЛЬФРАМА С ДМСО-ЛИГАНДАМИ**

***Е.В. Пронина<sup>1</sup>, Ю.А. Воротников<sup>1</sup>, А.А. Иванов<sup>1</sup>, И.В. Ельцов<sup>2</sup>,  
М.А. Шестопалов<sup>1</sup>***

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

*<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, Россия  
svezhentseva@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой  $[\{M_6X_8\}L_6]^n$  (где  $M = Mo, W$ ,  $X = Cl, Br, I$ ,  $L =$  лиганд) демонстрируют люминесценцию и способны фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Благодаря этим свойствам комплексы могут найти ряд применений в областях биологии и медицины. Однако, известные комплексы либо не растворимы в воде, либо гидролитически нестабильны, что препятствует их использованию в живых системах. Таким образом, синтез водорастворимых кластерных комплексов и изучение их стабильности в водном растворе является актуальной задачей.

В данной работе мы получили новые комплексы  $[\{M_6I_8\}(DMCO)_6](NO_3)_4$  ( $M = Mo, W$ ) путем взаимодействия  $(Bu_4N)_2[\{M_6I_8\}(NO_3)_6]$  с ДМСО. Полученные комплексы проявляют яркую люминесценцию с высокими квантовыми выходами.

Новые комплексы хорошо растворимы в воде. Однако, согласно данным масс-спектрометрии со временем в растворе образуются гидролизованные формы. С помощью  $^1H$  ЯМР было проведено детальное исследование кинетики гидролиза комплексов, а именно определены эффективные константы скорости реакции при различных температурах и вычислены энергии активации и предэкспоненциальный множитель. Согласно полученным данным, кластерный комплекс вольфрама наиболее устойчив к гидролизу.

Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФИ (19-53-12019).

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДНЫХ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕЛЛУРА

*А.Н. Усольцев*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия  
usoltsev@niic.nsc.ru*

Галогенидные и полигалогенидные комплексы на основе постпереходных элементов привлекают большое внимание с момента открытия солнечных элементов на основе иодоплюмбата метиламмония[1].

На данный момент усилия учёных направлены на поиск материалов, которые могут заменить соединения свинца. В качестве таких альтернатив могут выступать галогенидные и полигалогенидные комплексы теллура [2], анионы которых могут иметь как дискретное, так и полимерное строение.

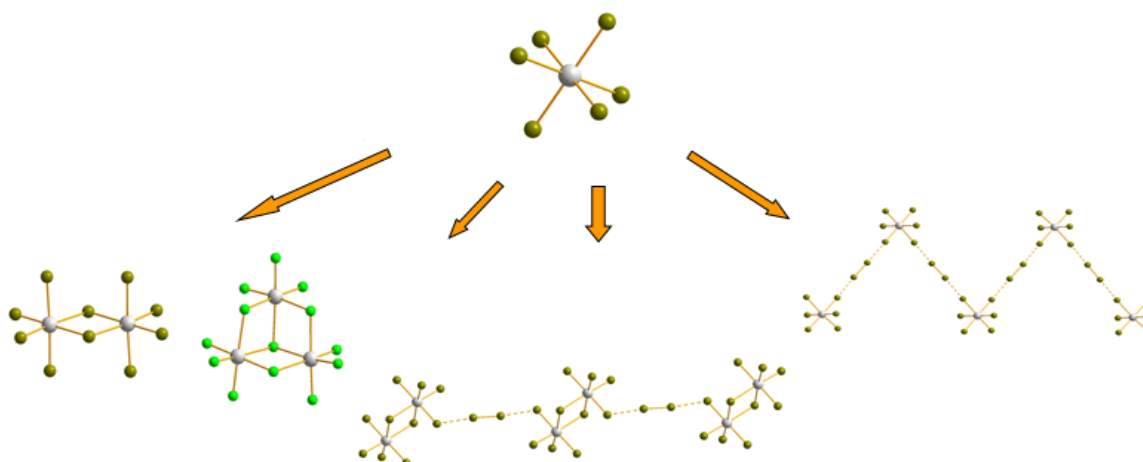


Рис. 1. Многообразие анионов галогенидных и полигалогенидных комплексных соединений теллура

В данной работе представлены синтетические особенности широкого спектра галогенидных и полигалогенидных комплексных соединений теллура. Все методики

оптимизированы, стабильные вещества выделены в чистом виде. Подробно изучена их термическая стабильность.

Для стабильных соединений изучены оптические свойства, в том числе их зависимость от температуры.

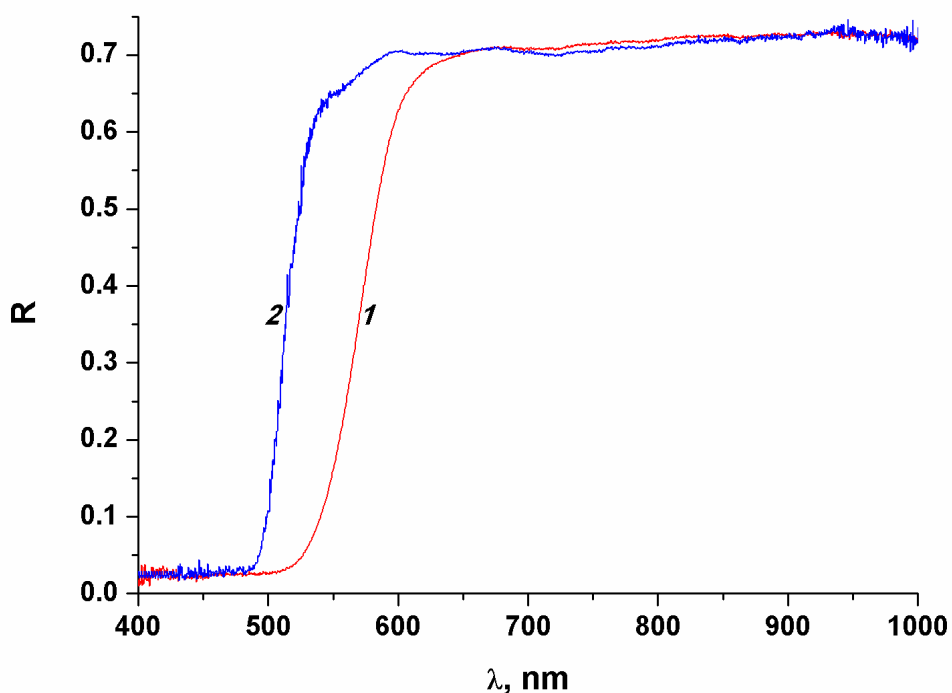


Рис. 2. Спектры диффузного отражения при комнатной температуре (1) и  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 18-73-10040

1. Slavney A.H., Hu T., Lindenberg A.M., Karunadasa H.I. A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2016., V. 138., № 7., P. 2138–2141.

2. Maughan A.E., Ganose A.M., Bordelon M.M., Miller E.M., Scanlon D.O., Neilson J.R. Defect tolerance to intolerance in the vacancy-ordered double perovskite semiconductors  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{TeI}_6$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2016., V. 138., № 27., P. 8453–8464.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ОКСОФОСФОРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНА (PODIPY)

*С.Д. Усольцев<sup>1,2</sup>, А.Ю. Шагурин<sup>1</sup>, Ю.С. Марфин<sup>1</sup>*

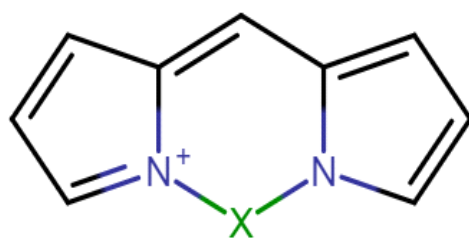
*<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия*

*<sup>2</sup>Technische Universität Dresden, г. Дрезден, Германия  
sergeyusoltsev@yahoo.com*

Производные дипиррина и его комплексные соединения (электронодефицитный гетероциклический бидентатный органический лиганд, см. рисунок) составляют значительную долю доступных и применяемых на настоящий момент аналитических агентов визуализации параметров среды, экстракции и детектирования ионов в жидких и плотных средах. Литературные данные в большей степени направлены на дериватизацию лигандов с целью достижения специфического отклика на локальную вязкость, температуру, полярность и пр., а также повышение сродства молекул к интересующим средам – фацилитация эндоцитоза, повышение водо- или липидо-растворимости, предорганизация к образованию супрамолекулярных ансамблей и т.д.

В части координационного центра, высочайший стандарт фотофизических характеристик задают комплексы бора – BODIPY. Такие комплексы принято выделять в справочниках в отдельное семейство молекулярных зондов, ввиду их превосходных технических характеристик – коэффициента молярной экстинкции, квантового выхода флуоресценции и его высокой подверженности тушению при малых изменениях в электронной структуре комплекса (основа сенсорного отклика) [1].

Попытки достижения более удачного для узких областей сочетания характеристик, тем не менее, не прекращаются и ведутся активные изучения комплексов переходных металлов, таких как цинк и платина. Отдельно можно выделить комплексы с фосфором(V), для которых в ряде работ показаны перспективные фотофизические и химические характеристики [2].



X = BF<sub>2</sub> (BODIPY)

X = PO<sub>2</sub> (PODIPY)

Структура дипиррина. Показаны обсуждаемые комплексы с принятыми тривиальными названиями

В докладе будет представлен результат систематических усилий по получению дипирринов фосфора(V), представлен результат успешного синтеза эффективного флуоресцентного сенсора вязкости на основе BODIPY, обсуждены спектральные характеристики и особенности данного нового класса органических люминофоров.

Работа выполнена при поддержке стипендиальной программы DAAD, при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 19-73-10107).

1. Ulrich G., Ziessel R., Harriman A. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008., Т. 47., №. 7., С. 1184–1201.

2. Jiang X. D. et al. A new water-soluble phosphorus-dipyrromethene and phosphorus-azadipyrromethene dye: PODIPY/aza-PODIPY // *Chemistry – A European Journal*. 2015., Т. 21., №. 16., С. 6079–6082.

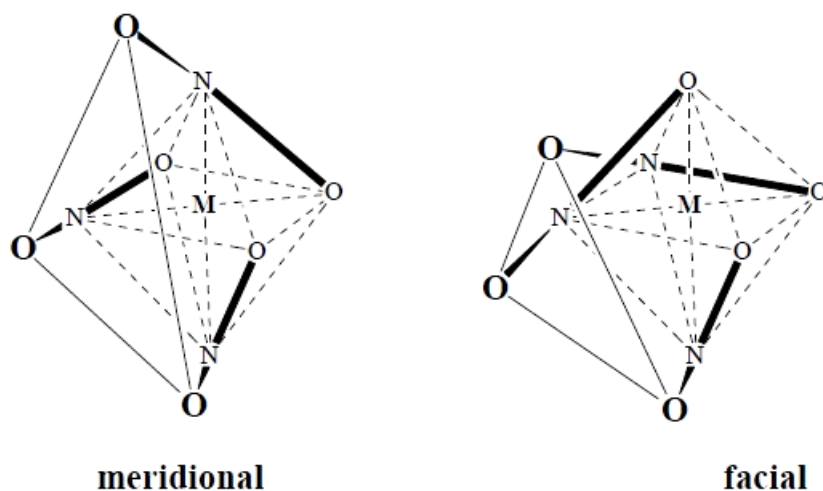
## СТРОЕНИЕ АНИОННЫХ $[ML_3]^-$ -МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 4,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-2-НИТРОЗОФЕНОЛА

*Е.Ю. Щербакова, И.И. Кроткий, С.Н. Любченко,  
И.Н. Щербаков*

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

Показано, что 4,6-ди-трет-бутил-2-нитрозофенол (НЛ) в депротонированной форме ( $L^-$ ) способен при взаимодействии с солями ряда переходных металлов ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) образовывать координационные соединения анионного типа общей формулы  $[ML_3]^-HN^+Et_3$  – перспективные для получения как гомо-, так и гетеро-металлических полиядерных комплексов.

В комплексе с  $M = Fe^{2+}$  ион металла находится в синглетном основном состоянии, что позволило зарегистрировать его спектр ЯМР  $^1H$  в растворе ДМСО- $d_6$ . В спектре ПМР наблюдается набор сигналов, однозначно свидетельствующих о наличии в соединении катиона триэтиламмония и анионов 4,6-ди-трет-бутил-2-нитрозофенола в соотношении 1:3, что соответствует формульной единице  $[FeL_3]^-HN^+Et_3$ . Магнитная эквивалентность трех анионов  $L^-$  дополнительно свидетельствует о реализации структуры комплекса как *fac*-изомера.

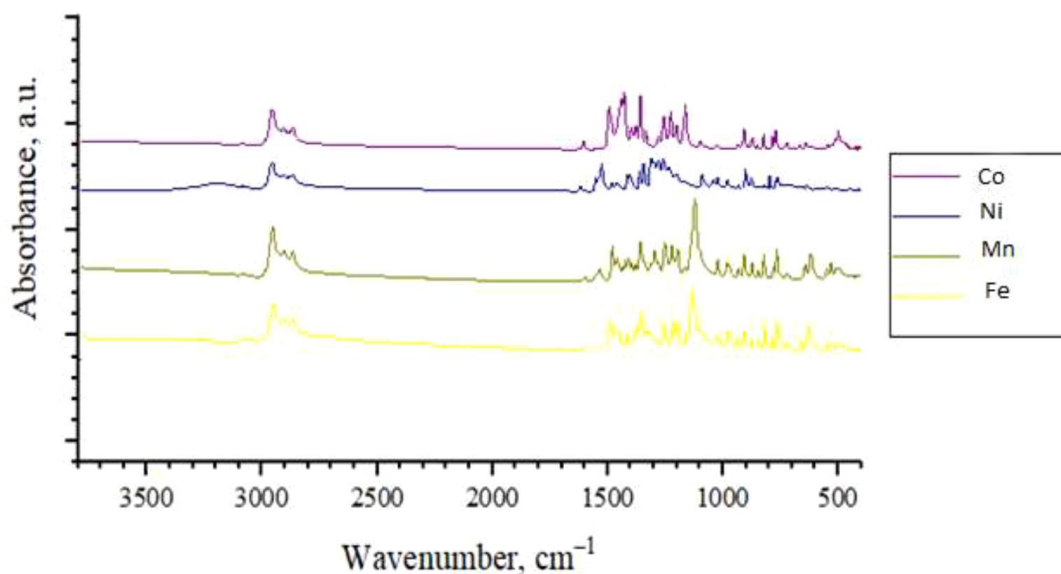


*Mer-* (meridional) и *fac-* (facial) геометрические изомеры

Сравнение спектров ЯМР $^1H$  комплекса и несвязанного НЛ показывает, что сигналы от ароматических *мета*-протонов и

*трет*-бутильных групп смещаются за счет изменения электронной плотности на соответствующих протонах при координации с ионом металла.

Для всех полученных мооядерных комплексов были зарегистрированы спектры ИК.



### ИК-спектры мооядерных комплексов

По набору полос поглощения, их положению и относительной интенсивности спектры соединений железа, кобальта и марганца похожи между собой, что позволяет предполагать изоструктурность этих комплексов. Поскольку строение мооядерного комплекса с  $\text{Fe}^{2+}$  было однозначно установлено методом спектроскопии ЯМР, структура остальных комплексов была идентифицирована сравнением их со спектром ИК комплекса железа. Спектр соединения никеля отличен от таковых для соединений Fe, Co, и Mn, что свидетельствует в пользу его иного строения.

Недавно полученные предварительные данные РСА исследований координационных соединений железа и никеля с 4,6-ди-*трет*-бутил-2-нитрозофенолятом ( $\text{L}^-$ ) подтверждают правильность выдвинутых предположений, сделанных на основании результатов исследования методами спектроскопии ИК и ЯМР.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА С ПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, Е.О. Ектова*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
const-91@mail.ru*

В продолжение серии исследований, посвященных разработке новых способов получения комплексных соединений d-металлов с пиридинкарбоновыми кислотами [1–2], нами был осуществлен электрохимический синтез пиколината цинка(II).

Использованная методика аналогична предложенной ранее для получения комплексного соединения цинка с никотиновой кислотой [3]. Синтез проводился при плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup>, в качестве растворителя применялась тройная система этанол–ацетонитрил–вода с объемным соотношением компонентов 6:13:1, исходная концентрация лиганда составляла около 80 ммоль/л.

Полученное соединение охарактеризовано методами химического и физико-химического анализа. Установлено, что состав вещества соответствует формуле  $[Zn(pic)_2(H_2O)_2]$ , где pic – остаток пиколиновой кислоты. В результате спектроскопического исследования доказано, что пиколинат-анион выступает в качестве N,O-донорного лиганда: в формировании хелатного цикла участвует как O-атом карбоксильной группы, так и атом азота пиридинового кольца.

1. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О. Патент РФ № 2647072. Способ получения координационного соединения меди(II) с никотиновой кислотой.

2. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О., Ектова Е.О. Патент РФ № 2654464. Способ получения координационного соединения меди(II) с пиколиновой кислотой.

3. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О., Ткачев Н.В. Патент РФ № 2618533. Способ получения координационного соединения цинка с никотиновой кислотой.

## СТРУКТУРНАЯ АТТЕСТАЦИЯ $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) КАК ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*И.В. Бакланова, В.Н. Красильников, А.П. Тютюнник*

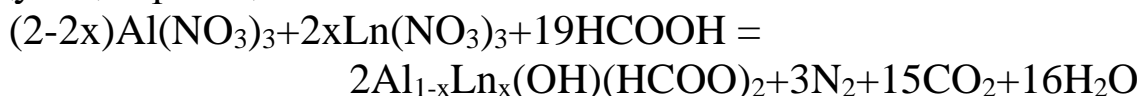
*Институт химии твердого тела УрО РАН,*

*г. Екатеринбург, Россия*

*baklanova\_i@ihim.uran.ru*

В настоящем сообщении представлены результаты исследований условий образования, кристаллической структуры и спектральных свойств допированного катионами лантаноидов основного формиата алюминия состава  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ). Интерес к этому соединению обусловлен возможностью его использования в качестве прекурсора для получения нанодисперсных люминесцентных материалов состава  $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{O}_3$ , обладающих белым (или окрашенным) свечением, которое достигается оптимизацией соотношения катионов-допантов в структурной матрице оксида алюминия. Разработанная нами методика синтеза  $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{O}_3$  основана на способности прекурсора  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  трансформироваться в оксид при нагревании. Путем термолиза  $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  в инертной атмосфере при 600–750 °С был синтезирован [1–2] допированный углеродом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , характеризующийся яркой голубой люминесценцией.

Синтез  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  с суммарным содержанием лантаноидов 2,5 мол% осуществляли в водном растворе согласно следующей реакции:



Структурную аттестацию синтезированных прекурсоров проводили с использованием методов рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии (ИК и КР). Согласно данным рентгеновского структурного анализа смешанные основные формиаты общего состава  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  ( $\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ), представляют собой твердые растворы на основе  $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ , кристаллизующиеся в моноклинной сингонии (пространственная группа  $\text{C}2$ , №5 и  $Z = 8$ ) с очень близкими

параметрами решетки.

Результаты анализа колебательных спектров прекурсоров полностью согласуются с данными рентгеноструктурного анализа и подтверждают идентичность их кристаллической структуры, основными фрагментами которой являются ионы  $\text{НСОО}^-$  и  $\text{ОН}^-$ . Ножничным колебаниям группы  $\text{СОО}^-$  иона  $\text{НСОО}^-$  соответствует мода при  $784 \text{ см}^{-1}$  (КР) ( $773$  и  $794 \text{ см}^{-1}$  (ИК)). Валентные колебания связи  $\text{С–Н}$  в формиат-ионе проявляются вблизи  $2923$ ,  $2938$ ,  $2977$  и  $3019 \text{ см}^{-1}$  (КР) ( $2932 \text{ см}^{-1}$  (ИК)), а деформационные колебания – при  $1045$  и  $1081 \text{ см}^{-1}$  (КР) ( $1124$  и  $1095 \text{ см}^{-1}$  (ИК)). Колебаниям формиат-иона отвечают моды  $1654$  и  $1549 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{СОО}^-)$ ) (КР) ( $1612 \text{ см}^{-1}$  (ИК)),  $1413$  и  $1392 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{СОО}^-)$ ) (КР) ( $1416$  и  $1389 \text{ см}^{-1}$  (ИК)). Интенсивная мода при  $3481 \text{ см}^{-1}$  (КР) ( $3496 \text{ см}^{-1}$  (ИК)) ответственна за валентные колебания связи  $\text{О–Н}$  гидроксильных групп. В области частот ниже  $700 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются моды, принадлежащие колебаниям связей  $\text{Al(Ln)–O}$ .

Таким образом, результаты рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии свидетельствуют о структурной идентичности  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{ОН})(\text{НСОО})_2$  и дают основание интерпретировать их как твердые растворы на основе  $\text{Al}(\text{ОН})(\text{НСОО})_2$ . Использование  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{ОН})(\text{НСОО})_2$  в качестве прекурсоров позволит получить оксиды  $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{O}_3$ , которые могут стать потенциальными люминесцентными материалами с белым и окрашенным свечением.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  produced by precursor method. // Journal of Alloys and Compounds. 2017., V. 698., P. 1102–1110.

2. Melkozerova M.A., Gyrdasova O.I., Baklanova I.V., Vladimirova E.V., Zabolotskaya E.V., Krasil'nikov V.N. The effect of preparation method on the defect structure and luminescence properties of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Mendeleev Communications. 2018., V. 28., P. 668–670.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ  
НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II)**

*В.Е. Бовыка, Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
bovyka@bk.ru*

Ранее нами были получены координационные соединения меди с различными лигандами [1, 2].

Цель данной работы – оптимизация процессов электрохимического синтеза комплексных соединений меди(II) с некоторыми дикарбоновыми кислотами.

Было установлено, что оптимальная плотность тока составляет 5–8 мА/см<sup>2</sup>, так как при более низких значениях процесс практически не протекает, а при более высоких идет разрушение медного анода.

Кинетику процесса отслеживали фотокolorиметрически, измеряя оптическую плотность раствора при  $\lambda = 750\text{--}800$  нм.

Установлено, что в зависимости от лиганда и используемой системы растворителей оптимальное время синтеза составляет от 2 до 6 часов, а выход целевого продукта варьируется.

Например, в случае синтеза комплекса меди с щавелевой кислотой наибольший выход целевого продукта наблюдается в системе ацетонитрил:вода в объемном соотношении 7:3.

При исследовании полученных соединений спектроскопическими методами было выявлено, что изменение системы растворителей не влияет на состав продукта.

Таким образом, установлено, что выход целевого вещества в исследованных случаях зависит от среды, но этот фактор не влияет на состав полученного комплексного соединения.

1. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О., Ектова Е.О. Патент РФ № 2654464. Способ получения координационного соединения меди(II) с пиколиновой кислотой.

2. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О., Синецкая Л.В., Бовыка В.Е. Патент РФ № 2702119. Способ получения тетра-1,10-фенантролин- $\mu_2$ -фумарат-димеди(II) хлорида.

**ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ  
(RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)**

***Л.И. Боганова, Г.Н. Коннова***

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,*

*г. Москва, Россия*

*izvan@ioc.ac.ru, incoming@ioc.ac.ru*

Журнал «*Известия Академии наук. Серия химическая*» – ежемесячное издание Российской академии наук, учредителями журнала являются Российская академия наук и Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Журнал был основан в 1936 г. и переводится на английский язык с 1952 г. Перевод и издание журнала на английском языке под названием «*Russian Chemical Bulletin*» осуществляются издательством Springer and Business Media, Inc.

Журнал «*Известия Академии наук. Серия химическая*» публикует обзорные, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения (независимо от национальной и ведомственной принадлежности авторов). Тематика журнала охватывает все направления химической науки: общую и неорганическую, органическую, физическую химию, включая катализ, химическую физику, металлоорганическую и координационную химию, химию природных соединений, медицинскую, биоорганическую и биомолекулярную химию, химию полимеров, супрамолекулярную химию, химию материалов и нанотехнологий, а также области междисциплинарного характера. Высокое качество публикуемых статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования в ходе подготовки рукописи к публикации.

Журнал включен в список журналов ВАК, индексируется и реферируется Science Citation Index, Science Citation Index Expanded (SciSearch), Journal Citation Reports/Science Edition, SCOPUS, Chemical Abstracts Service (CAS), Google Scholar, ChemWeb, Current Contents/Physical, Chemical and Earth Sciences, EBSCO Academic Search, Gale, Gale Academic OneFile, Gale InfoTrac, INIS Atomindex, OCLC WorldCat Discovery Service,

ProQuest Materials Science & Engineering Database, Reaction Citation Index, Reaxys и другими научными базами данных.

Наукометрические показатели журнала по данным Springer and Business Media, Inc (IF – импакт-фактор):

число скачиваний  
за 2019 г

↓  
**105314**

**IF (2018 г): 1.014**

**IF (5 лет): 0.9**

Журнал выходит в печатном и электронном видах. Электронные версии журнала доступны на сайте электронной библиотеки e-library ([www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru), русскоязычная версия, полностью с 1966 г.) и SpringerLink (англоязычная версия, с 1952 г., <https://link.springer.com/journal/11172>,). Журнал доступен для пользователей как в России, так и за рубежом.

Журнал «*Известия Академии наук. Серия химическая*» кроме регулярных публикует и специализированные выпуски по определенным областям химической науки, выпуски, посвященные юбилеям известных российских ученых, а также серии статей по материалам российских и международных научных конференций.

Бюро Редаклегии журнала «*Известия АН. Серия химическая*» планирует издать специализированный выпуск по материалам докладов, сделанных на XVII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Выпуск будет содержать авторские обзоры, обзорно-аналитические и прогнозные статьи, а также статьи, содержащие результаты оригинальных исследований, не опубликованные ранее.

Приглашаем участников конференции принять участие в подготовке этого выпуска. Рукописи следует направлять по адресу: [incoming@ioc.ac.ru](mailto:incoming@ioc.ac.ru).

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТО-  
И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА БИДЕНТАТНЫХ  
АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ, ПРОИЗВОДНЫХ 2-ГИДРОКСИ-  
ИЛИ 2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ**

*А.С. Бурлов<sup>1</sup>, В.Г. Власенко<sup>2</sup>, Ю.В. Кощненко<sup>1</sup>, М.С. Милутка<sup>1</sup>,  
Е.И. Мальцев<sup>3</sup>, А.В. Дмитриев<sup>3</sup>, Д.А. Лыпенко<sup>3</sup>, Н.И. Макарова<sup>1</sup>,  
Д.А. Гарновский<sup>4</sup>, В.Н. Хрусталеv<sup>5</sup>*

<sup>1</sup>*НИИ Физической и органической химии ЮФУ,*

*г. Ростов-на-Дону, Россия,*

<sup>2</sup>*НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия*

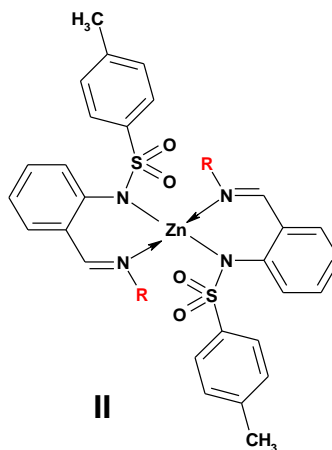
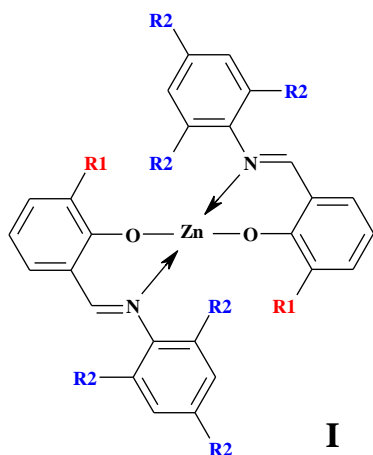
<sup>3</sup>*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия*

<sup>4</sup>*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*

<sup>5</sup>*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия  
anatoly.burlov@yandex.ru*

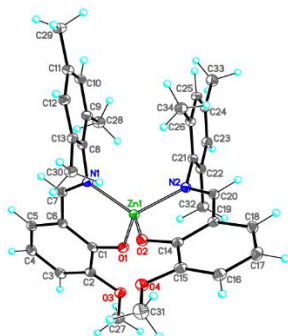
Большой интерес к комплексам цинка с азометиновыми лигандами вызван значительным потенциалом их использования в качестве эмиссионных слоев при создании OLED-устройств. С целью поиска новых комплексов цинка, обладающих фотолюминесцентными (ФЛ) свойствами синтезированы новые азометиновые соединения, производные 2-(N-тозиламино)бензальдегида, замещенных 3-R-2-гидрокси бензальдегидов и комплексов цинка на их основе **Ia–в** и **IIa–м**.

Комплексы **Ia–в** и **IIa–м** обладают ФЛ свойствами с высокими квантовыми выходами и излучают в синей или желто-зеленой областях спектра (488–522 нм). Комплексы **Ia–в** и **IIa–м** обладают также электролюминесцентными (ЭЛ) свойствами. Изготовленные эмиссионные устройства, на основе **Ia–в**, имеющие структуру ITO/TAPC(30 нм)/**Ia–в**(20 нм)/3TPYMB(30нм)/LiF(1нм)/Al(100нм) имели различные цвета эмиссии, от голубого **Iб** (CIE  $x = 0,162$   $y = 0,271$ ) до зеленого **Ia** (CIE  $x = 0,247$   $y = 0,512$ ) и желто-зеленого **Iв** (CIE  $x = 0,413$   $y = 0,551$ ). Яркость OLED-устройств составила при 17 В 3500 кд/м<sup>2</sup> для **Ia**, 3000 кд/м<sup>2</sup> для **Iб** и 8000 кд/м<sup>2</sup> для **Iв**. Строение комплексов **Ia–в** установлено методом РСА (см. рисунок).

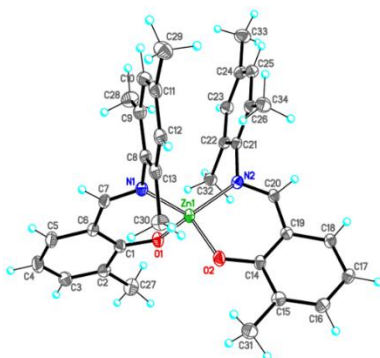


$R^1 = OCH_3, R^2 = CH_3$  (а)  
 $R^1 = CH_3, R^2 = CH_3$  (б)  
 $R^1 = OCH_3, R^2 = H$  (в)

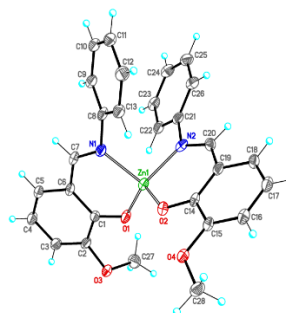
$R = \text{изо-}C_3H_7$  (а); трет- $C_4H_9$ (б);  
 $(CH_2)_6CH_3$ (в);  $(CH_2)_{17}CH_3$  (г);  
 $(CH_2)_n$  ( $n = 2-6$ ) (д);  $C_6H_5-N(CH_3)_2$ -р (е); ,  
 $C_6H_5-C(CH_3)_2$ -р (ж); 2,4 $F_2$ - $C_6H_3$  (з); цикло-  
 $C_6H_{11}$  (и);  $C_6H_4$ -цикло- $C_6H_{11}$  (к);  
 2-пиридил (л); 8-хинолил, 6-хинолил,  
 3-хинолил (м)



**Ia**



**Iб**



**Iв**

Молекулярная структура комплексов **Ia–в**

С комплексами **Пе,л,з,м,и,к** созданы OLED-устройства, яркость излучения которых составляет около  $1000 \text{ кд/м}^2$  при 14–16 В. OLED устройства на основе **Пе,л** излучали в желтой и желто-зеленой области, тогда как устройства с **Пи,к** излучали в желтой  $\lambda_{ЭЛ} = 600 \text{ нм}$  и светло-зеленой  $\lambda_{ЭЛ} = 530 \text{ нм}$  областях.

Исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности Южного Федерального университета, 2020).

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
АДДУКТОВ 2-N-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬБЕНЗОИЛ  
ГИДРАЗОНАТОВ Cu(II), Ni(II), Co(II) С АЗОТИСТЫМИ  
ГЕТЕРОЦИКЛАМИ**

*А.С. Бурлов<sup>1</sup>, В.Г. Власенко<sup>2</sup>, Ю.В. Кощиченко<sup>1</sup>, Б.В. Чальцев<sup>1</sup>,  
Е.В. Коршунова<sup>1</sup>, А.А. Зубенко<sup>3</sup>, К.Н. Кононенко<sup>3</sup>,  
Д.А. Гарновский<sup>4</sup>, Я.В. Зубавичус<sup>5</sup>, В.Н. Хрусталева<sup>6,7</sup>*

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

<sup>2</sup>*НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия*

<sup>3</sup>*Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский  
ветеринарный институт, г. Новочеркасск, Россия*

<sup>4</sup>*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*

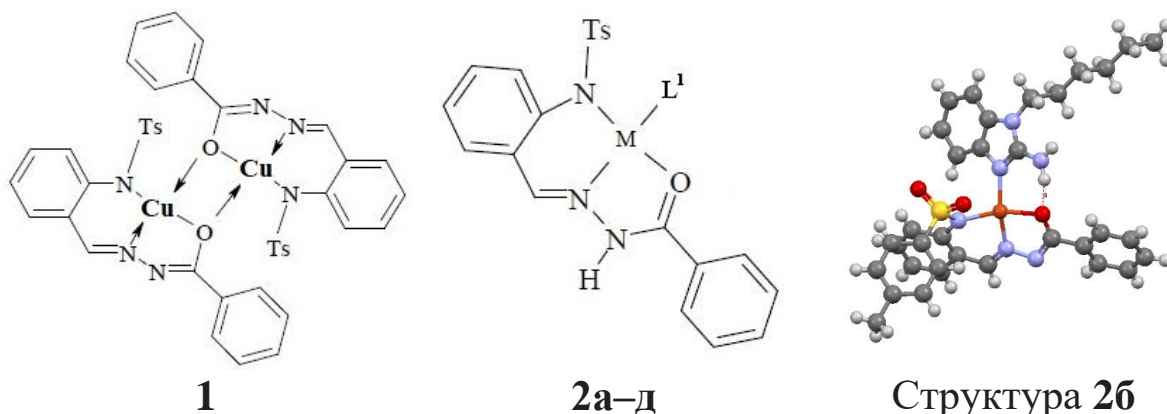
<sup>5</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
г.Новосибирск, Россия*

<sup>6</sup>*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия*

<sup>7</sup>*НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия  
anatoly.burlov@yandex.ru*

Потенциально тридентатный лиганд бензоилгидразон-2-N-тозиламинобензальдегида (H<sub>2</sub>L) образует биядерный комплекс с медью(II) **1** с координацией лиганда в енольной форме. Для этого комплекса наблюдается сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие ( $2J = -118 \text{ см}^{-1}$  для  $M = \text{Cu}^{2+}$ ). При взаимодействии H<sub>2</sub>L с ацетатами меди(II), никеля(II), кобальта(II) и, соответственно, азотистыми гетероциклами (L<sup>1</sup> – 1-пропил-2-аминобензимидазол, 1-гексил-2-аминобензимидазол, 1-октил-2-аминобензимидазол, 1,10-фенантролин и 2-аминопиридин) в мольном соотношении 1:1:1 получены мооядерные аддукты хелатов этих металлов **2a–д**.

В ИК-спектрах аддуктов **2a–д** наблюдаются характерные, при образовании хелатных структур, понижения полос поглощения  $\nu(\text{CH}=\text{N})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$  по сравнению с H<sub>2</sub>L. Все комплексы парамагнитны. Значения  $\mu_{\text{эфф}} = 1,95; 3,26; 4,19$  М.Б. для комплексов меди(II), никеля(II), кобальта(II), соответственно.

**1****2а–д****Структура 2б** $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ Структуры комплексов **1** и **2а–д**

Согласно данным РСА (см. рисунок) для комплексов **2б** реализуются искаженные плоско-квадратные структуры с координацией к меди атомов азота депротонированных тозиламиногрупп, атома азота азометинового фрагмента и депротонированного атома кислорода гидразонного фрагмента, а также атома азота пиридинового типа молекул 1-гексил-2-аминобензимидазола. В пентакоординированном комплексе меди(II) **2г** ( $M = \text{Cu}^{2+}$ ,  $L^1 = 1,10\text{-фенантролин}$ ) лиганд координирует к атому меди в кето-форме, тогда как в случае **2б** ( $M = \text{Cu}^{2+}$ ,  $L^1 = 1\text{-гексил-2-аминобензимидазол}$ ) – в енольной форме. В кето-форме координирует бензоилгидразон 2-(N-тозиламино)-бензальдегида и в комплексах никеля(II) и кобальта(II) **2б(Ni)** и **2в(Co)**.

Показано, что медные аддукты с 1-гексил-2-аминобензимидазолом **2б(Cu)** и димерный комплекс меди(II) **1** проявляют высокую протистоцитную активность в отношении *Colpoda steinii* и превышает в 30 раз активность препарата сравнения хлорохина, а ряд других аддуктов меди(II) и никеля(II) превышает активность хлорохина в 2–16 раза. Эти исследования свидетельствуют о перспективности синтеза и поиска антипротозойных препаратов в ряду комплексов металлов ароилгидразонов 2-(N-тозиламино)-бензальдегида.

Исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности Южного Федерального университета, 2020).

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ  
СВОЙСТВА 3-АЛКИЛ-5-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1-  
ХИНОЛИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ  
С Zn(II), Be(II)**

*Н.И. Викрищук<sup>1</sup>, Л.Д. Попов<sup>1</sup>, И.Е. Михайлов<sup>2</sup>, Ю.И. Рябухин<sup>3</sup>,*

**Ю.В. Ревинский<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*

*<sup>2</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ,*

*г. Ростов-на-Дону, Россия*

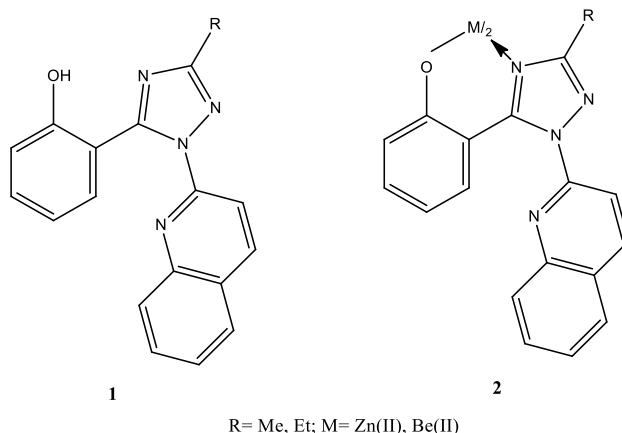
*<sup>3</sup>Астраханский государственный технический университет,*

*г. Астрахань, Россия*

*natvi2004@mail.ru*

Соединения ряда 1,2,4-триазола вызывают неизменный интерес не только благодаря своему широкому применению в медицине и фармацевтике (на основе производных 1,2,4-триазола созданы эффективные противогрибковые, антибактериальные, противотуберкулезные, противоопухолевые и противовирусные препараты) [1], они обладают также высокой комплексообразующей способностью и интересными спектрально-люминесцентными свойствами [2, 3]. Производные хинолина также зарекомендовали себя в качестве высокоэффективных излучателей в области видимого спектра. С целью создания новых перспективных эмиссионных материалов для различных фото- и электролюминесцентных устройств нами были синтезированы лиганды **1**, сочетающие два таких гетероциклических фрагмента в своей структуре, а также металлокомплексы Zn(II) и Be(II) **2** на их основе. Синтез был осуществлен рециклизацией перхлоратов 2-алкил-4-оксо-1,3-бензоксазиния действием хинолингидразина по механизму ANRORC в ледяной уксусной кислоте аналогично работе [3].

Строение ранее неизвестных синтезированных соединений **1**, **2** установлено с помощью данных элементного анализа, ЯМР <sup>1</sup>H, ИК-спектроскопии, также нами были изучены их спектрально-люминесцентные свойства.



В ИК-спектрах металлокомплексов **2** наблюдается существенное смещение полос поглощения связей C=N в область меньших частот по сравнению с соответствующими полосами в ИК-спектрах лигандов **1**.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  металлокомплексов **2** отсутствуют сигналы гидроксильной группы фенольного фрагмента, а сигналы протонов ароматического кольца (6,53–7,69 м.д.) сдвинуты в сильное поле по сравнению с аналогичными сигналами в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  исходных лигандов **1**.

Синтезированные комплексы **2** интенсивно люминесцируют с высокими квантовыми выходами в синей области видимого спектра, что позволяет отнести их к широко востребованным металлокомплексным люминофорам.

1. Shneine J.K., Alaraji Y.H. Chemistry of 1,2,4-triazole: a review article // International Journal of Science and Research. 2016., V.5., I. 3., P. 1411–1423.

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)-1H-1,2,4-триазола и его Be(II) комплекса // ЖОХ. 2017., Т. 87., № 1., С. 162–164.

3. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и спектрально-люминесцентные свойства новых производных 1,2,4-триазола с бензтиазольным фрагментом // ЖОХ. 2013., Т.83., № 11., С. 2075–2083.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Ni(II) И Cu(II) С N,N'-БИС[2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛИДЕН]ДИАМИНОДИПРОПИЛИМИНОМ**

*В.Г. Власенко<sup>1</sup>, А.С. Бурлов<sup>2</sup>, Ю.В. Кощиченко<sup>2</sup>, М.А. Кискин<sup>3</sup>, Д.А. Гарновский<sup>4</sup>, Я.В. Зубавичус<sup>5</sup>, А.А. Зубенко<sup>6</sup>, Ю.Д. Дробин<sup>6</sup>*

<sup>1</sup>НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

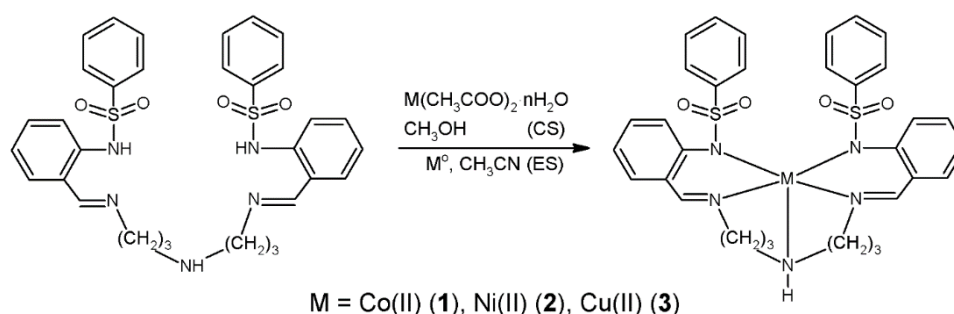
<sup>4</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>5</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

<sup>6</sup>Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, г. Новочеркасск, Россия

*v\_vlasenko@rambler.ru*

Серия новых комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) (**1–3**) на основе пентадентатного лиганда N,N'-бис[2-(N-тозиламино)бензалиден] диаминодипропилимина **H<sub>2</sub>L** была синтезирована химическим и электрохимическим методами (схема).



Все соединения охарактеризованы методами СНН элементного анализа, ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР-, УФ-спектроскопии и магнетохимии. Из данных элементного анализа установлен состав комплексов **1–3**. В ИК-спектре **H<sub>2</sub>L** наблюдаются интенсивные полосы поглощения 1631 (ν CH=N), 1336 (ν<sub>as</sub> SO<sub>2</sub>), 1158 (ν<sub>s</sub> SO<sub>2</sub>) и 3334 см<sup>-1</sup> (ν NH аминного фрагмента). В ИК-спектрах комплексов **1–3** имеются полосы поглощения при

3561, 3237  $\text{cm}^{-1}$  (**1**), 3507, 3253  $\text{cm}^{-1}$  (**2**) и 3186  $\text{cm}^{-1}$  (**3**), соответствующие колебаниям  $\nu(\text{NH})$  аминного фрагмента лиганда. Характеристические полосы  $\text{H}_2\text{L}$  при 1336  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{as}(\text{SO}_2)$  и 1158  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{SO}_2)$  в ИК-спектрах комплексов сдвигаются до 1263 (**1**), 1281 (**2**), и 1282  $\text{cm}^{-1}$  (**3**) для  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$  и 1136 (**1**), 1129 (**2**), и 1129  $\text{cm}^{-1}$  (**3**) для  $\nu_s(\text{SO}_2)$ , что характерно при образовании хелатных структур. Все комплексы **1–3** парамагнитны:  $\mu_{\text{эфф}} = 4,60 \mu_{\text{В}}$  (**1**,  $\text{Co}^{2+}$ ), 3,44  $\mu_{\text{В}}$  (**2**,  $\text{Ni}^{2+}$ ), и 1,86  $\mu_{\text{В}}$  (**3**,  $\text{Cu}^{2+}$ ) при 294 К и не меняются при охлаждении до 77,7 К, что указывает на их моноядерное строение.

Кристаллическая структура и локальное атомное строение изучены методом монокристаллической рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения. Установлено, что все комплексы **1–3** имеют близкое строение координационных узлов. Лиганд в дианионной форме координируется с металлическим центром пятью атомами азота: двумя атомами азометина, двумя атомами амина и одним атомом фрагмента дииминодипропиламина.

На основе результатов квантово-химических расчетов в приближении нестационарной теории функционала плотности TD-DFT B3LYP/6-31G(p,d) показано, что характер электронных переходов, ответственных за формирование длинноволновой полосы в спектрах комплексов, зависит от типа комплексообразующего металла и меняется от LMCT для **1**, MLCT для **2** и смешанного ILCT/LMCT для **3**.

Антибактериальная, протистоцидная и фунгистатическая активность  $\text{H}_2\text{L}$  и комплексов **1–3** проверена по отношению к *Penicillium italicum*, *Colpoda steinii*, *Escherichia coli* 078 и *Staphylococcus aureus* P-209, и сопоставлена с активностью известных препаратов: фуразолидон, толтразурил и фундазол. Показано, что фунгистатическая активность  $\text{H}_2\text{L}$  и комплекса **2** в пять раз слабее активности фундазола, также эти соединения показали очень слабую протистоцидную активность. Лиганд и комплекс **3** обладают бактериостатической активностью в 2 раза меньшей в отношении *Escherichia colim* по сравнению с фуразолидоном, а в отношении *Staphylococcus aureus*  $\text{H}_2\text{L}$  все комплексы не обладают бактериостатической активностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр/2020-01-ИФ).

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА АДДУКТОВ ХЕЛАТОВ  
Cu(II), Ni(II), Zn(II) И Cd(II) НА ОСНОВЕ  
N,N,S ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ОСНОВАНИЯ ШИФФА  
С 2,2'-БИПИРИДИНОМ**

**В.Г. Власенко<sup>1</sup>, Д.А. Гарновский<sup>2</sup>, А.И. Ураев<sup>3</sup>, К.А. Лысенко<sup>4</sup>,  
А.С. Бурлов<sup>3</sup>, Ю.В. Кощенико<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

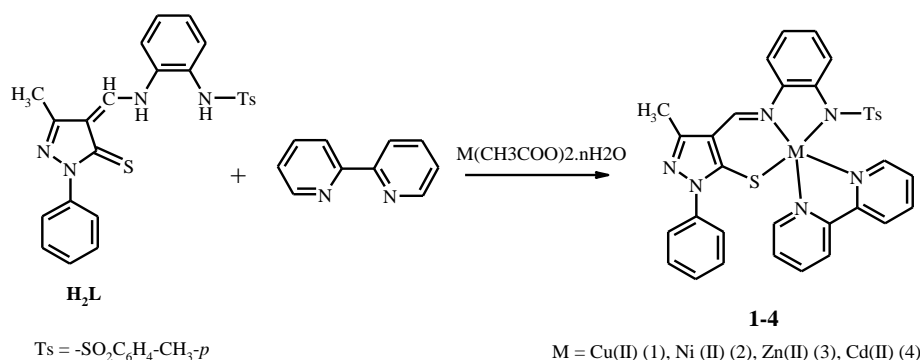
<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>НИИ Физической и органической химии ЮФУ,  
г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>4</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

*v\_vlasenko@rambler.ru*

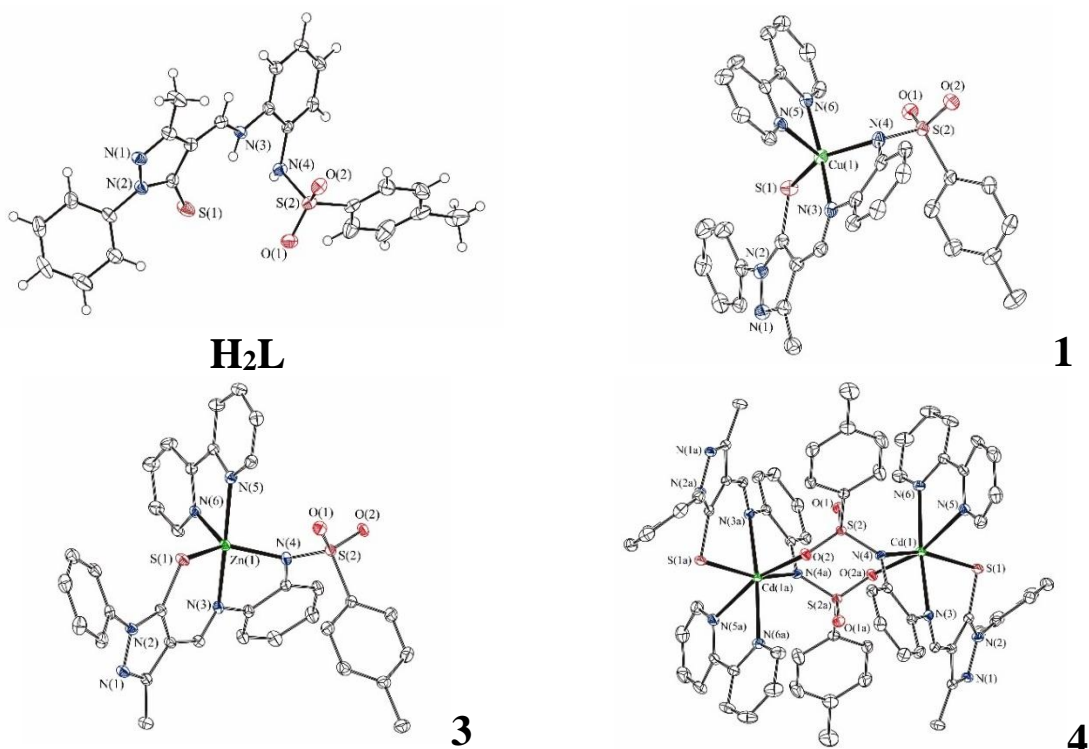
Осуществлен синтез аддуктов 2,2'-бипиридина (**bipy**) хелатов Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) на основе N,N,S тридентатного тозиламинофункционализованного пиразолсодержащего основания Шиффа (**H<sub>2</sub>L**) – продукта конденсации 2-тозиламиноанилина с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-тионом, общей формулы [**MLbipy**]:



Строение и состав комплексов подтверждены данными СНН элементного анализа, ИК-спектроскопии и магнетохимических измерений. Кристаллическое строение **H<sub>2</sub>L** и аддуктов Cu(II), Zn(II), Cd(II) (**1**, **3**, **4**) установлено по данным РСА (см. рисунок).

В монокристалле соединения **H<sub>2</sub>L** содержатся две независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами, находящиеся в тиопиразолоновой таутомерной форме. Длины связей С–С в ароматических циклах и двойных

связей N–N, N–C и N=C в молекуле практически не отличаются от стандартных значений. В молекулярных структурах комплексов **1** и **3** координационный полиэдр ионов меди и цинка может быть описан как искаженная тригональная бипирамида, в которой экваториальные позиции занимают аминный атом N, атом S тиопиразольного фрагмента и атом N координированной молекулы дипиридила. Остальные позиции занимают азометиновый и бипиридиновый атомы N.



Структуры молекул **H<sub>2</sub>L** и комплексов **1, 3, 4**

Между *visu* лигандами соседних молекул комплексов **1** и **3** в монокристалле имеет место  $\pi$ -стэкинг взаимодействие. С кадмием(II) азометиновый лиганд образует центрально-симметричный димер **4** состава  $[\text{Cd}_2\text{L}_2(\text{dipy})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . Образование димера обусловлено координацией к иону Cd атома O сульфамидной группы. Координационный полиэдр атома Cd представляет собой искаженный октаэдр.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр/2020-01-ИФ).

**ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ФОСФОМОЛИБДАТНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ВЕЩЕСТВ  
ПРИ РАБОТЕ С ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ  
РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

*А.Н. Гостева<sup>1</sup>, Н.С. Цветов<sup>1</sup>, О.И. Паукинта<sup>2</sup>, Е.В. Николаева<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

<sup>2</sup>*Филиал мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия*

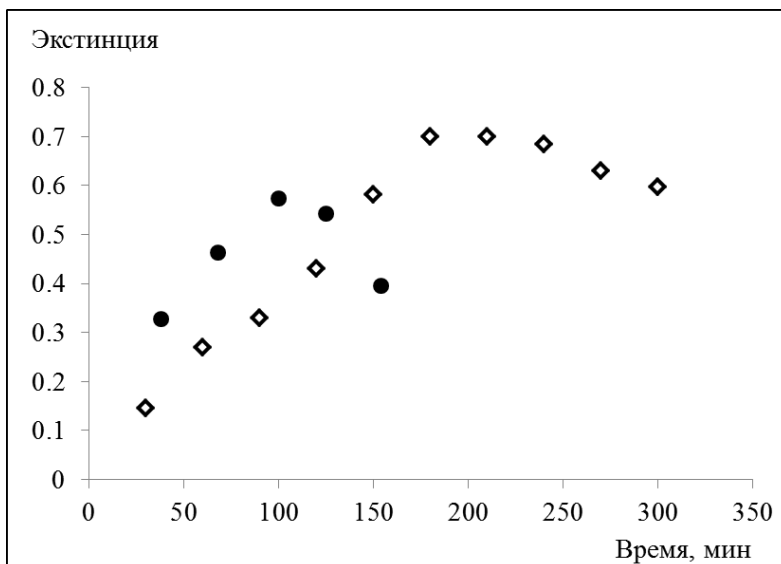
<sup>3</sup>*Филиал Мурманского арктического государственного университета в г. Апатиты, Россия*

*n.tsvetov@ksc.ru*

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) являются перспективными экстрагентами для извлечения биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья [1]. Многие БАВ обладают антиоксидантными свойствами. Поэтому общая антиоксидантная активность является важной характеристикой растительных экстрактов. Одним из методов ее определения является фосфомолибдатный метод [2], заключающийся в добавлении 100 мкл экстракта к 1 мл реакционного раствора состава 4 мМ  $\text{MoO}_4^{2-}$ , 28 мМ  $\text{PO}_4^{3-}$ , 0,6 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , термостатировании смеси при 95 °С в течение 1,5 часов и спектрофотометрическом определении экстинции конечного раствора при 695 или 805 нм. В качестве стандартного вещества для построения калибровочных кривых чаще всего используется аскорбиновая кислота. Однако при работе с DES, содержащими хлорид холина, в результате реакции образуется нерастворимый в воде комплекс, включающий ионы холина.

Эту проблему удастся решить в двух вариантах изменения оригинальной методики: изменением соотношения объемов аликвоты экстракта и реакционного раствора, либо добавлением к конечному раствору ацетона. Для определения оптимального времени термостатирования в первом варианте, 5 мкл раствора аскорбиновой кислоты концентрацией 5 мг/мл в смеси хлорид холина+глицерин+вода (мольное соотношение 1:2:8) приливали к 2

мл реакционного раствора. Во втором варианте 100 мкл раствора аскорбиновой кислоты концентрацией 500 мкг/мл в такой же смеси приливали к 1 мл реакционного раствора и после термостатирования добавляли 2,5 мл ацетона. Зависимость экстинций растворов от времени термостатирования отображена на рисунке.



Зависимость экстинции от времени термостатирования:

● — первый вариант метода, ◊ — второй вариант метода

В результате было установлено, что в первом варианте метода оптимальным следует считать термостатирование в течение 1,5 часов, а во втором варианте — в течение 3 часов. Полученные результаты будут полезны для определения оптимальных условий определения антиоксидантной активности экстрактов на основе DES с помощью фосфомолибдатного метода.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0032 при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-566.2020.11.

1. Cunha S.C., Fernandes J.O. Extraction techniques with deep eutectic solvents // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2018., V. 105., P. 225–239.

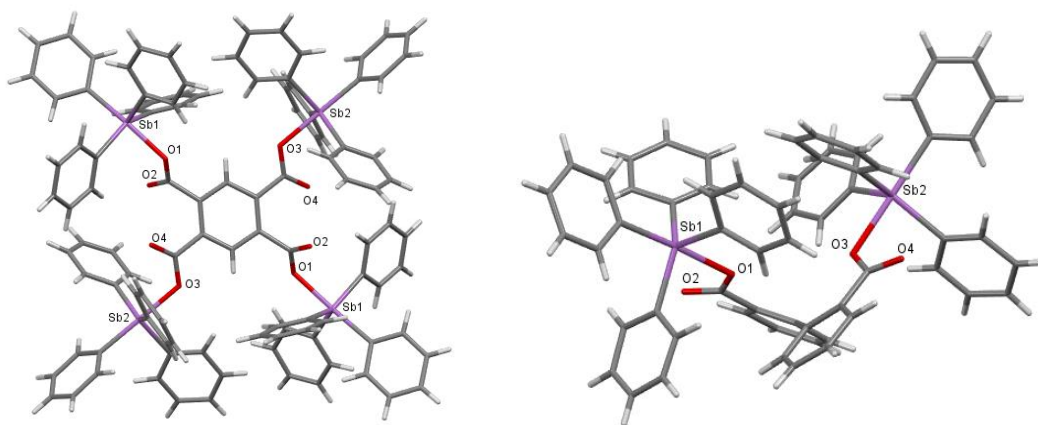
2. Prieto P., Pineda M., Aguilar M. Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E // *Anal. Biochem.* 1999., V. 269., № 2., P. 337–341.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С ДИ- И ТЕТРАКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

*Ю.О. Губанова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина*  
*Южно-Уральский государственный университет,*  
*г. Челябинск, Россия*  
*ulchik\_7757@mail.ru*

Реакции пентафенилсурьмы с поликарбонowymi кислотами представляют интерес в связи с тем, что могут приводить к продуктам различного строения. Так, взаимодействием пентафенилсурьмы с дикарбонowymi кислотами, в зависимости от условий реакции, могут быть получены кислые карбоксилаты тетрафенилсурьмы, либо карбоксилаты *бис*(тетрафенилсурьмы). Производные тетракарбонowych кислот в литературе не описаны.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с дифеновой кислотой происходит замещение атома водорода на фрагмент Ph<sub>4</sub>Sb в двух карбоксильных группах с образованием соединения **1** (см. рисунок). Продуктом реакции пентафенилсурьмы с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой является тетраядерное соединение **2** вне зависимости от мольного соотношения реагентов (см. рисунок). Строение соединений **1** и **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа.



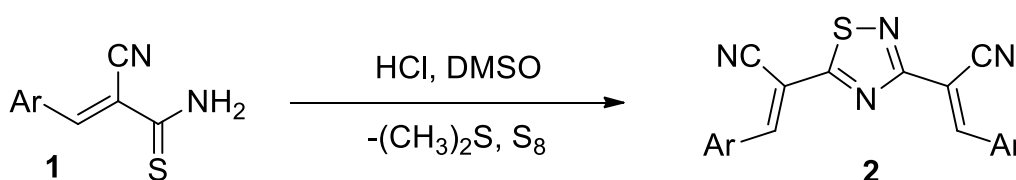
Молекулярные структуры соединений **1** и **2**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90061.

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ 2-ЦИАНОТИОАКРИЛАМИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА(III) КАЛИЯ

*П.Г. Дахно, А.Г. Левченко, Н.А. Катышков, В.В. Доценко*  
*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*  
*p.dahno@yandex.ru*

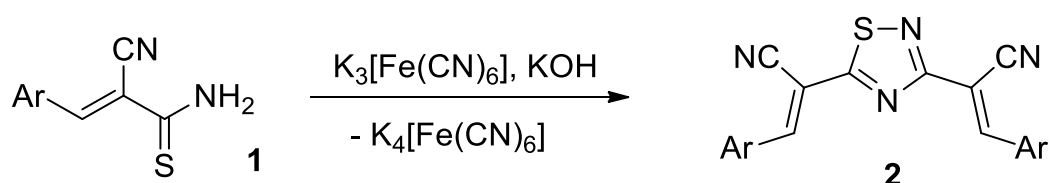
Ранее в литературе [1] была описана реакция окислительной димеризации (*E*)-арилметиленицианотиоацетамидов **1** в системе ДМСО–HCl, протекающая с образованием функционально замещённых производных 1,2,4-тиадиазола **2**. Соединения **1** легко могут быть синтезированы конденсацией Кнёвенагеля между цианотиоацетамидом и ароматическими альдегидами в присутствии каталитических количеств оснований.



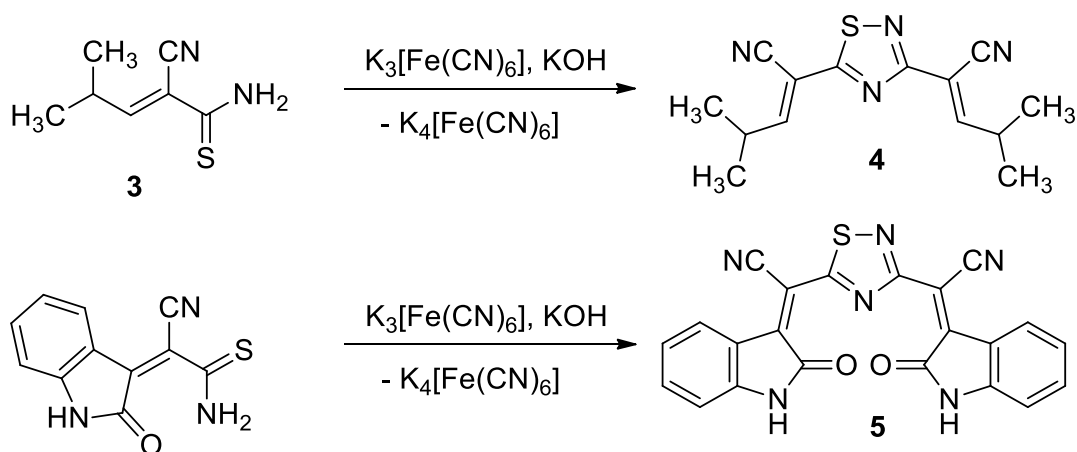
Диметилсульфоксид, активированный HCl или другими электрофилами, является доступным и удобным окислителем. Несмотря на довольно высокие выходы функционально замещённых производных 1,2,4-тиадиазолов **2**, реакция окисления сопровождается выделением диметилсульфида и образованием коллоидной серы. Поэтому мы поставили задачу поиска нового более удобного метода синтеза функционально замещённых производных 1,2,4-тиадиазола **2**.

В качестве окислителя, альтернативного ДМСО–HCl, была выбрана красная кровяная соль  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Это соединение является сильным окислителем (особенно в щелочной среде), и дает только водорастворимые побочные продукты без запаха.

В реакцию окисления с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  вводились замещённые арилметиленицианотиоацетамиды **1** в присутствии 10% раствора KOH в водно-спиртовой среде. Полученные соединения **2** представляют собой порошки желтого или оранжевого цвета.



В реакцию также может быть введен продукт конденсации цианотиоацетамида с изомасляным альдегидом, соединение **3**. При его окислении  $K_3[Fe(CN)_6]$  было получено соединение **4**. Аналогичным образом из продукта конденсации цианотиоацетамида с изатином получен тиадиазол **5**:



Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных. Полученные функционально замещенные производные 1,2,4-тиадиазолов **2**, **4**, **5** представляют интерес как исходные реагенты для гетероциклического и супрамолекулярного синтеза [2], а также способны самостоятельно выступать в качестве лигандов [2].

1. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Окисление тиоамидов системой ДМСО-НСl: удобный и эффективный метод синтеза 1,2,4-тиадиазолов, изотиазоло[5,4-b]пиридинов и гетероциклических дисульфидов // ХГС. 2013., № 4., С. 682–690.

2. Frija L.M.T., Pombeiro A.J.L., Kopylovich M.N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles // Coord. Chem. Rev. 2016., V. 308., P. 32–55.

## АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СКРИНИНГА КОМПЛЕКСОВ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА

*Г.Л. Денисов, Ю.В. Нелюбина*

*Институт элементорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия  
dgl@ineos.ac.ru*

Некоторые комплексы переходных металлов с электронной конфигурацией  $d^4-d^7$  могут существовать в двух состояниях: низкоспиновом и высокоспиновом – в зависимости от распределения электронов на  $d$ -подуровне металла в соответствии с правилом Хунда (см. рисунок 1). В ряде случаев возможен переход между этими двумя состояниями под действием внешних факторов (температуры, света, давления, электрического или магнитного поля), что лежит в основе использования комплексов со спиновыми переходами в качестве сенсоров, молекулярных переключателей, а в последнее время – и в устройствах хранения и обработки информации.

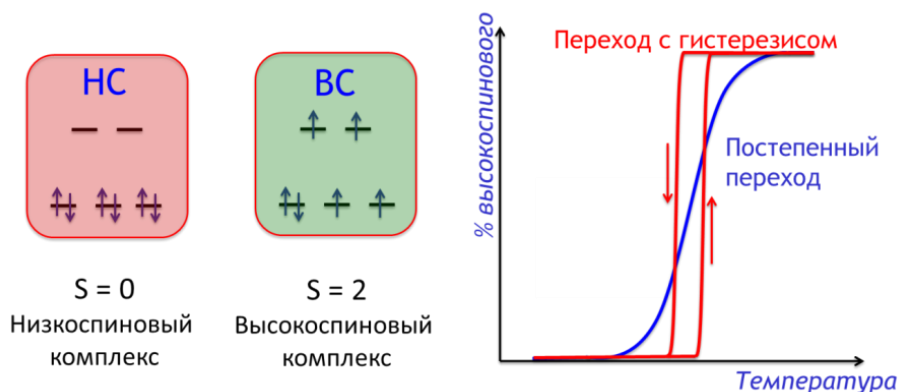


Рис. 1. Спиновые состояния и переход между ними

Хотя возможность протекания спинового перехода определяется локальным окружением иона металла, его параметры в значительной степени зависят от наличия молекул растворителя и многих других факторов. В связи с этим поиск потенциальных комплексов со спиновым переходом, обладающих заданными характеристиками, относится к области молекулярного дизайна. Установление корреляций между

структурными особенностями комплекса (например, электронными и стерическими эффектами заместителей и их положением в лигандах) и параметрами спинового перехода основывается на систематическом анализе рядов родственных соединений, отличающихся природой заместителя, конкурирующего лиганда или растворителя.

В данной работе освещается комбинаторный подход (см. рисунок 2) к скринингу комплексов железа(II) и кобальта(II) на основе производных пиридина и других азот-содержащих гетероциклов и определению их спинового состояния методами рентгеновской дифракции и спектроскопии ЯМР.

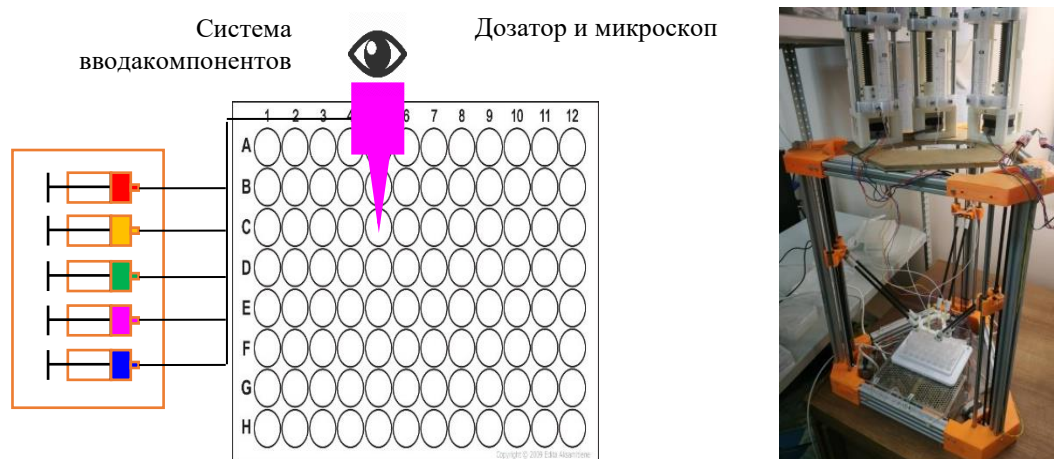


Рис. 2. Схема (слева) и фотография (справа) установки для комбинаторной химии

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект №19-33-90260).

1. Halcrow M.A. Spin-crossover materials: properties and applications. John Wiley & Sons, Ltd. 2013., 564 p.
2. Senthil K.K., Ruben M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices // Coord. Chem. Rev. 2017., № 346., С. 176–205.

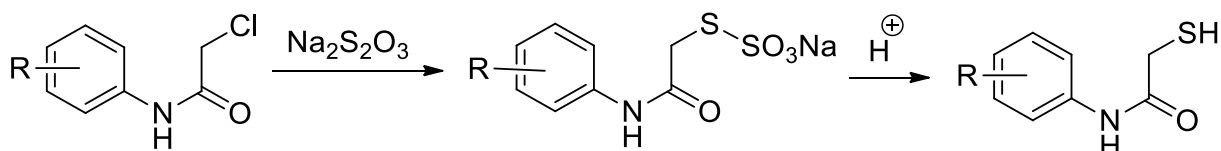
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНИЛИДОВ МЕРКАПТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

*А.М. Анисимова, Д.Ю. Лукина, В.В. Доценко*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

*anisimova.a.m.1120@gmail.com*

Анилиды меркаптоуксусной кислоты нашли применение в синтезе гетероциклических соединений, являются специфическими реагентами на обнаружение тяжелых металлов в аналитической химии и представляют интерес как комплексообразователи. Тиогликольанилиды также являются промежуточными продуктами в производстве гербицидов и в синтезе соединений, обладающих сосудорасширяющим, иммуностимулирующим и противоопухолевым свойствами [1, 2]. Из литературных источников известно [3], что в кислой среде соли Бунте **2** дают производные меркаптоуксусной кислоты **3**. Исходные соли Бунте **2** были получены с помощью реакции хлорацетамидов **1** с тиосульфатом натрия в 76% водном спирте.



R = CH<sub>3</sub>, Br, H, NO<sub>2</sub>, Cl.

1. Hidemitsu A., Kenji C., Haruhito K., Takanori O., Mitsuharu S. Patent № JPH0776586A JP, Pyridine compound: № JP16365494A: pub. 20.03.1995.

2. Haruhito K., Masao K., Takanori O., Mitsuharu S. Patent № JPH0753562B2 JP. New condensed heterocyclic derivative: № JP21820993A: pub. 28.02.1995.

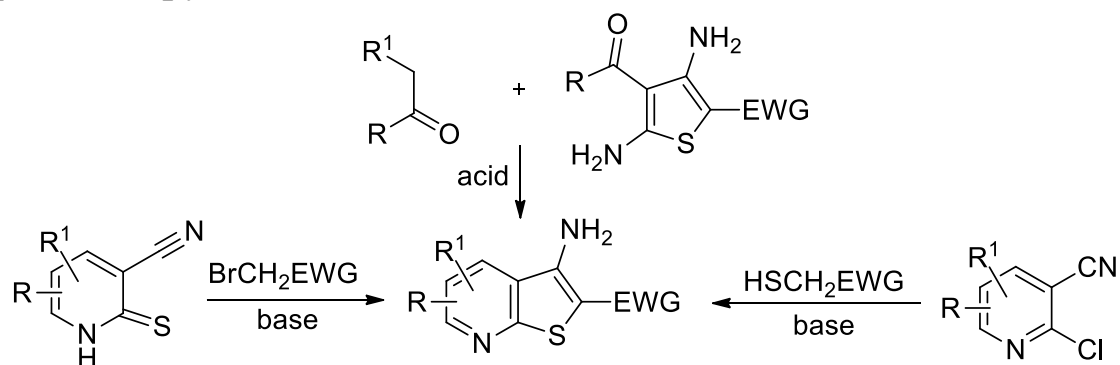
3. Distler H. The Chemistry of Bunte Salts // Angew. Chem. Int. Ed. 1965., V. 4., № 6., P. 300.

## НОВЫЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 3,6-ДИАМИНОТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВ

*П.В. Воронина, Д.Ю. Лукина, В.Д. Стрелков, В.В. Доценко*  
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
*polina.voronina.1997@mail.ru*

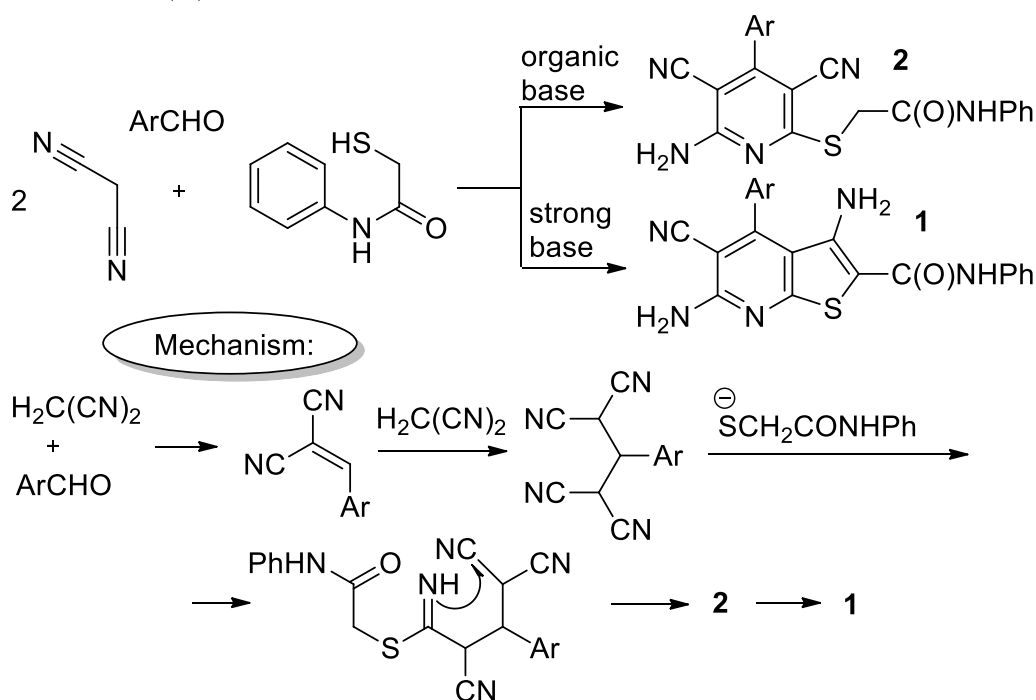
Производные тиено[2,3-*b*]пиридинов обнаруживают широкий спектр биологической активности: антибактериальной, противовоспалительной, антивирусной, противоопухолевой, антидепрессантной [1]. Доступность синтеза тиенопиридинов позволяет использовать их как стартовые молекулы-платформы для превращения в более сложные гетероциклические системы. Поэтому разработка новых, удобных методов синтеза тиенопиридинов является актуальной задачей. Целью данной работы является разработка нового метода синтеза производных 3,6-диамнотиено[2,3-*b*]пиридина, которые могут использоваться в качестве лигандов при построении координационных соединений, обладающих определенным спектром биологического действия.

Существует немало способов синтеза тиенопиридинов. Основные способы предусматривают использование циклического предшественника – производного пиридина или тиофена, с дальнейшей циклизацией по Торпу-Циглеру или Фридлендеру.



Мы установили, что альдегиды вступают в реакцию с H<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub> и меркаптоацетанилидом в присутствии оснований с образованием тиенопиридинов **1**. В присутствии аминов процесс останавливается на стадии образования интермедиатов **2**. Реакция альдегидов с 2 эквивалентами H<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub> и меркаптанами описана

в литературе [2], однако производные тиено[2,3-*b*]пиридина получены таким способом впервые. Соединения **2** в более жестких условиях подвергаются дальнейшей циклизации по Торпу-Циглеру с образованием тиенопиридинов **1**. Механизм реакции включает образование арилметиленималонитрилов, присоединение к ним  $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$  с образованием аддуктов Михаэля, нуклеофильную атаку цианогруппы тиолат-ионом с последующей циклизацией в пиридин **2** и дальнейшей изомеризацией по Торпу-Циглеру. Некоторые из соединений **1** обладают выраженным антидотным действием относительно гербицида 2,4-Д.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-230007 р\_а.

1. Литвинов В.П., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Тиенопиридины: синтез, свойства, биологическая активность // Изв. АН. Сер. хим. 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 // Org. Lett. 2006., V. 8., №5., P. 899–902.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
3-(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-3-ОКСОПРОПИОНИТРИЛА  
С 3-АМИНОТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНАМИ**

*Т.С. Дидикина<sup>1</sup>, Д.Ю. Лукина<sup>1</sup>, В.Д. Стрелков<sup>1</sup>,  
В.В. Доценко<sup>1</sup>, Е.А. Чигорина<sup>2</sup>*

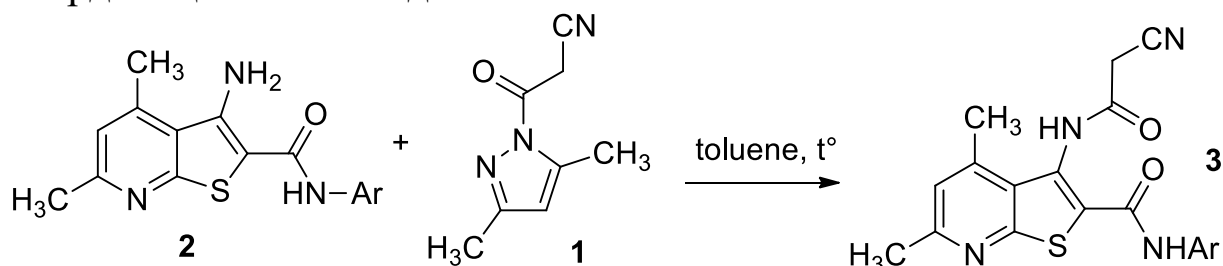
<sup>1</sup>*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

<sup>2</sup>*НИЦ «Курчатовский институт»-ИРЕА, г. Москва, Россия*

*Tanya.Didikina@mail.ru*

Одним из наиболее распространенных реагентов, используемых на практике для цианоацетилирования аминов, является 1-цианоацетил-3,5-диметилпиразол **1** [1, 2]. Представленные в литературе данные о химических превращениях, а также возможных областях применения 3,5-диметил-1-цианоацетилпиразола позволяют рассматривать его как высокоактивный цианоацетилирующий агент и перспективный исходный материал для получения ряда низкомолекулярных строительных блоков [1, 2], а также как исходный материал для получения соединений с высокой способностью к комплексообразованию.

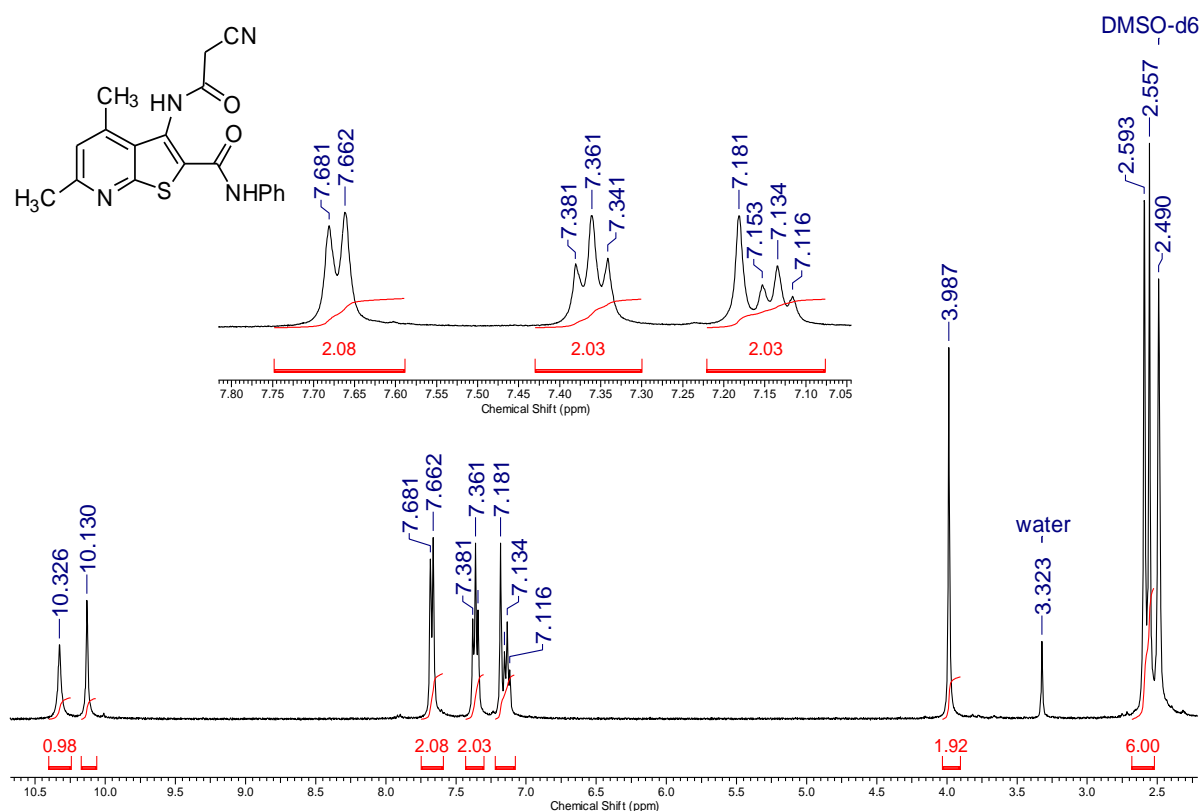
Нами было изучено взаимодействие 1-цианоацетил-3,5-диметилпиразола **1** с 3-аминотиенопиридинами **2**. Реакцию проводили в среде абсолютированного толуола при кипячении. Продукты – 3-[(цианоацетил)амино]-*N*-арилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамиды **3** – обладают рядом донорных функциональных групп и представляют интерес как реагенты для получения координационных соединений.



Результаты лабораторных исследований показали, что ряд производных 3-[(цианоацетил)амино]-*N*-арилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамидов **3** проявляет высокую антидотную активность в отношении гербицида 2,4-Д. Такие соединения

могут быть использованы для защиты вегетирующих растений подсолнечника от повреждающего действия 2,4-Д при соответствующей технологической и токсиколого-гигиенической проработке.

Полученные соединения были идентифицированы с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. На рисунке 1 представлен ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3-амино-4,6-диметил-N-фенилтиено-[2,3-b]пиридин-2-карбоксиамида.



ЯМР  $^1\text{H}$  спектр соединения 3 (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края рамках научного проекта № 19-43-230007 р\_а

1. Чигорина Е.А., Доценко, В.В. Новые реакции 3,5-диметил-1-цианоацетилпиразола // ХГС. 2020., Т. 56., № 3., С. 302–304.

2. Чигорина Е.А., Доценко, В.В. 3,5-Диметил-1-цианоацетилпиразол – эффективный цианоацетирующий агент и новый строительный блок для синтеза гетероциклических соединений // ХГС. 2012., № 8., С. 1216–1236.

## СИНТЕЗ НОВЫХ СОЛЕЙ БУНТЕ, СОДЕРЖАЩИХ ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

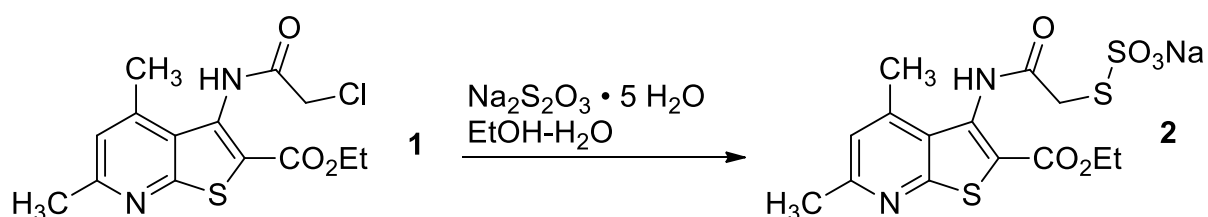
*М.О. Дражин, Д.Ю. Лукина, В.В. Доценко*

*Кубанский Государственный Университет, Краснодар*

*victor\_dotsenko\_@mail.ru*

Соли Бунте представляют собой простые в обращении кристаллические твердые вещества, даже если они содержат сильно липофильные органические фрагменты, и, как правило, практически не имеют запаха [1]. Помимо того, что они используются в качестве «суррогатов серы», они проявляют разнообразную биологическую активность, а также используются в синтезе наночастиц металлов и как комплексообразователи.

Нами был осуществлен синтез новой соли Бунте на основе этилового эфира 3-(хлорацетиамидо)тиено[2,3-*b*]пиридина-2-карбоновой кислоты **1**. Полученная соль Бунте потенциально может обладать биологической активностью и быть использована в дальнейших органических синтезах (образование тиолов *in situ*). Синтез осуществлялся в системе H<sub>2</sub>O/EtOH в соотношении 40:60. Исходный хлорацетилованный тиено[2,3-*b*]пиридин **1** растворяли в спирте, после чего к нему добавляли растворенный в воде тиосульфат натрия, полученную смесь кипятили до образования гомогенного состояния. Продукт **2** выпадал в виде желтых кристаллов.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-230007 p\_a.

1. Jiang X., Li Y., Wang M. Recent Advances in Sulfuration Chemistry Enabled by Bunte Salts // *Aldrichimica Acta*. 2020., V. 53., № 1., P. 19–25.

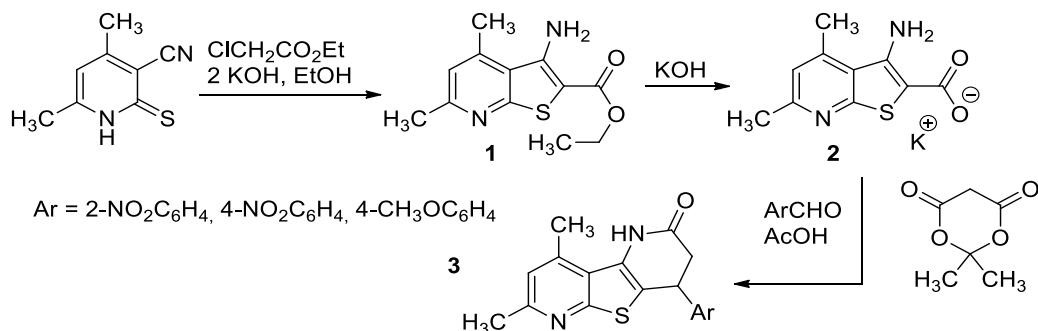
## СИНТЕЗ НОВЫХ ДИПИРИДОТИОФЕНОВ НА ОСНОВЕ ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИН-2-КАРБОКСИЛАТА

*В.С. Муравьев<sup>1,2</sup>, В.В. Доценко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

<sup>2</sup>НИИ Биологической защиты растений, г. Краснодар, Россия  
slava.muravev.1996@mail.ru

3-Аминотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновые кислоты находят широкое применение в комплексообразовании и в органическом синтезе. В литературе описан способ синтеза производных тиено[3,2-*b*]пиридина на основе *орто*-аминотиофенкарбоновых кислот, реагирующих с кислотой Мельдрума и альдегидом в AcOH [1, 2]. Мы провели гидролиз эфира **1** и изучили реакцию соли **2** с кислотой Мельдрума и рядом ArCHO, в результате чего синтезирован ряд новых дипиридотиофенов **3**, структура которых подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Исходные тиенопиридины **1** доступны по реакции Торпа-Циглера из 3-цианопиридин-2(1*H*)-тионов.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-230007 р\_а.

1. Lichitsky B.V., Komogortsev A.N., Dudinov A.A., Krayushkin M.M. Three-component condensation of 2-aminothiophene-3-carboxylic acid derivatives with aldehydes and Meldrum's acid // Russ. Chem. Bull. 2008., V. 57., № 10., P. 2175.

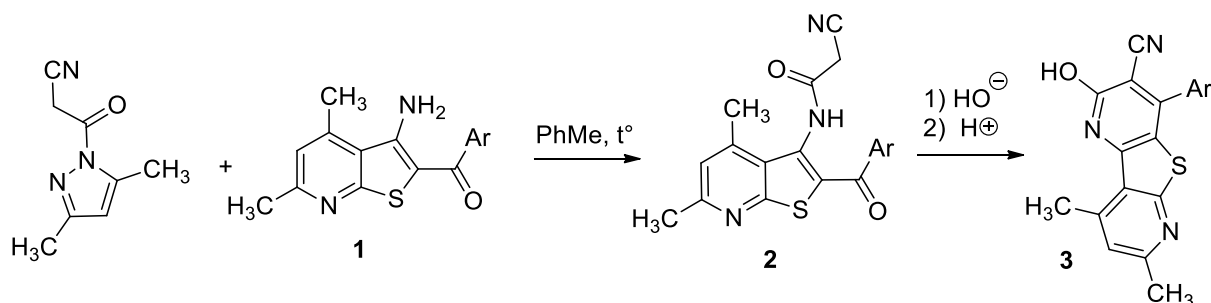
2. Lichitsky B.V., Belyi R.M., Komogortsev A.N., Dudinov A.A., Krayushkin M.M. Three-component condensation of 3-aminothiophene-2-carboxylic acid derivatives with aldehydes and Meldrum's acid // Russ. Chem. Bull. 2009., V. 58., № 2., P.387–391.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ДИПИРИДОТИОФЕНОВ ПО РЕАКЦИИ КЭМПСА

*Н.А. Павлова, Д.Ю. Лукина, В.В. Доценко*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
viginiti6@mail.ru*

Соединения тиенопиридинового ряда являются удобными реагентами для органического синтеза и реакций комплексообразования. Посредством цианоацетилирования 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов **1** и последующей циклизации по Кэмпсу цианоацетамидов **2** в щелочной среде нами были получены ранее не описанные тиено[2,3-*b*; 4,5-*b'*]дипиридины **3**. В качестве цианоацетилирующего агента нами использовался 3,5-диметил-1-(цианоацетил)пиразол. 3,5-Диметил-1-(цианоацетил)-пиразол является эффективным цианоацетилирующим агентом [1]. Полученные дипиридоотиофены **3** представляют интерес как возможные биоактивные молекулы, а также как доступные платформы для получения координационных соединений.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-230007 р\_а.

1. Чигорина Е.А., Доценко В.В. 3,5-Диметил-1-цианоацетилпиразол – эффективный цианоацетилирующий агент и новый строительный блок для синтеза гетероциклических соединений // ХГС. 2012., № 8., С. 1216–1236.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ ИЗ 5-АМИНО-3-(ЦИАНОМЕТИЛ)-1Н- ПИРАЗОЛ-4-КАРБОНИТРИЛА

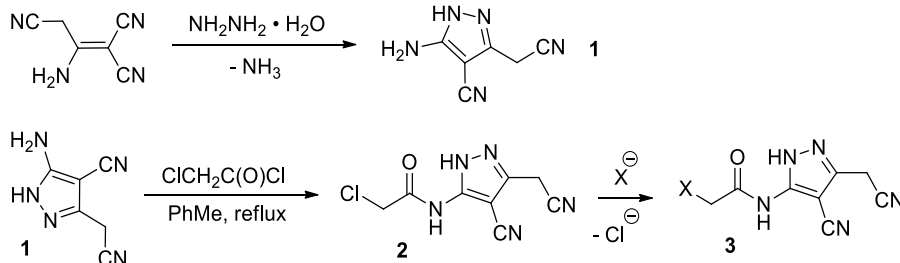
*А.М. Семенова<sup>1,2</sup>, В.В. Доценко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

<sup>2</sup>Северо-Кавказская государственная гуманитарно-технологическая академия, медицинский институт, г. Черкесск, Россия

*victor\_dotsenko\_@mail.ru*

Продукт реакции димера малононитрила с гидразином – 5-амино-3-(цианометил)-1Н-пиразол-4-карбонитрил **1** – давно привлекает внимание химиков благодаря широким возможностям комплексообразования и функционализации [1, 2]. Нами установлено, что соединение **1** вступает в реакцию с хлорацетилхлоридом в кипящем толуоле с образованием хлорацетамида **2**. Наличие подвижного атома хлора обеспечивает возможность функционализации пиразольного фрагмента в широких пределах. Соединения **2** и **3** изучены спектральными методами, включая методы 2D ЯМР-спектроскопии.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края рамках научного проекта № 19-43-230007 р\_а.

1. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Семенова А.М. Реакции гетероциклизации с участием димера малононитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрила) // ХГС. 2019., Т. 54., № 11., С. 989–1019.

2. Semenova A.M., Oganesyanyan R.V., Dotsenko V.V., Chigorina E.A., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Netroba E.E. Reaction of 5-amino-3-(cyanomethyl)-1H-pyrazol-4-carbonitrile with hydroxycyclohexanones // Russ. J. Gen. Chem. 2019., V. 89., № 1., P. 19–24.

## НОВЫЕ АДДУКТЫ МИХАЭЛЯ НА ОСНОВЕ ДИТИОМАЛОНДИАНИЛИДА

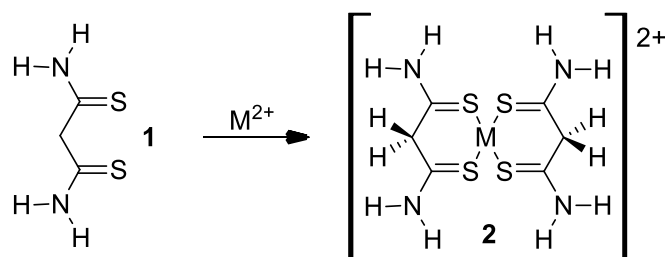
*А.Э. Синоцко<sup>1</sup>, Н.А. Аксенов<sup>2</sup>, В.В. Доценко<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

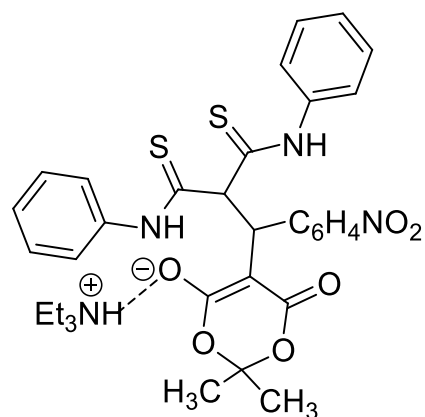
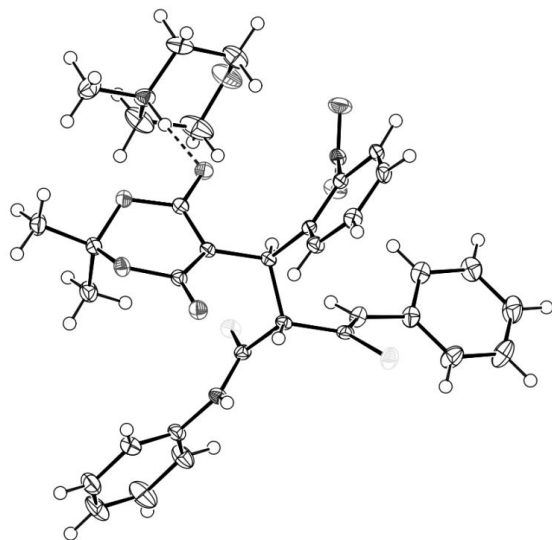
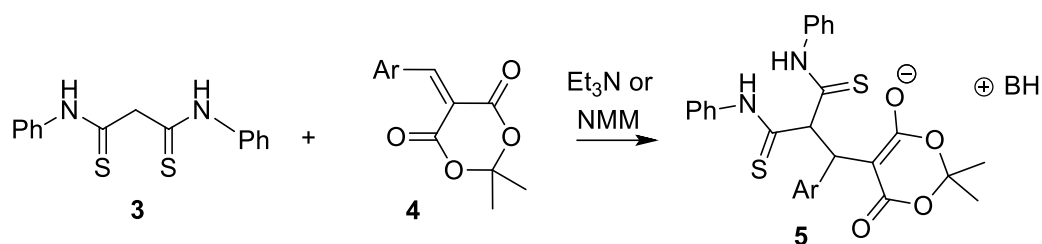
<sup>2</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь,  
Россия

*sinotsko@mail.ru*

Дитиомалонамид **1** и его производные могут выступать в качестве S,S(N)-бидентантного лиганда и образовывать устойчивые комплексные соединения с переходными металлами. Комплексы обычно имеют плоскую квадратную конфигурацию (например, как в структуре **2**, M = Pd, Ni, Mo), что подтверждается данными электронной спектроскопии [1]. Описаны также комплексы Ni<sup>2+</sup> различного строения, Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, которые имеют S,S- или S,N-конфигурацию, в зависимости от типа металла и строения лиганда [1–4].



Способы получения дитиомалондианилидных комплексов в целом ограничены доступностью соответствующих лигандов. Предлагается способ синтеза новых полифункциональных лигандов дитиомалонамидного типа, основанный на реакции дитиомалондианилида **3** с активированными производными кислоты Мельдрума **4**. Образующиеся аддукты солевого типа **5** представляют собой кристаллические вещества ярко-желтого цвета, охарактеризованные комплексом спектральных методов, а также методом РСА (см. рисунок 1).



Строение аддукта Михаэля, полученного из 2-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.

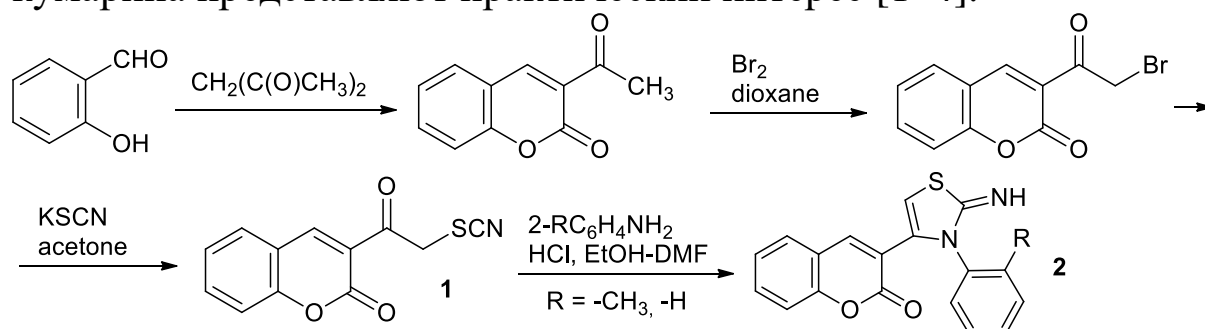
4. Pellacani G.C., Peyronel G., Malavasi W. Antimony and bismuth trihalide complexes of dithiomalonamide, N,N'-dimethyl- and N,N'-diphenyldithiomalonamide // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977., V. 39., № 10., P. 1855–1857.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ТИОЦИАНАТОАЦЕТИЛКУМАРИНА

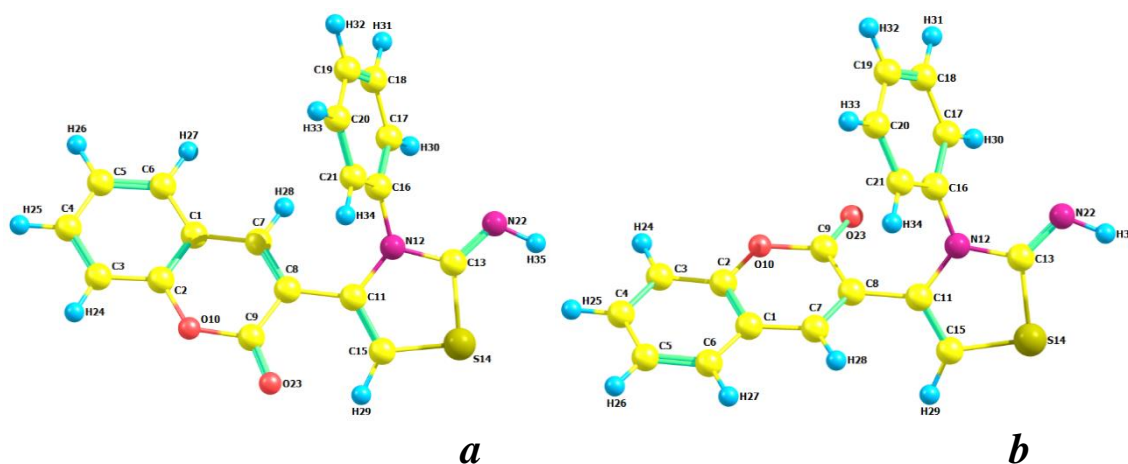
*Н.С. Татарченко, А.В. Беспалов, В.В. Доценко*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
tat\_natasha@mail.ru*

3-Тиоцианатоацетилкумарин **1**, легко доступный через бромирование 3-ацетилкумарина с последующим нуклеофильным замещением брома на роданогруппу, обладает высокой реакционной способностью и потенциальными свойствами комплексообразователя. Это позволяет использовать соединение **1** в качестве реагента для получения полифункциональных структур.  $\alpha$ -Роданокарбонильные соединения могут применяться в синтезе серосодержащих гетероциклов с потенциальной способностью к координации. Так, реакция соединения **1** с анилинами в кислой среде может приводить к образованию гибридных полициклических систем с иминотиазолиновым фрагментом. Подобные производные кумарина представляют практический интерес [1–4].



Действительно, соединение **1** вступает в реакцию с первичными ароматическими аминами в смеси растворителей (ДМФА–этанол) при нагревании с образованием соединений **2**. Наличие иминогруппы в тиазольном фрагменте данного производного 3-ацетилкумарина дает весьма широкие синтетические возможности. Полученные соединения **2** охарактеризованы с помощью спектральных методов (ВР-спектрофотометрия, ЯМР-спектроскопия). Также были проведены квантово-химические DFT-расчеты наиболее устойчивых конформеров соединения **2a** ( $\text{R} = \text{H}$ ) (см. рисунок).



Структура *s*-транс (a) и *s*-цис (b) конформеров 3-(2-имино-3-фенил-2,3-дигидротиазол-4-ил)-2*H*-хромен-2-она по данным квантово-химических расчетов

В настоящее время проводятся комплексные исследования свойств и реакционной способности синтезированных соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края рамках научного проекта № 19-43-230007 р\_а.

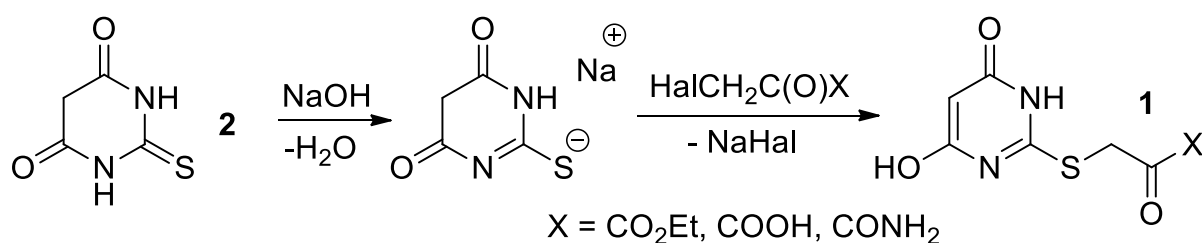
1. Arshad A. et al. Synthesis and antimicrobial properties of some new thiazolyl coumarin derivatives // European journal of medicinal chemistry. 2011., V. 46., № 9., P. 3788–3794.
2. Heravi M.M., Khaghaninejad S., Mostofi M. Pechmann reaction in the synthesis of coumarin derivatives // Advances in heterocyclic chemistry. 2014., V. 112., P. 1–50.
3. Gunnewegh E.A. et al. Environmentally friendly synthesis of coumarin derivatives employing heterogeneous catalysis // Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas. 1996., V. 115., №. 4., P. 226–230.
4. Medina F.G. et al. Coumarin heterocyclic derivatives: chemical synthesis and biological activity // Natural product reports. 2015., V. 32., №. 10., C. 1472–1507.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ S-АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

*Д.Т. Тебиев, Д.Д. Гузь, В.В. Доценко*

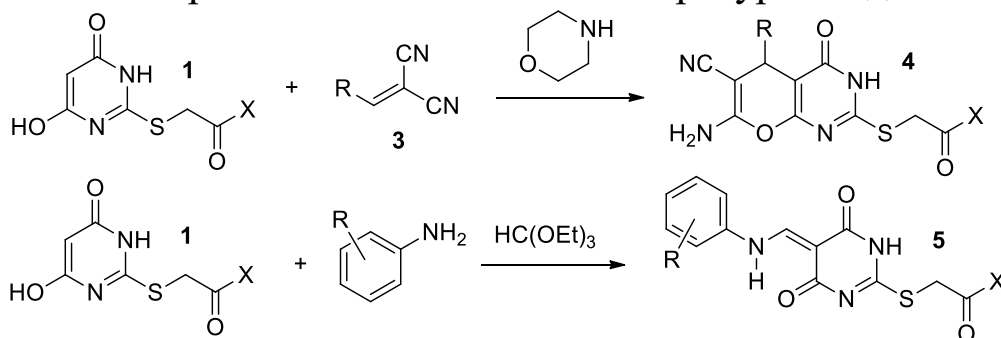
*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
tebiy1838@mail.ru*

2-Амино-4*H*-пиран-3-карбонитрилы и родственные хромены представляют практический интерес вследствие обнаруживаемого ими широкого спектра биологической активности и возможностей комплексообразования [1–3]. Одним из самых традиционных подходов к получению соединений данного класса является взаимодействие 1,3-дикарбонильных соединений с арилметиленамалонитрилами. Легко доступные S-алкилпроизводные тиобарбитуровых кислот **1** [4] до наших исследований в данную реакцию не вводились. Соединения **1** легко получают при обработке тиобарбитуровой кислоты **2** производными 2-галогенуксусной кислоты в водно-диоксановом или водно-спиртовом растворе в присутствии оснований (сода, NaOH).

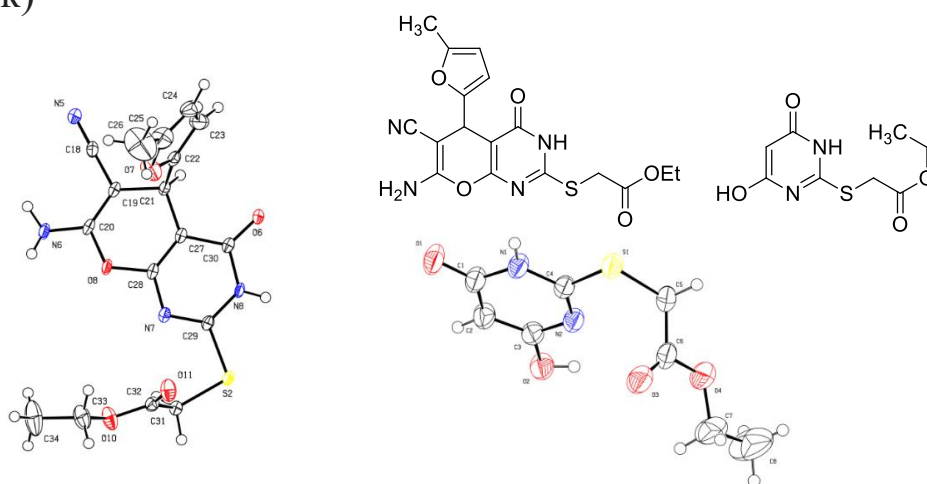


При взаимодействии метиленактивных пириимидинов **1** с динитрилами **3** в кипящем спирте в присутствии каталитических количеств оснований были получены ранее не описанные пирано[2,3-*d*]пириимидины **4**. Реакцию можно проводить в многокомпонентном варианте, при этом становится возможным введение алифатических альдегидов в качестве карбонильных компонентов. Однако выходы целевых продуктов **4** в данном случае невысоки – вероятно, из-за протекания побочных реакций альдольной конденсации алифатических альдегидов.

Соединения **1** способны реагировать с анилинами и  $\text{HC(OEt)}_3$  с образованием ранее не описанных в литературе соединений **5**.



Строение ключевых соединений доказано методом РСА (см. рисунок)



Строение ключевых соединений **1** и **4**

1. Шаранин Ю.А., Гончаренко М.П., Литвинов В.П. Взаимодействие карбонильных соединений с  $\alpha,\beta$ -непредельными нитрилами – удобный путь синтеза карбо- и гетероциклов // Успехи химии. 1998, Т. 67., № 5., С. 442–473.

2. Шестопапов А.М., Емельянова Ю.М. Синтез и биологическая активность замещенных 2-амино-4Н-пиранов / Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов, том 2 / Под ред. В.Г. Карцева. М.: IBS PRESS. 2003., 534 с.

3. Litvinov Yu.M., Shestopalov A.M. Synthesis, structure, chemical reactivity and practical significance of 2-amino-4H-pyrans // Adv. Heterocycl. Chem. 2011., V. 103., P. 175–260.

4. Москвин А.В., Резникова Н.Р., Ивин Б.А. Конденсация гидроксипиримидинов с карбонильными соединениями. I. Барбитуровые кислоты // ЖОрХ. 2002., Т. 38., № 4., С. 487–498.

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ

*А.В. Чернышова<sup>1</sup>, В.В. Доценко<sup>1</sup>, Ф.А. Колоколов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет*

*им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия*

*Chernyshova\_anna\_chem@mail.ru*

Благодаря наличию нескольких донорных центров, фталамовые кислоты (моноамиды фталевой кислоты) представляют собой перспективные лиганды. В ходе литературного поиска нами было обнаружено несколько методов синтеза N-замещенных фталамовых кислот [1, 2]. Простейшим методом является прямое взаимодействие фталевого ангидрида с первичными аминами в эквимольных количествах в контролируемых условиях (см. рисунок 1).

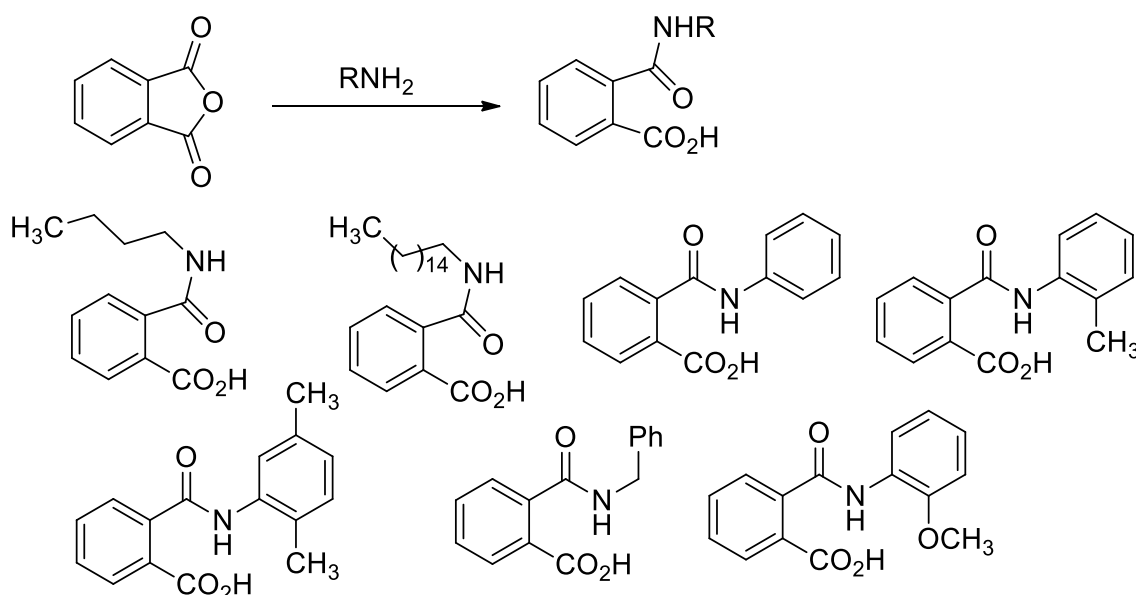


Рис. 1. Схема синтеза фталамовых кислот.

Синтез комплексов осуществлялся согласно схеме на рисунке 2. Соответствующую фталамовую кислоту (3 ммоль) растворяли при перемешивании в небольшом объеме растворителя, а затем прибавляли рассчитанное количество основания (3 ммоль). В качестве основания использовался триэтиламин либо гидроксид натрия. Отдельно растворяли

хлорид лантанида (1 ммоль) в небольшом объеме воды или водно-спиртовой смеси, и прибавляли раствор к раствору соли лиганда. Реакционную массу перемешивали 4 часа с последующим выдерживанием в течении 20 часов. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе.

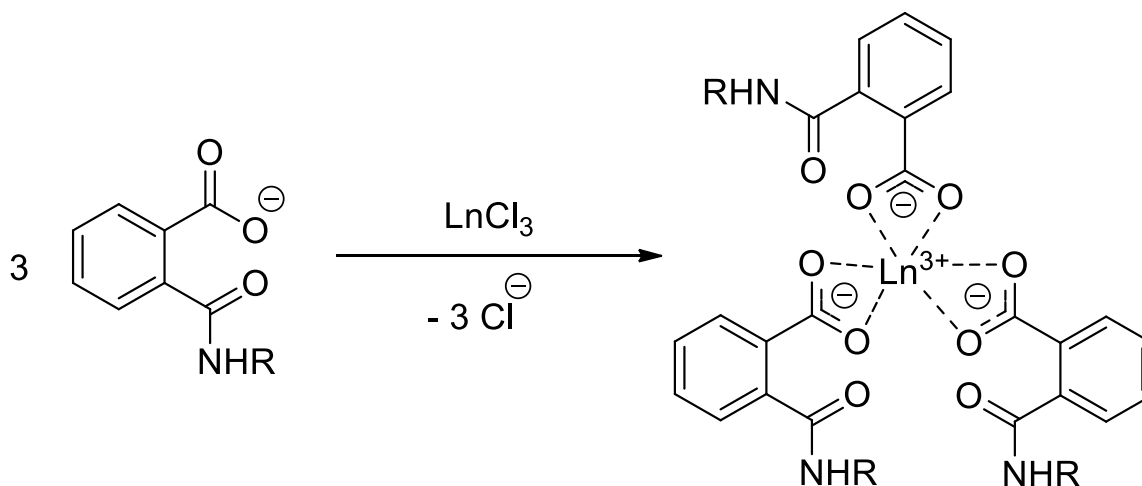


Рис. 2. Схема синтеза комплексных соединений

В ИК-спектрах комплексов отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связи C=O карбоксильной группы, и наблюдается появление полос поглощения колебаний группы COO<sup>-</sup>. Разница между асимметричными и симметричными колебаниями карбоксильных групп в комплексах менее 220 см<sup>-1</sup>, из чего можно предположить бидентантную координацию лигандов (см. рисунок 2). В некоторых случаях заметно смещение полосы колебаний NH и CO карбонильной группы, что может свидетельствовать об участии в координации также и атома кислорода амидной группы.

1. Andrea T. et al. Additive-free chemoselective acylation of amines // *Synthetic Communications*. 2009., V. 40., P. 295–302.

2. Norio M. et al. One-pot primary aminomethylation of aryl and heteroaryl halides with sodium phthalimidomethyltrifluoroborate // *Organic Letters*. 2012., V. 14., № 11., P. 2818–2821.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III)  
И ТЕРБИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ  
ФТАЛАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

*А.В. Чернышова<sup>1</sup>, В.В. Доценко<sup>1</sup>, Ф.А. Колоколов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет*

*им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия*

*Chernyushova\_anna\_chem@mail.ru*

Нами были синтезированы комплексные соединения европия(III), тербия (III) и гадолиния (III) с фталамовыми кислотами, а также записаны спектры их люминесценции (см. рисунок 1).

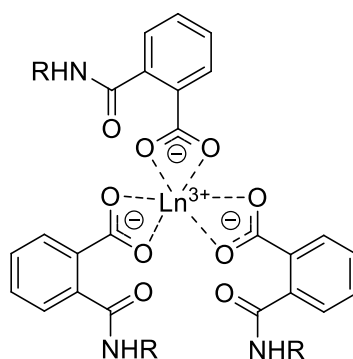
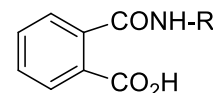


Рис. 1. Строение комплексов фталамовых кислот с лантанидами

Спектры фосфоресценции комплексов с Gd(III) были записаны при температуре 77 К. Для определения триплетных уровней лигандов проводилась деконволюция полученных спектров [1]. Полученные энергии триплетных уровней представлены в таблице.

Значения энергий триплетных уровней лигандов

R	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Ph	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub>	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
Шифр	HL1	HL2	HL3	HL4	HL5	HL6	HL7
Энергия T <sub>1</sub> , см <sup>-1</sup>	24880	23750	25450	23420	21650	25130	23100



Нами были записаны спектры люминесценции полученных комплексных соединений (см. рисунки 2, 3) в твердом виде при 25 °С. Оценку интенсивности проводили относительно PhCOOH, так как ее координационные соединения хорошо изучены.

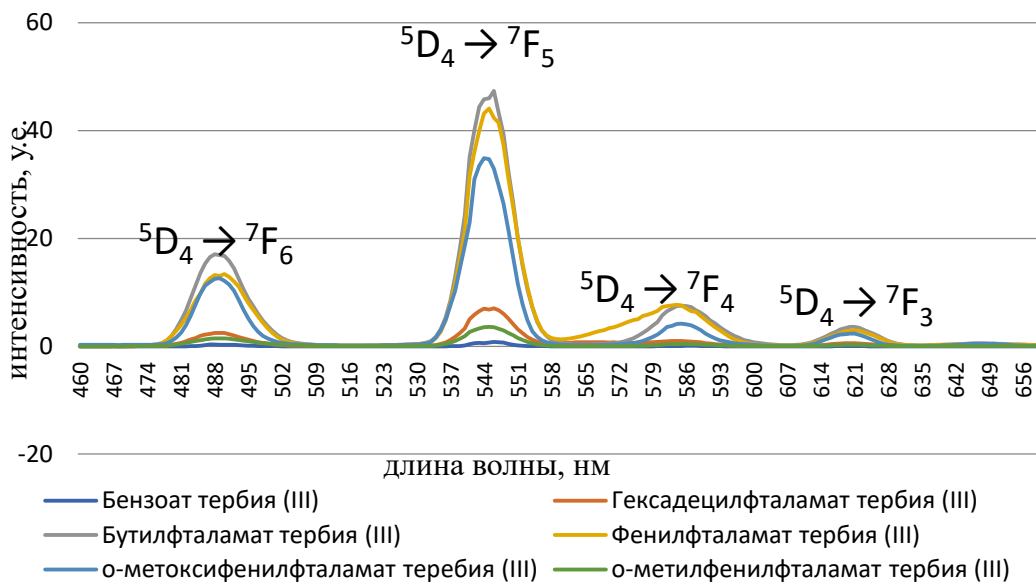


Рис. 2. Спектры люминесценции координационных соединений тербия(III)

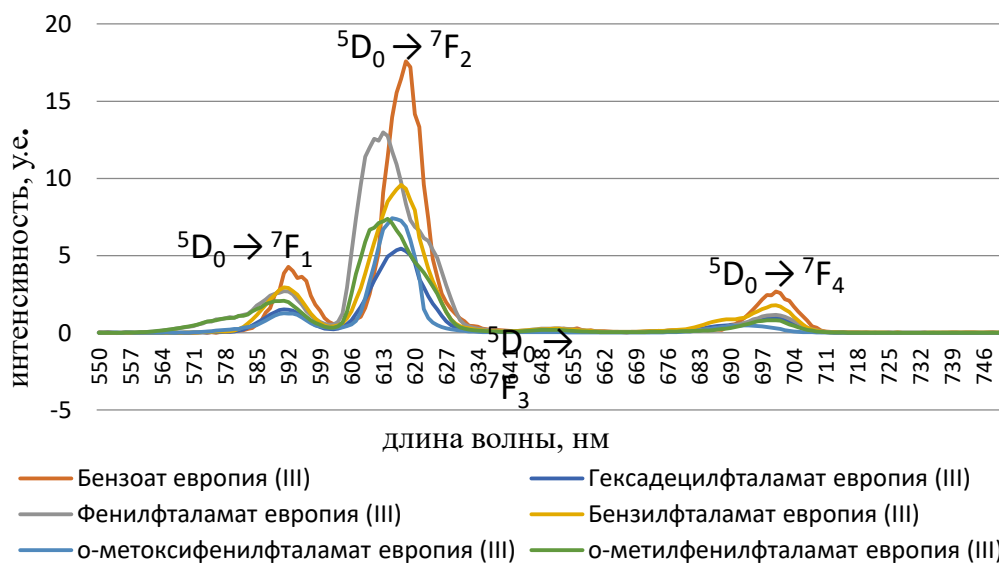


Рис. 3. Спектры люминесценции координационных соединений европия(III)

1. Kalyakina A.S., Sokolova E.Yu., Vaschenko A.A. et al. High efficiency organic light-emitting diode based on uv stable terbium aromatic carboxylates // Proceedings to the SID Mid-Europe Chapter Spring Meeting. 2013., P. 19–20.

## СИНТЕЗ АСИММЕТРИЧНОГО BODIPY-ФЛУОРОФОРА С ЯДРОМ ИНДОЛА

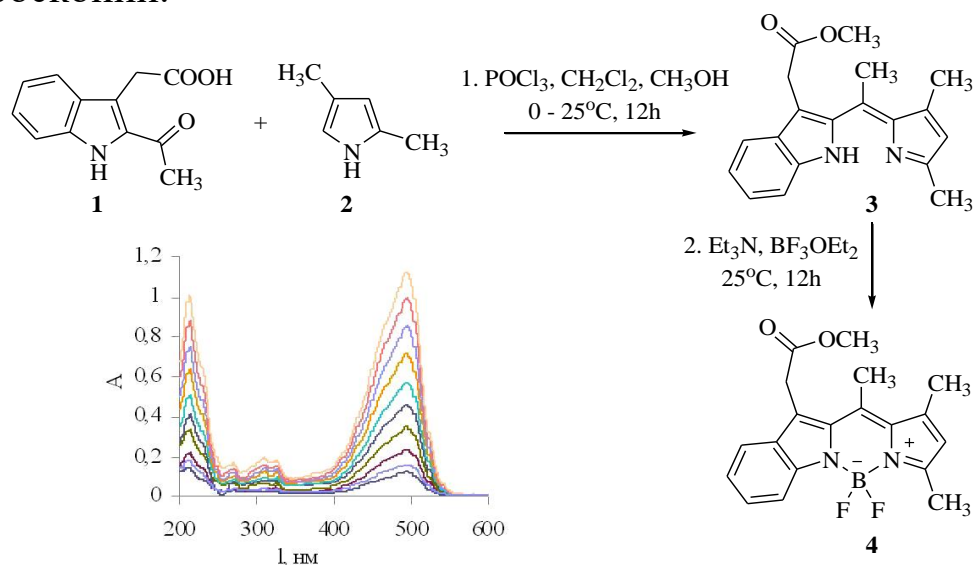
*А.Б.Ересько, А.В.Муратов, А.А.Войташ*

*Институт физико-органической химии и углехимии*

*им.Л.М.Литвиненко, г. Донецк*

*a\_eresko77@mail.ru*

Интересные фотофизические свойства и невысокая клеточная токсичность обуславливают активное исследование BODIPY-флуорофоров в качестве маркеров для визуализации действия биологически активных соединений *in vitro* и *in vivo*. Поэтому расширение спектра доступных производных BODIPY и управление их свойствами путем структурной функционализации является актуальной задачей. Для получения нового производного BODIPY с ядром индола использовали синтетический подход получения ассиметричных BODIPY. Исходными соединениями для синтеза BODIPY-флуорофора (4) являлись (2-ацетил-1H-индол-3-ил)-уксусная кислота 1 и 2,4-диметил-1H-пиррол. Их взаимодействие в смеси хлористого метилена и метанола с  $\text{POCl}_3$  ведет к образованию промежуточного соединения (3). Его обработка избытком  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  в присутствии триэтиламина позволяет получить соединение (4). Для подтверждения структуры соединения (4) использовали метод ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.



Протокол синтеза BODIPY-производного (4) и спектр поглощения его раствора в ацетонитриле

**СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ  $Fe^{3+}$  3-ГИДРОКСИ-4Н-ОКСО-ПИРАН-2,6-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА**

*Л.И. Иващенко, Н.Н. Буков, В.Т. Панюшкин*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
chemical000brains@gmail.com*

Вопросы поиска потенциальных биолигандов, способных координировать ионы  $M^{n+}$ , всегда находятся в области интересов бионеорганической химии.

Объектом изучения был переданный нам образец 3-гидрокси-4Н-пиран-4-он-2,6-дикарбоновой (меконовой) кислоты, с заявленной биологической активностью как функциональное производное  $\gamma$ -пирона [1]. Индивидуальность биолиганда была подтверждена методами 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, термогравиметрического (TG/DTG/DSC) анализа и ТСХ. Структура доказана ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ , g-HSQCAD, HMBC, ИК-, УФ-спектрами. рН-потенциометрическим титрованием найдены значения  $pK_a$  и распределение ионных форм кислоты в зависимости от рН раствора.

Данное исследование было направлено на изучение особенностей реакции комплексообразования ионов  $Fe^{3+}$  с лигандом в растворе спектрофотометрическими методами и определение состава и структуры координационного соединения (КС) в твёрдой фазе.

В электронных спектрах растворов, содержащих компоненты ( $FeCl_3$  и  $H_3Mec$ ), взятые без избытка, была отмечена полоса с  $\lambda_{max}$  в области 450–490 нм, что представило возможность использовать ряд фотометрических методов по установлению состава образующегося КС железа(III). Выяснено влияние рН на поглощение растворов исследуемого соединения ( $pH_{opt.} = 3,0$ ), а также показано, что колориметрическая реакция стабильна во времени. Серия методов, а именно, метод Гарвея-Меннинга, метод Остромысленского-Жоба (Job's method) и метод мольных отношений, результаты которых убедительно коррелируют между собой, указывает на образование в растворе КС состава

1:1, что противоречит более ранним работам [2]. Условная константа устойчивости комплекса  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{Mec})]^{2+}$  равна  $1,75 \cdot 10^7$  или  $\lg \beta'_{\text{КС}} = 6,2$ .

Состав и строение комплекса полученного растворением  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в водном растворе при температуре 70–80 °С, содержащем 1 г (0,004 моль)  $\text{H}_3\text{Mec}$ , обсуждено на основании результатов: термического анализа (см. рисунок 1), определения  $\omega(\text{Fe})$  трилометрическим титрованием и фотометрически с  $\text{H}_2\text{Sal-p-SO}_3\text{H}$  при  $\lambda = 430$  нм ( $\epsilon^{430 \text{ нм}} = 5600$ ), ИК- (см. рисунок 2) и ЭПР-спектроскопии, и данных РФА.

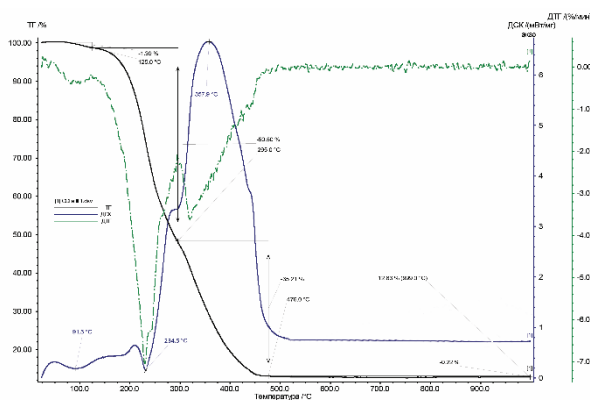


Рис. 1. Кривые термического анализа КС

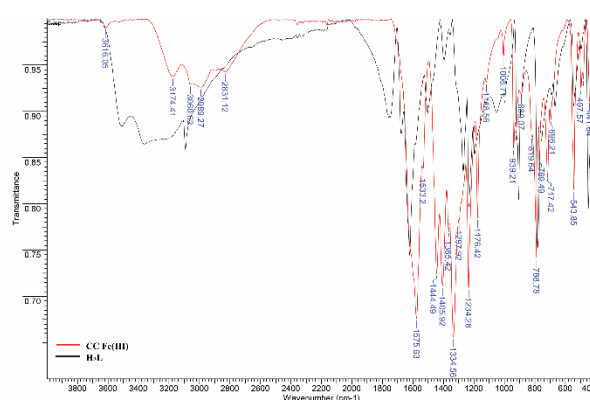


Рис. 2. Соотнесение ИК-спектров (МНПВО)

Установлена брутто-формула комплекса –  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HMec})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . По данным ИК-спектроскопии предположено полимерное строение выделенного КС.

Работа выполнена с использованием научного оборудования НОЦ «Диагностики структуры и свойств наноматериалов» – ЦКП.

1. Рогачевский И.В., Плахова В.Б., Домнин И.Н., Подзорова С.А., Крылов Б.В. Физиологическая роль  $\gamma$ -пиронов // Журнал Клиническая патофизиология. 2006., Т 1., №1., С. 15–23.

2. Лобачёва Г.К. Применение качественного анализа при проведении следственных действий при расследовании отдельных видов преступлений // Евразийский Союз Учёных (ЕСУ). 2016., Т. 24., № 3–4., С. 106–108.

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ(II)  
С 1-ОКСИЭТИЛЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ***А.А. Капустина, Н.Н. Буков, В.И. Заболоцкий**Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
kapustina\_anna@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. Объектом исследования был выбран комплекс никеля с 1-оксиэтилендифосфоновой кислотой.

Был проведен синтез комплексного соединения, доказана его структура методами комплексонометрического и потенциометрического титрования, кондуктометрии, ИК- и УФ-спектроскопии.

На следующем этапе работы был проведён эксперимент по электродиализному разделению раствора содержащего ионы никеля в чистом виде, а затем раствора, содержащего ионы никеля и комплексон. В ходе проведения опыта электродиализного разделения удалось сократить потери никеля на 40%, что говорит о возможности применения данного метода селективного отделения никеля от других тяжелых металлов в водных средах.

При введении в раствор комплексона принципиально изменился механизм переноса никеля. Без комплексона доминирующим механизмом являлся перенос ионов никеля через катионообменную мембрану, а с комплексоном – через анионообменную мембрану, за счет перехода иона никеля из катионной формы  $Ni^{+2}$  в анионную  $[Ni(H_2L)_2]^{2-}$ .

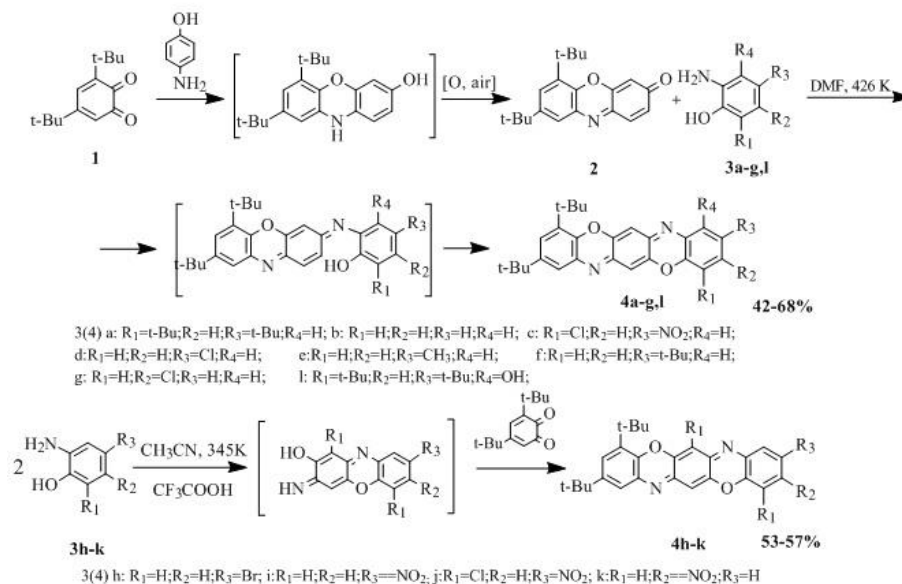
# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИФЕНОДИОКСАЗИНОВЫХ СИСТЕМ

А.А. Коваленко<sup>1</sup>, Е.П. Ивахненко<sup>1</sup>, П.А. Князев<sup>1</sup>,  
Г.В. Романенко<sup>2</sup>, В.И. Минкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ,  
г. Ростов-на-Дону, Россия

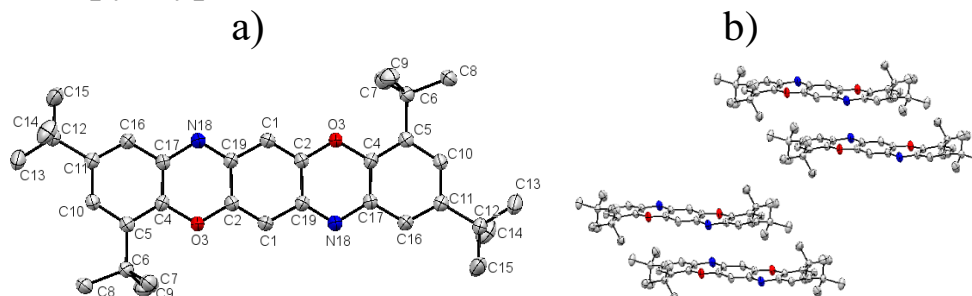
<sup>2</sup>Международный Томографический Центр СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия  
nastyu73.94@mail.ru

Разработан новый метод синтеза производных трифенодиоксазинов **4** (TPDO), заключающийся в конденсации 6,8-ди-(*tert*-бутил)-3*H*-феноксазин-3-она с *o*-аминофенолами [1, 2]. Преимущество предложенного нового синтетического пути заключается в том, что он позволяет легко функционализировать диссимметричные трифенодиоксазины **4** через различные заместители R<sub>1</sub>–R<sub>4</sub> (включая те, которые обеспечивают сцепление с TiO<sub>2</sub>) в крайних правых кольцах.



Наличие объемных *tert*-бутильных групп в крайнем левом кольце обеспечивает хорошую растворимость соединений, как в полярных, так и в неполярных растворителях, и предотвращает негативные эффекты агрегации красителя. Полученные TPDO интенсивно поглощают ультрафиолетовое излучение, проявляют

интенсивную флуоресценцию и демонстрируют высокую фотостабильность на воздухе. Строение полученных TPDO **4** подтверждается данными ИК-, ЯМР-, масс-спектрографии и рентгеноструктурного анализа.



а) Молекулярная структура 2,4,9,11-тетра-*трет*-бутилбензо[5,6][1,4] оксаино[2,3b]феноксазин **4a**;  
 б) Упаковка молекул **4a** в кристалле

Пентацены **4** имеют планарную структуру и благодаря  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг взаимодействию молекулы в кристалле уложены парами плоскопараллельно по отношению друг к другу. Такие близкие face-to-face  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия рассматриваются в качестве предпосылки для эффективного переноса носителей заряда в OFET материалах.

Дальнейшее расширение и усовершенствование полученной серии соединений **4** будет нацелено на функционализацию TPDO **4**, которая обеспечит полную обратимость их окислительных превращений и хорошее закрепление красителей на поверхности полупроводника в DSSCs.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-33-90056).

1. Ivakhnenko E.P., Romanenko G.V., Makarova N.I., Kovalenko A.A. et al. A new approach to the synthesis of the sterically crowded photostable and fluorescent triphenodioxazines // *Dyes and Pigments*. 2020., V. 176., A. 108174.

2. Ивахненко Е.П., Коваленко А.А., Минкин В.И. *Трет*-бутилзамещенные трифенодиоксазины, обладающие люминесцентными свойствами, и способ их получения. Патент РФ № 2708625. 2019.

## СИНТЕЗ (3-ЦИАНО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИН-2(1Н)-ИЛИДЕНОВ) МАЛОНОНИТРИЛА

*И.А. Котлова<sup>1</sup>, В.В. Доценко<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
kot-tlova@mail.ru*

Арилметиленовые производные димера малононитрила (АМДМ) **1** обладают высокой реакционной способностью за счет наличия в его структуре трех активных центров, и являются удобным синтетическим реагентами для построения различных гетероциклических систем, вследствие чего они получили широкое распространение в органическом синтезе.

В литературе описаны методы получения (пиридин-2(1Н)-илиден)малоно-нитрилов и (изохинолин-3(2Н)-илиден)-малоно-нитрилов, однако нет сведений о синтезе производных хинолина реакцией 2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов с енаминами циклогексанона. Хорошо известно, что хинолин и его производные обладают широким спектром биологической активности и потому представляют большой интерес для фармацевтической химии.

Нами была предпринята попытка получить ранее не описанные (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2(1Н)-илиден)малононитрилы **2** конденсацией АМДМ с 1-(морфолино)циклогексеном. Исходные АМДМ (2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилы) **1** легко образуются при взаимодействии димера малононитрила (2-амино-1,1,3-трицианопропена) по Кнёвенагелю с ароматическими альдегидами в присутствии слабого основания (схема 1).

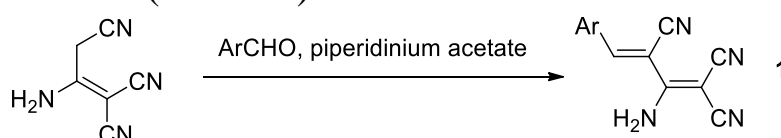


Схема 1. Получение АМДМ **1**

Установлено, что ожидаемые (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2(1Н)-илиден)малононитрилы **2** образуются при длительном кипячении АМДМ с избытком

1-(морфолино)циклогексена в абсолютном спирте (схема 2). Соединения были получены в виде белых либо желтых порошков с умеренными выходами. Структура полученных соединений подтверждена методами ИК-спектроскопии и ЯМР спектроскопии.

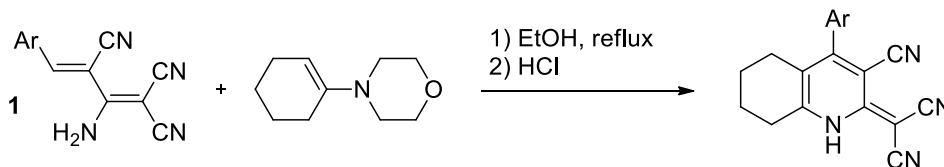


Схема 2. Синтез новых (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1*H*)-илиден)малонитрилов **2**

Ar = а) 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б) 2-тиенил; в) 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
д) 4-НО-3-МеOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; е) 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

Представляет интерес возможный механизм реакции. Предполагается, что вначале АМДМ как акцептор Михаэля реагирует с активированным донорным алкеном – N-(1-циклогексен-1-ил)морфолином – с образованием аддукта **3**. Далее происходит внутримолекулярная циклизация посредством атаки аминогруппы в положение 1 циклогексенового фрагмента, с вероятным последующим отщеплением морфолина и окислением частично насыщенной хиолиновой системы кислородом воздуха. При последующем подкислении соляной кислотой образуются ожидаемые (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1*H*)-илиден)малонитрилы **2** (схема 3).

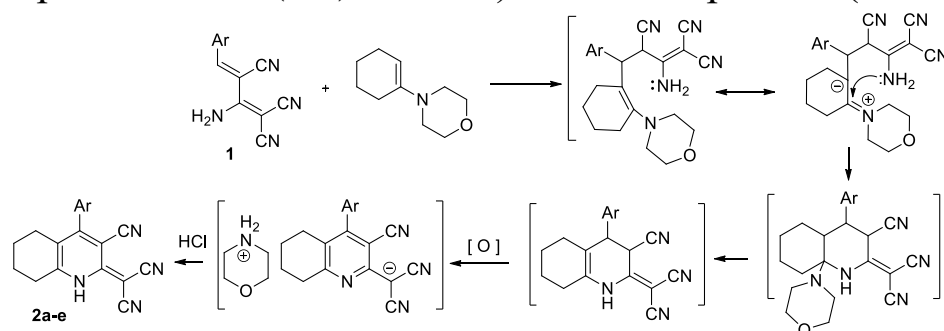


Схема 3. Предполагаемый механизм образования новых (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1*H*)-илиден)малонитрилов.

Для подтверждения чистоты и индивидуальности полученные (3-циано-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-2(1*H*)-илиден) малонитрилы были охарактеризованы методами ИК- и <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии.

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВАНАДИЯ(IV)  
С 2,6-ДИТИОЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛОМ  
И ФЕНАНТРОЛИНОМ**

*К.А. Кулиев, Ш.А. Мамедова*

*Азербайджанский государственный педагогический  
университет, г. Баку, Азербайджан  
kerim.kuliev.69@mail.ru*

Изучено комплексообразование ванадия(IV) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом (ДТМФ) и *o*-фенантролином (Фен) методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения в видимой области и термогравиметрии. Разнолигандный комплекс (РЛК) ванадия(IV) с ДТМФ и Фен экстрагируется в хлороформ в диапазоне pH = 7,0–7,7. Выход РЛК максимален при концентрации 8,0·10<sup>-4</sup> моль/л ДТМФ и 8,0·10<sup>-4</sup> моль/л Фен. При однократной экстракции хлороформом извлекается 99,5% ванадия(IV) в виде комплекса. РЛК 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 80 °С. Максимальный аналитический сигнал при образовании РЛК наблюдается при 628 нм. ДТМФ максимально поглощает при 274 нм. Батохромный сдвиг составляет 354 нм.

В ИК-спектрах комплекса V(IV)-ДТМФ-Фен при 980 см<sup>-1</sup> появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы VO<sup>2+</sup>. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см<sup>-1</sup>, наблюдаемое в спектре ДТМФ 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. Наблюдаемое исчезновение полосы поглощения в области 3600–3200 см<sup>-1</sup> с максимумом при 3460 см<sup>-1</sup> показывает, что –ОН принимает участие в образовании связи с металлом.

Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектрах комплекса в области  $1569\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об участии циклического атома азота в координации. Известно, что критерием координации циклического атома азота в пиридинах и пиримидинах является смещение в высокочастотную область полос, валентных колебаний С–С и С–N-связей, либо резкое увеличение интенсивности полос этих связей. В ИК-спектрах комплекса наблюдается полосы поглощения при  $445$  и  $600\text{ см}^{-1}$ , отвечающие  $\nu(\text{V-S})$  и  $\nu(\text{V-N})$ .

Термогравиметрическое исследование комплекса V(IV)-ДТМФ-Фен показывает, что бурное разложение комплекса начинается при  $490\text{ }^\circ\text{C}$ , что соответствует удалению фенантролина. При  $515\text{--}670\text{ }^\circ\text{C}$  выделяется ДТМФ. Далее при нагревании до  $680\text{ }^\circ\text{C}$  образуется  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

В ЯМР-спектре комплекса синглет при  $1,25$  м.д. относится к протонам метильной группы. Интенсивность сигнала наблюдаемого при  $3,28$  м.д. в ЯМР-спектре ДТМФ, связанного с тиольной группой –SH, уменьшается в два раза и несколько смещается в более сильное поле ( $3,21$  м.д.). Это подтверждает, что в комплексообразовании участвует одна тиольная группа.

Синглет, наблюдаемый в спектре лиганда ДТМФ при  $5,48$  м.д., связанный с фенольной группой –ОН исчезает. Это ясно свидетельствует о том, что –ОН группа участвует в комплексообразовании. Дублет при  $7,28$  м.д. обусловлен ароматическими протонами бензольного кольца ДТМФ (2H). Мультиплет в области  $7,61\text{--}8,95$  м.д. (8H; ароматические протоны) связан с протонами ароматического кольца фенантролина.

Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций  $0,5\text{--}16$  мкг/мл V(IV). Предел обнаружения составлял  $0,011$  мкг/мл. Уравнение градуировочного графика  $0,045+0,0702x$ . Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды. На основании полученных результатов разработаны экстракционно-спектрофотометрические методики определения ванадия в различных объектах.

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА(II) С 5-(2-ХЛОРБЕНЗИЛИДИН)-2,4-ТИАЗОЛИДИНДИОНОМ

*К.А. Кулиев, Н.А. Вердизаде, К.Р. Алиева*

*Азербайджанский государственный педагогический*

*университет, г. Баку, Азербайджан*

*verdizadeh45@mail.ru*

Настоящая работа посвящена исследованию комплексообразования кобальта(II) с 5-(2-хлорбензилидин)-2,4-тиазолидиндионом (L). L был использован в качестве хромогенного реагента для определения следовых количеств  $Co^{2+}$ .

Абсорбция комплекса  $Co(II)-L$  максимальна при 485 нм. Комплекс образуется в диапазоне  $pH = 7-12$ ,  $pH_{opt} = 8,2-10,3$ . Выход комплекса уменьшается как при уменьшении, так и при увеличении  $pH$  водной фазы. Наблюдается батохромное смещение максимума светопоглощения на 140 нм. Молярный коэффициент поглощения  $3,05 \cdot 10^4$ . В качестве подходящего растворителя был выбран метанол.

Выход комплекса максимален при концентрации  $8,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л L. Комплекс кобальта(II) с L устойчив в водных и органических растворителях и не разлагается в течение двух суток. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут. Комплекс устойчив при нагревании до  $80\text{ }^{\circ}C$ .

Состав исследуемого комплекса устанавливали методами сдвига равновесия, относительного выхода Старика-Барбанеля и прямой линии.  $Co(II)$  взаимодействует с L в соотношении 1:2. Полученные результаты были подтверждены методами термического анализа и ИК-спектроскопии. Исчезновение полосы поглощения при  $3230\text{ см}^{-1}$  указывает, на отсутствие свободных  $-NH$  групп. Наблюдаемая широкая полоса поглощения при  $3330\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии скоординированных молекул воды.

Термогравиметрическое исследование комплекса  $Co-L$  показало, что его термическое разложение происходит в два этапа. При  $150\text{ }^{\circ}C$  выделяется вода. В диапазоне температур  $385-$

450 °С наблюдается удаление L. Конечный продукт термоллиза комплекса – CoO.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой кобальта является  $Co^{2+}$ . При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы L, оказалось равным 1.

Произведенные расчеты показали, что комплекс в органической фазе не полимеризуется и находится в мономерной форме. Методом пересечения кривых вычислена константа устойчивости комплекса ( $\lg\beta = 11,92$ ).

Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 1,4–12 мкг/мл  $Co^{2+}$ . Предел обнаружения составлял 0,088 мкг/мл. Уравнение градуировочного графика  $y = 0,048 + 0,356x$ .

Установлено, что с L окрашенные комплексы образуют также ионы Fe(III), V(IV), Cu(II), Ni(II), Mo(VI), Pt(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pd(II) и  $UO_2^{2+}$ . Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), Fe(III) и Ni(II). Большие количества фторид-, оксалат-, тиосульфат-, бромид-, хлорид-, тартрат-, сульфат-, ацетат- и цитрат ионов не мешают определению. Тиоцианат, тиомочевина и фосфат-ион мешают, даже когда присутствуют в малых количествах.

Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды. На основании результатов спектрофотометрического исследования кобальта(II) с L разработаны методики определения его в растениях и донных отложениях.

**УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ КВЕРЦЕТИНА  
С ГИДРОКСИПРОПИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ  
В РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД**

***Н.Н. Куранова<sup>1</sup>, Д.Н. Кабиров<sup>1</sup>, Л. Фам Тхи<sup>2</sup>, Т.Р. Усачева<sup>1</sup>***

*<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия*

*<sup>2</sup>Вьетнамская академия наук и технологий, Институт  
тропических технологий, г. Ханой, Вьетнам  
natali-kuranova@yandex.ru*

Кверцетин (3,3',4',5,7-пентагидроксифлавоноид, QCT) – один из самых распространенных флавоноидов – проявляет противовоспалительное, антиоксидантное, противомикробное и противоопухолевое действие [1]. Сложность его фармацевтического использования связана с низкой растворимостью и малой стабильностью в воде. Решением этой проблемы может быть комплексообразование QCT с циклодекстринами (CD), приводящее к увеличению растворимости QCT, улучшению его фотостабильности [2]. Научный подбор соразтворителя может усилить солюбилизирующую способность CD. Применение смешанных водно-органических растворителей, неводный компонент которых сам обладает фармакологической активностью, позволит получить комплексы включения с необходимыми термодинамическими свойствами.

Целью данной работы является определение термодинамических параметров комплексообразования кверцетина с гидроксипропил-β-циклодекстрином в растворителе вода–диметилсульфоксид. Константы устойчивости инклюзионного комплекса определены методом спектрофотометрического титрования. Измерения проводили на двухлучевом УФ-спектрофотометре SPECORD M400 при  $T = 298,2$  К и  $pH = 6,86$  (фосфатный буфер). Для этого в кварцевую кювету помещали 2,5 мл водно-диметилсульфоксидного раствора кверцетина ( $C(QCT) = 8,215 \cdot 10^{-5} - 9,141 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Титрантом служил раствор гидроксипропил-β-циклодекстрина с идентичным составом растворителя ( $C = 1,255 \cdot 10^{-3} - 1,711 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы KEV [3].

Установлено, что при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидному растворителю устойчивость комплексной частицы кверцетин-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрин имеет тенденцию к снижению ( $\lg K = 3,40$  [4]; 3,52; 2,97 при  $X(\text{ДМСО}) = 0,0; 0,1; 0,3$  мольные доли соответственно). Аналогичное влияние на устойчивость комплекса включения оказывает растворитель вода-этанол [4]. Можно предположить, что уменьшение устойчивости комплекса обусловлено конкурентной ассоциацией молекул соразтворителя и кверцетина с полостью циклодекстрина. Кроме того, усиление сольватации кверцетина при переходе от воды к водно-этанольным и водно-диметилсульфоксидным растворителям также не способствует росту устойчивости комплекса.

Исследование проведено в Институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009) и при финансовой поддержке РФФИ и ВАНТ в рамках научного проекта №19-53-54004.

1. Hollman P.C.H., Katan M.B. Dietary flavonoids: intake, health effects and bioavailability // *Food Chem. Toxicol.* 1999., V. 37., P. 937–942.

2. Savic I.M., Nikolic V.D., Nikolic L.B., Radovanovic B.C., Mladenovic J.D. Investigation of properties and structural characterization of the quercetin inclusion complex with (2-hydroxypropyl)- $\beta$ -cyclodextrin // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2015., V. 82., P. 383–394.

3. Meshkov A.N., Gamov G.A. KEV: A free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constants using UV–Vis and potentiometric data // *Talanta.* 2019., V. 198., P. 200–205.

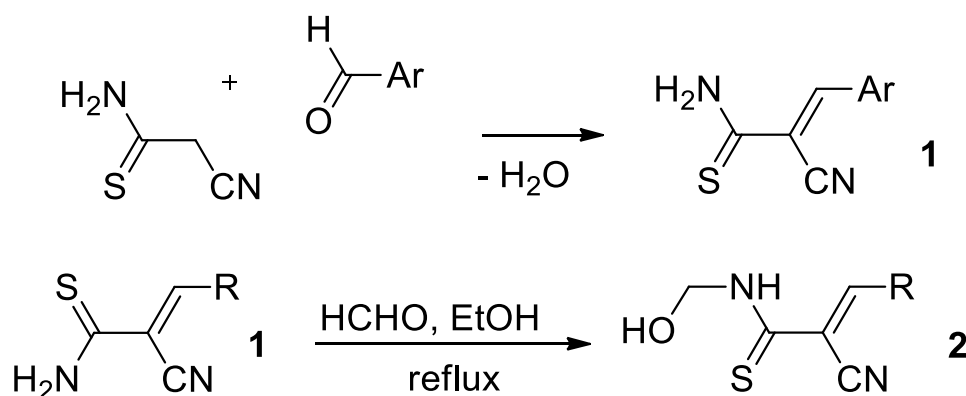
4. Usacheva T.R., Kabirov D.N., Beregova D.A., Gamov G.A., Sharnin V.A., Biondi M., Mayol L., D’Aria F., Giancola C. Thermodynamics of complex formation between hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin and quercetin in water–ethanol solvents at  $T = 298,15$  K // *Therm. Anal. Calorim.* 2019., V. 138., I. 1., P. 417–424.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ  
N-ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕМ  
2-ЦИАНОТИОАКРИЛАМИДОВ**

*А.Г. Левченко, П.Г. Дахно, В.В. Доценко*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
levchenko.arin@yandex.ru*

Продукты конденсации цианотиоацетамида с альдегидами – (*E*)-арилметиленцианотиоацетамиды **1** – зарекомендовали себя в качестве легкодоступных и многофункциональных исходных реагентов в химии S,N-содержащих соединений. Мы решили изучить взаимодействие формальдегида с тиоамидами **1**, как возможный способ получения N-(метилол)тиоамидов **2** – перспективных тиоамидоалкилирующих агентов и новых лигандов для комплексообразования [1, 2]. Установлено, что реакция тиоамидов **1** и формальдегида легко протекает при нагревании реагентов в отсутствие катализаторов в водно-спиртовой среде, и проходит с хорошими выходами к ожидаемым N-(метилол)тиоамамидам **2**. Строение N-(метилол)тиоамидов **2** подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.



1. Liu C.Y., Chang H.T., Hu C. Complexation reactions in a heterogeneous system // *Inorg. Chim. Acta.* 1990., V. 172., № 2., P.151–158.

2. Liu C.Y., Hu C.C., Yeh K.Y., Chen M.J. Synthesis of chelating resins and its application in ligand exchange chromatography // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1991., V. 339., № 12., P. 877–881.

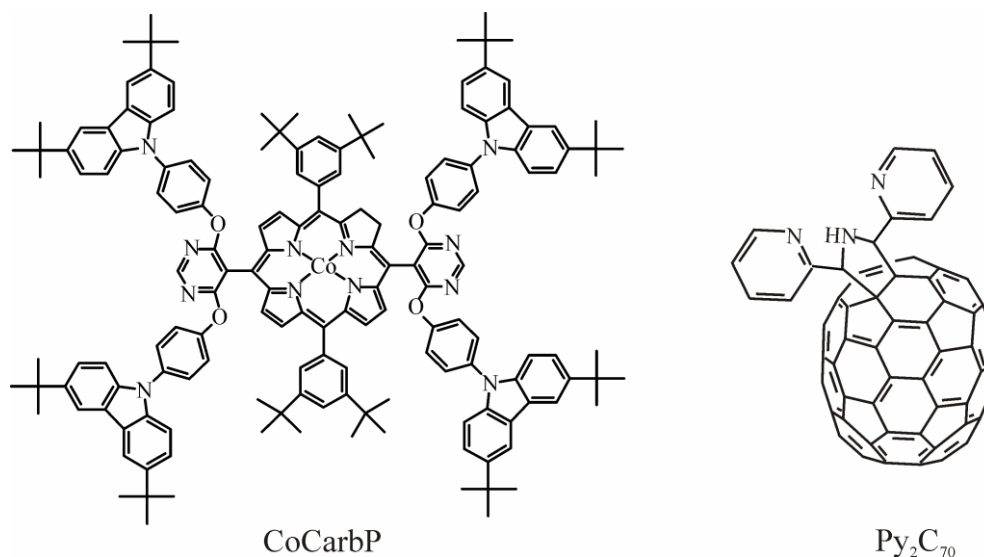
**СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ  
АКТИВНОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ  
НА ОСНОВЕ КАРБАЗОЛ-  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОРФИРИНА  
КОБАЛЬТА(II) И ФУЛЛЕРО[70]ПИРРОЛИДИНА**

***Е.Н. Овченкова<sup>1</sup>, Н.Г. Бичан<sup>1</sup>, М.С. Груздев<sup>1</sup>, Д.Ю. Костерин<sup>2</sup>,  
О.В. Иванов<sup>2</sup>, Т.Н. Ломова<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново,  
Россия*

<sup>2</sup>*Ивановская государственная сельскохозяйственная академия  
им. академика Д.К. Беляева, г. Иваново, Россия  
enk@isc-ras.ru*

В качестве объектов для изучения антибактериальной активности были выбраны карбазол-функционализированный порфирин кобальта(II) (CoCarbP), 2,5-ди(пиридин-2'-ил)-3,4-фуллеро[70]пирролидин (Py<sub>2</sub>C<sub>70</sub>) (см. рисунок) и донорно-акцепторная система на их основе. Этот выбор связан не только с потенциальными антибактериальными свойствами выбранных объектов, но и с их хорошей растворимостью в диметилсульфоксиде, который используется в качестве биологической среды для изучения антимикробных свойств соединений против фирмикутных бактерий.



Спектрофотометрическое исследование показало, что реакция CoCarbP с Py<sub>2</sub>C<sub>70</sub> в толуоле заканчивается образованием

донорно-акцепторного комплекса стехиометрического состава 1:1.

В докладе представлены соответствующие термодинамические и кинетические характеристики реакции и проведена идентификация диады методами УФ-, видимой, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

Исследования антимикробных свойств  $\text{CoCarbP}$ ,  $\text{Pu}_2\text{C}_{70}$  и донорно-акцепторной диады на их основе проводились в жидких средах (ДМСО) и на образцах ткани (100% хлопок), модифицированной синтезированными соединениями, как при обычном освещении, так и при действии УФ-облучения (365 нм) в течение 2 минут (антимикробная фотодинамическая терапия). Испытания проводились против фирмикутных бактерий *Staphylococcus aureus* и грациликотных бактерий *Escherichia coli*. Для проведения эксперимента был использован традиционный метод оценки антимикробной активности образцов. Образцы были помещены на поверхность плотных питательных сред в чашках Петри, засеянных «методом газона» испытываемым тест-микробом. После 24-часового термостатирования при температуре 37 °С определяли величину зоны задержки роста вокруг образцов.

В результате испытаний было выявлено, что зон задержки роста вокруг образцов ткани нет, однако под образцами рост тест-культур отсутствовал. Исследования антибактериальных свойств соединений в жидких средах показало, что максимальная зона задержки роста наблюдается для диады  $(\text{Pu}_2\text{C}_{70})\text{CoCarbP}$  против *Escherichia coli*, что является очень интересным результатом, так как известно, что грамотрицательные бактерии, благодаря особенностям строения обладают высокой устойчивостью к антибактериальным агентам.

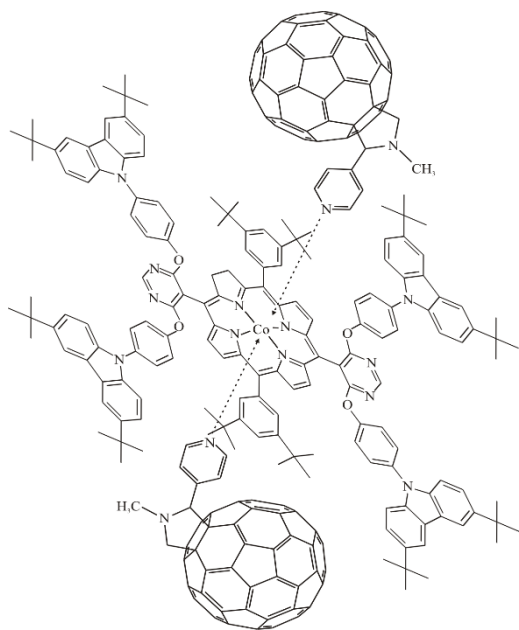
Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” и при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области (№ 18-43-370023).

## КООРДИНАЦИЯ ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНА КАРБАЗОЛ-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ПОРФИРИНОМ КОБАЛЬТА(II)

*Е.Н. Овченкова, Н.Г. Бичан, М.С. Груздев,  
А.А. Ксенотофонов, Т.Н. Ломова*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново,  
Россия  
enk@isc-ras.ru*

Проведенные нами ранее исследования [1–3] фуллереновых супрамолекулярных систем на основе порфиринов/ фталоцианинов кобальта(II) показали, что состав и устойчивость полученных супрамолекул зависит как от природы самого макроцикла, так и от природы заместителей в нём. Модификация диоксид-титанового электрода с естественной оксидной пленкой синтезированными донорно-акцепторными системами позволила определить, что наибольшими значениями плотности фототока и показателя эффективности преобразования энергии падающего фотона в ток при облучении образцов монохроматическим светом с  $\lambda = 365$  нм обладают пленки, модифицированные порфирин-фуллереновой триадой на основе (2,3,7,8,12,18-гексаметил,13,17-диэтил,5-(2-пиридил)порфиринато)кобальт(II) [1]. Наличие эффективного фотоиндуцированного переноса электрона во всех изученных нами супрамолекулах было подтверждено квантово-химическими



расчетами. Поэтому для дальнейшего установления влияния природы периферических заместителей на устойчивость, физико-химические характеристики и процесс переноса электрона в порфирин-фуллереновых системах нами был проведен синтез нового карбазол-функционализированного порфирина кобальта(II) (CoCarbP) и донорно-акцепторного комплекса на его основе с 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином (P<sub>u</sub>C<sub>60</sub>).

Спектрофотометрическое исследование показало, что реакция CoCarbP с  $\text{RuC}_{60}$  в толуоле протекает с установлением двух равновесий: первое устанавливается мгновенно после сливания растворов реагентов, а второе – во времени с измеримой скоростью. Конечным продуктом реакции является донорно-акцепторный комплекс стехиометрического состава 1:2 (см. рисунок). В докладе представлены соответствующие термодинамические и кинетические характеристики реакции, обсужден её механизм и проведена идентификация триады методами УФ-, видимой, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Наличие эффективного фотоиндуцированного переноса электрона в триаде подтверждено квантово-химическими расчетами.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”, при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области (№ 18-43-370023) и при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук: МК-1741.2020.3 (синтез карбазол-функционализированного порфирина).

1. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O., Ksenofontov A.A., Gruzdev M.S., Lomova T.N. Self-assembled cobalt(II)porphyrin–fulleropyrrolidine triads via axial coordination with photoinduced electron transfer // *New J. Chem.* 2018., V. 42., P. 12449–12456.

2. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O., Lomova T.N. Study of the photoresponse of a titanium anode coated with solution-processed fullerene-containing metal porphyrin/phthalocyanine films // *J. Mol. Liq.* 2019., V. 280., P. 382–388.

3. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А., Кудрякова Н.О., Груздев М.С., Ломова Т.Н. Равновесия и скорости самосборки, строение и электрохимические свойства триад на основе 5,10,15,20-(тетра-4-изопропилфенил)21H,23H-порфирина кобальта(II) и фуллера[60]пирролидинов // *Журн. физ. хим.* 2020., Т. 94., № 6., С. 873–880.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БЕЗВОДНЫХ ФОСФОРЕСЦИРУЮЩИХ ЛЮМИНОФОРОВ – КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ДИЭТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

*А.И. Офлиди, М.А. Назаренко, Д.С. Гусева, Ю.С. Береснева*  
*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*  
*oflidi@mail.ru*

В настоящее время электрохимический анодный синтез является прямым эффективным методом получения координационных соединений, в частности комплексов лантаноидов с алкилоксибензойными кислотами, обладающих эффективной люминесценцией. Отдельное внимание уделено использованию диэтоксibenзойных кислот в связи с повышенной растворимостью их комплексов в органических растворителях, что упрощает возможность их использования с целью нанесения на подложки для органических светодиодов с помощью метода центрифугирования из растворов.

Синтез координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с 2,4- и 3,5-диэтоксibenзойными кислотами осуществляли в ацетонитрильных растворах лигандов по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке.

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 исследуемые комплексы имеют малые времена люминесценции, что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией переноса энергии является ее перенос с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантаноида. В продолжении исследований в данной области планируется изучение влияния изменения длины углеводородного радикала на термические и люминесцентные свойства комплексов, их растворимость и возгоняемость.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-233003 р\_мол\_а.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИАЗОЛОВ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

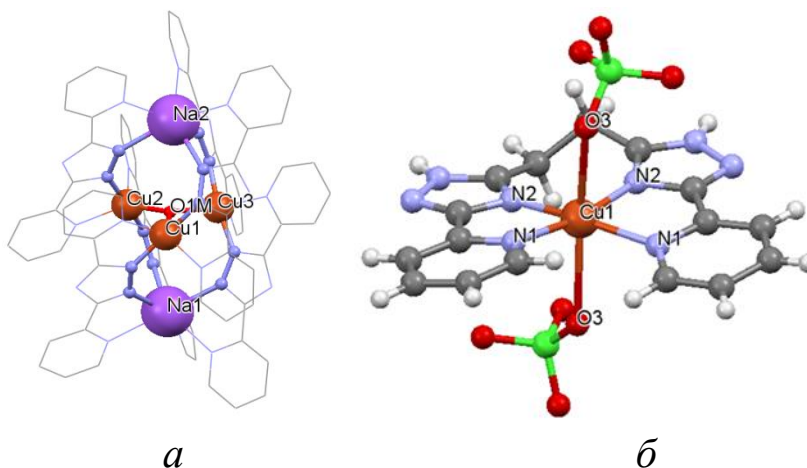
*И.О. Рюш, А.Н. Гусев**Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,**г. Симферополь, Россия**rjush-irina@mail.ru*

Полиядерные комплексы переходных металлов проявляют разнообразные магнитные, фотофизические и каталитические свойства. Соединения с пиридил-1,2,4-триазольными лигандами обладают привлекательными свойствами азотсодержащего триазольного звена, образуют самоорганизующиеся структуры и используются для создания надмолекулярных координационных комплексов с различными структурами.

Для целенаправленного синтеза полиядерных комплексов с заданными свойствами необходимо изучать факторы, определяющие особенности комплексообразования конкретного лиганда. Подобных факторов довольно много, но особенно непредсказуемым оказалось изменение рН среды системы, в которой протекает процесс самоорганизации.

При изучении реакции 1,2-бис-(5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этана с солями меди в щелочной среде в попытке определить координационные режимы депротонированной формы, были опробованы различные соотношения реагентов, типов солей ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и оснований ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{MeONa}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ). Удалось получить продукт только при реакции перхлората меди(II) с бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этаном в сильно щелочной среде. Этим продуктом является трехядерный комплекс  $\text{Cu}_3\text{OHNa}_2(\text{L}')_6(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , где  $\text{L}'$  – биспиридилтриазолат-анион. Состав и строение комплекса (см. рисунок а) установлены по данным ЭА, ТГ, ИК- и масс-спектрологии. Образование биспиридилтриазолат-аниона связано с окислительной симметризацией спейсерированного триазола в щелочной среде (*in situ* перегруппировка лиганда 1,2-бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этана в 3,5-бис-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол). По данным РСА комплекс имеет гетерометальное строение, металлическое ядро образовано тремя катионами  $\text{Cu}(\text{II})$  и двумя

катионами натрия. Катионы натрия и меди(II) попарно соединены триазолат-анионами, а ионы меди соединены мостиковым гидроксид-анионом. Магнитные свойства данного трехъядерного комплекса, демонстрируют сильный антиферромагнитный обмен между парамагнитными центрами с антисимметричным обменом при охлаждении.



Строение полученных координационных соединений:  
а) в щелочной среде; б) в нейтральной среде

В случае, когда реакция проводилась также между перхлоратом меди и бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)этаном, но в нейтральной среде, был получен комплекс мооядерного строения, в котором катион меди находится в кислородно-азотном окружении, а два перхлорат-аниона расположены в аксиальных положениях (см. рисунок б).

Таким образом, конформационно свободные и координационно гибкие полужесткие лиганды, могут образовать кардинально разные структуры при изменении кислотности реакции. Что окажет больший эффект природа противоионов, значение рН или их совместное влияние, трудно предсказать.

1. Gusev A., Nemes I., Herchel R., Shul'gin V., Ryush I., Kiskin M., Efimov N., Ugolkova E., Minin V., Lyssenko K., Eremenko I., Linert W. Copper(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions // Dalton Transactions. 2019., V. 48., № 9., P. 3052–3060.

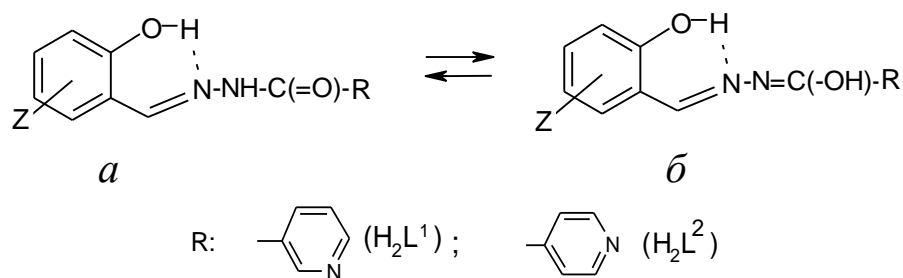
**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ  
ДИОКСОМОЛИБДЕНА(VI) С НИКОТИНОИЛ-  
И ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНАМИ  
АРОМАТИЧЕСКИХ *o*-ГИДРОКСИАЛЬДЕГИДОВ**

*В.С. Сергиенко<sup>1</sup>, В.Л. Абраменко<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, г. Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Луганский национальный университет им. Владимира Даля,  
г. Луганск*

Ацилидразоны ароматических *o*-гидроксиальдегидов существуют в растворах органических растворителей в виде равновесной смеси прототропных таутомеров ( $a \leftrightarrow b$ ), что обуславливает возможность получения на их основе с кислотами Льюиса комплексов разного типа и строения [1]. Нами получены и изучены методами РСА и ИК-спектроскопии комплексы молекулярного (МК),  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{L}$ , и внутрикомплексного (ВКС),  $[\text{MoO}_2\text{L} \cdot \text{MeOH}]$ , типов, где  $\text{H}_2\text{L}$  – производные замещенных салицилового альдегида ( $Z = \text{H}, 5\text{-Br}, 3\text{-MeO}, 3\text{-NO}_2, 5\text{-NO}_2, 5,6\text{-цикло-С}_4\text{H}_4$ .) и гидразидов никотиновой ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) и изоникотиновой ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) кислот:

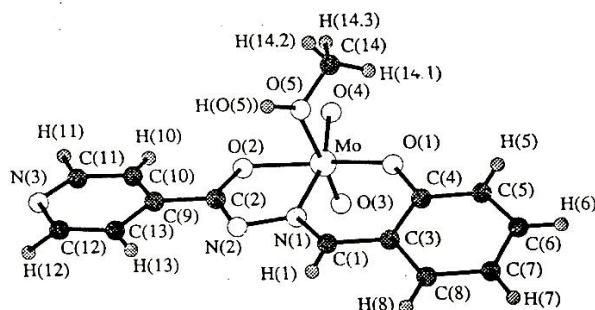


Молекулярные комплексы  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{L}$  получены реакцией диоксодихлорида молибдена и  $\text{H}_2\text{L}$  в этилацетате при комнатной температуре. Соединения представляют собой аморфные гигроскопичные порошки, легкорастворимые в полярных растворителях с образованием токопроводящих растворов. ВКС  $[\text{MoO}_2\text{L} \cdot \text{MeOH}]$  получали кипячением растворов эквимольных количеств ацетилацетоната молибденила и соответствующего лиганда в метаноле. ВКС, в отличие от МК, кристаллизуются из полярных растворителей, образуя

сольватоккомплексы  $[\text{MoO}_2\text{L}\cdot\text{Solv}]$ , Solv – пиридин, пиколины, ДМФА, ДМСО.

В ИК-спектрах МК сохраняются полосы валентных колебаний связи N–H (область  $3400\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ). Частоты валентных колебаний связи C=O (амид I)  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  практически не меняют своего положения. С учётом литературных данных и результатов предыдущих наших исследований [1] наиболее вероятной представляется монодентатная координация  $\text{H}_2\text{L}$  в МК в нейтральной хиноидной таутомерной форме. Напротив, в ВКС лиганды координированы в виде аниона дважды депротонированного бензоидного таутомера б. В ИК-спектрах ВКС исчезают полосы поглощения  $\nu(\text{N–H})$  и полосы  $\nu(\text{C=O})$  (амид I), появляются новые полосы поглощения в области  $1240\text{--}1255\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\nu(\text{C–O})$ . Увеличение интенсивности полос поглощения  $\nu(\text{C=N})$  ( $\sim 1630\text{ см}^{-1}$ ) указывает на образование сопряженного фрагмента  $\text{>C=N–N=C<}$ .

Строение ВКС  $[\text{MoO}_2\text{L}^2\cdot\text{MeOH}]$  ( $Z = \text{H}$ ) (I) установлено методом рентгеноструктурного анализа:



В комплексе I атом Mo имеет искаженную октаэдрическую координацию. В *транс*-позиции к кратносвязанным оксолигандам *цис*- $\text{MoO}_2$ -группы находятся атомы O(MeOH) и N тридентатно-хелатного лиганда  $\text{L}^2$ . Атомы O альдегидного и гидразонного фрагментов расположены в *транс*-позициях друг к другу и *цис*-позициях к оксоатамам.

1. Абраменко В.Л., Гарновский А.Д., Абраменко Ю.В. Комплексообразование оксохлоридов Mo(VI) и W(VI) с ацил- и гетарилгидразонами замещенных салицилальдегидов // Коорд. химия. 1994., Т.20., №1., С. 39–46.

**СПИН-КРОССОВЕР В КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ  
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ  
ТРИС(2-ПИРИДИЛМЕТИЛ)АМИНА**

*М.Г. Чегерев*

*НИИ физической и органической химии ЮФУ,  
г. Ростов-на-Дону, Россия  
mchegerev@sfnedu.ru*

Молекулярный магнетизм представляет собой активно развивающуюся область исследований, которая охватывает моделирование, синтез и изучение свойств парамагнитных молекул, способных найти применение в устройствах будущих поколений: от датчиков и дисплеев до квантовых вычислений и молекулярной электроники. Наиболее эффективным и хорошо изученным механизмом переключения спиновых состояний и, как следствие, магнитных свойств комплексов переходных металлов является спин-кроссовер (СКО), заключающийся в перестройке

d-электронов внутри электронной оболочки координированного иона металла. Наибольшее число СКО комплексов представлено соединениями Fe<sup>II</sup> в окружении атомов азота, обеспечивающих подходящую силу поля лигандов, при этом значительную группу составляют системы с координационным узлом Fe<sup>III</sup>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, который может быть сконструирован сочетанием тетрадентатного макроциклического азотсодержащего основания и o-бензохинонового лиганда [1].

В настоящей работе выполнены квантово-химические расчеты, синтез и спектроскопическое исследование моно- и биядерных катехолатных комплексов железа на основе трис(2-пиридилметил)аминовых лигандов. Найдены системы, способные претерпевать термически инициированный спин-кроссовер на ионе металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00052).

1. Halcrow M.A. Spin-crossover materials: properties and applications. John Wiley & Sons: Chichester. 2013., 564 p.

**МАГНИТНАЯ БИСТАБИЛЬНОСТЬ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ  
КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА  
С ЗАМЕЩЁННЫМ ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ЛИГАНДОМ*****М.Г. Чегерев****НИИ физической и органической химии ЮФУ,  
г. Ростов-на-Дону, Россия  
mchegerev@sfnu.ru*

Поиск бистабильных структур, магнитные свойства которых управляются варьированием температуры, давления или облучением, является одним из приоритетных направлений химии и материаловедения. Соединения данного типа могут быть использованы при разработке устройств молекулярной электроники и спинтроники. Основными механизмами магнитной бистабильности координационных соединений переходных металлов являются спин-кроссовер, представляющий собой перегруппировку электронов внутри валентной оболочки иона металла между его низко- и высокоспиновыми состояниями, и валентная таутомерия – внутримолекулярный процесс, заключающийся в обратимом переносе электрона между металлом и редокс-активным лигандом. Первый эффект наиболее часто встречается в комплексах гексакоординированного железа с азотцентрированными лигандами, обладающими подходящей силой поля, в то время как второй проявляется в координационных соединениях кобальта с *o*-хинонами и их иминопериолами.

С целью поиска новых магнитно-активных систем проведено компьютерное моделирование биметаллических комплексов кобальта и железа на основе альдиминато-замещённого пирокатехина [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-40029).

1. Starikov A.G., Cherev M.G., Starikova A.A. Heterospin magnetically active bimetallic Fe and Co complexes of aldiminato-functionalized catechol: a DFT study // Structural Chemistry. 2020., V. 31., № 1., P. 37–46.

## НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И БЕНЗО-15-КРАУН-5

Е.А. Чигорина<sup>1,2</sup>, В.Н. Глушко<sup>1</sup>, Л.И. Блохина<sup>1</sup>,  
Л.А. Скоробогатько<sup>3</sup>, В.В. Доценко<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, г. Москва, Россия

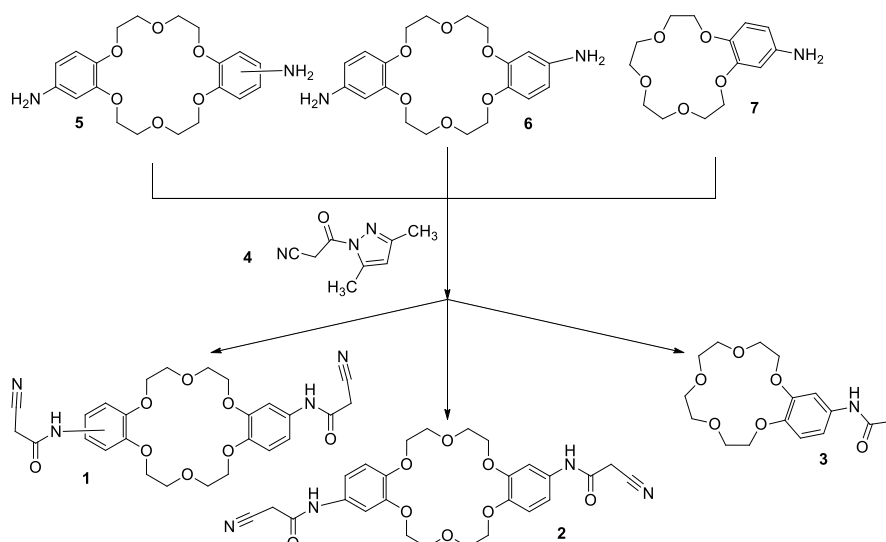
<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

<sup>4</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь,  
Россия

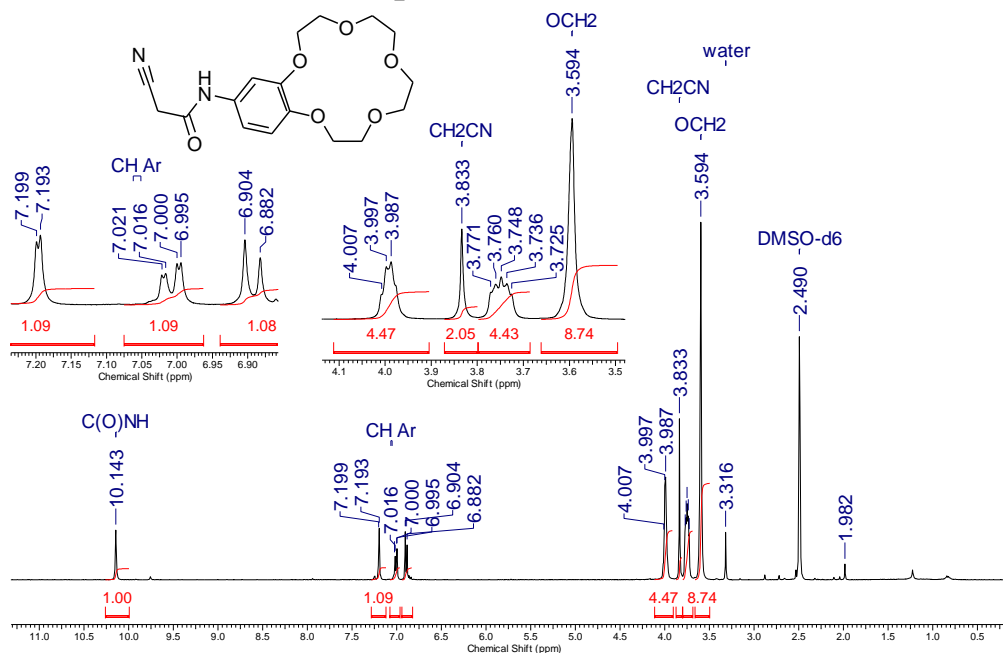
*echigorina@mail.ru*

Химия краун-эфиров по сей день остается одним из наиболее перспективных направлений супрамолекулярной химии. Склонность краун-эфиров к селективному комплексообразованию служит основой для разработки новых реагентов, комплексообразователей и хемосенсоров. Ранее нами был предложен способ получения аминов ряда 18-краун-6 и 15-краун-5, а также изучены некоторые реакции [1–3]. В развитие химии данных соединений мы получили цианоацетамиды **1–3**, через ацилирование 3,5-диметил-1-цианоацетилпиразолом **4** [4] аминов **5–7**. Диамин **5** является смесью *цис*- и *транс*-изомеров, диамин **6** представляет собой чистый *транс*-изомер.



Полученные соединения **1–3** перспективны как для реакций комплексообразования, так и в качестве реагентов для получения

гетероциклических ансамблей со структурным звеном краун-эфира. Строение синтезированных соединений изучено с привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии. На рисунке представлен ЯМР  $^1\text{H}$  спектр цианоацетамида **3**.



ЯМР-спектр соединения **3**

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 // Журнал общей химии. 2019., Т. 89., № 3., С. 412–418.

2. Глушко В.Н., Садовская Н.Ю., Блохина Л.И., Жила М.Ю., Белусь С.К., Ващенко Е.С., Шмелёва И.А. Получение изомеров динитро-и диаминопроизводных полициклических краун-эфиров дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8 // Журнал общей химии. 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 макрогетероциклических азометинов на основе 4-аминобензо-15-крауна-5 // Журнал общей химии. 2015., Т. 85., № 12., С. 2041–2048.

4. Чигорина Е.А., Доценко В.В. Новые реакции 3,5-диметил-1-цианоацетилпиразола // Химия гетероциклических соединений. 2020., Т. 56., № 3., С. 302–304.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ  
СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Na, Eu, Yb  
С СЕЛЕНФЕНОЛЯТНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

*Т.В. Балашова<sup>1</sup>, В.А. Ильичев<sup>1</sup>, Д.С. Колыбалов<sup>2</sup>, Р.В. Румянцев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
г. Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия  
petrovsk@iomc.ras.ru*

Люминесцентные материалы на основе ионов лантаноидов имеют обширный диапазон потенциального применения от биомедицины до телекоммуникаций. Особое внимание привлекают люминесцентные материалы, излучающие в ближнем ИК-диапазоне. Проблема слабой интенсивности ИК-люминесценции лантаноидных комплексов из-за спин-запрещенных  $f-f$ -переходов может быть решена подбором эффективных лигандов-антенн. Тиоляты лантаноидов имеют хорошие эмиссионные свойства благодаря тому, что связь Ln–S имеет более низкую энергию фононов и связи Ln–S длиннее связей Ln–O, что приводит к понижению колебательного тушения  $4f$ -состояний лигандами. Исходя из вышесказанного, селенолятные лиганды являются потенциально более эмиссионными, чем их тиолатные аналоги.

Комплексы Na (**1**), Eu (**2**) и Yb (**3**) были получены по реакции соответствующего металла с 1,2-бис(2-(бензотиазол-2-ил)фенил)диселенидом в жидком аммиаке при  $-50^\circ\text{C}$ . Комплекс **1** представляет собой светло-желтое, а комплексы **2** и **3** – темно-желтые, неустойчивые на воздухе соединения. При перекристаллизации комплекса **3** из смеси ТГФ/толуол были получены кристаллы, пригодные для РСА. Атом иттербия связан бидентатно с тремя 2-(2-(селенил)фенил)бензотиазольными лигандами. Все три лиганда неплоские (см. рисунок 1).

Комплекс **1** продемонстрировал интенсивную ФЛ при 77 К в растворе диметоксиэтана (см. рисунок 2), которую следует отнести к фосфоресценции селенофенолятного лиганда. На основании данного спектра было установлено, что энергия

триплетного уровня лиганда составляет  $19500\text{ см}^{-1}$ .

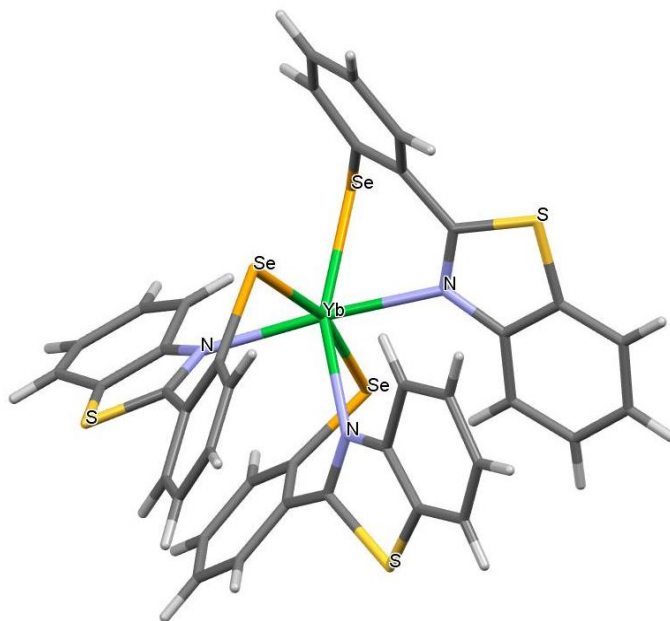


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **3**

Иттербиевый комплекс **3** продемонстрировал интенсивную эмиссию в инфракрасном диапазоне, относящуюся к внутриконфигурационным  $f-f$  переходам иона иттербия.

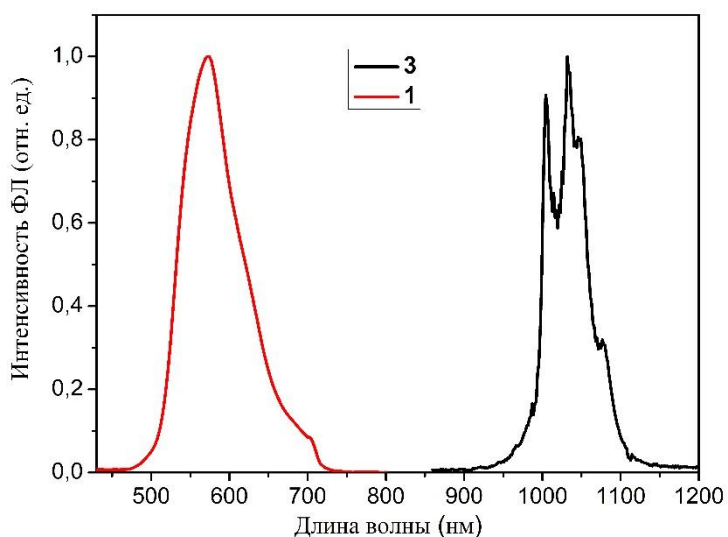


Рис. 2. Нормализованные ФЛ спектры комплексов **1** (в растворе ДМЭ при 77 К) и **3** (в твердом состоянии при 298 К),  $\lambda_{\text{ex}} = 405\text{ нм}$

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (грант №18-33-20103).

## СМЕЩЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС НИТРИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПРИ КООРДИНАЦИИ К ПАЛЛАДИЮ

*М.В. Быков, Д.С. Суслов, М.В. Пахомова, З.Д. Абрамов,  
Г.В. Ратовский*

*Иркутский государственный университет, г.Иркутск, Россия  
bykov@chem.isu.ru*

Согласно литературным данным при координации нитрилов к переходным металлам наблюдается сильное смещение полосы валентных колебаний  $C\equiv N$  связей в область больших или меньших частот, в зависимости от способа координации ( $\kappa^1-N$  или  $\eta^2-CN$ ) и природы металла [1]. Однако факторы, влияющие на направление и величину смещения практически не изучены.

В данном докладе представлены результаты по ИК-спектроскопии новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с  $\kappa^1-N$ -нитрильными лигандами, где наблюдается сильное смещение колебаний нитрильной группы в более высокочастотную область (см. таблицу).

Частоты валентных колебаний  $C\equiv N$  связей в спектрах комплексов  $[(acac)Pd(L)_2]BF_4$  и  $[(acac)Pd(PhCN)(PR_3)]BF_4$

	L =			R =	
	CH <sub>3</sub> CN	CD <sub>3</sub> CN	PhCN	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph
$\nu_{C\equiv N}, \text{cm}^{-1}$	2331	$\nu_s = 2326;$ $\nu_{as} = 2322$	$\nu_s = 2298;$ $\nu_{as} = 2280$	2281	2270
$\Delta\nu_{C\equiv N}^*, \text{cm}^{-1}$	+77	+64	+69	+52	+41

\* относительно свободного L

Можно отметить, что частоты  $\nu_{C\equiv N}$  для катионного  $[(acac)Pd(CH_3CN)_2]BF_4$  комплекса практически совпадают с полосами электронейтрального  $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$  [2] и дикатионного  $[(S^{\wedge}As)Pd(CH_3CN)_2](BF_4)_2$  [3]. Таким образом, заряд на Pd (0, +1, +2) вносит не основной вклад в смещение полос.

На наш взгляд такие смещения  $\nu_{C\equiv N}$  обусловлены более сложным взаимодействием, при котором атом металла принимает участие в данных колебаниях. Согласно проведенным DFT-расчетам колебания  $C\equiv N$  связей сопровождаются

растяжением связей Pd–N и происходят вдоль осей, проходящих через связи Pd–O, что приводит к взаимодействию колебаний связей Pd–O и соответствующих связей C≡N. Кроме того, чем меньше атомы отклоняются от данной оси по своему пространственному расположению, тем сильнее в область больших частот смещаются полосы колебаний направленных вдоль этой же оси.

Это согласуется с литературными данными, в которых представлены данные ИК-спектроскопии и структурные параметры комплексов с ацетонитрильными лигандами [4]. Интересно отметить, что наибольшее смещение ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2347 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается для комплекса  $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ , в котором углы между атомами C–C–N–Pd–N–C–C близки к  $180^\circ$ .

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (FZZE-2020-0022). Пахомова М.В. выражает благодарность Минобрнауки РФ за финансовую поддержку (Приказ № 231 от 3 апреля 2018 года "О назначении стипендии Президента РФ...").

1. Storhoff B.N., Lewis Jr H.C. Organonitrile complexes of transition metals // *Coordination Chemistry Reviews*. 1977., V. 23., №1., P. 1–29.

2. Walton R.A. The infra-red spectra of complexes of palladium(II) and platinum(II) halides with methyl phenyl cyanides // *Spectrochimica Acta*. 1965., V. 21., № 10., P. 1795–1801.

3. Abu-Surrah A.S. et al. Palladium (II) complexes bearing ethylene-bridged S∩As and S∩P donor ligands: synthesis, crystal structure and reactivity towards the polymerization of norbornene // *Polyhedron*. 2000., V. 19. № 13., P. 1601–1605.

4. Li K. et al. Air- and moisture-stable cationic (diphosphine) palladium(II) complexes as hydroamination catalysts: X-ray crystal structures of two  $[(\text{diphosphine})\text{Pd}(\text{NCMe})(\text{OH}_2)]^{2+}[\text{OTf}]^{-2}$  complexes // *Journal of organometallic chemistry*. 2003., V. 665., № 1–2., P.250–257.

## СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ПЕНТАФТОРИДОЦИРКОНИЕВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Е.И. Войт, Н.А. Диденко*

*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*

*evoit@ich.dvo.ru*

Синтезированы кристаллогидраты пентафторидоциркониевой кислоты  $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 3, 2$ ) и промежуточный продукт их разложения  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Изучено влияние гидратного числа на строение и динамические особенности протонгидратной и фторидной подрешеток в кристаллогидратах методами ИК-, КР-спектроскопии.

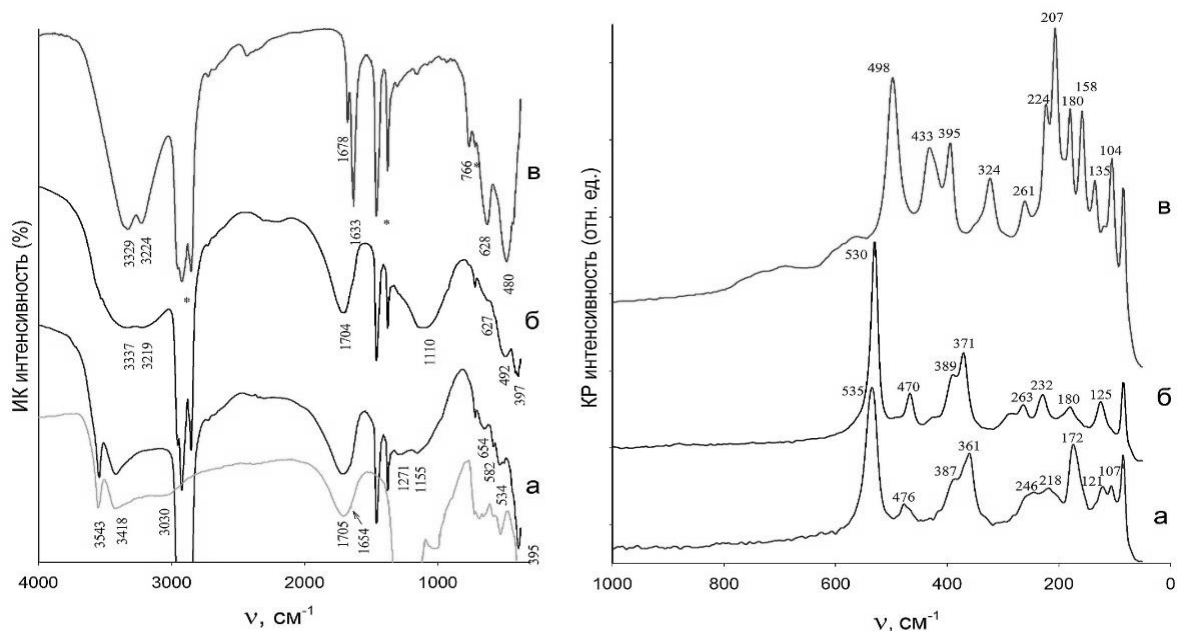
Термическое разложение  $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 3, 2$ ) на воздухе в интервале  $20\text{--}800^\circ\text{C}$  описывается последовательностью превращений (исключая первую стадию для  $n=2$ ):  $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrF}_4 + \text{Zr}_2\text{OF}_6 \rightarrow \text{ZrO}_2$ .

В структурах  $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  протоны  $\text{H}^+$  не были локализованы [1]. Наличие сравнительно коротких расстояний  $\text{O} \cdots \text{O}$  внутри аквакатионного слоя позволяет предположить реализацию в них не ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а более сложных катионов, являющихся центрами локализации протона.

По данным ИК-спектроскопии (см. рисунок) и термогравиметрии установлено, что в кристаллической решетке  $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  присутствуют несимметричные комплексные катионы  $(\text{H}_7\text{O}_3)^+$ , объединенные в полимерную цепь. Структурную формулу соединения  $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  можно записать  $(\text{H}_7\text{O}_3)\text{ZrF}_5$ .

В структуре  $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обе молекулы воды имеют близкую природу и образуют гидратированные центросимметричные катионы  $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ . Обсуждаемый кристаллогидрат  $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет структурную формулу  $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{ZrF}_5$  (или  $(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Zr}_2\text{F}_{10}$ ). В решетках  $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{ZrF}_5$  протоны взаимодействуют с анионом по механизму  $\text{H}$ -связи, при этом устойчивость кристаллической решетки повышается.

Подобное слоистое строение анионных фторидоцирконатных слоев  $[\text{ZrF}_5]_n^{n-}$  в  $\text{HZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=3, 2$ ) подтверждает близкий вид их КР-спектров (см. рисунок).



ИК, КР спектры  $\text{HZrF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а),  $\text{HZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б),  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в).

\*-вазелиновое масло

В образующемся  $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  молекулы воды меняют свою структурную функцию [2]. Они входят в координационную сферу атомов Zr (КЧ 8) и становятся мостиковыми в каркасной решетке. Молекула воды под действием двух высокозарядных ионов  $\text{Zr}^{4+}$  проявляет свои кислотные свойства, образуя прочные Н-связи  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ , что согласуется с видом его ИК-, КР-спектров (см. рисунок).

Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (пр. № 0265-2020-0001).

1. Charpin P., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Lambard J. Structures of oxonium pentafluorozirconate mono- and dihydrates // Acta Crystallogr. 1988., V. C44., P. 1698–1701.

2. Kojić-Prodić B., Gabela F., Ružić-Toroš Ž., Šljukić M. Structure of aquatetrafluorozirconium(IV) // Acta Crystallogr. 1981., V. B37., P. 1963–1965.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ КООРДИНИРУЮЩИХ ДОБАВОК

*М.Е. Глазкова, Ю.С. Родина, Т.А. Агеева, О.И. Койфман*

*Ивановский государственный химико-технологический*

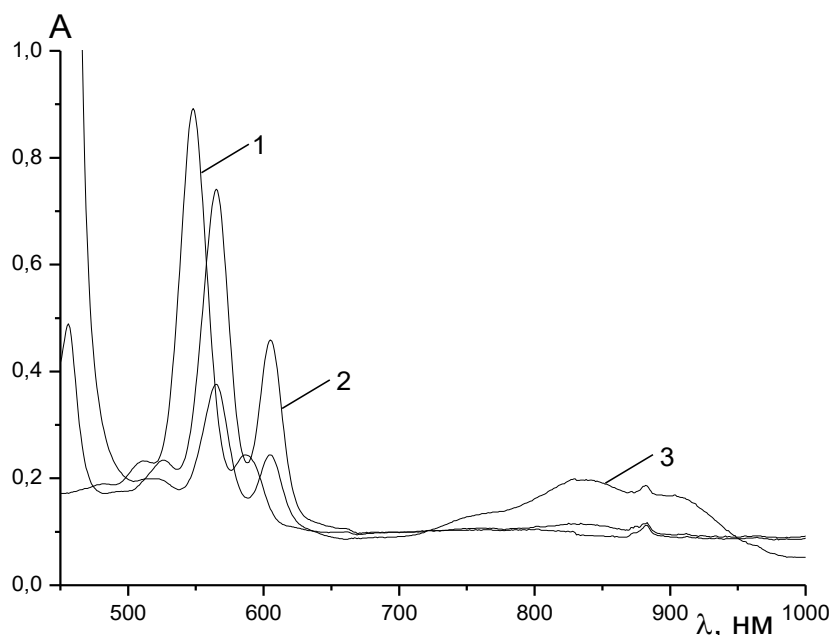
*университет, г. Иваново, Россия*

*mega2010@mail.ru*

Изопорфиринаты цинка – это таутомеры порфиринов, обладающие уникальными свойствами, которые предполагают их использование в медицине, катализе, в синтезе порфириновых структур [1].

В настоящей работе впервые освещены особенности синтеза изопорфирината цинка в хлороформе под действием пероксида бензоила в присутствии координирующей добавки – имидазола. В качестве основного метода исследования выбран спектральный метод, так как он позволяет получать качественную и количественную информацию о превращениях порфиринов и их родственных соединений.

В ходе выполнения работы были получены экстракомплексы тетрафенилпорфирината цинка с имидазолом (ZnTPP(Im)). Процесс контролировали по батохромному смещению полос поглощения в электронных спектрах поглощения металлопорфирина (см. рисунок). Синтез изопорфиринатов цинка осуществляли в растворе с избытком пероксида (1:10, 1:100). При этом наблюдалось уменьшение полос поглощения в видимой области и рост полос поглощения в ближней ИК-области, что характерно для изопорфиринов (см. рисунок). Однако, стоит отметить, что полосы поглощения вновь синтезированных соединений смещены батохромно по сравнению с полосами, характерными для бензоата мезо-тетрафенилбензоил оксиизопорфирината цинка [2]. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны константы устойчивости экстракомплексов тетрафенилпорфирината цинка с имидазолом и эффективные константы скорости образования соответствующих изопорфиринатов.



Электронный спектр поглощения: 1 – ZnTPP в  $\text{CHCl}_3$  ( $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л); 2 – ZnTPP(Im) в  $\text{CHCl}_3$  с добавлением ПБ ( $5,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) через 3 часа; 3 – ZnTPP(Im) в  $\text{CHCl}_3$  с добавлением ПБ ( $5,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) через 3 часа.  $T = 298 \text{ K}$

В результате выполнения работы было установлено, что образование экстракомплекса замедляет образование изопорфиринов, для протекания процесса необходим избыток пероксида, повышенная температура.

Работа выполнена при финансовой поддержке – грант № 18-03-00986.

1. Bhuyan J. Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications // Dalton Trans. 2015., V. 44., № 36., P. 15742–15756.

2. Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Николаева О.И., Румянцева Ю.В., Койфман О.И. Взаимодействие цинкового комплекса мезотетрафенилпорфирина с органическими пероксидами в растворе // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011., Т. 54., №3., С. 104–108.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

*А.С. Горшкова<sup>1</sup>, Д.В. Голубев<sup>1</sup>, А.М. Ионов<sup>2</sup>, Р.Н. Можиль<sup>2</sup>,  
В.Д. Румянцева<sup>1</sup>, В.В. Фомичев<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Российский технологический университет – МИРЭА,  
г. Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия  
asgorsh@mail.ru*

Интерес к металлоорганическим макромолекулам обусловлен возможностью их использования в качестве элементов дизайна электретного материала, как было продемонстрировано нами в предыдущих исследованиях на комплексах порфиринов с  $\text{BiI}$ ,  $\text{VO}$  и  $\text{TiO}$  [1, 2]. Такой материал представляет собой полимерную пленку с интеркалированными в нее при наложении постоянного электрического поля макромолекулярными комплексами, ориентированными в одном направлении и, следовательно, с ориентированными диполями. Такой подход обеспечивает формирование электретного материала со временем жизни сравнимым со временем деградации полимера.

Дальнейшая работа связана с поиском макромолекул с большим дипольным моментом и достаточной растворимостью в органических растворителях, что позволит достичь высокой плотности заряда на поверхности полимера. В этом плане привлекательны комплексы  $\text{Re}$ . В соединениях  $\text{Re}$ , в отличие от  $\text{V}$  и  $\text{Ti}$ , близость электронов  $4f$ -оболочки к валентной зоне позволяет предположить наличие спин-орбитального взаимодействия и не исключает влияние последних на дипольный момент комплекса в целом. Полученные результаты квантово-химических расчетов показали перспективность комплексов  $\text{ReO}$  с порфиринами при формировании электретного материала. Это обусловило план дальнейшего исследования, включающий синтез  $\text{ReO}$ -комплексов, выполнение спектроскопических исследований рассматриваемых соединений: колебательная спектроскопия (анализ частот колебаний ближайшего координационного окружения элемента  $\text{Re}$ ) и РФЭС (определение энергий связи электронов для всех атомов

координационного полиэдра Re).

Синтез тетрафенилпорфирина и 5,10,15,20-тетракис(4-метоксифенил)порфирина осуществляли по методу [3]. ReO-комплексы получены по методике [4], исходя из  $\text{ReCl}_5$ , и идентифицированы физико-химическими методами (электронная, ИК- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрия, жидкостная хроматография, элементный анализ). Исследование характера внутримолекулярных взаимодействий в ReO-комплексах выполнено с привлечением методов колебательной спектроскопии и РФЭС. С учетом результатов расчетов колебательных спектров, компонентов тензора поляризуемости, ИК- и РФЭС-спектроскопий проведен анализ распределения электронной плотности в ReO-комплексах.

Установлено, что во всех комплексах Re проявляет валентность (V), а в качестве лигандов присутствуют O и Cl в транс-положении (наличие последнего подтверждено с помощью элементного анализа). Cl может быть удален с одновременным окислением Re до Re(IV) под действием  $\text{H}_2\text{S}$ , что обеспечит рост дипольного момента комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-03-00244.

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. Ageeva T.A., Golubev D.V., Gorshkova A.S., Ionov A.M., Kopylova E.V., Koifman O.I., Mozhchil R.N., Rozhkova E.P., Rumyantseva V.D., Sigov A.S., Fomichev V.V. XPS and IR spectroscopic studies of titanyl and vanadyl complexes with etioporphyrin II // *Macroheterocycles*. 2019., V. 12., P. 148–153.

3. Sun Zh., She Y., Zhong R. Synthesis of *p*-substituted tetraphenylporphyrins and corresponding ferric complexes with mixed-solvents method // *Front. Chem. Eng. China*. 2009., V. 3., P. 457–461.

4. Патент США № 4987226, кл. C07D487/22. Опубл. 22.01.1991.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТРИС-ПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА ЛЮТЕЦИЯ

*Н.Н. Костюк, Т.А. Дик*

*Белорусский государственный университет, г. Минск, Белоруссия  
NNKostyuk@bsu.by*

Внутрикомплексные соединения пивалоилтрифторацетона (1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион, Нpta) с РЗЭ являются потенциальными прекурсорами активных сред при изготовлении лазеров и светодиодов. Их качество во многом зависит от надмолекулярного строения  $[\text{Ln}(\text{pta})_3]_n$ .

Строение  $[\text{Lu}(\text{pta})_3]_n$  было исследовано методом ИК-спектроскопии. Полосы поглощения с максимумами 1628 (о.с.), 1554 (с.), и 1522 (с.)  $\text{см}^{-1}$  (где о.с. – очень сильная, с. – сильная), свидетельствуют об образовании квазиароматического металлоцикла. Полоса поглощения с максимумом при 1458  $\text{см}^{-1}$  имеет аномально высокую интенсивность, что является нетипичным для спектров  $\beta$ -дикетонатов переходных металлов. Это может быть объяснено дополнительным вкладом С–О и С–С связей с кратностью меньше полуторной. В целом, наблюдаемая спектральная картина в интервале частот 1700–1450  $\text{см}^{-1}$  говорит не только о полимеризации  $[\text{Lu}(\text{pta})_3]_n$ , но и о крайней неравноценности СО-связей вследствие образования дативных LuO-связей. Это может быть следствием более сильной экранизации атома кислорода для Нpta со стороны трет-бутильной группы. В таком случае дативное взаимодействие кислородных групп с соседними ионами лютеция будет протекать преимущественно со стороны  $\text{CF}_3$ -группы и приводить к сильной дифференциации СО-групп. Предполагаемая картина строения  $[\text{Lu}(\text{pta})_3]_n$  подтверждается результатами вакуумной сублимации вещества. В интервале температур 198–274 °С сублимируется до 91%  $[\text{Lu}(\text{pta})_3]_n$ . В случае образования координационного полимера за счет дативного взаимодействия всех СО-групп трудно было бы ожидать такого высокого выхода сублимации вещества.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) С АПИКАЛЬНОЙ БИОРЕЛЕВАНТНОЙ ГРУППОЙ

*С.В. Дудкин<sup>1</sup>, А.С. Чуприн<sup>1,2</sup>, Я.З. Волошин<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

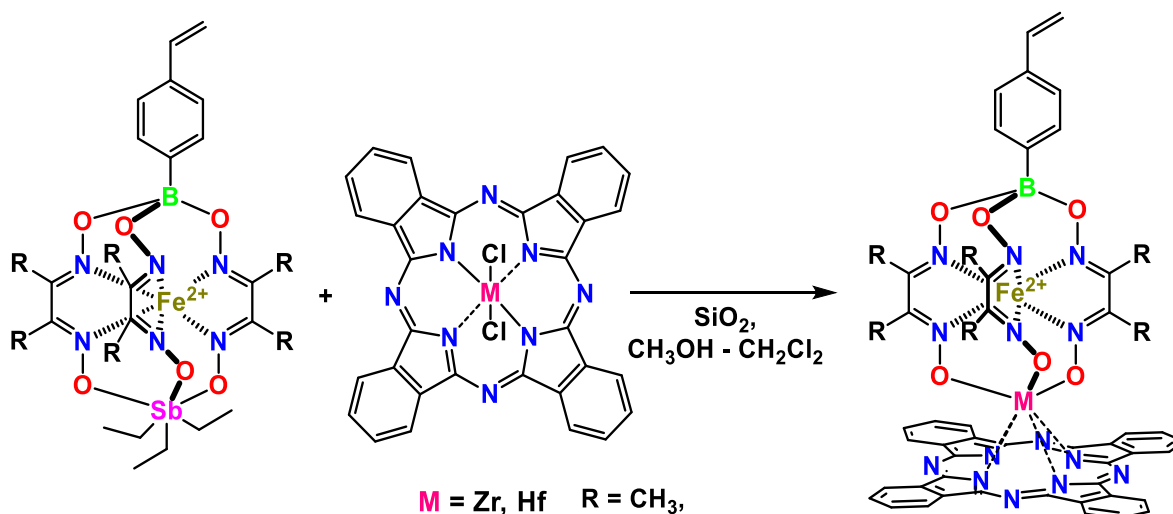
<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия*

<sup>3</sup>*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, используя аналогичный подход нами получены ди- и тритопные порфиригато-клатрохелаты железа(II) [2] и псевдоклатрохелатные биядерные фталоцианинато-сшитые комплексы железа(II) 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-, полядерной 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 №19-03-00357).

1. Voloshin Ya.Z., Belaya I.G., Krämer R. Cage metal complexes: clathrochelates revisited. Springer. 2017., 475 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.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С СОЛЯМИ КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТИРУЮЩЕГО N-ГЕТЕРОЦИКЛА

*В.А. Жинжило<sup>1</sup>, В.В. Ткачев<sup>2</sup>, И.Е. Уфлянд<sup>1</sup>,  
Г.И. Джардималиева<sup>2</sup>, Е.А. Лебединцева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,  
Россия

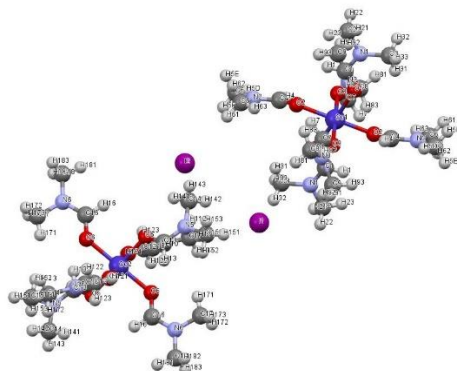
*i06993@yandex.ru*

В последние десятилетия в науке делается все более значительный акцент на исследования металлоорганических комплексов, которые образуют координационные полимеры разных размеров и типов. Такое внимание объясняется интересным строением подобных структур, их физическими и химическими свойствами и областями применения [1]. Определенный интерес представляют системы, в которых помимо органического линкера присутствуют азотсодержащие гетероциклические системы, являющиеся металлокоординирующими электронодефицитными центрами, выполняющими роль акцепторов [2]. Одним из важных примеров такого рода лигандов может служить терефталат-ион-1,4-бензолдикарбоксилат-ион, поскольку находящиеся в пара-положении функциональные группы позволяют образовывать полимерные цепочки.

Целью нашей работы был сольватотермальный синтез смешаннолигандного комплекса 2-иодтерефталат кобальта-1,10-фенантролина, который получали из 2-иодтерефталевой кислоты, тетрагидрата ацетата кобальта, 1,10-фенантролина в смеси растворителей вода:ДМФА (1:1). Режим синтеза – нагрев в запаянной стеклянной ампуле при 120 °С в течении 72 часов с последующим медленным остыванием до комнатной температуры.

Было получено два вида соединений: крупные розовые кристаллы (комплекс I) в верхней части ампулы и розовый мелкокристаллический порошок в нижней части (комплекс II).

Комплекс **I** охарактеризован методом элементного анализа и ИК-спектроскопии. Элементный анализ: найдено (%): С – 29,1; Н – 5,586; Со – 7,83; I – 34,01; N – 11,21. Рассчитано для  $C_{18}H_{42}CoI_2N_6O_6$  ( $[Co(DMF)_6]I_2$ ), (%): С – 28,76; Н – 5,6; Со – 7,85; I – 33,82; N – 11,12. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3000; 2900; 1600; 1100; 586. Молекулярная структура установлена методом РСА (см. рисунок).



Молекулярная структура гекса-N,N-диметилформаид меди диiodида по данным рентгеноструктурного анализа

Изучено термическое поведение данного соединения.

Комплекс **II** охарактеризован методом элементного анализа и ИК-спектроскопии. Элементный анализ найдено (%): С – 53,97, Н – 5,265, N – 9,33, I – 0, Со – 10,2. Рассчитано для  $C_{26}H_{30}N_4O_8Co$  ( $Co(tpht)(phen) \cdot 2DMF \cdot 2H_2O$ ), %: С – 53,3, Н – 5,12, N – 9,57, Со – 10,08. После высушивания в вакууме, при остаточном давлении  $10^3$  Тор в течении 6 часов при температуре 120 °С соединение теряет DMF и воду. Элементный анализ найдено (%): С – 58,86, Н – 2,85, N – 7,12, I – 0, Со – 14,78. Рассчитано для  $C_{20}H_{12}N_2O_4Co$  ( $Co(tpht)(phen)$ ), %: С – 59,55, Н – 2,97, N – 6,9, Со – 14,6. ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3460, 1586, 1545, 1445, 1370, 685.

1. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S-I. Functional porous coordination polymers // *Angew. Chem.* 2004., V. 43., № 18., P.2388 – 2430.
2. Janiak C.A Critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* 2001., V. 21., P. 3885–3896.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

*В.И. Зеленов, Е.О. Андрийченко*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
LIVZ74@yandex.ru*

Гетеролигандные координационные соединения меди представляют значительный практический интерес. Ранее нами был применен метод электрохимического синтеза для получения комплексов меди(II) с 1,10-фенантролином и аминокислотами. Настоящая работа посвящена синтезу координационных соединений сходного состава, содержащих в качестве карбоксилатных лигандов остатки полифункциональных – в частности, дикарбоновых – кислот.

Синтез осуществлялся по методике, аналогичной описанной ранее [1]. Значение плотности тока составляло 8 мА/см<sup>2</sup>, в качестве растворителя были использованы смешанные среды, содержащие спирт и ДМСО в различных соотношениях. Дикарбоксилатный лиганд во всех исследованных системах был взят в трехкратном избытке по сравнению с 1,10-фенантролином, так как при меньшем соотношении наблюдалось образование значительной примеси гомолигандного соединения меди с фенантролином.

Методами физико-химического анализа было установлено, что в результате синтеза во всех исследованных системах образуются биядерные координационные соединения меди(II): остаток дикарбоновой кислоты выступает в качестве мостикового бис-монодентатного лиганда, соединяющего два иона металла, координационная сфера каждого из которых достраивается за счет двух молекул фенантролина.

1. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О. Электрохимический синтез комплексного соединения меди(II) с 1,10-фенантролином и DL-триптофаном // Наука Кубани. 2017., № 3., С. 12–16.

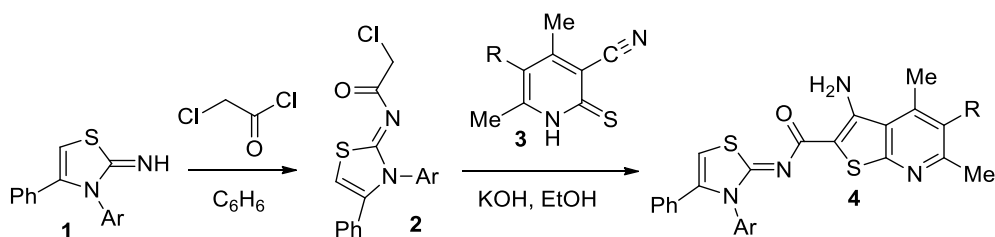
## СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ ТИЕНО[2,3-В]ПИРИДИНА И ТИАЗОЛИНА

*В.К. Киндон, А.В. Беспалов, В.В. Доценко*

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

В органической химии производные пиридина, а именно тиено[2,3-*b*]пиридина, известны широчайшим спектром биологической активности и практически важных свойств. Наличие функциональных групп делает производные тиенопиридина потенциальными комплексообразователями. Нужно сказать, что в литературе имеется небольшое число работ, посвященных реакциям комплексообразования с участием производных тиено[2,3-*b*]пиридина [1].

Исходя из иминотиазолинов **1**, нами были получены замещенные хлорацетамиды **2**, которые в мягких условиях реагируют с пиридинтионами **3** с образованием производных тиено[2,3-*b*]пиридина **4**, содержащих в своей структуре как «мягкие» (S), так и «жесткие» (O, N) координационные центры. Строение полученных соединений **4** подтверждено данными ЯМР-спектроскопии и ИК-спектрофотометрии.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-230007 р\_а.

1. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity // Russian chemical bulletin. 2005., V. 54., № 4., P. 864–904.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ДИРОДАНОАЦЕТОНА

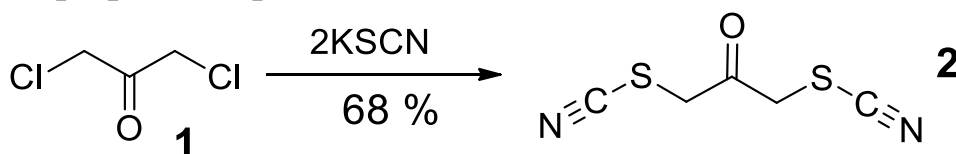
*В.К. Киндон, А.В. Беспалов, В.В. Доценко*

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

$\alpha$ -Роданокетоны и аналоги имеют реакционноспособные центры, которые делают эти соединения привлекательными строительными блоками для биоактивных молекул [1, 2]. В то же время, потенциал роданокарбонильных соединений как лигандов для комплексообразования остается нераскрытым в полной мере.

Нами был осуществлен синтез потенциального полидентатного лиганда простого строения – 1,3-дироданоацетона. Дироданоацетон потенциально может обладать хорошими комплексообразующими свойствами, поскольку содержит в своей структуре как «мягкие» (S), так и «жесткие» (O, N) координационные центры, с возможностью хелатирования.

Синтез проводили в ацетоне, исходя из доступного 1,3-дихлорацетона **1**, на который действовали избытком роданида калия в среде органического растворителя. Последующее добавление воды приводит к осаждению продукта **2** с хорошим выходом. Строение полученного дироданоацетона **2** подтверждено данными ЯМР-спектроскопии и ИК-спектрофотометрии.



1. Gouda M.A. 1-Phenyl-2-thiocyanatoethanone as synthons in heterocyclic synthesis // *Synth. Commun.* 2013., V. 43., №. 19., P. 2547–2574.

2. Vekariya R.H., Patel H.D.  $\alpha$ -Thiocyanation of carbonyl compounds: A review // *Synth. Commun.* 2017., V. 47., №. 2., P. 87–104.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПИПЕРИДИНДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-ЦИНКА

*О.В. Лосева<sup>1</sup>, Т.А. Родина<sup>2</sup>, А.В. Иванов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт геологии и природопользования ДВО РАН,  
г. Благовещенск, Россия*

<sup>2</sup>*Амурский государственный университет, г. Благовещенск,  
Россия*

*losevao@rambler.ru*

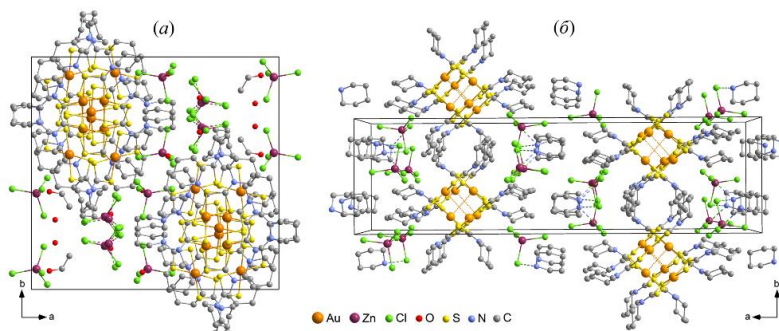
Гетерогенная реакция взаимодействия биядерного цикло-пентаметилендитиокарбамата цинка с  $\text{H}[\text{AuCl}_4]/2\text{M HCl}$ , протекающая по механизму хемосорбции и включающая частичный ионный обмен, приводит к формированию дитиокарбаматно-хлоридных гетероядерных комплексов Au(III)–Zn состава  $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_5[\text{ZnCl}_4]_{2.5}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O})_n$  (1) и  $([(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{ZnCl}_4])_n$  (2). Псевдополимерная структурная организация и спектральные характеристики комплексов изучены методами РСА и ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах исследуемых кристаллических комплексов регистрируются интенсивные одиночные полосы поглощения при 1549 (1) и 1560 (2)  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями связей C–N в дитиокарбаматных группах  $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ . Обсуждаемые значения  $\nu(\text{C}-\text{N})$ , занимающие промежуточное положение между диапазонами валентных колебаний одинарных C–N (1250–1360  $\text{cm}^{-1}$ ) и двойных связей C=N (1640–1690  $\text{cm}^{-1}$ ), существенно смещены в высокочастотную область, что указывает на частично двойной характер формально одинарной связи N–C(S)S. Валентные колебания групп  $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$  ( $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$ ) проявляются в виде полос поглощения средней интенсивности при 1137  $\text{cm}^{-1}$  (1), 1136  $\text{cm}^{-1}$  (2) и 950  $\text{cm}^{-1}$  (1), 945  $\text{cm}^{-1}$  (2), соответственно. Интенсивные полосы поглощения при 1244 (1) и 1251 (2)  $\text{cm}^{-1}$  отнесены к валентным колебаниям C=S, а слабые полосы в области 541–624  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{S})$ . В области 2852–2943  $\text{cm}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения, обусловленные колебаниями  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$  связей C–H в метиленовых группах  $\text{PmDtc}$  лигандов.

Кроме того, слабые полосы поглощения при 808 (**1**), 809 (**2**)  $\text{см}^{-1}$  и сильные при 1443 (**1**), 1440 (**2**)  $\text{см}^{-1}$  характеризуют маятниковые и ножничные деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -групп в составе циклических фрагментов  $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ . Полосы средней интенсивности при 1100 (**1**) и 1103 (**2**)  $\text{см}^{-1}$  отнесены к валентным колебаниям связей  $\text{C}-\text{C}$ , а при 1348 (**1**) и 1355 (**2**)  $\text{см}^{-1}$  – к валентным колебаниям  $\text{C}-\text{N}$ .

Индивидуальной особенностью ИК-спектра соединения **1** являются слабые полосы поглощения при 3403 и 1628  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных и деформационных колебаний связей  $\text{O}-\text{H}$  внешнесферных молекул воды и этанола. Кроме того, полоса средней интенсивности при 1046  $\text{см}^{-1}$  характеризует валентные колебания связей  $\text{C}-\text{OH}$  в молекуле спирта. В свою очередь, в спектре соединения **2** присутствует уширенная полоса поглощения при 3458  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям  $\text{NH}$ -групп в составе катиона пиперидиния, а среднеинтенсивные полосы при 3105 и 3026  $\text{см}^{-1}$ , характерные для ассоциированных  $\text{NH}$ -групп, свидетельствуют об их участии в формировании водородных связей.

По данным РСА сольватированный ионно-полимерный комплекс **1** (см. рисунок *а*) включает пять структурно-неэквивалентных катионов  $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$ , три неэквивалентных  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  аниона и внешнесферные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Структура соединения **2** представлена структурно-эквивалентными комплексными катионами  $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$  и анионами  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ . В состав катионной части также входит катион пиперидиния  $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2]^+$ , который связан с анионами межмолекулярными водородными связями  $\text{N}\cdots\text{Cl}$  (см. рисунок *б*).



Элементарная ячейка соединения **1** (*а*) и соединения **2** (*б*)

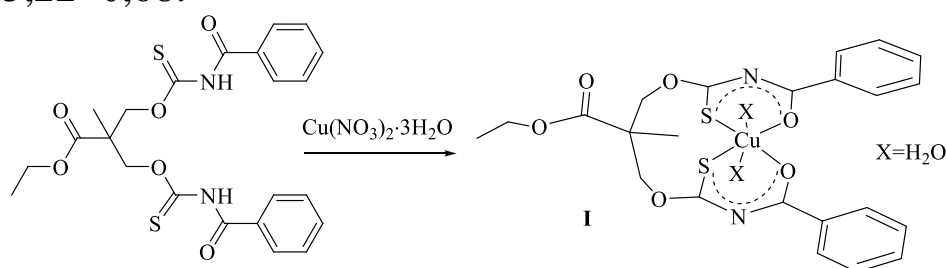
## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2,2-ДИ(*N*-БЕНЗОИЛТИОКАРБАТОМЕТИЛ)ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ Cu(II)

*А.Ф. Максимов*<sup>1</sup>, *А.А. Жукова*<sup>1</sup>, *А-М.П. Эрнандес*<sup>1</sup>,  
*Д.А.Кудряшова*<sup>1</sup>, *А.Р. Гатаулина*<sup>2</sup>, *М.П. Кутырев*<sup>2</sup>,  
*Г.А.Кутырев*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия*

<sup>2</sup>*Казанский федеральный университет Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия  
genkutyrev@mail.ru*

Синтезирован комплекс этилового эфира 2,2-ди(*N*-бензоилтиокарбаматометил)пропановой с ионом Cu(II). Комплекс представляет собой твердое вещество перламутрово-зеленого цвета. В ИК-спектре комплекса по сравнению с лигандом наблюдается смещение полос валентных колебаний связей C=S и C=O в область меньших частот на 14 и 5 см<sup>-1</sup>. Полоса при 492 см<sup>-1</sup> принадлежит колебанию связи Cu–O. По данным электронной спектрофотометрии комплекса в этаноле обнаружено появление R-полосы поглощения в *N*-бензоильной группе при 316 нм с *n*– $\pi^*$ -переходом ( $\epsilon = 210,3 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Плечо с ПЗЛМ  $\sigma(\text{S})\rightarrow\text{Cu}(\text{II})$  появляется при 349 нм ( $\epsilon = 75,79 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). В видимой области при уменьшении концентрации комплекса ( $\epsilon = 32,07 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) наблюдается сдвиг полосы с 793 нм до 679 нм (*xz*, *yz*, *xу*→*x*<sup>2</sup>–*y*<sup>2</sup>-переход в ионе Cu(II)). Согласно спектральным данным в комплексе реализуется шестикоординационная геометрия металлокомплексного узла с тригональным искажением. Установлено, что состав образующегося комплекса в этаноле равен M:L = 1:1. Логарифм условной константы устойчивости при 316 нм равен  $\lg(\beta) = 5,22\pm 0,08$ .



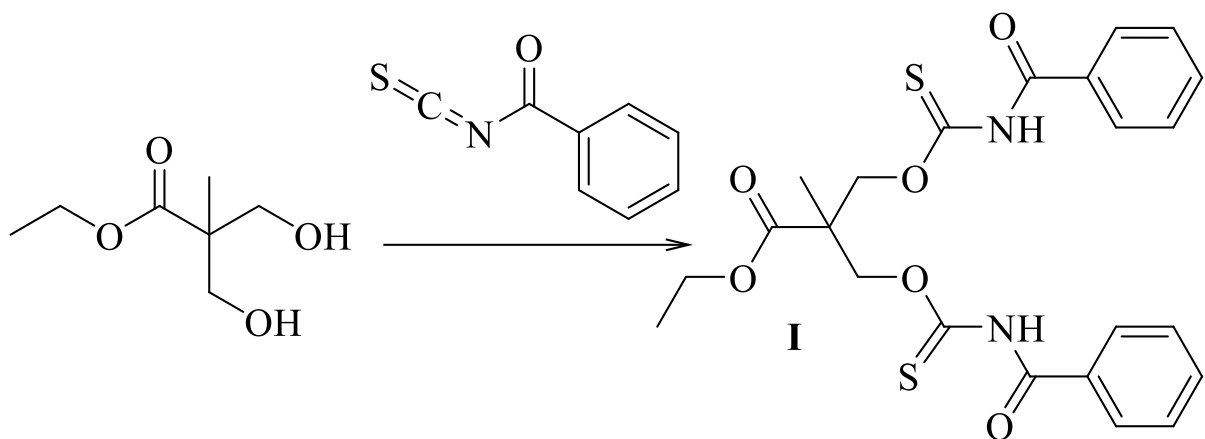
## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2,2-ДИ(*N*-БЕНЗОИЛТИОКАРМАТОМЕТИЛ)ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ

*А.Ф. Максимов<sup>1</sup>, А.А. Жукова<sup>1</sup>, А-М.П. Эрнандес<sup>1</sup>,  
Д.А.Кудряшова<sup>1</sup>, М.П. Кутырев<sup>2</sup>, А.Р. Гатаулина<sup>2</sup>,  
Г.А.Кутырев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет Химический институт  
им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия  
*genkutyrev@mail.ru*

Синтезирован этиловый эфир 2,2-ди-(*N*-бензоилтиокарбаматометил)пропановой кислоты **I** реакцией присоединения бензоилизотиоцианта к этиловому эфиру 2,2-ди(гидроксиметил)пропановой кислоты. По данным ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C установлено, что аддукт содержит два *N*-бензоилтиокарбаматных фрагмента.



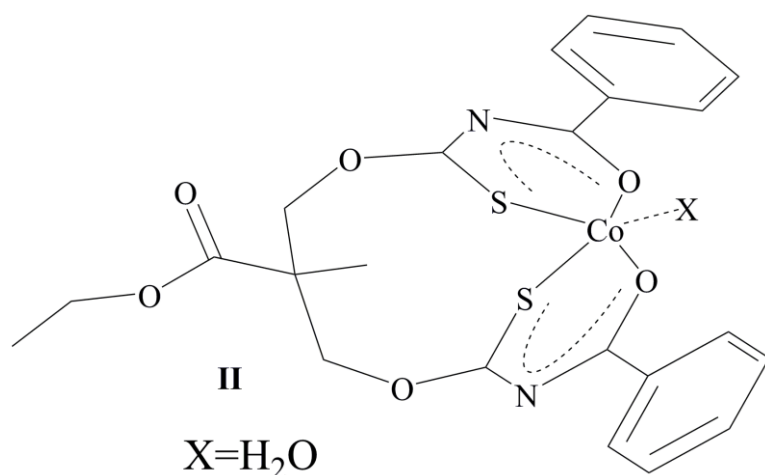
Комплекс с ионами Co(II) получен реакцией лиганда **I** с солью Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

В ИК-спектре комплекса по сравнению с лигандом наблюдается смещение полосы валентных колебаний связи C=S в область меньших частот на 28 см<sup>-1</sup> с уменьшением интенсивности. Карбонильная группа в *N*-бензоильном фрагменте смещается в область меньших частот на 10 см<sup>-1</sup>.

Отмечено также появление полосы при  $532\text{ см}^{-1}$ , принадлежащей колебанию связи  $\text{Co}-\text{O}$ .

В электронном спектре комплекса в диапазоне  $190\text{--}400\text{ нм}$  появляется R-полоса поглощения бензоильной группы при  $317\text{ нм}$ , соответствующая  $n-\pi^*$ -переходу ( $\epsilon = 533\text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), а плечо с ПЗЛМ  $\sigma(\text{S})\rightarrow\text{Co}(\text{II})$  появляется при  $379\text{ нм}$  ( $\epsilon = 132,4\text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). В видимой области спектра наблюдается сдвиг полосы в ионе  $\text{Co}(\text{II})$  ( ${}^4\text{E}_g\rightarrow{}^4\text{T}_{2g}$ -переход) с  $860\text{ нм}$  до  $793\text{ нм}$  ( $\epsilon = 27,32\text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Установлено, что  $\text{Co}(\text{II})$  пятикоординирован с высокоспиновой квадратно-пирамидальной геометрией координационного узла. Состав и константу устойчивости комплекса определяли методами Жоба и молярных отношений. Установлено, что состав образующегося комплекса в этаноле равен  $\text{M:L} = 1:1$ , что подтверждается данными элементного анализа. Логарифм условной константы устойчивости комплекса при  $317\text{ нм}$  равен  $\lg(\beta) = 4,93\pm 0,11$ .

По данным ТГА и ДСК в комплексе при температуре  $86\text{--}128\text{ }^\circ\text{C}$  происходит отщепление координированной воды с потерей массы  $11\%$ . В диапазоне температур  $128\text{--}238\text{ }^\circ\text{C}$  происходит отщепление бензоилтиокарбаматных групп с экзотермическим эффектом. На рисунке представлена предполагаемая геометрия координационного узла комплекса.



**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ  
СПЕКТРОСКОПИИ  
ВОЛЬФРАМОФОСФАТОМЕТАЛЛАТОВ  
С 3d-ЭЛЕМЕНТАМИ**

*Я.А. Мороз<sup>1</sup>, Н.С. Лозинский<sup>1</sup>, А.Н. Лопанов<sup>2</sup>, Н.В. Алемасова<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт физико-органической химии и углехимии  
им.Л.М.Литвиненко, г. Донецк*

*<sup>2</sup>Белгородский государственный технологический университет  
им.В.Г.Шухова, г. Белгород, Россия  
jaroslavchem@mail.ru*

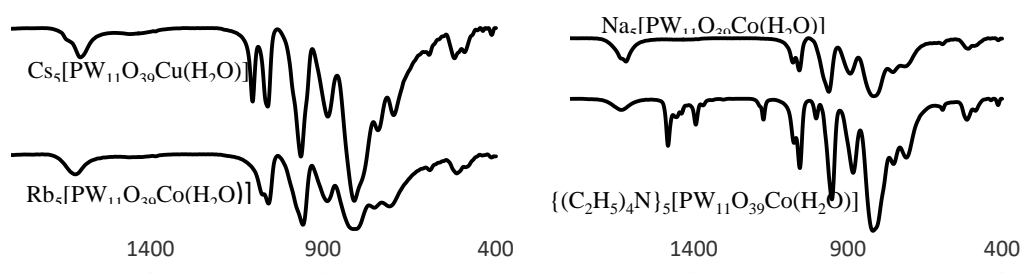
Гетерополиоксометаллаты привлекают внимание исследователей в области катализа, материаловедения, фармакологии и других разделов науки и техники, поскольку кислотные, окислительно-восстановительные, магнитные, оптические и другие свойства этих соединений могут целенаправленно конструироваться и контролироваться на молекулярном уровне. В частности, координация ионов металлов и металлоорганических соединений с вакантными участками лакунарных гетерополиоксометаллатов является одним из надежных и эффективных методов построения металлоокислородных комплексов и кластеров с четко определенными металлическими центрами. Среди различных металлов и их производных, которые могут быть соединены с вакантным участками лакунарных полиоксометаллатов, 3d-элементы привлекают особый интерес своими эффективными свойствами в качестве катализаторов (в т.ч. фотокаталитического разложения воды), реагентов для органических синтезов, фармацевтических препаратов (в т.ч. антиретровирусной терапии), магнитных и оптических материалов и так далее [1].

В данной работе представлены результаты по синтезу и исследованию методами спектроскопии вольфрамфосфатометаллатов с 3d-элементами в координационной сфере.

Из водных растворов синтезирован ряд соединений с общей формулой:  $Kt_n[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot mH_2O$ , где  $Kt = Na^+$ ;  $K^+$ ;  $Rb^+$ ;  $Cs^+$ ;  $NH_4^+$ ;  $(CH_3)_4N^+$ ;  $(C_2H_5)_4N^+$ ;  $Z = Ni^{2+}$ ;  $Co^{2+}$ ;  $Cu^{2+}$ . Их состав установлен методами атомно-эмиссионной спектроскопии с

индуктивно-связанной плазмой и термогравиметрического анализа.

ИК-спектры синтезированных соединений в области валентных колебаний металл-кислородного каркаса имеют форму, аналогичную известным соединениям со структурой аниона Кеггина, в которых один из атомов вольфрама замещен на атом другого металла(см.рисунок).



ИК-спектры вольфрамфосфатометаллатов

Электронные спектры поглощения водных растворов этих соединений свидетельствуют об октаэдрическом окружении ионов 3d-элементов, входящих в координационную сферу комплексов, что согласуется со структурой аниона Кеггина. Так, на спектрах поглощения растворов вольфрамфосфатоникелатов присутствуют характерные для октаэдрических комплексов никеля полосы поглощения с максимумами в области 422, 708 и 778 нм, для вольфрамфосфатокобальтатов – 539 нм, для вольфрамфосфатокупратов – 874 нм. При этом наблюдается сдвиг максимумов полос поглощения комплексов при переходе от аквакомплексов  $[Z(H_2O)_6]^{2+}$  к гетерополиоксометаллатным комплексам  $[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{5-}$  в более длинноволновую область спектра, что обусловлено изменением силы поля лигандов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют отнести полученные соединения к вольфрамфосфатометаллатам со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на 3d-элемент.

1. Pope M.T., Muller A. Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1994., 412 p.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СИММЕТРИЧНЫХ $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫХ И $\beta$ -КЕТОИМИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

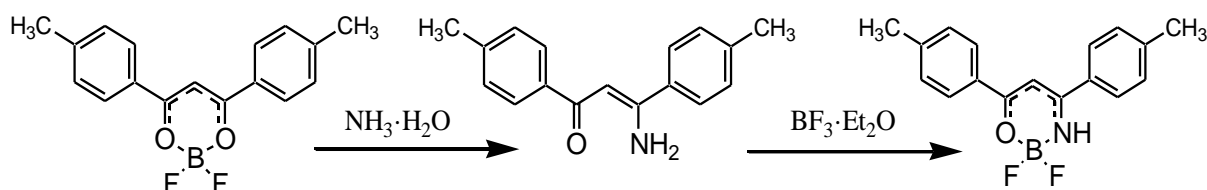
Н.Д. Подложнюк<sup>1</sup>, Г.О. Третьякова<sup>1,2</sup>, Е.В. Федоренко<sup>2</sup>,  
И.В. Свистунова<sup>1</sup>, А.Г. Мирочник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет,  
г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия  
podlozhniuk.nd@students.dvfu.ru

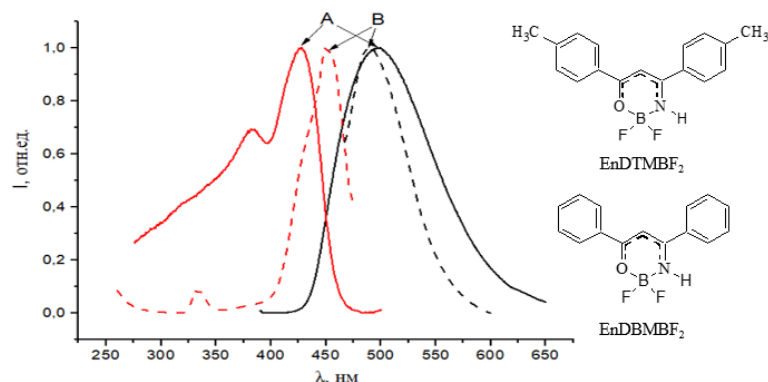
Твердые органические люминофоры привлекают внимание в связи с их потенциальным применением в производстве OLED (organic lightemitting device) устройств, оптических сенсоров, транзисторов и различных smart материалов [1].  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах, а также способны к обратимому термо- и механохромизму [2, 3].  $\beta$ -Кетоиминаты дифторида бора изучены в меньшей степени, но известно, что данный класс соединений обладает способностью к кристаллизационно- и агрегационно-индуцированной эмиссии, термо- и механохромизму [4].

Были исследованы спектрально-люминесцентные свойства енаминдитолуилметаната дифторида бора (EnDTMBF<sub>2</sub>), который был получен из дитолуилметаната дифторида бора в две стадии (см. схему).



Установлено, что введение метильных заместителей в пара-положение фенильных колец для енаминдибензоилметаната дифторида бора (EnDBMBF<sub>2</sub>) приводит к существенным изменениям только в кристаллическом состоянии. При практическом совпадении максимумов спектров люминесценции EnDTMBF<sub>2</sub> и EnDBMBF<sub>2</sub> ( $\lambda_{\text{люм}} = 505\text{--}510$  нм), максимум возбуждения EnDTMBF<sub>2</sub> (450 нм) батохромно смещен

относительно максимума возбуждения  $\text{EnDBMBF}_2$  (430 нм) на 20 нм (см. рисунок).



Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции кристаллов  $\text{EnDBMBF}_2$ (A) и  $\text{EnDTMBF}_2$ (B)

Было выяснено, что вводимый в дикетонатный хелатный цикл атом азота гипсохромно смещает как максимумы спектров поглощения, так и максимумы спектров люминесценции и возбуждения люминесценции. Также на основании данных люминесцентной спектроскопии можно сделать вывод, что люминесценция  $\text{EnDTMBF}_2$ , как и в случае  $\text{EnDBMBF}_2$ , обусловлена люминесценцией  $\text{J}$ агрегатов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00409 А.

1. Butler T. Mechanochromic luminescence and aggregation induced emission of dinaphthoylethane  $\beta$ -diketones and their boronated counterparts // *Appl. Mater. Interfaces*. 2016., V. 8., P. 1242–1251.

2. Zhang G. Polymorphism and reversible mechanochromic luminescence for solid-state difluoroboron avobenzene // *Journal of the American Chemical Society*. 2010., № 132., P. 2160–2162.

3. Macedo F.P.  $\beta$ -Diketonate,  $\beta$ -ketoiminate, and  $\beta$ -diiminate complexes of difluoroboron // *European Journal Inorganic Chemistry*. 2008., №20., P. 3200–3211.

4. Gao H. Tetraphenylethane-based  $\beta$ -diketonate boron complex: efficient aggregation-induced emission and high contrast mechanofluorochromism // *Dyes and Pigments*. 2017., V. 139., P. 157–165.

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СР-МАС ЯМР  $^{13}\text{C}$   
ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫХ  
ДИБУТИЛДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-РТУТИ(II) СОСТАВА  
([Au{S<sub>2</sub>CN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>][Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>])<sub>n</sub>  
И [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>0.5</sub>[Au{S<sub>2</sub>CN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>1.5</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>])<sub>n</sub>**

*Т.А. Родина<sup>1</sup>, О.В. Лосева<sup>2</sup>, А.В. Иванов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт геологии и природопользования ДВО РАН,*

*г. Благовещенск, Россия*

*t-rodina@yandex.ru*

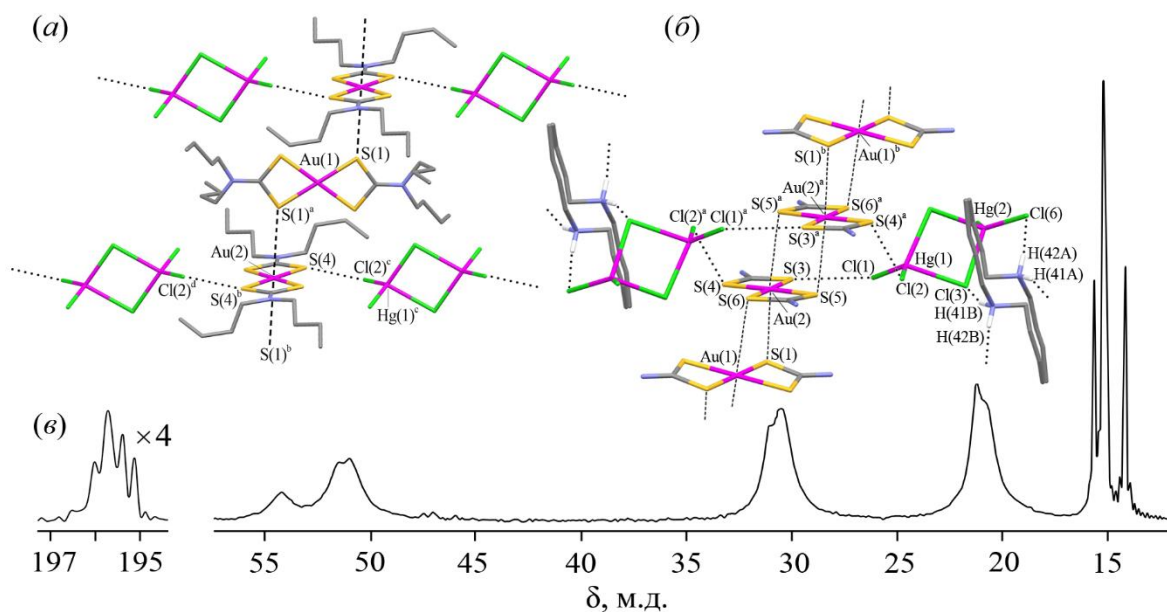
Изучено взаимодействие дибутилдитиокарбамата ртути(II) с анионами [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в 2М НСl. Хемосорбционное связывание золота(III) из раствора в твердую фазу сопровождается образованием гетероядерных Au(III)–Hg(II) псевдополимерных комплексов ионного типа: ([Au{S<sub>2</sub>CN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>][Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>])<sub>n</sub> (**1**) и [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>0.5</sub>[Au{S<sub>2</sub>CN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>1.5</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>])<sub>n</sub> (**2**). Структурная организация и спектральные характеристики полученных соединений изучены методами СР-МАС ЯМР  $^{13}\text{C}$  и РСА.

По данным РСА в состав катионной части соединения **1** входят два структурно-неэквивалентных центросимметричных комплексных иона [Au{S<sub>2</sub>CN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>+</sup>: катион А с атомом Au(1) и В – Au(2) (см. рисунок *а*). Структура **2**, наряду с неэквивалентными катионами золота(III): центросимметричным А – Au(1) и двумя нецентросимметричными В – Au(2), также включает катион дибутиламмония (см. рисунок *б*). Противоионом в обоих случаях является биядерный [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> – центросимметричный в структуре **1** и нецентросимметричный в **2**.

Структурная самоорганизация комплексов на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет вторичных взаимодействий Au···S и S···Cl (а также водородных связей N–H···Cl в **2**) между ионными структурными единицами, что приводит к формированию катионных и катион-анионных псевдополимерных цепей, которые, в свою очередь, объединяются в сложноорганизованный 2D супрамолекулярный

слой (**1**) (см. рисунок *a*) или 3D каркас (**2**) (см. рисунок *б*).

CP-MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр поликристаллических продуктов реакции связывания золота(III) из раствора включает резонансные следующие сигналы ( $\delta$ , м.д.): 196,0, 195,7, 195,4, 195,1 (1:2:1:1, =NC(S)S–); 54,2, 51,5, 51,0 (=N– $\alpha$ CH $_2$ –); 31,1, 30,6 (– $\beta$ CH $_2$ –); 21,2, 20,8 (– $\gamma$ CH $_2$ –); 15,6, 15,2, 14,2 (–CH $_3$ ) (см. рисунок *в*).



Структурные фрагменты супрамолекулярного 2D-слоя и 3D-каркаса в **1** (*a*) и **2** (*б*). Короткие контакты Au $\cdots$ S показаны штриховыми линиями; вторичные связи S $\cdots$ Cl и водородные связи N–H $\cdots$ Cl отображаются пунктиром. CP-MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр поликристаллического образца (**1** + **2**) (*в*); частота вращения образца 3,2 кГц, число накоплений 6900

Наиболее разрешенная и информативная в структурном отношении область дитиокарбаматных групп представлена четырьмя сигналами  $^{13}\text{C}$  (с соотношением интегральных интенсивностей близким к 1:2:1:1), значения хим. сдвигов которых прямо указывают на связывание BuDtc лигандов золотом(III). Поскольку комплексы **1** и **2** включают по два и три неэквивалентных BuDtc лиганда соответственно, обсуждаемая спектральная картина =NC(S)S– групп интерпретирована как суперпозиция дублета (1:1) и триплета (1:1:1) резонансных сигналов  $^{13}\text{C}$ .

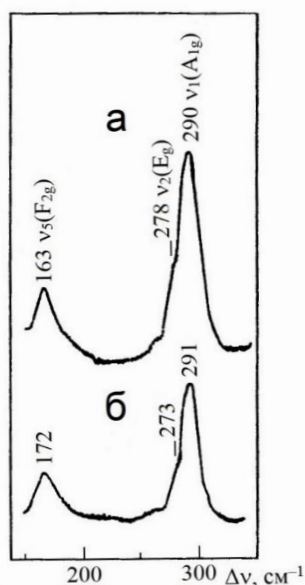
**СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КРС КОМПЛЕКСНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ  $\text{FeCl}_3$  С ХЛОРИДАМИ  
ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ*****А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб****Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
г. Екатеринбург, Россия  
salyulev@ihte.uran.ru*

Известные комплексные соединения  $\text{FeCl}_3$  типа  $\text{MFeCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$ ),  $\text{Ba}(\text{FeCl}_4)_2$ ,  $\text{M}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$  и  $\text{M}_3\text{FeCl}_6$  ( $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ) получают осаждением из водных солянокислых растворов (с последующим обезвоживанием) или сплавляя соответствующие безводные соли.

Нами обнаружено, что комплексные соединения  $\text{Fe}(\text{III})$  можно синтезировать новым нетрадиционным способом, окисляя  $\text{FeCl}_2$  в его плавах с моно- и дихлоридами различных металлов жидким хлором. Для этого тонко измельченные порошки плавов  $\text{MCl}-\text{FeCl}_2$  или  $\text{M}'\text{Cl}_2-\text{FeCl}_2$  с различными соотношениями компонентов выдерживали в течение 1–7 суток в эвакуированных запаянных стеклянных ампулах в среде безводного жидкого хлора при комнатной температуре. Протекание реакций можно было контролировать визуально – по изменению цвета порошков солей, которые постепенно становятся желтыми (для соединений, содержащих группировку  $[\text{FeCl}_4]^-$ ), оранжево-красными или коричневыми (для остальных комплексных соединений  $\text{Fe}(\text{III})$ ), или по изменению частоты и интенсивностей полос в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры анализируемых образцов до и после проведения различных взаимодействий регистрировали через стенки реакционных ампул или стеклянных микрокувет в макрокамере или под микроскопом спектрометров “Microprobe MOLE” и “Renishaw U1000” ( $\text{Ar}^+$  – лазер, объективы  $\times 20, \times 50$ ) [1].

Предложенным способом были синтезированы известные упомянутые выше комплексные соединения  $\text{Fe}(\text{III})$  и получен ряд новых:  $\text{M}_3\text{FeCl}_6$  с  $\text{M} = \text{Cs} \div \text{K}$ ;  $\text{M}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$  с  $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ;  $\text{MFeCl}_4$  и  $\text{M}'(\text{FeCl}_4)_2$  с  $\text{M} = \text{Cs} \div \text{Li}, \text{Ag}$  и  $\text{M}' = \text{Ba} \div \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Pb}$ . Наибольшее число соединений содержит тетраэдрические

группировки  $[\text{FeCl}_4]^-$  с колебательными частотами:  $\nu_1(A_1) = 331\text{--}344$ ,  $\nu_2(E) = 114\text{--}119$ ,  $\nu_3(F_2) = 374\text{--}420$  и  $\nu_4(F_2) = 131\text{--}159 \text{ см}^{-1}$ . Менее устойчивые (как по температуре разложения, так и по числу солевых систем, в которых они образуются) типы комплексных соединений, в которых координационное число Fe(III) равно 6, содержат группировки  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$  или  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ . Колебательные частоты указанных группировок лежат в следующих интервалах:  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$  ( $O_h$ ) –  $\nu_1(A_{1g}) = 290\text{--}294$ ,  $\nu_2(E_g) \sim 278$ ,  $\nu_5(F_{2g}) = 162\text{--}169 \text{ см}^{-1}$  (см. рисунок) и  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  ( $D_{3h}$ ) –  $\nu_1(A_1') \sim 340$ ,  $\nu_2(A_1') \sim 269$ ,  $\nu_3(A_1') \sim 142$ ,  $\nu_4(A_1') \sim 130$ ,  $\nu_{10}(E') \sim 310$ ,  $\nu_{12}(E') \sim 188$ ,  $\nu_{15}(E'') \sim 303$ ,  $\nu_{16}(E'') \sim 260$  и  $\nu_{17}(E'') \sim 162 \text{ см}^{-1}$ . В ряде случаев в спектрах КРС наблюдались добавочные полосы вследствие искажения этих группировок. Спектроскопические характеристики всех синтезированных хлорокомплексов Fe(III) систематизированы.



Спектры КРС кристаллических соединений  $\text{Cs}_3[\text{FeCl}_6]$  (1) и  $\text{K}_3[\text{FeCl}_6]$  (2)

1. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. Микроспектроскопия КРС продуктов хлорирования платины в присутствие хлоридов одно- и двухвалентных металлов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. ВУЗ–Акад. сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ, 2020., В. 43., С. 58–66.

## УФ-ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ *n*-НИТРОАНИЛИНА С МОЛЕКУЛАМИ АОТ В В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

*А.Р. Саркисян, Е.А. Казоян, Ш.А. Маркарян*

*Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения*

*hassarg@ysu.am*

В мицеллярных системах АОТ/*n*-гептан и АОТ/*n*-гептан/вода (степень гидратации  $R = [H_2O]/[АОТ] = 10$ ) методом УФ-видимой спектроскопии изучено комплексообразование между *n*-нитроанилином (*n*-НА) и молекулами АОТ при комнатной температуре.

На рисунке 1(а) представлены спектры поглощения *n*-НА в мицеллярной системе АОТ/*n*-гептан, а на рисунке 1(б) – в системе АОТ/*n*-гептан/вода в зависимости от увеличения концентрации АОТ в условиях постоянной концентрации *n*-НА.

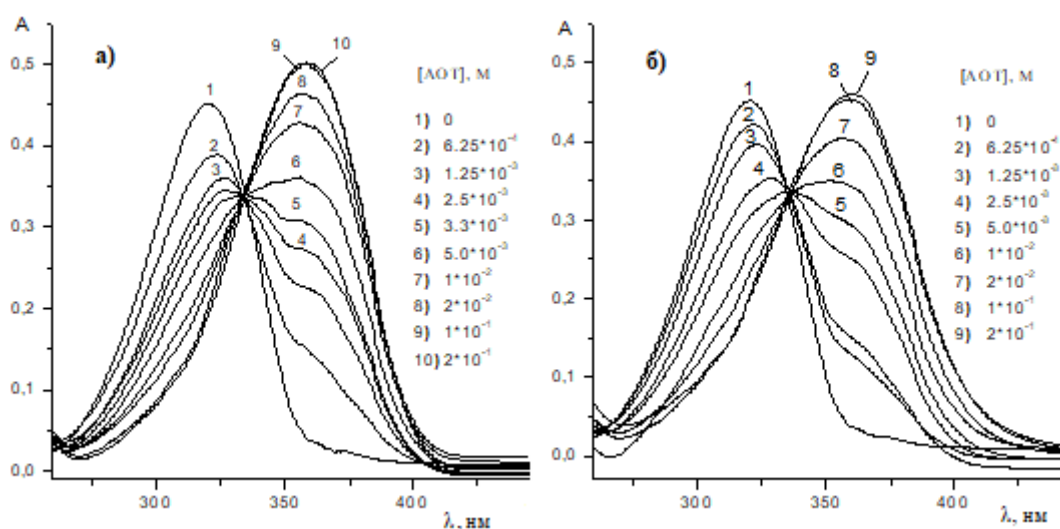


Рис. 1. Спектры поглощения  $4,3 \cdot 10^{-5}$  М *n*-НА в системах АОТ/*n*-гептан (а) и АОТ/*n*-гептан/вода ( $R = 10$ ) (б) в зависимости от концентрации АОТ

Как видно из рисунков, с увеличением концентрации АОТ интенсивность поглощения уменьшается при 320 нм и проявляется новое – с максимумом при 359 нм, связанное с поглощением *n*-НА в мицеллах. То есть происходит комплексообразование за счет образования водородной связи

между аминогруппой *n*-НА и полярной головкой аэрозоля. Изобестическая точка при 334 нм указывает на наличие двух типов соединений в системе: свободного *n*-НА в гептане и связанного – в обратных мицеллах АОТ. При концентрациях АОТ 0,01 М и более спектр поглощения *n*-НА остается неизменным, что является результатом полного нахождения *n*-НА в мицеллах, т.е. в связанном состоянии. Используя уравнение

$$K_{\text{связ.}} = \frac{[n-NA]_{\text{связ.}}}{[n-NA]_{\text{своб.}}[AOT]}, \text{ где } K_{\text{связ.}} - \text{константа связывания, } [n-NA]_{\text{связ.}}$$

– концентрация *n*-НА в мицеллах,  $[n-NA]_{\text{своб.}}$  – концентрация *n*-НА в гептане, а  $[AOT]$  – концентрация ПАВ, и для каждой системы построив зависимость  $\frac{[n-NA]_{\text{связ.}}}{[n-NA]_{\text{своб.}}} = f[AOT]$  была

определена константа связывания (см. рисунок 2). Концентрации связанного и свободного *n*-НА для каждой концентрации АОТ рассчитывались по данным спектров поглощения. Значения констант связывания в системах АОТ/*n*-гептан и АОТ/*n*-гептан/вода ( $R = 10$ ) равны  $382,2 \pm 7,2$  и  $218,3 \pm 6,2$  соответственно.

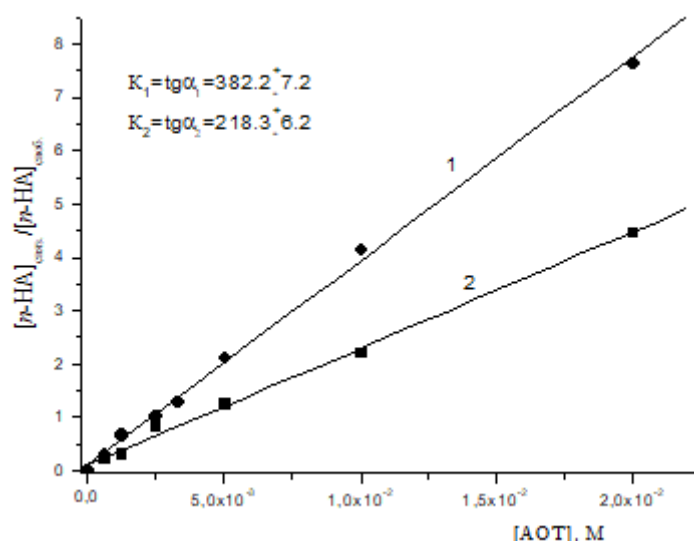


Рис. 2. Зависимость  $\frac{[n-NA]_{\text{связ.}}}{[n-NA]_{\text{своб.}}}$  от концентрации АОТ для систем:  
1 – АОТ/*n*-гептан, 2 – АОТ/*n*-гептан/вода ( $R = 10$ )

## СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА БИСТИАДИАЗОЛОВ

*Ю.В. Суворова, Е.А. Петухова, Е.А. Данилова*  
*Ивановский государственный химико-технологический*  
*университет, г. Иваново, Россия*  
*butina@isuct.ru*

Макрогетероциклические соединения (МГЦС) обладают уникальными свойствами и благодаря этому находят широкое применение в качестве высокоэффективных красителей, катализаторов, переносчиков малых молекул, полупроводников, анионных рецепторов. Наличие тех или иных свойств, проявляемых МГЦС, напрямую зависит от молекулярной структуры, которая определяется выбором природы исходных соединений и условий синтеза.

Наибольший интерес представляют МГЦС с увеличенной координационной полостью, способной вмещать один катион металла большого радиуса или несколько – малого радиуса. Для синтеза подобных молекул используются двухъядерные диамины, такие как бистиадиазолы.

Нами разрабатываются стратегии синтеза бистиадиазолов с различными спейсерами, позволяющими не только увеличить размер координационной полости, но и расширить  $\pi$ -электронную систему сопряжения, что делает МГЦС перспективными для использования в качестве препаратов для диагностики и терапии онкологических заболеваний [1].

Кроме того, бистиадиазолы, согласно результатам компьютерного скрининга, потенциально могут проявлять антибактериальные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-1396.2020.3.

1. Butina Yu.V., Danilova E.A., Kudayarova T.V. Synthesis and properties of AABAAB-type macroheterocyclic compounds with fragments of 1,2,4- and 1,3,4-thiadiazole // *Macroheterocycles*. 2016., V. 9., № 2., P. 206–210.

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РСА КОМПЛЕКСА БИС(АЦЕТАТО)-БИС(2-АМИНО-5-МЕТИЛТИО-1,3,4- ТИАДИАЗОЛ) КОБАЛЬТА(II)

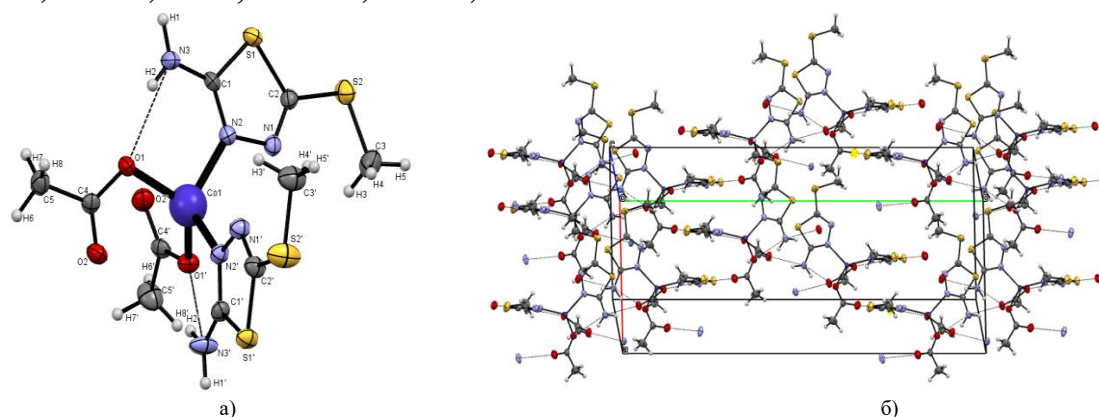
*Б.С. Торамбетов, Ш.А. Кадирова, А.Ж. Абдиреймов*

*Национальный университет Узбекистана, г. Ташкент, Узбекистан  
torambetov\_b@mail.ru*

В продолжении работ [1] по изучению структуры и свойств комплексных соединений 3d-металлов с производными тиадиазола нами синтезирован новый комплекс бис(ацетато)-бис(2-амино-5-метилтио-1,3,4-тиадиазол)кобальт(II), имеющей по данным элементного анализа состав  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2$ , L-2-амино-5-метилтио-1,3,4-тиадиазол.

Состав и строение синтезированного комплекса обсуждено на основании результатов элементного анализа и РСА (см. рисунок).

Нами синтезирован комплекс состава M:Ac:L 1:2:2. Выход продукта 70%,  $T_{\text{пл.}} = 223\text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты элементного анализа, найдено/вычислено: C 25,45/25,47%, H 3,39/3,4%, O 13,57/13,59%, Co 12,51/12,53%.



Строение молекулы (а) и её кристаллическая структура (б)

Кристаллографические данные:  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Co}_1\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_4$ ,  $M = 471,4\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , прозрачные коричневые кристаллы с моноклинной сингонией, пространственная группа Cc (№ 9),  $a = 10,5913(6)$ ,  $b = 27,6448(16)$ ,  $c = 8,1987(5)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 128,425(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1880,63(19)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{cal}} = 1,665\text{ г}/\text{см}^3$ . Размеры кристалла:  $0,36 \times 0,24 \times 0,17\text{ мм}^3$ .

Кристаллическое строение комплекса (см. рисунок) показало, что в составе комплекса содержится один атом Co, ионно-связанный с двумя ацетатными ацидолигандами и координационно-связанный с двумя молекулами лиганда L.

Кристаллы  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L})_2]$  имеют молекулярное строение с ионом Co(II), координирующим по вершинам искаженного тетраэдра два атома азота тиadiaзольных колец и два атома кислорода ацетатных лигандов (см. рисунок). Длины связей  $\text{Co}^1\text{--O}^1$  (1,997(3) Å) и  $\text{Co}^1\text{--O}^{1'}$  (1,969(2) Å) отличаются друг от друга, по-видимому, из-за внутримолекулярных водородных связей (ВМВС) типа  $\text{N}^3\text{--H}\cdots\text{O}$ , в которых участвуют координирующиеся атомы кислорода ацетат-группы и атомы водорода экзоциклической аминогруппы (см. рисунок). Наличие таких ВМВС приводит к уменьшению тетраэдрических валентных углов до  $99,3(1)^\circ$  ( $\text{O}^1\text{--Co}^1\text{--N}^2$ ) и  $99,1(1)^\circ$  ( $\text{O}^{1'}\text{--Co}^1\text{--N}^{2'}$ ), оставляя близкими к теоретическому углы  $\text{O}^{1'}\text{--Co}^1\text{--N}^2$  ( $108,6(1)^\circ$ ) и  $\text{O}^1\text{--Co}^1\text{--N}^{2'}$  ( $107,9(1)^\circ$ ), и увеличивая углы  $\text{N}^2\text{--Co}^1\text{--N}^{2'}$  ( $117,2(2)^\circ$ ) и  $\text{O}^1\text{--Co}^1\text{--O}^{1'}$  ( $126,0(1)^\circ$ ).

В кристаллической структуре  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L})_2]$  имеются, кроме указанных выше ВМВС, также межмолекулярные водородные связи (ММВС), которые возникают за счет водорода аминогруппы L и кислорода карбонильной группы ацидолиганда. Каждый молекулярный комплекс  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L})_2]$  связан такими ММВС с четырьмя соседними молекулами с образованием структур типа тетраэдров. При этом присутствие в системе элемента симметрии плоскости скользящего отражения приводит к реализации каркасной структуры с H-связями.

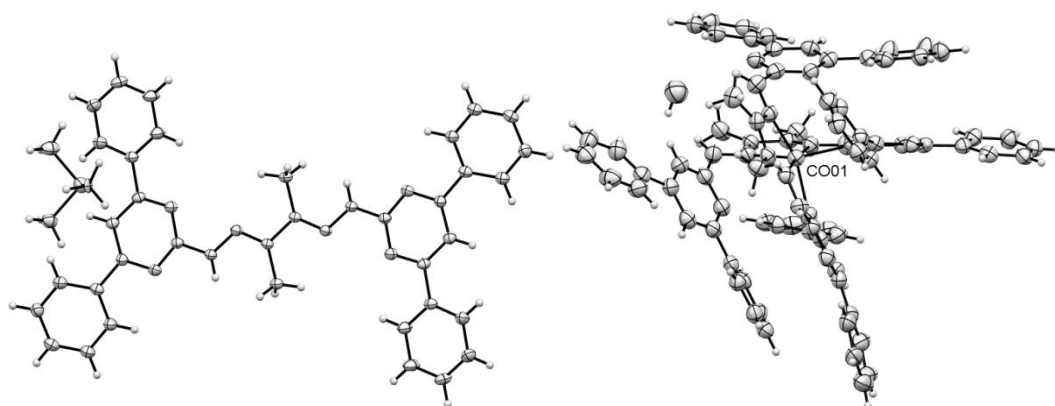
1. Torambetov B., Kadirova Sh., Toshmurodov T., et al. Crystal structure of tetra-1-acetato-bis[(5-amino-2-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazole-jN1)copper(II)] // Crystallographic Communications E, Acta Cryst. 2019., V. 75., P. 1239–1242.

2. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. Section C Structural Chemistry. 2015., V. 71., № 1., P. 3–8.

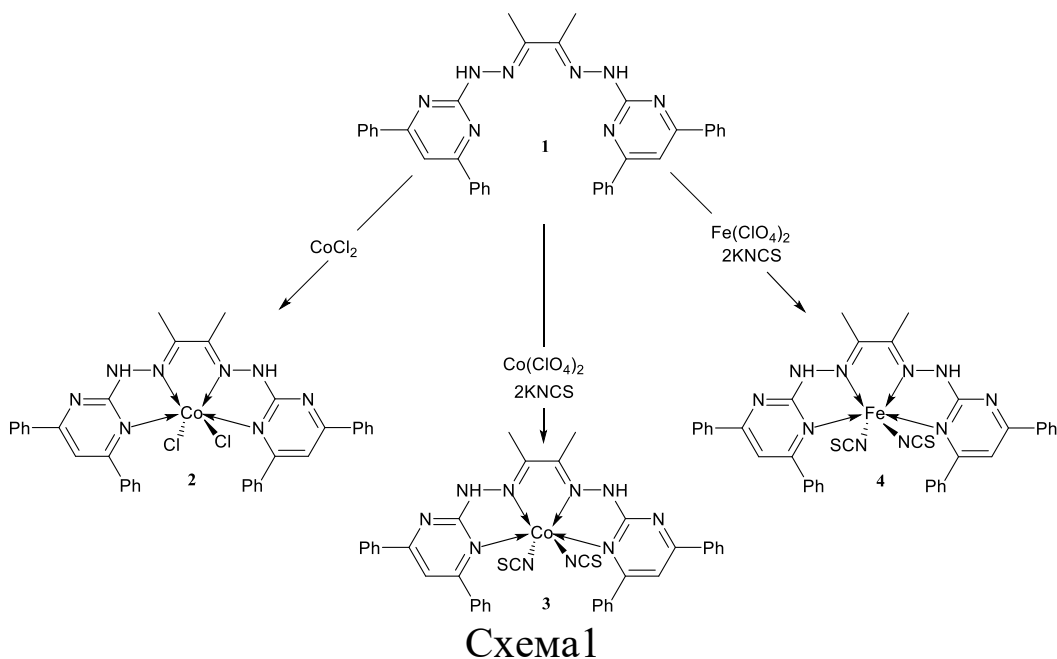
## МОНОИОННЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕКСАКООРДИНИРОВАННЫХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*В.Е. Лебедев, Ю.П. Туполова, Л.Д. Попов, И.Н. Щербаков*  
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
*vllebedev@sfedu.ru*

Важным свойством, определяющим поведение молекулярных магнетиков, является магнитная анизотропия, так как высота барьера перемагничивания (барьера Орбаха) пропорциональна величине аксиального параметра  $D$  расщепления в нулевом поле (ZFS):  $U_{\text{eff}} \sim |D| \cdot S^2$  ( $S$  – спин основного электронного состояния). Ранее было показано [1], что высокая магнитная анизотропия может быть получена для соединения гексакоординированного  $\text{Co(II)}$  с симметрией  $C_2$ , в котором ось симметрии проходит через середины ребер псевдооктаэдрического координационного узла, лежащих в экваториальной плоскости. В продолжение исследования предлагаемой платформы для дизайна SIM, в данной работе было получено соединение **1** – продукт конденсации диацетила и 4,6-дифенил-2-гидразинопиримидина и комплексы с солями хлорида кобальта, роданида кобальта и роданида железа на его основе, в соответствии со схемой 1. Структура соединения **1** была установлена методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и методом рентгеноструктурного анализа (см. рисунок, слева).



Строение **1**·DMSO (слева) и комплекса **1** с  $\text{Co(NCS)}_2$  (справа)



Координационные соединения **2–4** были исследованы с помощью квантово-химических расчетов. Геометрия комплексов была оптимизирована в Gaussian 09 методом DFT с использованием функционала PBE0 и базисного набора 6-311G(d). Для соединений в приближении CASSCF+NEVPT2 (базис def2-TZVP) было проведено моделирование параметров магнитной анизотропии. Для всех комплексов прогнозируется наличие легкой оси намагничивания, для комплекса Fe(II) типа **4** рассчитанная величина  $D = -28,4 \text{ см}^{-1}$ , для комплексов Co(II) типа **2** и **3** относительная энергия двух нижних Крамерсовых дублетов составляет  $247,9 \text{ см}^{-1}$  и  $198,7 \text{ см}^{-1}$ , соответственно, что позволяет ожидать для данных соединений значительного замедления релаксации магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле.

Для продукта взаимодействия **1** с роданидом кобальта к настоящему времени удалось получить соединение, отличающееся от желаемой структуры типа **3** (см. рисунок, справа). По данным РСА, комплекс имеет состав  $[\text{Co}(\mathbf{1})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ .

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.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) С БИОАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

*Л.Х. Джабраилова, М.Х. Шамсутдинова*

*Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия  
medina\_humaidovna@mail.ru*

Синтезировано комплексное соединение Cu(II) с коеновой кислотой состава  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{HA}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . По данным термогравиметрического анализа при температуре до 107 °С происходит испарение сорбированной воды, а при 107 °С – двухступенчатое отщепление молекул координированной воды, входящей в состав комплекса. Пиролиз комплекса происходит в диапазоне 328–348 °С и сопровождается экзоэффектами.

По данным ИК-спектров (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) в комплексе с коеновой кислотой находятся характерные полосы поглощения в области 3300–3600  $\text{cm}^{-1}$  (–ОН) и 2650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). Гидроксильная группа лиганда в положении 5 (3320  $\text{cm}^{-1}$ ) образует внутримолекулярную водородную связь с кетогруппой (C=O, 1728  $\text{cm}^{-1}$ ). Наличие полос поглощения при 2050 и 2600  $\text{cm}^{-1}$  позволяет предполагать образование димера.

По данным квантово-химических расчётов и экспериментальных данных ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и РСА для комплексного соединения состава 1:1 при тридентатном связывании предпочтительно искаженное квадратно-пирамидальное окружение центрального атома-комплексообразователя, плоско-квадратное – при бидентатном связывании и искаженный тетраэдр – при монодентатной координации.

Для комплекса состава 1:2 возможна искаженная квадратная пирамида либо искаженная тетрагональная бипирамида для пяти- и шестикоординированного иона цинка соответственно. В случае бидентатного связывания наблюдается искаженная плоскоквадратная геометрия окружения атома цинка.

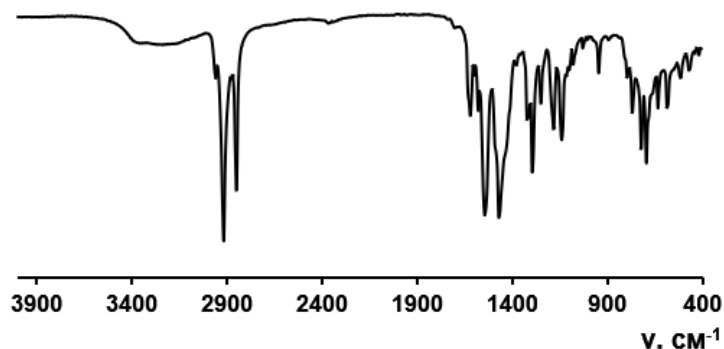
## СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ С БЕНЗОИЛТРИФТОРАЦЕТОНОМ

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

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
Ivanin18071993@mail.ru*

В данной работе порошок стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном был синтезирован следующим методом: к водному раствору хлорида гадолиния ( $\text{GdCl}_3$ ) квалификации «х.ч.», стеариновой кислоты ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) квалификации «ч.» и бензоилтрифторацетона ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2$ ) чистотой 99% фирмы Aldrich (в соотношении 1:2:1 соответственно) добавляли по каплям водный раствор гидроксида аммония (ОСЧ-23-5) для поддержания рН в ходе синтеза на уровне 7,0. Синтез осуществлялся в течение одного часа при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой, температура раствора в ходе синтеза поддерживалась на уровне 76 °С. После завершения реакции восковидный порошок синтезируемого вещества отделялся от маточного раствора центрифугированием, трижды промывался смесью деионизированной воды с этанолом (1:1 по объему) с помощью воронки Бюхнера и высушивался под вакуумом при 75 °С в течение 24 часов в сушильном шкафу.

Был исследован ИК-спектр исследуемого соединения в диапазоне 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  (см. рисунок). Отнесение пиков представлено в таблице.



ИК-спектр исследуемого порошка стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном

Отнесение пиков поглощения ИК-спектра стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном

Отнесение	Частота, см <sup>-1</sup>	Ссылка
О-Н (растяжение связей)	3380–2980	
С-Н в СН <sub>3</sub> (растяжение связей)	2954	1, 2
СН <sub>2</sub> (валентные сим. и антисим.)	2914, 2846	1, 2
СО в С <sub>10</sub> Н <sub>7</sub> Ф <sub>3</sub> О <sub>2</sub>	1618, 1577	3, 4
СОО <sup>-</sup> (антисим. и сим.)	1544, 1469	
СН <sub>2</sub> , С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> (деформации)	1321–1246	1, 3
С-Ф в С <sub>10</sub> Н <sub>7</sub> Ф <sub>3</sub> О <sub>2</sub> (растяжение связей)	1179, 1138	3, 4
С-СФ <sub>3</sub> (растяжение связей)	774, 632	3, 4
ОН (деформации вне плоскости)	944	

Основное внимание уделяли пикам поглощения, характеризующим состав исследуемого комплексного соединения стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном. Анализируя данные ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что исследуемый порошок имеет состав  $Gd(C_{17}H_{35}COO)_2(C_{10}H_6F_3O_2)(H_2O)_n$ .

1. Shukla R.K. et al. Physico-chemical studies on terbium soaps in solid state // Journal of Chemistry and Chemical Sciences. 2016., V. 6., № 11., P. 1029–1036.

2. Mukhopadhyay M.K. et al. Interplay between hydrophilic and hydrophobic interactions for deciding the molecular orientation in Langmuir–Blodgett film deposition // Chemical Physics Letters. 2005., V. 407., № 4–6., P. 276–282.

3. Al-Anber M.A. et al. Synthesis, crystal structure and supramolecularity of [Cu(tba)<sub>2</sub>] complex (tba = deprotonated of 3-benzoyl-1,1,1-trifluoroacetone) // Arabian Journal of Chemistry. 2016., V. 9., № 3., P. 344–349.

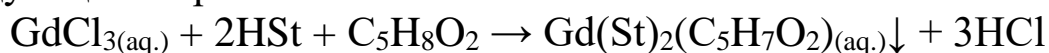
4. Al-Anber M.A. et al. Synthesis and characterization of metal-β-diketonate coordination complexes and polymers // Oriental Journal of chemistry. 2013., V. 29., № 3., P. 905–909.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

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

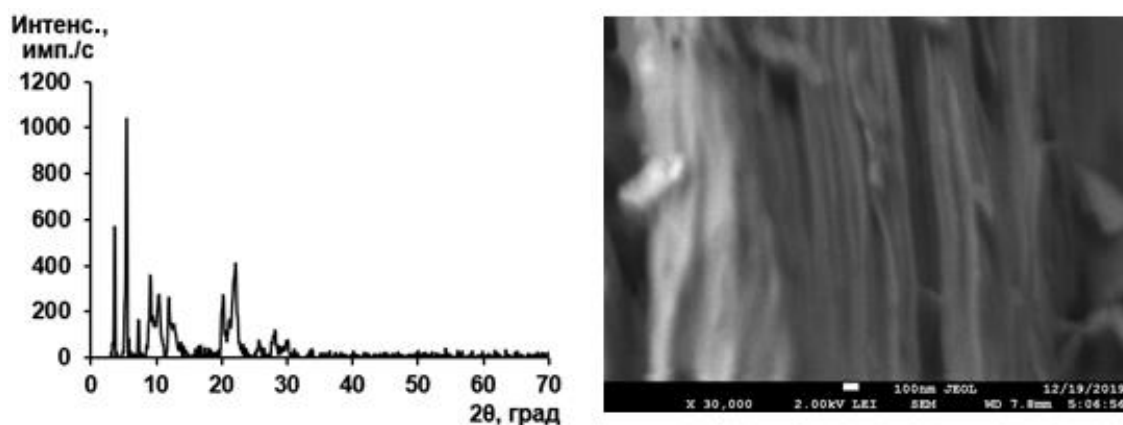
*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
Ivanin18071993@mail.ru*

В данной работе порошок гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном был синтезирован методом, описанным в работах [1, 2], согласно которым уравнение протекающей реакции в водном растворе может быть описано следующим образом:



Для определения микроструктуры порошка стеарата гадолиния с бензоилтрифторацетоном использовался метод рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 и метод растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа JEOL JSM-7500F.

На рисунке (слева) представлена порошковая рентгенограмма исследуемого гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном.



Рентгенограмма порошка (слева) и РЭМ-фотография (справа) порошка стеарата гадолиния с ацетилацетоном

Межплоскостное расстояние ( $d$ ), которое соответствует расстоянию между двумя последовательными слоями, рассчитывалось по рефлексам рентгенограммы с использованием

уравнения Вульфа-Брегга ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ). Рассчитанное таким образом межплоскостное расстояние для исследованного порошка стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет среднее значение  $d_{\text{ср}} = 49,03 \pm 1,24$  Å. Размер нанокристаллитов в исследованном порошке стеарата гадолиния с ацетилацетоном, рассчитанный по формуле Шеррера ( $D = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$ ), составил  $19,0 \pm 4,6$  нм, что отражает наноструктурированность порошка. Также наличие слоистой наноструктуры в порошке гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном подтверждает РЭМ-фотография (на рисунке справа), полученная при увеличении в 30000 раз, на которой отчетливо наблюдается упорядоченная слоистая структура с толщиной слоя около 25–30 нм.

Таким образом, синтезированный гетеролигандный комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном представляет собой слоистую наноструктуру, в которой слои ионов гадолиния разделены бислоем полностью вытянутых радикалов стеариновой кислоты.

1. Ivanin S.N. et al. Synthesis, structure and electromagnetic characteristics of gadolinium stearate // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020., V. 65., № 6., P. 880–886.

2. Li J.S. et al. Synthesis of dispersed  $Y_2O_3$  nanopowder from yttrium stearate // Key Engineering Materials. 2013., V. 544., P. 3–7.

**О СТРОЕНИИ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ  
ЕВРОПИЯ(III) С ГЛИЦИНОМ*****С.С. Хасаева, В.Т. Панюшкин****Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
justchemist@mail.ru*

Синтезировано комплексное соединение Eu(III) с глицином (Gly) состава  $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{Gly} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Методом РСА установлено, что в комплексном соединении реализуется бидентатная координация глицина по карбоксильной группе без участия аминогруппы.

По данным РСА комплексное соединение  $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{Gly} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bvttnс орторомбическую сингонию, пространственную группу  $\text{Pna}_2_1$  (№ 33),  $a = 11,87544(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 31,1991(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,78326(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 1772,21(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4,033 \text{ mm}^{-1}$ ,  $d_{\text{выч}} = 2,015 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 537,57 \text{ г/моль}$ . Координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1963920, [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)). Из результатов РСА следует, что в данном соединении образуется комплекс с бидентатной координацией по карбоксильной группе без участия аминогруппы. Структура характерна для комплексных соединений аминокислот и представляет собой полимерные цепи, в которых две из трех координирующих карбоксильных групп являются мостиковыми, соединяющими соседние атомы европия. Карбоксильная группа третьей молекулы глицина координирована тридентатно с образованием мостиково-циклической структуры. Полимерные цепи располагаются параллельными слоями, между которыми находятся атомы хлора. Данные РСА согласуются с данными, полученными методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и термического анализа, что дает основание представить формулу данного комплекса следующим образом:  $[\text{Eu}(\text{Gly})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ .

## ГИДРАЗИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ SnCl<sub>4</sub> КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ГИДРАЗОННЫХ ХЕЛАТОВ

*Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина*

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

Известно, что взаимодействием аминных комплексов металлов с альдегидами можно получать координационные соединения с основаниями Шиффа [1, 2]. Предпосылкой этому служит увеличение подвижности протона амино-группы при координации к металлоцентру и, как результат, активирование реакции их конденсации с альдегидами.

В настоящее время активно развиваются исследования координационных соединений биогенных металлов с N,O-донорными лигандами типа гидразидов и гидразонов, которые содержат в структуре аналог пептидной группы C(O)NH– и обладают широким спектром биологической активности. Такой интерес обусловлен как необходимостью решения ряда практических задач, так и потребностью детального понимания процессов в системах, до некоторой степени моделирующих биологические объекты.

Выявленная в последние годы биоактивность комплексов органоолова(IV) стимулировала наш интерес к получению на основе Sn(IV) новых гидразидных координационных соединений, последующему их использованию в качестве прекурсоров для синтеза гидразонных хелатов, а также проведению их скрининга на проявление широкого спектра биологической активности.

В докладе представлены результаты исследования комплексообразования тетрахлорида олова с гидразидами 2-R-бензойной (R = H, OH, Cl, Br, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>), 3-R-2-нафтойной (R = H, OH) и пиридинкарбоновых кислот в сольватирующих растворителях. Показано, что в ацетонитриле образуются комплексы с координационным узлом {SnCl<sub>4</sub>ON} и бидентатной (O, N)-координацией лиганда. Таутомерная форма гидразида и тип комплекса определяются природой заместителя в

ароматическом кольце: при наличии вакантного донорного центра ( $\text{N}^{\text{py}}$ ,  $\text{NH}_2$ ) реализуется енольная форма ( $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{--N}(\text{NH}_2)$ -координация) и цвиттер-ионные хелаты с компенсацией отрицательного заряда на узле  $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}^-$  за счёт протонирования экзохелатного атома азота ( $^+\text{N}^{\text{py}}$ ,  $^+\text{NH}_3$ ), в остальных случаях – кетонная ( $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{--N}(\text{NH}_2)$ -координация) с образованием молекулярных хелатов.

Показана принципиальная возможность осуществления внутрисферной конденсации полученных гидразидных комплексов с пиридинкарбальдегидами, R-бензальдегидами ( $\text{R} = \text{H}$ , 2-, 4-ОН, 4-Br, 2-, 4-ОСН<sub>3</sub>, 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и др.), которая сопровождается образованием комплексов с соответствующими гидразонами заданного типа.

Установлено, что закономерность формирования таутомерной формы лиганда в них ( $\text{O}(\text{C}=\text{O})/(\text{C}=\text{O})\text{--N}(\text{CH}=\text{N})$ ) сохраняется такой же, как и в гидразидных: в случае исходных цвиттер-ионных реализуется енольная форма гидразона независимо от альдегидного фрагмента, а для молекулярных хелатов изменяется с кетонной на енольную только при наличии третичного атома азота в ароматическом кольце альдегида. Сделан вывод, что введение гидроксигруппы в альдегидный фрагмент ( $\text{R} = 2\text{-ОН}$ ) приводит к образованию связи  $\text{Sn--O}(\text{Ph})$ , увеличению дентатности гидразона до трёх и изменению состава координационного узла с  $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$  на  $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$ .

Полученные комплексы охарактеризованы с использованием методов элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии, масс-спектрометрии, ИК-, электронной,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, рентгенодифракционных измерений и квантово-химических расчетов. Установлены особенности супрамолекулярной организации ансамблей 12 координационных соединений, образующихся за счет различных типов водородных связей,  $\pi$ -стэкинг и диполь-дипольного взаимодействия.

Проведен первичный скрининг ряда полученных комплексов на проявление антимикробной, противогрибковой, противовирусной, противовоспалительной, противосудорожной, антидепрессивной активностей и выявлены наиболее эффективные и перспективные для дальнейшего изучения.

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО  
КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ(III) НА ОСНОВЕ  
N-ДОДЕЦИЛИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ,  
1,10-ФЕНАНТРОЛИНА И ПЕНТАНДИОНА-2,4**

*Е.А. Сарнит, Н.Н. Сайдахмедова, Е.Д. Мельникова*

*Таврическая академия «Крымский федеральный университет  
им. В.И. Вернадского», г. Симферополь, Россия  
easarnit@mail.ru*

Координационные соединения лантанидов способны к фото- и электролюминесценции, обусловленной  $f-f$ -переходами между электронными уровнями центрального атома [1]; соединения  $\text{Eu}^{3+}$  проявляют люминесценцию в видимой области спектра [2]. Для синтеза гетеролигандного комплекса использована N-додецилиминодиуксусная кислота ( $\text{H}_2\text{L}$ ), поскольку расположение донорных атомов азота и кислорода в её молекуле благоприятно для образования устойчивых пятичленных хелатных циклов; данная кислота и её аналоги являются перспективными объектами для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт [3, 4]. В качестве дополнительных хелатообразующих лигандов использованы пентандион-2,4 (НАА) и 1,10-фенантролин (Phen), выполняющий роль «фотоантенны» для передачи энергии излучения на орбитали центрального атома.

По данным элементного и термогравиметрического анализов состав синтезированного комплекса отвечает формуле  $[\text{Eu}(\text{L})(\text{Acac})(\text{Phen})]$ ; найдено, %: С – 54,78; Н – 6,27; N – 5,86; для  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{EuO}_6$  вычислено, %: С – 54,24; Н – 6,07; N – 5,75 (СНН-анализатор «Euro EA Elemental Analyser» ТА КФУ).

Данные ИК-спектроскопии ( $\bar{\nu}_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): от координированного остатка кислоты – 1587 ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ); 1346 ( $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ );  $\Delta\nu = 241$ ; 1330 ( $\nu(\text{C}-\text{N})$ ); от НАА-Н – 1630 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ); 1135 ( $\nu(\text{C}-\text{O})$ ); от Phen – 1427 ( $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$ ) (ИК Фурье спектрометр «Perkin Elmer» ТА КФУ).

На основании полученных данных синтезированному комплексу можно приписать следующее строение (см. рисунок 1).

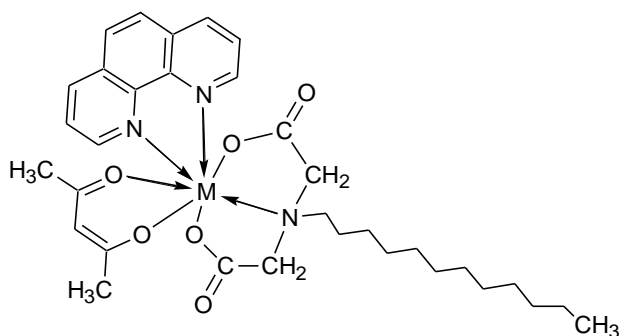


Рис. 1. Структура комплекса [Eu(L)(Acac)(Phen)]

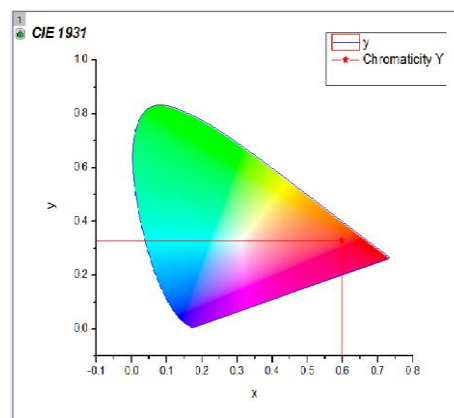


Рис. 2. Цветовая диаграмма люминесценции комплекса

В спектре люминесценции твёрдого образца комплекса [Eu(L)(Acac)(Phen)] наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 590, 612, 688 и 700 нм, что соответствует переходам с низшего уровня  $J = 0$  первого возбужденного терма  $^5D_0$  на  $J$ -уровни основного терма  $^7F_J$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ : 590 нм –  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; 612 нм –  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; 688 нм –  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ; 700 нм –  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ .

На рис. 2 приведена цветовая диаграмма люминесценции: точка максимума на диаграмме отвечает следующим координатам цветности:  $x = 0,60$ ;  $y = 0,34$ , что соответствует красно-оранжевой области спектра; квантовый выход люминесценции  $Q_y$  составляет 9,7%.

1. Latva M., Takalo H., Mikkala V.M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // J. Luminesc. 1997., V. 75., № 2., P. 149–169.

2. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука. 1974., 195 с.

3. Блинов Л.М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // Успехи химии. 1983., Т. 52., № 8., С. 1263–1300.

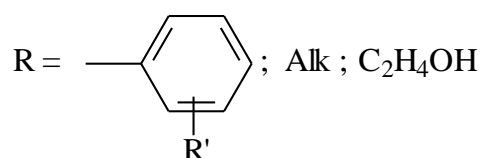
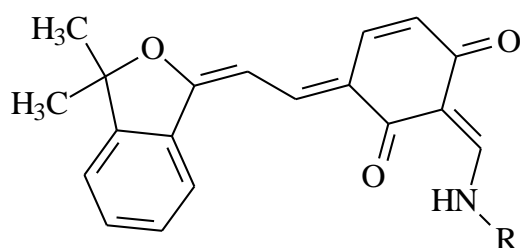
4. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки // Успехи физических наук. 1988., Т. 155., № 3., С. 433–480.

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

*С.Т. Нгуен, А.О. Буланов, И.Н. Щербаков, К.В. Токмакова*  
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
*bob\_1999@mail.ru*

Функционализация спиропиранов позволяет получать производные на их основе, способные в дальнейшем образовывать комплексные соединения с ионами металлов первого переходного ряда. В итоге можно получить молекулу, содержащую химически связанные, взаимовлияющие фрагменты, способные к отклику на определенные виды физических воздействий.

В этой связи нами были получены новые производные фотохромного 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2] оксаиндана], на основе замещенного анилина, а также алифатических аминов.



Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии, РСА. Согласно данным ЯМР-спектроскопии и РСА все новые производные существуют в виде плоских енаминокетонов, стабилизированных цепочкой водородных связей.

Данные квантово-химического моделирования структуры и относительной устойчивости полученных производных 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана] показывают возможность реализации циклической структуры таких молекул.

## ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С ННС КАРБЕНАМИ И ИХ ТЕРМОРАСПАД

*О.Г. Тихонова, С.С. Шаповалов*

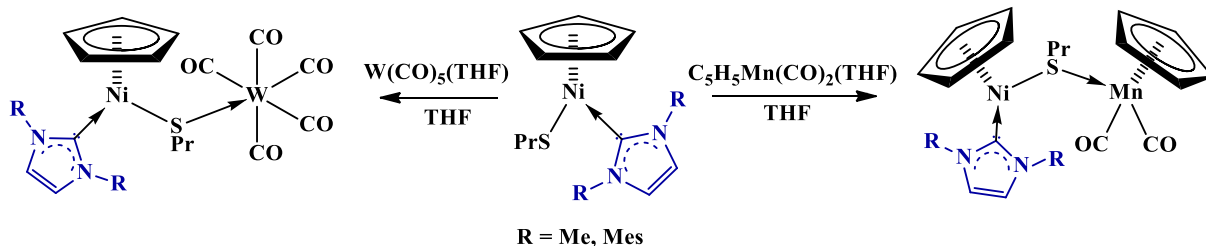
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

*РАН, г. Москва, Россия*

*olga\_tikhonova12@mail.ru*

N-гетероциклические карбены (NHC), среди которых наиболее распространены производные имидазол-2-илидена, являются перспективными лигандами для комплексов, применяемых в катализе, органическом синтезе, химии полимеров и при получении неорганических наноматериалов [1–3]. Для получения материалов особенно интересны гетерометаллические комплексы.

В рамках данного исследования были получены моноядерные халькогенидные комплексы железа и никеля, содержащие карбены как с малообъемными метильными, так и со стерически нагруженными мезитильными заместителями. Использование этих соединений в качестве лигандов по отношению к металлофрагментам  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$  и  $\text{W}(\text{CO})_5$  позволило получить ряд гетерометаллических комплексов состава Ni–S–W, Ni–S–Mn и Fe–S–Mn [4].



### Получение гетерометаллических комплексов на основе карбеновых комплексов никеля

Также для полученных гетерометаллических комплексов были установлены закономерности термораспада, определен температурный диапазон отщепления карбенового лиганда диметилимидазол-2-илидена (200–420 °C). Установлено, что комплексы на основе фрагмента  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}]$  не могут быть прекурсорами гетерометаллических материалов, т.к. в ходе термораспада в диапазоне 200–300 °C формируется ферроцен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 19-33-90199). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Moore J.L., Rovis T. Carbene catalysts // List B. (eds) *Asymmetric Organocatalysis. Topics in current chemistry.* 2010., V. 291/, P. 118/

2. Wang W., Cui L., Sun P., Shi L., Yue C., Li F. Reusable N-heterocyclic carbene complex catalysts and beyond: a perspective on recycling strategies // *Chem. Rev.* 2018., V. 118., P. 9843.

3. Henrion M., Cardoso B. de P., César V., Chetcuti M.J., Ritleng V. Nickel(II) complexes of highly  $\sigma$ -donating cyclic (alkyl)(amino)- and malonate-carbenes: syntheses and catalytic studies // *Organometallics.* 2017., V. 36., P. 1113.

4. Shapovalov S.S., Tikhonova O.G., Grigor'eva M.O., Skabitskii I.V., Simonenko N.P. Metal complexes with the n-heterocyclic ligand: synthesis, structures, and thermal decomposition // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019., V. 45., P. 706.

**СЕКЦИЯ**

**МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
И КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИССЛЕДОВАНИИ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА DFT ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.Г. Стариков*

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

Квантовая химия всё чаще используется при интерпретации спектральных характеристик координационных соединений. Доступность специализированных пакетов программ и высокая производительность современных вычислительных систем позволяет широкому кругу экспериментаторов самостоятельно проводить требуемые расчеты. В то же время стандартные методы, успешно применяемые для теоретического изучения органических соединений, не всегда дают корректные результаты при исследовании высокоспиновых молекул, в частности комплексов переходных металлов.

В докладе, основанном на опыте проведения квантово-химических расчетов парамагнитных соединений, рассматриваются аспекты применимости различных вычислительных схем для исследования структуры и механизмов внутримолекулярных перегруппировок. Критически проанализированы прогностические возможности и ограничения распространенных подходов к компьютерному изучению спин-запрещенных реакций и оценке магнитных свойств координационных соединений переходных металлов. Продемонстрировано влияние стерических факторов на геометрию и спиновые состояния комплексов. Даны примеры использования методов квантовой химии для интерпретации данных, полученных с использованием методов ЯМР-, ИК- и электронной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-40029).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ЭПОКСИДНЫМИ СМОЛАМИ

*Н.Н. Буков, А.С. Левашов, Е.А. Чернявская*

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

Композитные материалы, на основе эпоксидной смолы обладают уникальными эксплуатационными свойствами. Именно поэтому они нашли широкое распространение в промышленности, машиностроении и в качестве защитных покрытий для металла и бетона. Как было показано ранее [1–3], эти свойства могут быть улучшены введением различных неорганических наполнителей, которые моделируют прочностные характеристики композита: ударную вязкость, относительное удлинение, устойчивость к агрессивным воздействиям и др. Кроме того, введение наноразмерных наполнителей может придавать материалам особые свойства, в связи с этим данное направление очень активно развивается в настоящее время.

Однако, не смотря на большое количество исследований, посвященных модификации наполнителей, в литературе практически не уделяется внимание степени взаимодействия модифицированных наполнителей с эпоксидными смолами.

Целью нашего исследования было изучение взаимодействия неорганических наполнителей, химически модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом, с эпоксидными смолами.

С этой целью были получены (см. рисунок 1) модифицированные наполнители (слюда и силикагель) и разработана экспресс-методика определения концентрации пришитых аминогрупп на поверхности модифицированных наполнителей [4].

В ходе проведенных исследований по определению степени взаимодействия модификатора с эпоксидной смолой были установлены основные этапы взаимодействия эпоксидной смолы и модифицированного неорганического наполнителя. Установлено, что обработка наполнителя увеличивает межфазную адгезию и улучшает

механические характеристики получаемых полимерных композитов.

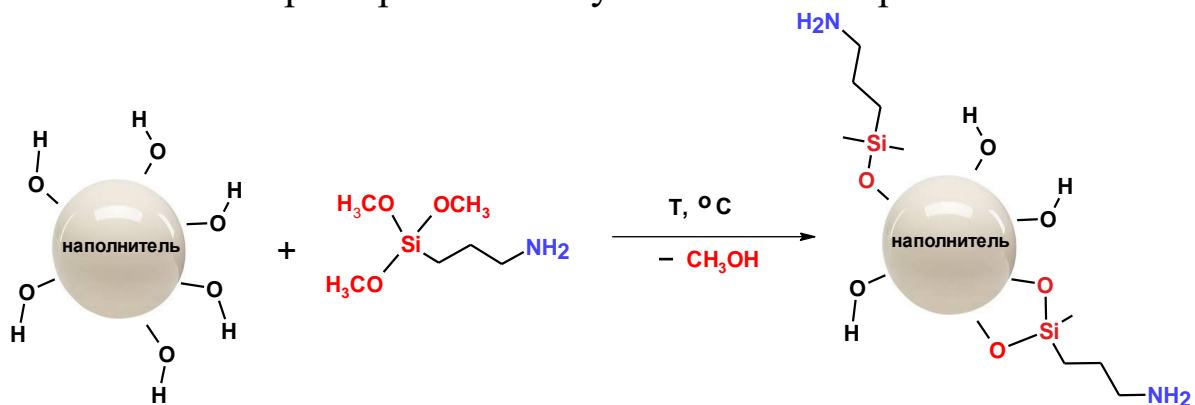


Рис. 1. Схема ковалентной иммобилизации 3-аминопропилтриметоксисилана на поверхность минерального наполнителя

Было показано, что химическая модификация 3-аминопропилтриметоксисиланом слюды и силикагеля обеспечивает формирование ковалентных связей между аппретом и наполнителем (см. рисунок 2).

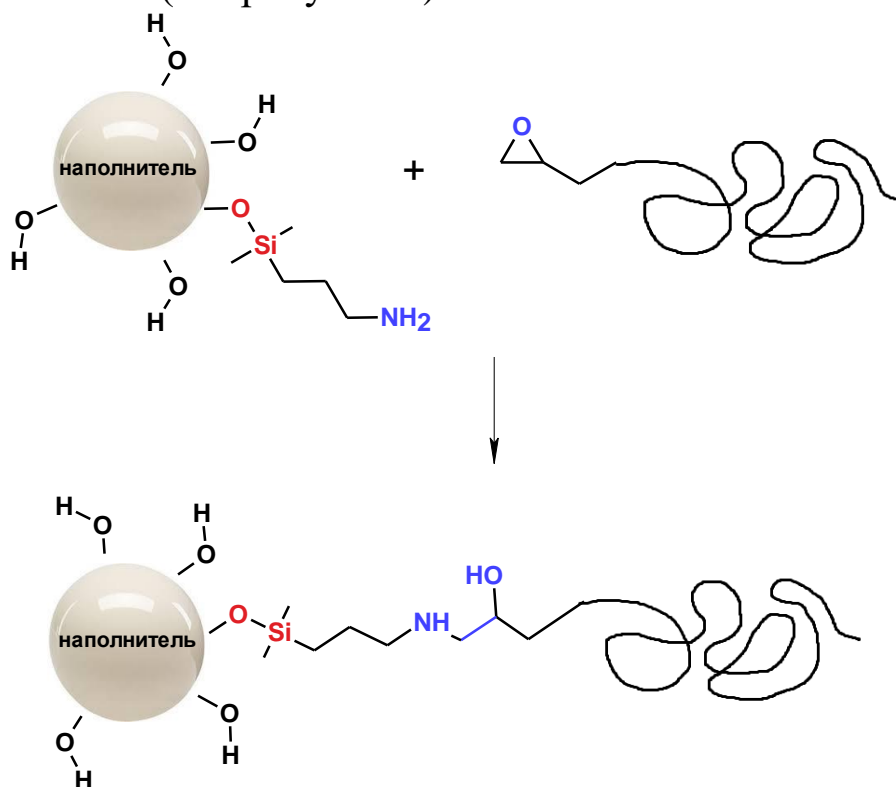


Рис. 2. Схема взаимодействия модифицированного наполнителя и эпоксидной смолы

Установлено, что увеличение температуры и времени взаимодействия модифицированных наполнителей приводит к увеличению степени сшивки модифицированных наполнителей с полимерной матрицей, однако даже при длительной выдержке при высоких температурах степень взаимодействия не превышает 50%.

Дальнейшие исследования будут направлены на поиск условий для увеличения степени сшивки для модифицированных наполнителей и эпоксидной смолы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р\_а и Администрации Краснодарского края.

1. Yang W., Wu S., Yang W., Chun-Yin Y.A., Zhou Y., Yeoh G., Wang C.H. Nanoparticles of polydopamine for improving mechanical and flame-retardant properties of an epoxy resin // *Composites Part B: Engineering*. 2020., V. 186., P. 107828.

2. Патент РФ RU 2394058 С2, МПК С09D 163/02, С09D5/08. Полимерная композиция для защитного антикоррозионного покрытия барьерного типа. Горохов Р.В., Буков Н.Н., Левашов А.С. Мнацаканова Е.Ю. Опубликовано: 10.07.2010 бюл. №19.

3. Старцев О.В., Махоньков А.Ю., Молоков М.В., Старцева Л.Т., Левашов А.С., Касаткина Т.Б., Буков Н.Н. Динамический механический анализ влияния мелкодисперсных наполнителей на переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние эпоксидного полимера // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2017., № 4., С. 11–19.

4. Патент РФ RU 2541759, МПК G01N31/16, G01N21/78. Способ определения концентрации привитых аминок групп на поверхности минеральных наполнителей Левашов А.С., Новиков Д.О., Касаткина Т.Б., Горохов Р.В., Буков Н.Н. Опубликовано: 20.02.15, бюл. № 5.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ  
НАПОЛНИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*А.С. Левашов, Т.Б. Дробот, Е.А. Чернявская, А.Р. Чикава,  
Н.Н. Буков*

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

Модификация минеральных наполнителей кремнийорганическими реагентами широко применяется для придания композитным материалам на их основе улучшенных физико-химических характеристик.

При этом для подтверждения закрепления модификатора на поверхности минерального наполнителя могут быть применены различные методы анализа: ЯМР- и ИК-спектроскопия, элементный и химический анализ. В тоже время литературные данные по анализу наполнителей, модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом, разнятся, что обусловлено как различиями в объектах исследования, так и интерпретацией полученных данных. Например, в некоторых случаях для анализа используют пики, соответствующие валентным и деформационным колебаниям С-Н связей в молекуле силана (2926 и 1410 см<sup>-1</sup>) [1] или поглощение привитой аминогруппы в области 3218 см<sup>-1</sup>, Si-CH<sub>2</sub>-R 1250 см<sup>-1</sup> и валентных С-Н связей 2948 см<sup>-1</sup> [2].

Нами проведена модификация силикагеля и микрослюды 3-аминопропилтриэтоксисиланом в условиях, исключающих сорбционное закрепление силана и изучение полученных наполнителей по данным ИК-спектроскопии.

При модификации силикагеля наблюдается исчезновение пика в области 972 см<sup>-1</sup>, соответствующего поглощению группы Si-OH, по которой происходит закрепление 3-аминопропилтриэтоксисилана на поверхности. Однако из-за довольно низкой концентрации прививаемых групп обнаружить валентные колебания аминогруппы в области 3218 см<sup>-1</sup> не удастся. В тоже время, в спектре появляются отчетливые пики 1560, 1489, 1435, 1387, 694 см<sup>-1</sup> и широкий пик 1300–1340 см<sup>-1</sup> (см.

рисунок 1).

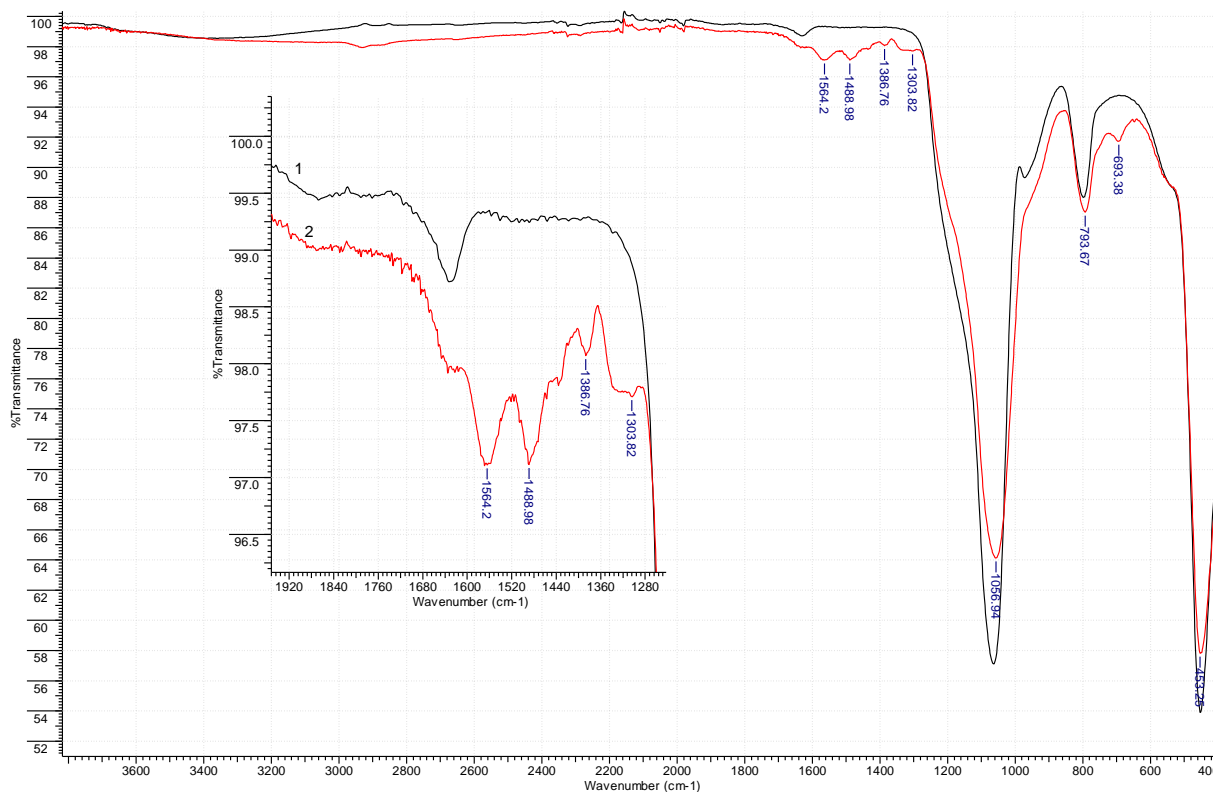


Рис. 1. ИК-спектры силикагеля (1) и силикагеля, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (2)

Пик поглощения в области  $1560\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям  $\text{NH}_2$  группы,  $1489$ ,  $1435$ ,  $1387\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{Si}-\text{CH}_2$  группы, что согласуется с данными [3].

Аналогичные изменения в ИК-спектрах наблюдаются и при модификации микрослюды. В области  $2930\text{ см}^{-1}$  наблюдается слабый пик поглощения валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$ , пики  $1560$ ,  $1489$ ,  $1435$ ,  $1387\text{ см}^{-1}$  полностью соответствуют аналогичным пикам для модифицированного силикагеля. Следует отметить, что у модифицированной слюды не появляется пик  $694\text{ см}^{-1}$ , что связано с более интенсивным поглощением микрослюды в данной области.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение взаимодействия модифицированных наполнителей с эпоксидными смолами методом ИК-спектроскопии.

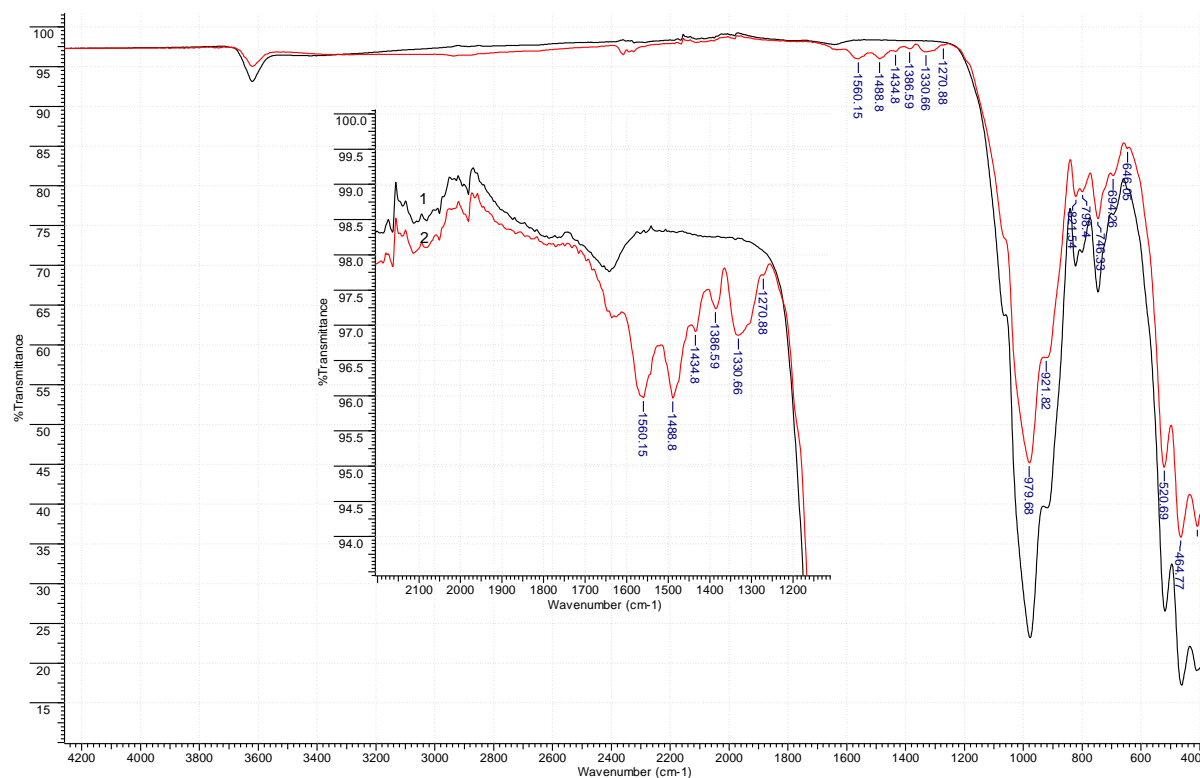


Рис. 2. ИК-спектры микрослюды (1) и микрослюды, модифицированной 3-аминопропилтриэтоксисиланом (2)

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р\_а и Администрации Краснодарского края.

1. Ghosh S., Goswami S.K., Mathias L.J. Surface modification of nano-silica with amides and imides for use in polyester nanocomposites // Journal of Materials Chemistry A. 2013., V. 1., № 19., P. 6073–6080.

2. Rostamzadeh P., Mirabedini S.M., Esfandeh M. APS-silane modification of silica nanoparticles: effect of treatment's variables on the grafting content and colloidal stability of the nanoparticles // Journal of Coatings Technology and Research. 2014., V. 11., № 4., P. 651–660.

3. Rita S., Eti R., Tetty K. Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) modified nano silica as heavy metal iron (Fe) adsorbents in peat water // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC. 2018., V. 2014., № 1., P. 020163.

**СТРУКТУРНАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ  
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ***Г.А. Душенко, И.Е. Михайлов, В.И. Минкин**НИИ физической и органической химии ЮФУ,**г. Ростов-на-Дону, Россия**gadushenko@sfedu.ru*

Циклопентадиенилгалогениды относятся к одному из наиболее важных классов прекурсоров циклопентадиенильных соединений и их металлокомплексов [1, 2]. Для гексабромциклопентадиена известны реакции, сопровождающиеся межмолекулярным переносом брома на активированные нуклеофильные углеродные центры. Этот реагент селективно бромует ароматические амины и спирты, фураны, тиофены, а также кетоны с активированными  $\alpha$ -углеродными атомами. 5-Галогенпентаметоксикарбонилциклопентадиены также проявляют свойства галогенирующих реагентов вследствие способности циклопентадиенид-аниона, стабилизированного пятью электроноакцепторными метоксикарбонильными заместителями, выступать в качестве хорошей уходящей группы. Внутримолекулярные миграции галогенов по периметру кольца циклопентадиена приводят к образованию нескольких изомеров в невырожденных системах и могут оказать влияние на направление последующих реакций.

Нами при помощи метода динамического ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  обнаружены внутримолекулярные миграции хлора и брома по периметру колец пентаметоксикарбонил- и алкилтетраметоксикарбонилциклопентадиенов ( $\text{Alk} = \text{Me}$ ,  $i\text{-Pr}$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), протекающие с энергетическими барьерами ( $\Delta G^\ddagger_{25\text{C}}$ ) 25,7–27,3 (Cl) и 16,2–22,9 (Br) ккал/моль. Показано, что и в системе пентафенилциклопентадиена хлор и бром перемещаются по пятичленному карбоциклу с энергетическими барьерами 25,9 и 17,0 ккал/моль соответственно. Круговая перегруппировка 5-йодциклопентадиена обнаружена с использованием экспериментов по переносу намагниченности, которые показали, что миграция иода по кольцу происходит очень быстро при комнатной температуре и «заморозить» данный процесс в шкале времени ЯМР удается только при  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Расчетами DFT путей



## МИГРАЦИИ 2,4,6-ТРИНИТРОФЕНИЛЬНОЙ ГРУППЫ В АМИДИНОВОЙ СИСТЕМЕ

*Г.А. Душенко, И.Е. Михайлов, В.И. Минкин*  
 НИИ физической и органической химии ЮФУ,  
 г. Ростов-на-Дону, Россия  
*gadushenko@sfedu.ru*

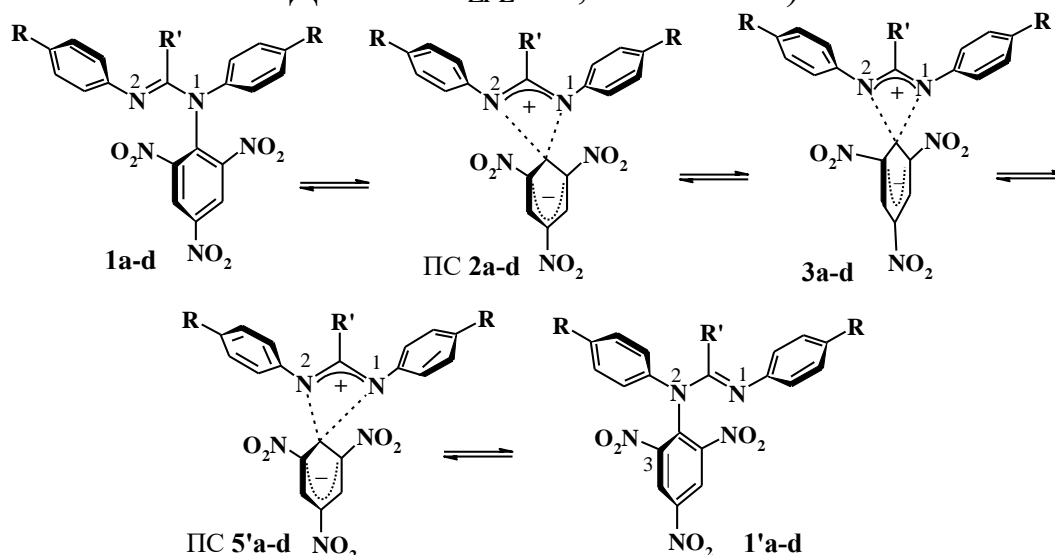
Соединения, содержащие полинитроарильные и нитробензоксадиазольные группы, широко применяются в фармакологии, а биполярные гетероспиро- $\sigma$ -комплексы Мейзенгеймеровского типа на их основе используются в качестве фото- и термохромов, а также высокоэффективных люминофоров [1, 2].

С другой стороны, производные амидинов проявляют широкий спектр биологической активности и служат эффективными лигандами для получения металлокомплексов, в том числе, и обладающих каталитическими свойствами.

Нами были синтезированы N-(2,4,6-тринитрофенил)-N,N'-диарилбенз(форм)амидины **1a-d**, а соединение **1a** было охарактеризовано методом РСА. В производных бензамидинов **1a,b** методом ДЯМР в хлорбензоле нами были зафиксированы быстрые, внутримолекулярные 1,3-N,N'-миграции 2,4,6-тринитрофенильной (пикрильной) группы и определены кинетические и активационные параметры данного процесса: **1a** –  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$  17,3 ккал/моль,  $\Delta H^\ddagger$  15,5 $\pm$ 0,2 ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger$  –6,0 $\pm$ 0,5 э.е.,  $k_{298\text{K}}$  1,25 с<sup>-1</sup>; **1b** –  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$  17,6 ккал/моль,  $\Delta H^\ddagger$  16,3 $\pm$ 0,1 ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger$  –4,9 $\pm$ 0,2 э.е.,  $k_{298\text{K}}$  0,62 с<sup>-1</sup>. В соответствующих производных формамидинов **1c,d** миграции пикрильной группы не были обнаружены в шкале времени метода ДЯМР.

Методом теории функционала плотности V3LYP/6-311++G(d,p) показано, что таутомерные 1,3-N,N'-миграции пикрильной группы в соответствующих производных N,N'-диарилбензамидинов **1a-d** происходят в наиболее стабильной *E-син* форме молекул с пропеллерной конформацией арильных групп по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения у мигрирующего атома углерода через образование биполярных

четырёхчленных спироциклических интермедиатов типа комплексов Мейзенгеймера **3a–d** с активационными барьерами  $\Delta G^{\ddagger}_{298K}$  13,6 (**1a**) и 15,4 (**1b**) ккал/моль в газовой фазе, которые отвечают экспериментальным данным. В соответствующих производных N,N'-диарилформамидинов рассчитанные барьеры ( $\Delta G^{\ddagger}_{298K}$ ) таких миграций составляют 24,7(**1c**) и 25,0 (**1d**) ккал/моль, что не позволяет их наблюдать в шкале времени ДЯМР. По данным расчетов структуры спироциклических интермедиатов **3a–d** характеризуются ортогональным расположением пикрильных групп относительно плоскости амидиновой триады и значительным переносом заряда от амидинового на пикрильный фрагмент. Устойчивость интермедиатов **3a–d** увеличивается в полярных растворителях (разность энергий между интермедиатом **3a** и переходным состоянием ПС **2a** в ДМСО  $\Delta E_{ZPE} = 3,0$  ккал/моль).



R = OMe, R' = Ph (**a**); R = Me, R' = Ph (**b**); R = OMe, R' = H (**c**); R = Me, R' = H (**d**)

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета, 2020 г. (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации).

1. Terrier F. Modern nucleophilic aromatic substitution. Wiley. Weinheim. 2013., 488 p.

2. Al-Kaysi R.O., Guirado G., Valente E.J. Synthesis and characterization of a new fluorescent zwitterionic spirocyclic Meisenheimer complex of 1,3,5-trinitrobenzene // Eur. J. Org. Chem. 2004., P. 3408–3411.

**ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
НЕМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ***А.А. Князев, А.С. Крупин, М.Е. Карякин, Ю.Г. Галяметдинов**Казанский национальный исследовательский технологический**университет, г. Казань, Россия**knjazev2001@mail.ru*

Термотропные жидкие кристаллы (ЖК) нашли широкое применение в качестве анизотропной среды в различных приборах отображения и обработки информации. Введение в структуру молекулы жидкого кристалла иона лантаноида позволяет использовать ориентационное поведение лантаноидсодержащих мезофаз с высокой анизотропией магнитной восприимчивости для управления их люминесцентными свойствами и подойти к созданию мультифункциональных сред с необычными магнитными и оптическими характеристиками. Такие материалы являются перспективными для применения в оптоэлектронике, устройствах хранения и отображения информации, управляемых лазерах, линейно поляризованных источниках излучения и органических светодиодах (OLED). Лантанидомезогены, имеющие маловязкую нематическую мезофазу, в этом аспекте представляют наибольший интерес [1].

В работе описаны особенности поведения нематической фазы некоторых лантанидомезогенов (см. рисунок 1), изучены диэлектрические, магнитные, оптические и люминесцентные свойства парамагнитных лантаноидсодержащих нематических ЖК.

Впервые для лантаноидсодержащих ЖК измерены компоненты тензора диэлектрической проницаемости в широком интервале частот и температур, определена энергия активации диэлектрической релаксации, величина молекулярного дипольного момента. Исследованы магнитные свойства комплексов в зависимости от величины и взаимной ориентации магнитного и электрического полей и температуры (см. рисунок 2).

МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ  
В ИССЛЕДОВАНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

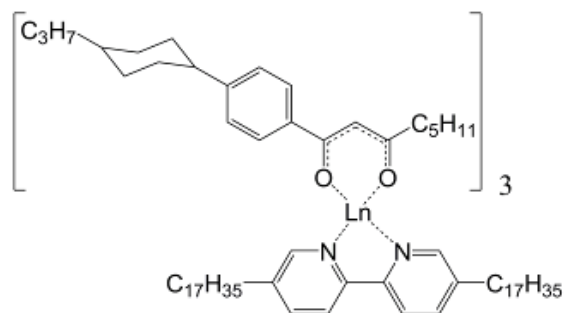


Рис. 1. Структурная формула лантанидосодержащих ЖК, где Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb

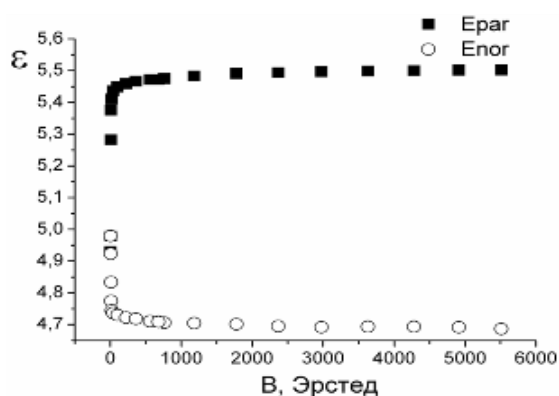


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от величины магнитного поля для комплекса Tb(III)

Величина оптической и диэлектрической анизотропии обсуждаемых жидкокристаллических комплексов одинакова по знаку и близка по величине. Однако в приложенном магнитном поле замена центрального иона Ln(III) оказывает сильное влияние на диэлектрические и оптические свойства лантанидомезогенов с тем же лигандным окружением.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-03-00620.

1. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Y.G. Influence of Lewis bases on the mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of europium(III) tris ( $\beta$ -diketonate) adducts // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2017., V. 2017., I. 3., P. 639–645.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*В.В. Короченцев, А.В. Шурыгин, В.И. Вовна, А.Г. Мирочник*

*Дальневосточный федеральный университет,*

*г. Владивосток, Россия*

*korochentsev.vv@dvfu.ru*

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии (DFT) исследованы аддукты трис-гексафторацетилацетоната  $\text{Eu}(\text{III})$  с молекулами четырехкоординированного фосфора  $\text{HMPA}$  ( $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ) и  $\text{TPPO}$  ( $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ). Установлена природа связей  $\text{Eu}(\text{III})$  с хелатными лигандами и двумя нейтральными молекулами, определено положение и локализация молекулярных орбиталей и изучено влияние молекул ( $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ) и  $\text{TPPO}$  ( $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ) на электронную структуру комплексов (см. рисунок 1). Показано влияние различия в энергиях и локализации ВЗМО нейтральных молекул на структуру, рассчитаны значения энергетических интервалов НОМО–LUMO.

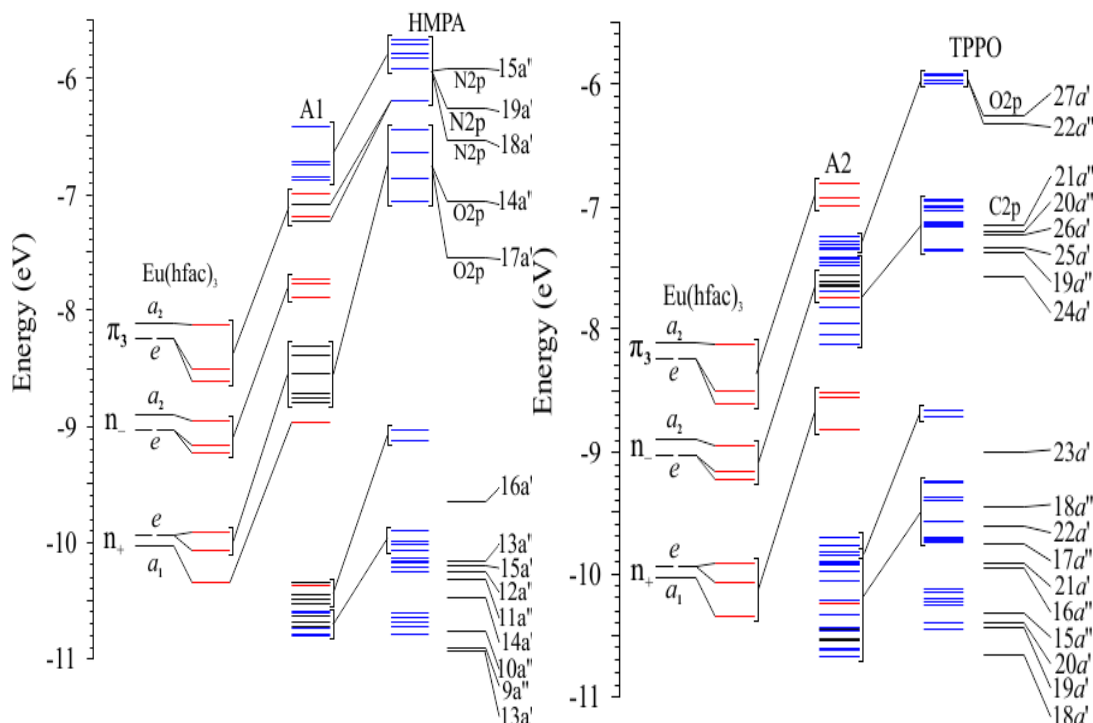


Рис. 1. Диаграмма НОМО аддуктов  $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{HMPA})_2$  (A1) и  $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{TPPO})_2$  (A2)

Эта энергетическая щель определяет параметры «антенных» эффектов лигандов и относительный квантовый выход люминесценции аддуктов (чем она меньше, тем больше вероятность переноса энергии) [1]. Для хелатного комплекса  $\text{Eu}(\text{hfac})_3$  энергетическая щель равна 4,44 эВ, а присоединение нейтральных молекул ведет к ее уменьшению, что говорит об увеличении эффективности переноса энергии внутри лигандов при присоединении нейтральных молекул НРМА и ТРРО к хелатному комплексу  $\text{Eu}$  (см. рисунок 2).

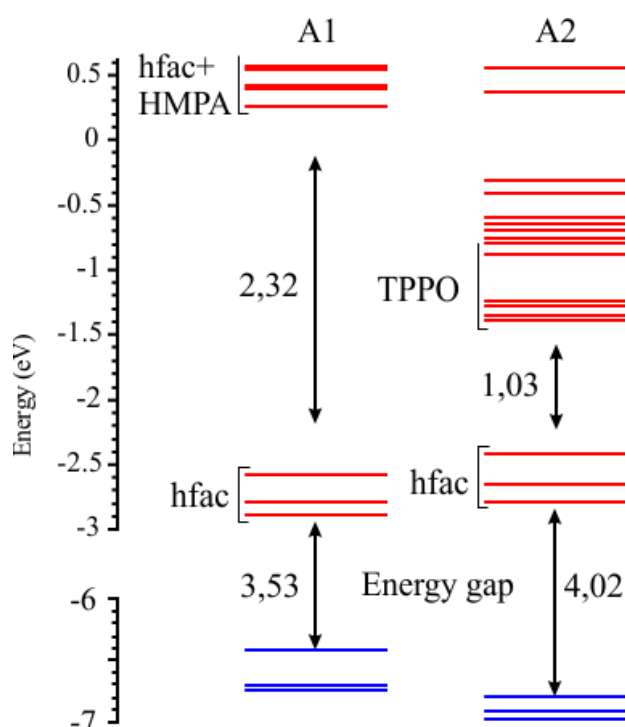


Рис. 2. Значения энергетической щели в  $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{HMPA})_2$  (A1) и  $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{TRPO})_2$  A2

Из полученных нами данных мы можем утверждать, что большей областью поглощения обладает аддукт  $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{TRPO})_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке МОиН РФ (гос. задание № 0657-2020-0003).

1. Shurygin A.V., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Sergienko V.I. Electronic structure of Eu(III) adducts with  $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  and  $\text{OP}[\text{NMe}_2]_3$  // Journal of Structural Chemistry. 2019., V. 60., № 12., P. 1925–1939.

***o*-БЕНЗОХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ С ПИРИДИНОФАНОВЫМИ  
ОСНОВАНИЯМИ: ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ**

***А.А. Старикова***

*НИИ физической и органической химии ЮФУ,*

*г. Ростов-на-Дону, Россия*

*alstar@ipoc.sfedu.ru*

Выявление электронной лабильности в металлокомплексах, претерпевающих спин-кроссовер (СКО) или валентную таутомерию (ВТ), представляется актуальной задачей для химиков и материаловедов. Такие соединения способны к обратимым перегруппировкам между двумя формами с различными свойствами, что делает их перспективными кандидатами для применения в устройствах молекулярной электроники и спинтроники. С целью поиска новых магнитно-активных систем выполнено теоретико-экспериментальное исследование *o*-бензохиноновых комплексов Co, Fe и Mn с N,N'-ди-алкил-2,11-диаза[3.3]-(2,6)пиридинофановыми основаниями [1]. Квантово-химические расчеты синтезированных соединений и их аналогов, содержащих в редокс-лиганде радикальный заместитель [2], позволили выявить условия, способствующие проявлению ВТ/СКО превращений в этом семействе комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00090).

1. Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W., Jameson G.N.L., Carolina Sañudo E., Starikova A., Boskovic C. Valence tautomerism and spin crossover in pyridinophane-cobalt-dioxolene complexes: an experimental and computational study // Dalton Transactions. 2019., V. 48., № 31., P. 11674–11689.

2. Minkin V.I., Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G. Computer simulation of the structure and magnetic properties of cobalt complexes with N-substituted pyridinophanes and radical-functionalized *o*-benzoquinones // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2020., V. 46., № 6., P. 371–378.

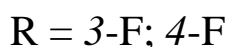
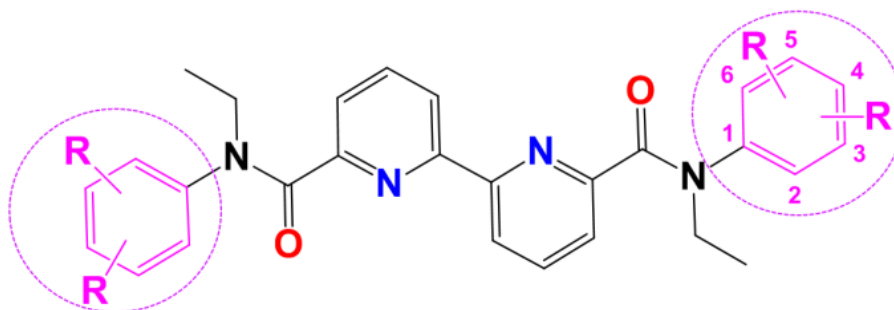
## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ С N,N'-ДИАРИЛ-N,N'-ДИЭТИЛАМИДАМИ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Ц.Б. Сумянова<sup>1</sup>, Н.Е. Борисова<sup>1</sup>, А.В. Иванов<sup>1</sup>, Т.Р. Усачева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия  
ts.sumyanova90@gmail.com

Для установлении закономерностей в соотношениях структура – реакционная способность производных диметил- и фторидзамещенных 2,2'-бипиридин-дикарбоксамидов в комплексообразовании лантаноидов было проведено спектрофотометрическое и калориметрическое титрование в водно-органических растворителях. В этой работе мы изучили термодинамические параметры реакции комплексообразования между европием и N,N'-диэтил-N,N'-дифторфенил-2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксамидами в этаноле.



Реакция комплексообразования для исследуемой пары металл-лиганд приводит к образованию одной комплексной частицы с составом металл:лиганд 1:1. Параллельно для получения рентгеноструктурных данных в твердом виде синтезированы комплексы с европием в этаноле.

Изотермическое калориметрическое титрование проведено при T = 295 K, результаты были определены с помощью сертифицированного прецизионного калориметрического оборудования ТАМ III (TA Instruments) [2] двумя способами при

двух неизвестных: устойчивости комплексов и энтальпии образования и при одном неизвестном значении энтальпии образования с фиксированным значением устойчивости комплексов. Определены термодинамические параметры реакций комплексообразования (изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии) в этаноле.

Спектрофотометрический и калориметрический методы титрования были использованы для определения устойчивости комплексов. По нашим данным, *мета*-положение атома фтора в лиганде ( $\lg K = 3,59$ ) повышает устойчивость комплексов, энтальпию и энтропию по сравнению с *пара*-положением ( $\lg K = 3,26$ ). Сравнение двух параметров  $\Delta_r H$  и  $T\Delta_r S$  для лиганда 3-F ( $-8,6$  кДж/моль и  $14,15$  кДж/моль соответственно) показывает, что они ниже, чем у лиганда 4-F ( $-15,5$  кДж/моль и  $10,19$  кДж/моль соответственно).

Константа устойчивости комплексов диамидов с Eu(III) находилась в диапазоне  $3,26-3,59$  логарифмических единиц. Было обнаружено, что *мета*-положение атома фтора в анилиде повышает устойчивость комплекса по сравнению с *пара*-положением. Предложена термодинамическая модель комплексообразования, которая рассматривает двухстадийный процесс: 1) десольватацию иона  $\text{Eu}^{3+}$  и 2) взаимодействие европия с лигандом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№16-13-10451) и РФФИ №19-33-50103.

1. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs // *Talanta*. 1996., V. 43., P. 1739–1753.

2. Wadsö I. et al. Standards in isothermal microcalorimetry (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2001., V. 73., P. 1625–1639.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
МЕХАНИЗМА ФОТОЛИЗА ГЕКСАХЛОРИДА ОСМИЯ  
В ЭТАНОЛЕ**

*Р.Г. Федунов*

*Институт химической кинетики и горения СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия  
rofedor@yandex.ru*

Квантово-химическим методом TDDFT в функционалах BP86, B3LYP, M06-2X и CAM-B3LYP и базисе Def2-TZVP были рассчитаны УФ-вид. спектры поглощения  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$  в этаноле (PCM). Спектры поглощения рассчитывались как вертикальные переходы в равновесной геометрической конфигурации для синглетного и триплетного состояний комплекса. Для коррекции энергий перехода учитывалось спин-орбитальное взаимодействие (SOC) между синглетным и триплетным состояниями. Наилучшее совпадение рассчитанных и экспериментальных спектров поглощения наблюдается для функционала CAM-B3LYP с учетом SOC-коррекции переходов. Сильное влияние спин-орбитального взаимодействия на энергии переходов обусловлено тем, что энергия  $T^1$  ниже энергии  $S^0$  на  $\sim 1$  эВ – результат расчета Def2-TZVP/CAM-B3LYP/PCM (Ethanol).

Рассмотрен механизм фотолиза, в котором основным направлением является процесс фотосольватации с образованием продуктов  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$  и  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^{2-}$ . Рассчитанные в CAM-B3LYP с дополнительной SOC-коррекцией полосы поглощения  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$  и  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$  лежат в области 305–400 нм, что коррелирует с экспериментальными данными полос поглощения. Полоса поглощения для  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^{2-}$  сдвинута в коротковолновую область 270–360 нм. В эксперименте по стационарному фотолизу появление полосы в данной области наблюдается только при длительном (111 мин) фотовозбуждении реагента на 365 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке - РФФИ № 20-03-00708.

**ИНФРАКРАСНЫЕ СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ  
КРИСТАЛЛОВ СИСТЕМЫ  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$   
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ  
ЗОНДОВ ДЛЯ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ**

*Д.Д. Салимгареев, А.А. Южакова, А.Е. Львов, Л.В. Жукова,  
А.С. Корсаков*

*Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия  
l.v.zhukova@urfu.ru*

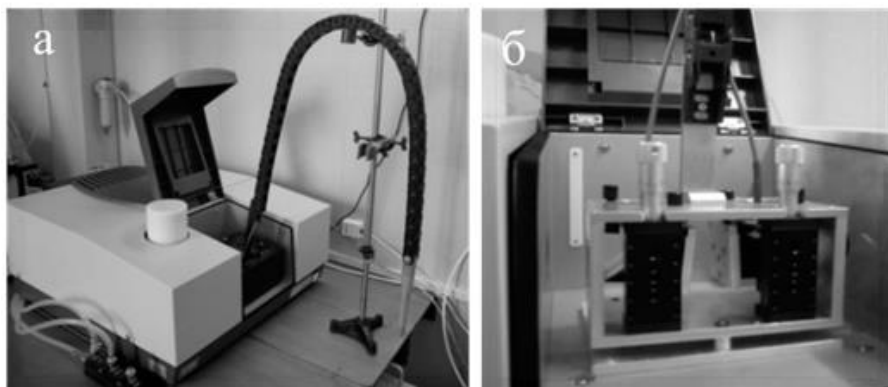
На сегодняшний день существует широкая линейка детекторов, регистрирующих различные сигналы: электромагнитные, тепловые, акустические, работающие с разными чувствительностью и диапазоном. В связи с этим одно из ключевых мест в аналитических науках занимают экспресс-методы, позволяющие быстро зарегистрировать эффект, «запомнить» его и предоставить в удобном виде для дальнейшего изучения. Помимо задачи быстро реагирующих детекторов, актуальной является проблема каналов доставки аналитических сигналов к детектору, особенно в условиях повышенного ионизирующего излучения. В Уральском федеральном университете авторами работы был создан инфракрасный волоконно-оптический зонд для ИК-Фурье-спектрометра (см. рисунок), который соединяется с любым типом спектрометров посредством универсальной оптической приставки. В зависимости от предмета исследования могут быть использованы различные типы рабочих элементов: волоконно-оптический датчик многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) тип «петля» (для жидких и пастообразных неагрессивных сред), МНПВО-датчик типа «конус» или «призма» (для твёрдых и жидких агрессивных сред) (см. рисунок).

Для работы спектрометров в условиях повышенного ионизирующего излучения в качестве волоконно-оптических зондов перспективными являются оптические изделия, изготовленные из кристаллов системы  $\text{AgBr}-\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ .

Авторами была выращена серия кристаллов данной системы, исследованы их оптические, механические, фото- и

## МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

радиационные свойства [1]. Установлено, что в зависимости от содержания в кристаллической решетке бромида серебра твердого раствора  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  диапазон прозрачности кристаллов изменяется от 0,465–0,544 мкм до 45,0–55,0 мкм с отсутствием окон поглощения. Показатель преломления кристаллов изменяется от 2,165 до 2,539 в зависимости от состава и длины волны.



ИК-Фурье-спектрометр с волоконно-оптическим зондом (а)  
и блок подключения зонда к спектрометру (б)

Данные кристаллы обладают высокой фото- и радиационной стойкостью, что позволяет применять оптические изделия из них (в том числе и поликристаллические световоды) в условиях повышенного ионизирующего излучения [1].

Для кристаллов системы  $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  была разработана технология изготовления инфракрасных световодов и подобраны режимы экструзии. Полученные фото- и радиационно-стойкие инфракрасные световоды способны заменить в волоконных зондах световоды системы  $\text{AgCl-AgBr}$ . Это позволит применять зонды в условиях повышенного ионизирующего излучения и значительно расширит области их применения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10063).

1. Salimgareev D.D. Crystals of  $\text{AgBr - TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  system: synthesis, structure, properties, and application // *Materials Today Communications*. 2019., V. 20., P. 100551.

**AB INITIO РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА  
ВОКРУГ ИОНА Nd(III) И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ  
В НАТРИЕВОБОРАТНОМ РАСПЛАВЕ  
20%Na<sub>2</sub>O–79%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–1%Nd**

*М.А. Самойлова, А.А. Юрьев, М.М. Цымбалист, А.А.Хохряков*

*<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
mari.makarenko.1993@mail.ru*

Методом квантовой молекулярной динамики с использованием свободно распространяемого программного кода SIESTA был изучен расплав 79%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–20%Na<sub>2</sub>O–1%Nd при T = 1273K. Суперячейка состояла из 250 атомов: 78 атомов В, 33 атома Na и 137 атомов О. Было выполнено примерно 1500 шагов моделирования с величиной шага, равной 10<sup>-15</sup>с, использовался термостат Нозе и DZP-базисный набор волновых функций, GGA приближение для обменно-корреляционной энергии. Изучена ближняя координационная сфера, которую формирует кислород вокруг иона редкоземельного металла Nd, рассчитана вероятность появления различного количества атомов О, и результаты сопоставлены с ранее имеющимися данными по координационному числу.

Далее была рассчитана плотность электронных состояний в изучаемой системе. Программа позволяет выделить вклад от f-состояний, по которому были оценены все возможные переходы в расплаве между различными f-состояниями Nd. Ранее одними из авторов были измерены спектральные характеристики системы xNa<sub>2</sub>O–(100-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в диапазоне от 10000 до 40000 см<sup>-1</sup> и получен шестиполосный спектр. Мы выбрали из рассчитанных нами возможных переходов все, которые попадают в исследованный интервал, и получили энергии переходов, очень неплохо согласующиеся с опытными данными. В нашей модели, наблюдаемый в эксперименте гиперчувствительный переход, связан с переходом между верхним занятым (ниже энергии Ферми) и нижним свободным f-уровнями.

Таким образом, ab initio модель является перспективной для данных систем и будет использована для дальнейшего изучения структуры расплавов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА AZA-BODIPY: НОВЫЕ  
ДАННЫЕ ИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ  
ВИБРАЦИОННО-РАЗРЕШЁННЫХ СПЕКТРОВ**

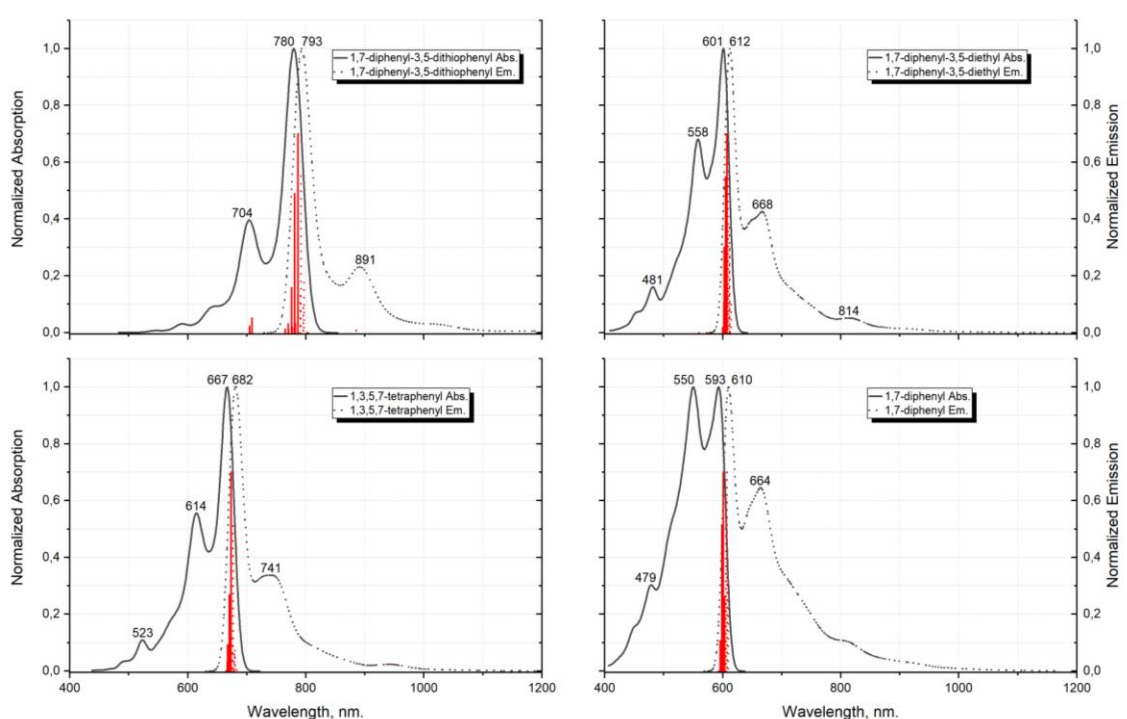
*А.Ю. Шагурин, Ю.С. Марфин, Е.В. Погонин*

*Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия  
Shagurin.A.Y@gmail.com*

Среди групп люминесцентных красителей ни одна не выделяется так, как борфторидные комплексы дипирринов и азадипирринов. Последние, известные также как Aza-BODIPY, привлекают к себе особый интерес вследствие широких возможностей применения в медицине. Aza-BODIPY обладают узкими полосами поглощения и испускания, отличной хемо- и термостабильностью, а также возможностью тонкой настройки спектральных свойств путём введения тех или иных заместителей. Большим плюсом в медицинском применении хромофоров является поглощение в ближнем ИК – именно в этой области кожный покров лучше всего пропускает свет. В связи с этим одной из важных задач в дизайне новых соединений в качестве флуорофоров для визуализации клеток [1], фотосенсибилизаторов [2] и молекулярных сенсоров [3] является смещение максимумов поглощения и испускания в область «терапевтического окна».

В данной работе методами квантовой химии были изучены спектральные свойства ряда известных и предсказанных тетразамещённых производных Aza-BODIPY. Получены вертикальные спектры поглощения. В рамках работы обсуждается влияние природы заместителя на форму и энергию граничных молекулярных орбиталей, а также на их вклад в электронные переходы. Показано, что вклад заместителей в граничные молекулярные орбитали хорошо коррелирует со структурными параметрами соединений, а именно с двугранным углом между ароматическим заместителем и дипиррином. Увеличение вклада локализованных на заместителях орбиталей приводит к смещению спектра поглощения комплекса в длинноволновую область.

Для изучения влияния заместителей на форму спектров поглощения и испускания рассчитаны теоретические вибрационно-разрешённые спектры (см. рисунок). Показано, что наличие заместителей с ароматической  $\pi$ -электронной системой является одним из условий достижения узких полос поглощения с высоким коэффициентом молярной экстинкции. Наличие алифатических заместителей приводит к уменьшению интенсивности основного пика, что, соответственно, выражается в увеличении относительной высоты плеча и уширении полосы.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (грант №19-73-10107).

1. Collado D. PEGylated aza-BODIPY derivatives as NIR probes for cellular imaging // RSC. Adv. 2014., № 4., P. 2306–2309.

2. Tang Q. An aza-BODIPY photosensitizer for photoacoustic and photothermal imaging guided dual modal cancer phototherapy // J.Mater. Chem. B. 2017., № 5., P. 1566–1573.

3. Xiang H.-J. An aza-BODIPY based near-infrared fluorescent probe for sensitive discrimination of cysteine/homocysteine and glutathione in living cells // Chem. Commun. 2017., № 53., P. 5220–5223.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ  
КРИСТАЛЛОВ СИСТЕМЫ AgCl–AgBr, AgBr–AgI,  
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ЭВАНЕСЦЕНТНОЙ ВОЛОКОННОЙ  
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Д.Д. Салимгареев, В.М. Кондрашин, К.В. Липустин,  
А.А. Южакова, А.Е. Львов, Л.В. Жукова, А.С. Корсаков  
Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия  
l.v.zhukova@urfu.ru*

Для развития методов волоконно-оптической инфракрасной спектроскопии с использованием волоконных зондов на основе кристаллов галогенидов серебра, необходимы новые оптические материалы, прозрачные в широком спектральном диапазоне и обладающие повышенной фотостойкостью. Помимо прочего эти материалы должны быть нетоксичны, что важно для применения в медицине, особенно при использовании внутри живого организма. С этой точки зрения перспективными являются твердые растворы системы AgBr–AgI, которые, по сравнению с широко используемым AgCl–AgBr, могут повысить фотостойкость и расширить до 25 мкм спектральный диапазон работы инфракрасных волоконных зондов.

Для эванесцентной ИК-спектроскопии одним из важных параметров является глубина проникновения в исследуемую среду аналитического инфракрасного сигнала. Глубина проникновения зависит как от угла падения луча на границу раздела сред, так и от показателей преломления среды и чувствительного оптического элемента, контактирующего с исследуемой средой. Угол падения определяется числовой апертурой световода и радиусом его загиба. В свою очередь числовая апертура также зависит от показателей преломления сердцевины и оболочки световода. Поэтому важнейшим параметром для создания высокоэффективных волоконных датчиков для ИК Фурье спектроскопии является определение показателя преломления.

Для этого изготовлена лазерная установка, реализующая метод Майкельсона и позволяющая проводить исследование показателя преломления вертикально поляризованным

излучением на длине волны 10,6 мкм. Данная установка наряду с ИК-Фурье спектрометром позволит быстро и достоверно определить показатель преломления различных образцов оптических кристаллов.

Проведена успешная калибровка установки для исследования показателя преломления на основе интерферометра Майкельсона. В качестве проверочного материала использовался монокристалл кремния. В результате определения показателя преломления на длине волны 10,6 мкм для монокристалла кремния показатель преломления составил  $n = 3,419 \pm 0,002$ , что совпадает со справочными значениями  $n = 3,42$ .

Впервые были определены показатели преломления (при длине волны  $\lambda = 10,6$  мкм, вертикально поляризованное излучение) поликристаллических пластин твердых растворов системы AgBr–AgI и уточнены показатели преломления для системы AgCl–AgBr (см. таблицу 1). Полученные данные необходимы для создания световодов, используемых в ИК Фурье спектроскопии в качестве волоконных зондов для непрерывного мониторинга химического состава в медицине и промышленности.

Показатели преломления кристаллов

Состав	Показатель преломления
AgCl <sub>0,25</sub> Br <sub>0,75</sub>	2,13±0,01
AgCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub>	2,06±0,01
AgBr <sub>0,8</sub> I <sub>0,2</sub>	2,30±0,07
AgBr <sub>0,9</sub> I <sub>0,1</sub>	2,24±0,05
AgBr <sub>0,98</sub> I <sub>0,02</sub>	2,17±0,05

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10063).

1. Salimgareev D.D. Crystals of AgBr–TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> system: Synthesis, structure, properties and application // Materials Today Communications. 2019., V. 20., P. 100551.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БОРСОДЕРЖАЩИХ  
УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ  
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА  
ПЛОТНОСТИ**

*Е.Ю. Бобкова<sup>1</sup>, М.Б. Шундалов<sup>2</sup>, Д.Н. Меняйлова<sup>2</sup>,  
М.А.Ксенофонтов<sup>1</sup>, Л.Е. Островская<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>НИУ Институт прикладных физических проблем  
им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета,  
г. Минск, Белоруссия*

*<sup>2</sup>Белорусский государственный университет,  
г. Минск, Белоруссия  
lab\_dozator@mail.ru*

Методом ИК-спектроскопии с привлечением квантово-химических расчетов (метод DFT) исследованы полиуретановые композиты с борной кислотой. Анализ ИК-спектров (ИКС) композитов, позволил установить, что при введении наполнителя растет интенсивность длинноволнового крыла широкой полосы в области 1775–1625 см<sup>-1</sup>, относящейся к валентным колебаниям карбониллов  $\nu(\text{C}=\text{O})$  уретановой, амидной, сложной эфирной групп, связанных водородными связями. В области 1510–1550 см<sup>-1</sup> изменяется контур сложной полосы, обусловленной колебаниями с участием уретановой группы  $\nu(\text{амид II})$  и ароматического кольца. Наблюдаемые в ИКС изменения могут быть вызваны как образованием сетки водородных связей с участием соединений бора, так и взаимодействием борной кислоты с образованием межмолекулярных комплексов боратов или бороксинов.

Для объяснения наблюдаемых спектральных изменений, предложены структурные модели (фрагменты I–III), для которых выполнены квантово-химические расчёты. При этом, предварительно рассчитаны ИКС изолированных молекул бороксина и фрагмента полиуретановой цепочки.

Фрагмент I построен соединением участков полимерных цепочек через образование бороксинового кольца ( $\text{B}_3\text{O}_3$ ) при участии концевых гидроксильных групп. Фрагмент II – соединением участков полимерных цепочек с образованием бороксидной группы ( $\text{BO}_3$ ). Фрагмент III – соединением

полимерных цепочек через атомы азота уретановой группы и структуру бороксина.

Анализ теоретических колебательных спектров моделей I и II позволил установить, что в случае образования межмолекулярных связей через структуру бороксина (модель I) в спектре наблюдается интенсивная полоса  $1415\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям бороксинового цикла, которая отсутствует при образовании межмолекулярных связей через бороксидную группу (модель II). При этом в обоих случаях наблюдается смещение  $\Delta\nu = 60\text{ см}^{-1}$  в длинноволновую область спектра полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , ответственной за колебания карбонила полиэфирной группы, расположенной возле атома бора, по отношению к  $\nu(\text{C}=\text{O})$  валентного колебания карбонила уретановой группы. При оптимизации геометрии модели III образование комплекса не происходило вследствие стерических затруднений.

В экспериментальном спектре композита наблюдается длинноволновое плечо  $1650\text{ см}^{-1}$  только у полосы  $1700\text{ см}^{-1}$ , ответственной за  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбонила уретановой группы и отсутствуют существенные изменения в области  $1350\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний бороксинового кольца. Исходя из этого, при формировании уретанового композита с борной кислотой наиболее вероятным представляется образование межмолекулярных связей с участием бороксидной группы  $\text{BO}_3$ . Полученный результат согласуется с данными по синтезу полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты. При этом спектроскопические, термографические и квантово-химические исследования борсодержащих композитов на основе алкилрезорцинов [1] показали, что образование связей в полимере осуществляется через бороксиновое кольцо. Различия в способе связывания, на наш взгляд, обусловлены в два раза более высоким содержанием гидроксильных групп в составе алкилрезорцина.

1. Бобкова Е.Ю., Васильева В.С. и др. Молекулярная структура бороксин-содержащих фенольных полимеров // Свиридовские чтения, 8-я Международная конференция по химии и химическому образованию. Минск. 2018., С. 102–104.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЭТИНИЛФЕНИЛСИЛАНОВ

*Т.Н. Даниленко<sup>1</sup>, М.М. Татевосян<sup>2</sup>, В.Г. Власенко<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Донской государственной технической университет,  
г. Ростов-на-Дону, Россия*

<sup>2</sup>*НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия  
tdanil1982@yandex.ru*

В работе проведено исследование электронного строения и особенностей межатомных химических взаимодействий в соединениях кремния с этинильными и фенильными группами. Путём компьютерного моделирования в сравнении с экспериментальными данными фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии составлены энергетические корреляционные диаграммы атома кремния и функциональных групп (см. рисунок 1).

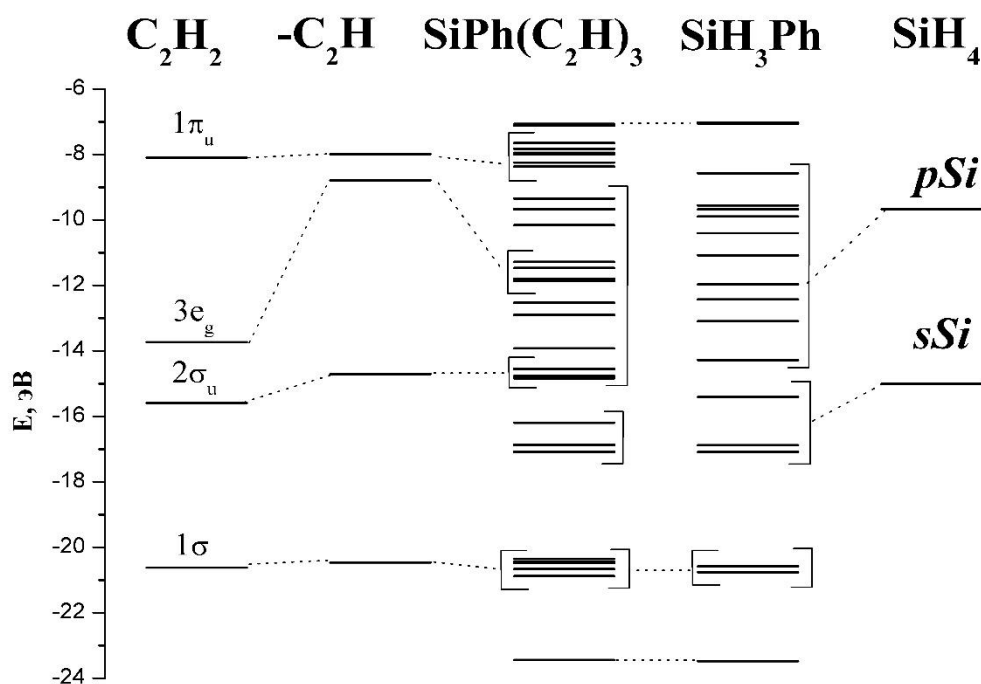


Рис. 1. Энергетическая корреляционная диаграмма МО для валентной полосы SiPh(C<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>, молекул C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>[1], SiH<sub>4</sub>, SiH<sub>3</sub>Ph [2] и радикала C<sub>2</sub>H, в интервале энергий -6...-24 эВ

Построены распределения плотностей электронных состояний (РПЭС) и 3D-изоповерхности молекулярных

орбиталей  $\text{SiPh}(\text{C}_2\text{H})_3$  валентной области. Расчёты выполнены в приближении теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP и базиса 6-311G\*\* (GAUSSIAN-03).

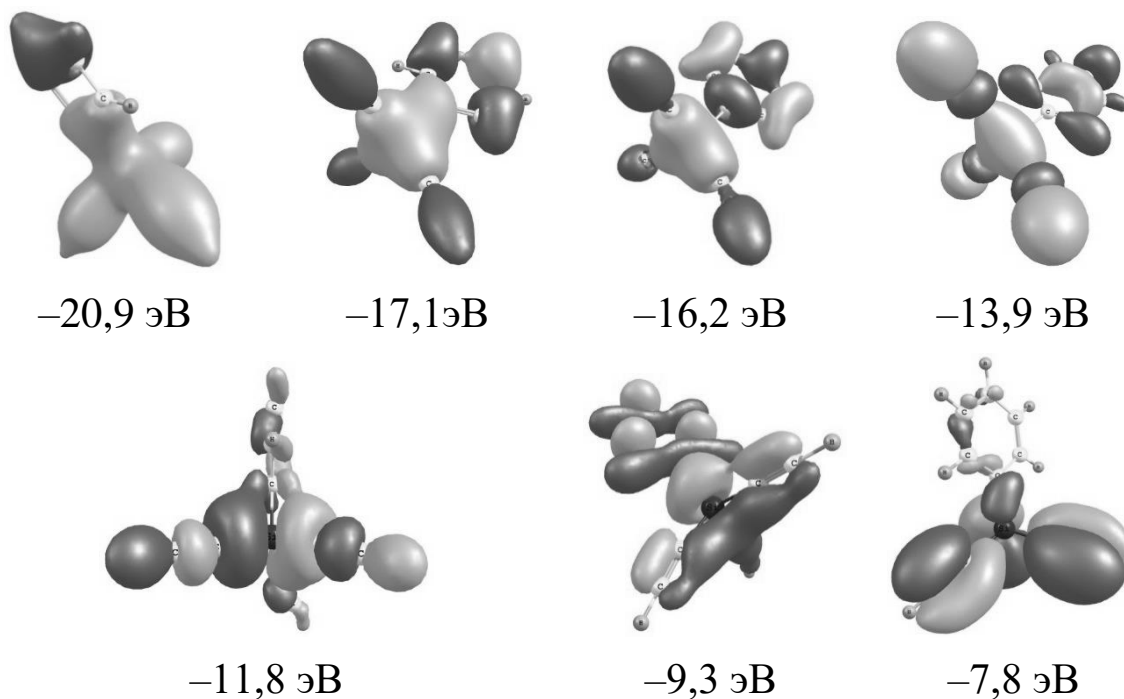


Рис. 2. 3D-изоповерхности основных связывающих молекулярных орбиталей  $\text{SiPh}(\text{C}_2\text{H})_3$

Определены основные типы межатомных электронных взаимодействий, которые обеспечивают химические связи с функциональными группами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр/2020-01-ИФ).

1. Muller J., Arneberg R., Agren H., Manne R. Theoretical and experimental studies of the valence photoelectron spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_2$  // J. Chem. Phys. 1982., V. 77., P. 4895–4902.

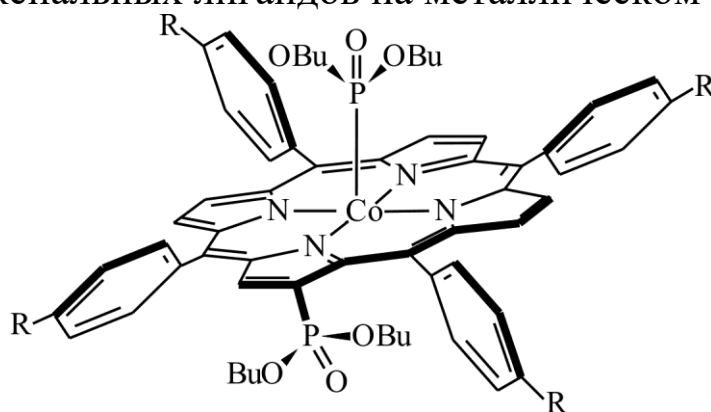
2. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. Исследование электронного строения фенилсиланов методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов // Журнал структурной химии. 2012., Т. 53., № 5., С. 916–923.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕДОКС СВОЙСТВ Н-БУТОКСИФОСФОРИЛПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТ В РЕАКЦИИ С ПЕРОКСИДАМИ

*С.В. Зайцева, С.А. Зданович, А.Н. Киселёв, С.А. Сырбу*  
*Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия*  
*svz@isc-ras.ru*

Нарушение контроля уровня генерации активных форм кислорода в организме может быть следствием расбалансировки состояния его про- и антиоксидантных систем. Бесконтрольное инициирование свободнорадикального окисления приводит к патологическому изменению и разрушению клетки. Одним из возможных способов редуцировать гиперсинтез активных форм кислорода является введение в организм синтетических аналогов природных окислительных ферментов и низкомолекулярных антиоксидантов.

При моделировании имитаторов каталаз и пероксидаз широко используются порфирины и их аналоги. Активность и селективность порфиринов металлов зависят от модификации периферии макроциклического лиганда и окружения его координационного центра. Так, редокс-свойства порфиринов кобальта и приоритетное прохождение окислительных реакций по металлу или макроциклу находятся в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей и их числа, а также от наличия аксиальных лигандов на металлическом центре [1, 2].



Спектральными методами исследована реакция н-бутоксифосфорилпорфиринов кобальта в реакции с пероксидами в дихлорметане и ацетонитриле при 298 К.

Определены кинетические параметры и предложен возможный механизм исследуемого редокс-процесса. Установлено, что в ходе реакции образуется высокоактивная форма порфирина кобальта, способная окислять пероксид водорода. Показано влияние  $P(O)(O\text{But})_2$ - и  $\text{CH}_3\text{O}$ -групп, выступающих в качестве редокс-активаторов, на реакционную способность комплекса. Интермедиаты и продукты реакции идентифицированы методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

На основании спектральных характеристик, полученных в ходе исследования, дан сравнительный анализ пероксидазной и каталазной активности *n*-бутоксифосфорилпорфиринов кобальта и незамещенного тетрафенилпорфирина кобальта. Показано, что изменение окружения внутренней координационной сферы макроцикла способствует протеканию реакции на разных редокс-центрах и, как следствие, влияет на окислительный потенциал комплекса. Это в свою очередь находит отражение в механизме и скорости редокс-процесса.

Квантово-химическим методом рассчитаны геометрические и энергетические параметры реагентов, интермедиатов и продуктов реакции окисления. Определена энергетически выгодная структура высокоактивной формы порфирина кобальта. Результаты моделирования хорошо согласуются со спектральными характеристиками исследуемого процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00369-а).

1. Милаева Е.Р. Биомолекулярное моделирование редокс-процессов с участием комплексов металлов // Российский химический журнал. 2004., Т. XLVIII., № 4., С. 20.

2. Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Simonova O.R., Zdanovich S.A., Tyurin D.V., Koifman O.I. Highly reactive  $\mu$ -carbido diiron tetra-phenylporphine oxo-species: chemical generation and the oxidation ability // Journal of Coordination Chemistry. 2018., V. 71., № 16–18., P. 2995–3009.

**СУЛЬФОЗАМЕЩЕННЫЙ  
ТИОФЕНИЛФТАЛОЦИАНИНАТ ЦИНКА:  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ  
СУБСТРАТАМИ И ПЕРОКСИДАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ**

*С.В. Зайцева<sup>1</sup>, С.А. Зданович<sup>1</sup>, О.Р. Симонова<sup>1</sup>, В.Е. Майзлиш<sup>2</sup>,  
О.И. Койфман<sup>1,2</sup>*

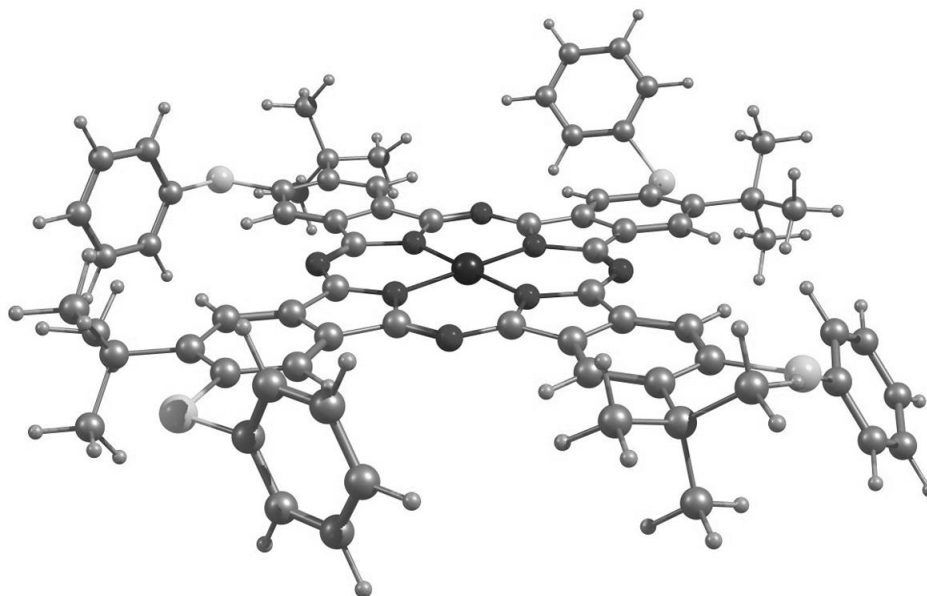
*<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия*

*<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново, Россия*

*svz@isc-ras.ru*

Создание синтетических молекулярных систем, имитирующих природные реакции и окислительные ферменты, позволяет расширить диапазон новых веществ и материалов с улучшенными практически значимыми свойствами для фармакологии и биомедицины. С этой точки зрения, тетрапиррольные комплексы металлов, играющие важнейшую роль в биологических процессах, могут быть успешно использованы в качестве модели активного сайта природных ферментов. Для развития представлений о механизмах, протекающих в биологических системах, и направленного поиска функциональных моделей, способных выступать в качестве биокатализаторов ферментативных реакций, в работе спектрофотометрически исследованы субстратная специфичность сульфозамещенного тиофенилфталоцианината цинка [1] по отношению к азотсодержащим лигандам и его редокс-превращения в реакции с пероксидами.

Обратимое связывание сульфозамещенным фталоцианинатом цинка биологически активных субстратов сопровождается четким спектральным откликом на изменение состава комплекса, который различается в зависимости от природы субстрата. Эта способность позволяет использовать такие соединения в качестве рецепторов на подобные молекулы. Дана оценка субстратной специфичности комплекса и показано влияние электронных и конформационных факторов реагентов на устойчивость донорно-акцепторной связи металл–субстрат в продуктах реакции межмолекулярного взаимодействия. Образование молекулярного комплекса подтверждают ИК- и масс-спектры.



Изучена реакция активации пероксидов фенилсульфанилзамещенным фталоцианинатом цинка. Проведен сравнительный анализ каталитических свойств цинкового комплекса и незамещенного аналога. Показано, что модификация макрогетероциклического лиганда за счет введения в его периферию дополнительных электроно-донорных групп и изменение окружения координационного центра позволяет варьировать активность биомиметической системы. Исследована пероксидазная активность сульфозамещенного фталоцианината цинка в реакции окисления терпеновых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке темы научно-исследовательских работ ИХР РАН № 0092-2014-0002.

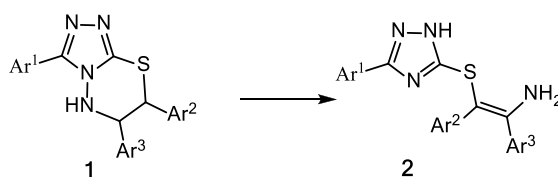
1. Майзлиш В.Е., Тихомирова Т.В., Знойко С.А., Александрыйский В.В., Вашурин А.С., Шапошников Г.П. Синтез и свойства тетра(4-трет-бутил-5-фенилсульфанил)фталоцианинов и их производных // Журнал общей химии. 2018., Т. 88., № 4., С. 655–661.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТОХРОМИЗМА  
ПРОИЗВОДНЫХ

2-[(3-Ar-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ИЛ)ТИО]ЭТАНИМИНОВ

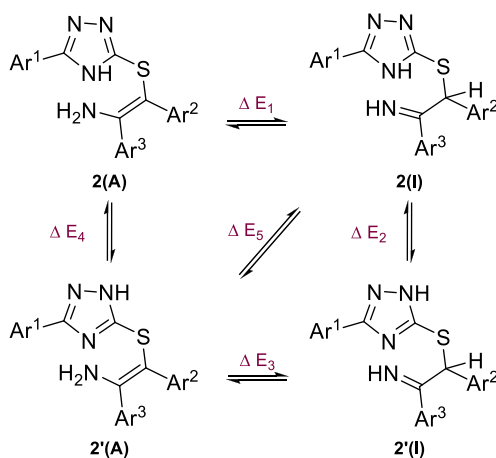
*А.А. Колодина, М.С. Галкина, А.А. Цатурян, И.Г. Бородкина,  
Е.В. Ветрова, А.Г. Березная, А.В. Метелица*  
НИИ физической и органической химии ЮФУ,  
г. Ростов-на-Дону, Россия  
*akolodina@sfedu.ru*

Ранее нами было установлено, что действие сильных оснований ведет к раскрытию тиадiazинового цикла соединений **1** через разрыв связи N–N с образованием енаминов **2** [1, 2]. Полученные соединения **2** представляют собой новый класс бидентатных хелатирующих лигандов.



Было обнаружено, что соединения **2** проявляют положительный сольватохромизм. С помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H показано, что в соединениях **2** реализуются два вида таутомерии: amino-иминная и прототропная азольная.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования сольватохромного эффекта соединений **2**.



Таутомерные переходы соединений **2**

Рассчитаны полные энергии четырех таутомерных форм (см. рисунок) соединений **2** в различных средах и определены стабилизирующие факторы. Установлено, что **2**(А) амино таутомер обладает наименьшей суммарной энергией как в газовой фазе, так и в органических растворителях. Разница в энергии между таутомерными формами не превышает 10 ккал/моль, что приводит к равновесию между таутомерами.

Методом динамического ЯМР был оценен энергетический барьер перехода иминной формы соединения **2** в аминную, который составил 12,94 ккал/моль, что объясняет наблюдаемую легкую интерконверсию между таутомерами.

Данные УФ-спектроскопии соединений **2** показали, что увеличение полярности растворителя, а также его водород-акцептирующих свойств, приводит к положительному сольватохромизму, что согласуется с теоретическими расчетами стабилизации таутомерной иминоформы.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства соединений **2**. Установлена корреляция между RedOx-свойствами и рассчитанными значениями энергетической щели ВЗМО – НСМО соответствующей таутомерной формы.

В результате установлено, что положительный сольватохромный эффект соединений **2** обусловлен таутомерными переходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ Грант 20-33-70082 Стабильность.

1. Колодина А.А., Гапоненко Н.И., Лесин А.В. Синтез и раскрытие тиadiaзинового цикла 6,7-дигидро-5*H*-1,2,4-триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тиadiaзинов // Изв. АН. Серия химическая. 2008., № 6., С. 1249–1252.

2. Kolodina A.A., Tsaturyan A.A., Galkina M.S., Borodkina I.G., Vetrova E.V., Demidov O.P., Berezhnaya A.G., Metelitsa A.V. 6,7-Dihydro-5*H*-1,2,4-triazolo[3,4-*b*][1,3,4]thiadiazine ring cleavage and tautomerism of the products: experimental and theoretical study // Chemisry Select. 2020., V. 5., № 12., P. 3586–3592.

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  
И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
БЕРИЛЛИЯ И КАДМИЯ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ**

*А.М. Пашаджанов, Н.И. Исмаилов, М.М. Агамалиева,  
Ш.М. Байрамов, Г.Г. Аббасова*

*Институт катализа и неорганической химии  
НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан  
aydin.pashajanov@gmail.com*

Реальная возможность определения микроэлементов при анализе природных объектов зависит от предельно допустимых концентраций (ПДК) микроэлементов в анализируемых объектах и пределов обнаружения их при использовании той или иной методики атомно-абсорбционного анализа. Наиболее актуальная задача охраны окружающей среды – контроль за содержанием токсичных элементов, в том числе бериллия и кадмия в природных объектах. Прямому атомно-абсорбционному определению нанограммовых количеств кадмия и бериллия в природных объектах мешают сопутствующие элементы. Одним из перспективных способов повышения селективности и чувствительности атомно-абсорбционного метода является сочетание его с экстракцией. С этой целью было изучено экстракционное концентрирование микроколичеств Be и Cd в природных водах и почвах с помощью азопроизводных пара-трет-бутилфенола. Для выбора оптимальных условий экстракции изучали зависимости степени извлечения Be и Cd от рН раствора, концентрации реагента, соотношения объемов органической и водной фаз, времени их контактирования и природы растворителя. Установлено, что бериллий и кадмий с 2-гидрокси-5-Т-бутилфенол-4'-нитроазобензолом образуют окрашенные комплексы, экстрагирующиеся различными органическими растворителями, лучшими из которых оказались хлороформ и бутанол. Максимальное светопоглощение комплексов бериллия и кадмия наблюдается в интервале 380–420 нм, сам реагент в этих же условиях максимально поглощает при 360 нм. Оптимальное значение рН комплексообразования и экстракции комплексов бериллия равно 4,5–5,0 а для комплексов

кадмия – 10,0. Ионы Be и Cd максимально связываются в комплексы Be–R, Cd–R при двукратном молярном избытке реагента. Молярное соотношение Me:R установили методами Асмуса и сдвига равновесия. Оба метода однозначно показывают, что соотношение Me:R в составе комплексов равно 1:2. Методом Назаренко найдено, что в процессе комплексообразования из каждой молекулы реагента выделяется один протон. Молярные коэффициенты светопоглощения Be–R, Cd–R, рассчитанные по методу насыщения, равны 32000 и 23000 соответственно. Установлено влияние посторонних ионов на точность определения указанных элементов. На основании экспериментальных данных разработаны методики экстракционно-атомно-абсорбционного и экстракционно-фотометрического определения Be и Cd в природных водах и почвах после концентрирования с 2-гидрокси-5-Т-бутилфенол-4'-нитроазобензолом. По сравнению с прямым атомно-абсорбционным определением указанных элементов снижен предел обнаружения на 1,5–2 порядка. Правильность предлагаемой методики проверялась по стандартному образцу почвы и методом добавок.

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ  
С ФТАЛОЦИАНИНОМ**

*Е.Ю. Тюляева, С.В. Зайцева, Д.В. Тюрин, О.И. Койфман*

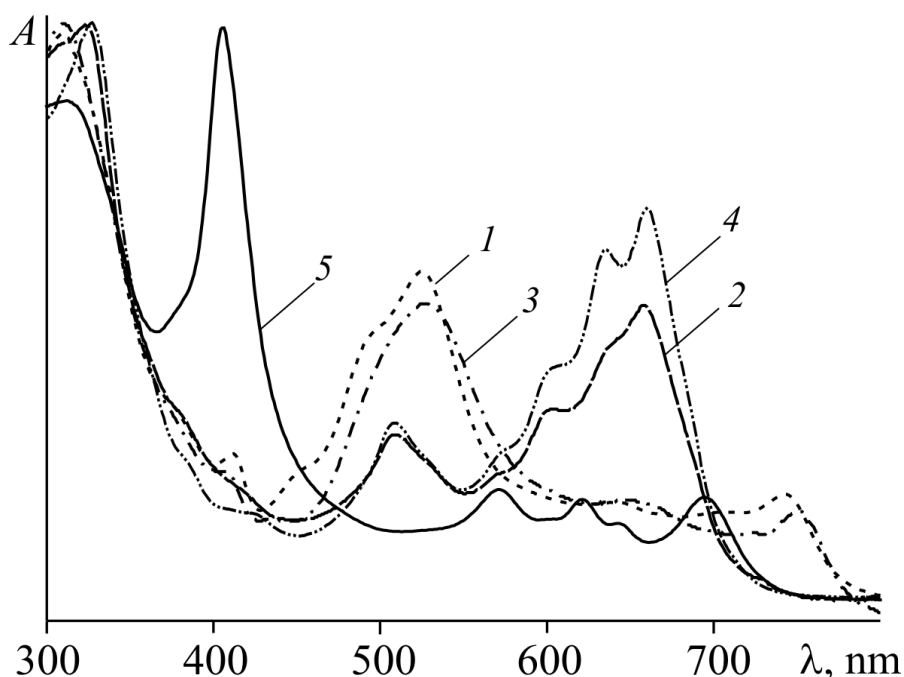
*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,*

*г. Иваново, Россия*

*teu@isc-ras.ru*

Стабильные мономерные фталоцианиновые комплексы рутения в степени окисления +3 и выше малоизучены в отличие от порфириновых аналогов. Сложности синтеза, как правило, связаны с окислением макролиганда в ходе синтеза. Биядерные мостиковые структуры, включающие в себя рутений(IV) в тетрапиррольном окружении, напротив, хорошо известны и устойчивы [1].

Комплекс рутения(III) с тетра-*трет*-бутилфталоцианином синтезирован спеканием 4-*трет*-бутилфталонитрила и  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , предварительно прокипяченного в этаноле, при 150 °C в доступе воздуха. Выделенный методом колоночной хроматографии с использованием  $\text{CHCl}_3$   $(\text{EtO})(\text{O}_2)\text{Ru}(\text{tBu})_4\text{Pc}$  охарактеризован методами УФ-видимой, ИК-спектроскопии, ЭПР, MALDI TOF спектрометрии и электрохимии. Комплекс устойчив на воздухе, однако вступает в реакции с координирующими и хлорсодержащими растворителями, о чем свидетельствует различие его ЭСП в растворителях различной природы (см. рисунок). В электронодонорных ДМФА,  $\text{CH}_3\text{CN}$  происходит замещение аксиального лиганда  $\text{EtO}^-$  на молекулу растворителя L и восстановление центрального катиона металла до Ru(II) с образованием  $(\text{L})(\text{O}_2)\text{Ru}(\text{tBu})_4\text{Pc}$ . При растворении в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  комплекс образует окисленную по макроциклическому лиганду форму соединения Ru(II). Существование  $\pi$ -катион радикала подтверждено методами ЭПР- ( $g = 2,00$ ) и ИК-спектроскопии ( $\nu = 1360 \text{ см}^{-1}$ ). В докладе представлена схема превращений исходного соединения с участием молекул и радикалов растворителя и молекулярного кислорода.



ЭСП  $(\text{EtO})(\text{O}_2)\text{Ru}(\text{tBu})_4\text{Pc}$ :  $\text{CCl}_4$  (1),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3), ДМФА (4);  $(\text{tBu})_4\text{PcRu}^{\text{IV}}=\text{C}=\text{Fe}^{\text{IV}}\text{TPP}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (5)

Впервые по методике [1] из мономерных  $\text{ClFeTPP}$  (50 мг, 0,07 ммоль) и  $(\text{tBu})_4\text{PcRu}$  (50 мг) в среде изопропанол/КОН синтезирован димерный гетероядерный гетеролептический комплекс  $(\text{tBu})_4\text{PcRu}^{\text{IV}}=\text{C}=\text{Fe}^{\text{IV}}\text{TPP}$  (выход 20%). ЭСП в  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $I_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 698 (4,67), 648 (5,48), 623 (4,68), 572 (4,68), 408 (5,41), 313 (5,32). ИК-спектр (НПВО)  $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  996 ( $\nu_{\text{as}} \text{Fe}=\text{C}=\text{Ru}$ ), 458 ( $\text{Fe}-\text{N}_{\text{TPP}}$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , вн. ст. ГМДС)  $\delta$  м.д.: 8,81 s (8H, пиррол) 8,32 s (4H, Pc), 8,21 м (8H, Ph), 7,85 м (4H, Ph), 7,68–7,44 м (8H, Pc), 2,19–1,76 м (36H, tBu). ESI-MS:  $m/z$   $[\text{TPPFe}=\text{C}=\text{Ru}(\text{O})\text{Pc}(\text{tBu})_4]^+ = 1534,3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-03-00617-а.

1. Kienast A., et al.  $\mu$ -Carbido diporphyrinates and diphthalocyaninates of iron and ruthenium // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1997., V. 1., № 2., P. 141–157.

МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
В ИЗУЧЕНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
МОНО- И БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ

*Е.Ю. Тюляева, С.В. Зайцева, С.А. Зданович, О.И. Койфман*

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,*

*г. Иваново, Россия*

*teu@isc-ras.ru*

Комплекс рутения(III) с тетра-*трет*-бутилфталоцианином  $(EtO)(O_2)Ru(tBu)_4Pc$  (1) синтезирован спеканием 4-*трет*-бутилфталонитрила и  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ , предварительно прокипяченного в этаноле, при 150 °С в доступе воздуха и выделен методом колоночной хроматографии. В хлорсодержащих растворителях  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  на свету в процессе реакций с участием радикалов растворителя и молекулярного кислорода комплекс 1 образует  $\pi$ -катион-радикальную форму  $[Ru(tBu)_4Pc]^{*\cdot+}$  (сигнал в ЭПР  $g = 2,00$ ; полоса в ИК-спектре  $\nu = 1360 \text{ см}^{-1}$ ). Методами УФ-видимой, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и электрохимии изучена реакция окислительного разложения  $\beta$ -каротина в присутствии этой частицы без введения окислителя.

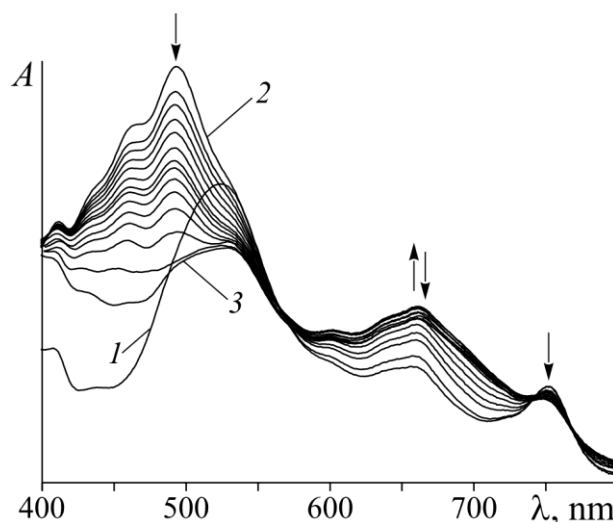


Рис. 1. Изменение ЭСП в системе 1– $\beta$ -каротин в  $CH_2Cl_2$ .  $[Ru(tBu)_4Pc]^{*\cdot+}$  до и после реакции с  $\beta$ -каротином (1 и 3);  $[Ru(tBu)_4Pc]^{*\cdot+} + \beta$ -каротин (2)

Димерный гетероядерный гетеролептический комплекс ( $t\text{Bu}$ )<sub>4</sub>PcRu<sup>IV</sup>=C=Fe<sup>IV</sup>TPP (**2**), впервые полученный по методике [1], также способствует окислительной деструкции β-каротина. Реакция изучена количественно в системах **2**–β-каротин (см. рисунок 2) и **2**– $t\text{BuOOH}$ –β-каротин. В первой системе соединение **2** в ходе реакции сохраняет димерную структуру.

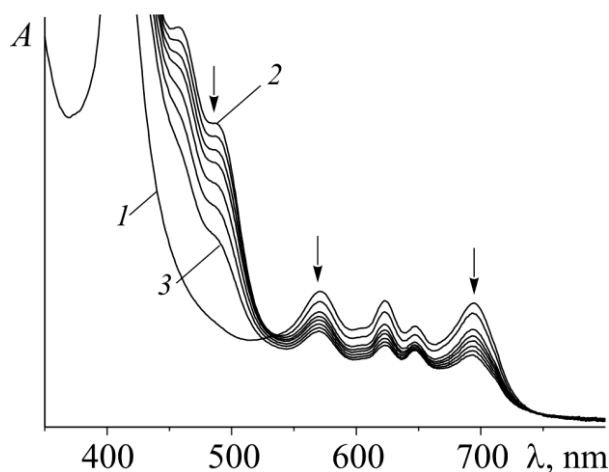


Рис. 2. Изменение ЭСП в системе **2**–β-каротин в бензоле

При участии  $t\text{BuOOH}$  в реакционной смеси образуются окисленные и/или радикальные частицы, способствующие одновременному окислению β-каротина и  $t\text{BuOOH}$  с выделением O<sub>2</sub>. Реакции протекают через стадию координации молекул перекиси на металлоцентрах. Это подтверждается проведением реакции в присутствии N-оснований (имидазола и его метил-производных), которые, координируясь в аксиальных положениях соединения **2**, препятствуют дальнейшему присоединению молекул перекиси и, тем самым, образованию окисленных форм комплекса. В докладе представлены значения констант скорости и предполагаемые схемы изученных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-03-00617-а.

1. Kienast A. et al.  $\mu$ -Carbido diporphyrinates and diphthalocyaninates of iron and ruthenium // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1997., V. 1., P. 141–157.

**UV-VIS AND FT IR STUDY OF COMPLEX FORMATION  
BETWEEN ISONIAZID AND DIMETHYLSULFOXIDE  
OR DIETHYLSULFOXIDE**

*G.A. Shahinyan, Z.K. Papanyan, S.A. Markarian*

*Yerevan State University, Yerevan, Armenia*

*g.shahinyan@ysu.am*

UV-Vis and FT IR were used to study the solutions of isoniazid (INH) in dimethylsulfoxide (DMSO) and diethylsulfoxide (DESO). INH is known as an effective and widely used antituberculostatic agent for complex treatment of tuberculosis. On the other hand the intermolecular interactions in drug solutions strongly affect the pharmacological properties of drugs, therefore the physiological action of drug may be revealed by the systematic study of physicochemical properties of drug solutions.

The biomedical applications of DMSO are well-known. From in vitro susceptibility of *M. tuberculosis* in the presence of INH-DMSO solution it was found that INH and DMSO have a synergetic relation between them and are more potent in combination [1].

From detailed analysis of FT IR spectra of INH in DMSO and DESO the complex formation through hydrogen bonds between INH and sulfoxide molecules was revealed. Moreover the addition of INH breaks the self-association between sulfoxide molecules and a new band appears due to the complex formation between DESO (DMSO) and INH. From UV-Vis spectra it was revealed that the interaction between  $\text{NH}_2$  group of INH and SO group of DESO is stronger compared with DMSO. In DESO the absorption band is red shifted due to the decrease of energetic difference between HOMO and LUMO.

1. Markarian S.A., Evangelopoulos D., Harutyunyan L.R., Pepoyan E.K., Guzman J.D., McHugh T.D., Bhakta S. The properties of solutions of isoniazid in water and dimethylsulfoxide // *J. Solution Chem.* 2012., V. 41, P. 1462–1476.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНА КОБАЛЬТА(II)  
С ФЕНИЛАЛАНИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ*****Г.С. Григорян****Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения**gevsgrig@ysu.am*

С целью получения экспериментальных закономерностей и сравнительных данных нами продолжаются исследования межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования “металлов жизни” первого переходного ряда с аминокислотами природного происхождения в водных растворах при различных условиях [1]. В данной работе приведены результаты исследований комплексообразования иона кобальта(II) с фенилаланином (Phe) в водной среде методами ИК- и электронной спектроскопии.

ИК-спектроскопические исследования проводились с использованием растворов D<sub>2</sub>O. ИК-спектры регистрировались в области от 950 до 2000 см<sup>-1</sup> с использованием KRS стекол. Показано, что присутствие Co<sup>2+</sup> в системе Phe+D<sub>2</sub>O приводит к возрастанию частоты антисимметричного валентного колебания группы –COO<sup>-</sup> аминокислоты ( $\nu_{\text{антис.}} = 1619 \text{ см}^{-1}$ ) на 30 см<sup>-1</sup> и, одновременно, к падению частоты симметричного валентного колебания той же группы ( $\nu_{\text{сим}} = 1499 \text{ см}^{-1}$ ) на 48 см<sup>-1</sup>. Эти данные указывают на то, что карбоксилат-анион становится более асимметричным, что связано с сильным взаимодействием иона кобальта(II) с атомом кислорода карбоксилат-иона, т.е. в системе Co<sup>2+</sup>+Phe+D<sub>2</sub>O происходит комплексообразование.

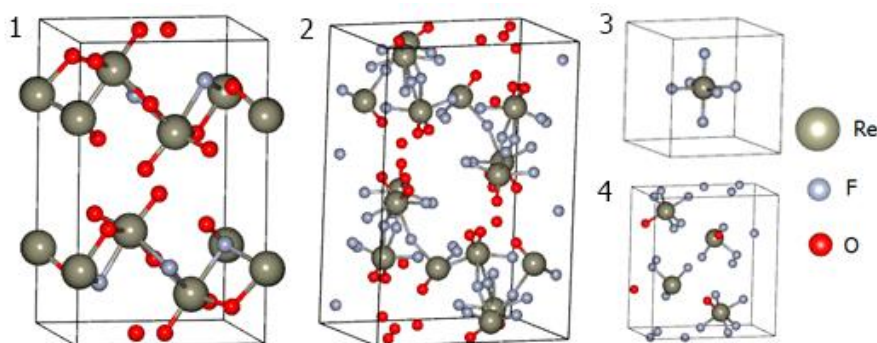
Для определения состава образующегося комплекса в системе Co<sup>2+</sup>+Phe+H<sub>2</sub>O был применен метод электронной спектроскопии. Методом насыщения установлено, что в зависимости от pH среды между ионом кобальта(II) и Phe образуются комплексы составов 1:1 и 1:2. На основании полученных данных предложены структуры бидентантных хелатных комплексов состава 1:1 и 1:2.

1. Grigoryan G.S., Grigoryan S.K., Martiryan D.A. Kinetics of cumene hydroperoxide catalytic decay in aqueous solution in the presence of copper ion (II) and tryptophan // Proceedings of the YSU (Chemistry and Biology). 2019., V. 53, № 2., P. 75–80.

## ELECTRONIC STRUCTURE OF SOME FLUORIDES AND OXYFLUORIDES OF RHENIUM

*A.A. Dotsenko, V.V. Balabon, A.A. Komissarov, V.A. Yashin*  
*Far eastern federal university, Vladivostok, Russia*  
*dotsenko.aa@dvfu.ru*

This work is devoted to the study of the electronic structure of valence band of some fluorides and oxyfluorides rhenium(VI) using the methods of ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and density functional theory (DFT). The work presents theoretical and experimental UV spectra, data on the geometry of compounds, the composition of molecular orbitals (MO), density of states (DOS) and band structure. In the mid-70s in Leningrad State University on the developed spectrometer by F.I. Vilesov, V.I. Kleimenov and S.P. Lopatin, V.I. Vovna obtained ultraviolet photoelectronic spectra of some fluorides and oxyfluorides rhenium synthesized by A.S. Dudin in Moscow Institute of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev [1, 2].



The structure of the unit cells: 1 –  $\text{ReO}_3\text{F}$ , 2 –  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ , 3 –  $\text{ReF}_6$ ,  
4 –  $\text{ReOF}_5$

It is known that rhenium fluorides have a number of specific properties that make it difficult to secretion them in their pure form, they are very sensitive to moisture and many of them are reduced even by inactive metals such as iron and nickel. Rhenium is the only metal capable of forming stable halogen derivatives in the oxidation state +6 and +7. Used in manufacture of active elements of semiconductor quantum generators and qubit systems for quantum computers. At low temperatures, rhenium oxifluorides and fluoride experience phase

transition sequences associated with orientation ordering of octahedral ions. The nature of the distorted phases is different. In fluoride systems, they are ferroelastics, and in oxifluorides both ferroelastic and ferroelectric structures are known [3]. Due to the lack of details in the description of the mechanism of migration excitation energy and the interaction "structure – property", it is necessary to understand: the electronic structure, the influence of composition and structure on the physicochemical properties and characteristics materials. The established relationship between spectral and structural properties of compounds with their electronic structure and the orbital nature of chemical bonds will help to clarify the understanding of the issues described above and to carry out directed synthesis of new materials with predetermined characteristics and properties. The electronic structure was calculated in the DFT approximation using the Quantum Espresso and FireFly software packages, according to our proposed methods [4].

The research is carried out using the equipment of the shared research facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University.

The research is carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FZNS-2020-0003 № 0657-2020-0003).

1. Vilesov F.I., Lopatin S.N. Photoelectron spectrometer // Journal of Technical Physics. 1972., V. XLII., № 1., P. 176–179.

2. Dudin A.S., Vovna V.I., Rakov E.G., Lopatin S.N. Synthesis and photoelectron spectra of volatile rhenium(VI) and rhenium(VII) fluorides // News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology. 1978., V. XXI., № 11., P. 1564–1566.

3. Oliver W.D., Welander P.B. Materials in superconducting quantum bits // Materials issues for quantum computation. 2013., V. 38., № 10., P. 816–825.

4. Dotsenko A.A., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Shcheka O.L., Sedakova T.V., Sergienko V.I. Halide perovskite-derived compounds  $\text{Rb}_2\text{TeX}_6$  (X = Cl, Br, and I): electronic structure of the ground and first excited states // Inorganic Chemistry. 2019., V. 58., № 10., P. 6796–6803.

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ О-ИМИНОСЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) В ДЛИННОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ

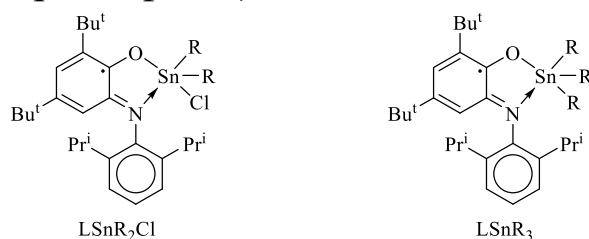
*Н.М. Хамалетдинова, И.Н. Мещерякова*

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
г. Нижний Новгород, Россия  
nadia@iomc.ras.ru*

Интерес к о-иминосемихиноновым комплексам непереходных металлов обусловлен способностью данных соединений к окислительно-восстановительным превращениям, что связано с особенностью электронного строения редокс-активного лиганда.

Сочетание современных физико-химических методов исследования (UV-Vis, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, метода РСА, измерения магнитной восприимчивости) позволяет довольно точно установить строение координационных комплексов. Дополнительным ценным источником информации для выявления структурных особенностей координационных соединений служит инфракрасная спектроскопия в области 600–100 см<sup>-1</sup>, где находится большинство собственных колебаний металл–лиганд. Интерпретация ИК-спектров в длинноволновой области позволяет установить, во-первых, структуру комплексов (особенно это актуально в случае отсутствия рентгеноструктурного анализа), а, во-вторых, с помощью наблюдаемых частот выяснить природу связи металл–лиганд.

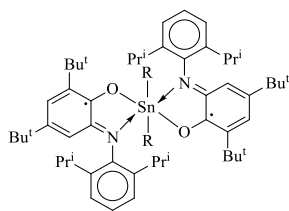
В данной работе исследованы длинноволновые инфракрасные спектры моно- и бис-о-иминосемихиноновых комплексов олова(IV) вида LSnR<sub>2</sub>Cl, LSnR<sub>3</sub> и L<sub>2</sub>SnR<sub>2</sub> (где L – 4,6-ди-*tert*-бутил-*N*-(2,6-ди-*iso*-пропилфенил)-о-иминобензохинон) (Схемы I и II).



R = Me(1), Et(2), Bu<sup>t</sup>(3), Bu<sup>t</sup>(4), Ph(5)

R = Me(6), Ph(7)

Схема I



R = Me(8), NCO(9), N<sub>3</sub>(10), Ph(11), NCS(12), Cl(13), Br(14), I(15), OH(16)

### Схема II

Теоретические колебательные спектры комплексов (1)–(16) были рассчитаны с помощью метода DFT B3LYP/DGDZVP с использованием программы Gaussian-03. При сопоставлении экспериментальных спектров с расчетными данными установлено, что для всех соединений (1)–(16) валентное колебание связи олово–азот [ $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ ] имеет частоты в интервале 340–360  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, валентное колебание  $\nu(\text{Sn}-\text{N})$  во фрагментах  $\text{SnR}_2$  (R = N<sub>3</sub> (9), NCO(10)) имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом 410  $\text{см}^{-1}$ . В спектре комплекса (12) наблюдаются две полосы поглощения 337  $\text{см}^{-1}$  и 327  $\text{см}^{-1}$ , которые по данным расчета были отнесены к валентным колебаниям  $\nu(\text{Sn}-\text{N})$  фрагмента  $\text{Sn}(\text{NCS})_2$ . Полосы поглощения деформационных колебаний  $\delta(\text{NSnN})$  соединений (9), (10) и (12) находятся вблизи 200  $\text{см}^{-1}$  и представляют собой смешанные нормальные колебания. Валентные колебания связи Sn–O [ $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ ] в спектрах моно-о-иминосемихиноновых комплексов олова(IV) (Схема I) наблюдается в виде двух полос поглощения средней интенсивности с максимумами вблизи 430 и 380  $\text{см}^{-1}$ . Положение полосы поглощения  $\nu(\text{Sn}-\text{O})$  зависит от длины связи Sn–O. В частности, удлинение данной связи на 0,2 Å в комплексе (6) по сравнению с соединениями (1)–(5), (7) приводит к смещению полосы на 20  $\text{см}^{-1}$  в длинноволновую область спектра. В спектрах бис-о-иминосемихиноновых комплексов олова(IV) (Схема II) полоса поглощения несимметричных колебаний  $\nu(\text{Sn}-\text{O})$  находится в интервале 480–470  $\text{см}^{-1}$ . Согласно проведенным расчетам, показано, что в спектрах комплексов (1)–(16) полоса поглощения с частотой 430  $\text{см}^{-1}$  соответствует сложному нормальному колебанию, состоящему из деформационных колебаний связей C–O, C–C хиноновых колец и валентных колебаний Sn–O.

В работе использованы приборы ЦКП «Аналитический центр ИМХ РАН».

**ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ  
СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДА  
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА  
С ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНОМ**

*В.А. Яшин, А.А. Доценко, А.А. Комиссаров*

*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток,  
Россия*

*iashin.va@dvfu.ru*

Интерес, проявленный к исследованию кремнийорганических соединений связан с их свойствами и разнообразием функциональных групп, связанных с атомом кремния. Мономерные и полимерные кремнийорганические соединения играют большую роль в промышленности (металлургической, химической и пр.), медицине и т.д. В последнее время большой интерес в науке вызывает получение и исследование соединений с заданной пространственной структурой, в том числе дендримеров на их основе.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования методом РФЭС и квантово-химические расчеты сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома  $\text{Cr}(\text{AcacSCl})_3$  и его соединения с винилтриметилсиланом  $\text{ViSi}(\text{CH}_3)_3$ . Эти соединения мы выбрали для определения механизма присоединения сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома к силсесквиоксану. Соединение кремния с тремя метильными группами моделирует окружение кремния в силсесквиоксане.

Исследования электронной структуры соединений проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью сверхвысоковакуумного фотоэлектронного спектрометра фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм). Расчет проводился с помощью программного комплекса Firefly 7.1G в приближении ТФП с использованием функционала B3LYP и базисного набора TZVPP без симметрии (C1).

Исследования позволяют изучить взаимодействие сульфенилхлорида ацетилацетоната хрома с винилтриметилсиланом. Оценено влияние присоединения молекулы  $\text{ViSi}(\text{CH}_3)_3$  на геометрию, эффективные заряды и энергию молекулярных орбиталей  $\text{Cr}(\text{AcacSCl})_3$ .

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3D-МЕТАЛЛОВ С ВЫСОКОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

И.Н. Щербаков<sup>1</sup>, Ю.П. Туполова<sup>1</sup>, Д.В. Корчагин<sup>2</sup>,  
В.Е. Лебедев<sup>1</sup>, В.В. Ткачев<sup>2</sup>, Л.Д. Попов<sup>1</sup>, А.В. Палий<sup>2</sup>,  
С.М. Алдошин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,  
Россия

shcherbakov@sfnu.ru

Возможность сохранения намагниченности в пределах одного парамагнитного иона в моноионных магнетиках (SIM – *single ion magnet*) обусловлена наличием барьера перемагничивания (барьера Орбаха), высота которого  $U_{eff} \sim |D| \cdot S^2$ , где  $S$  – спин основного состояния,  $D$  – аксиальный параметр расщепления в нулевом поле (ZFS – *zero-field splitting*). Таким образом, поиск эффективных SIM тесно связан с получением соединений со значительной аксиальной магнитной анизотропией. Среди ионов 3d-металлов перспективными являются ионы с электронной конфигурацией  $d^6$  ( $Fe^{2+}$ ),  $d^7$  ( $Co^{2+}$ ) в высокоспиновом состоянии благодаря высокой величине спин-орбитального взаимодействия и возможности частичного размораживания орбитального момента.

Были синтезированы комплексы хлорида, тиоцианата кобальта(II) с продуктом бис-конденсации диацетила с 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидином (L) состава  $[CoLCl_2] \cdot H_2O$  (см. рисунок 1) и  $[CoL(NCS)_2] \cdot DMSO$ .

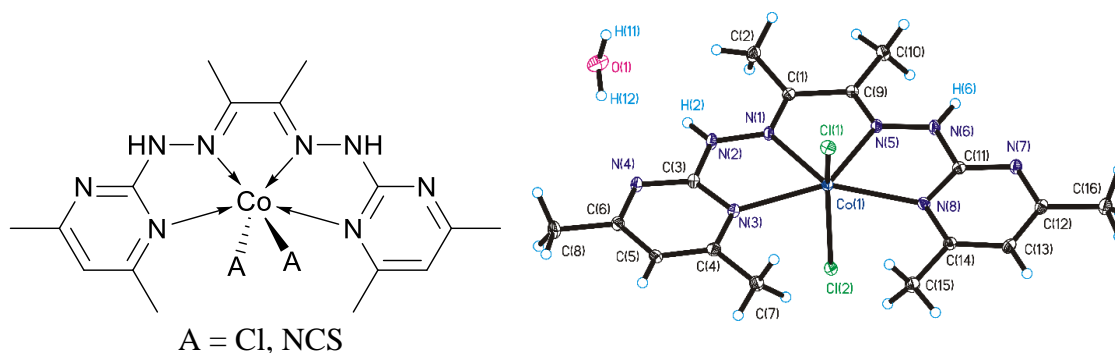
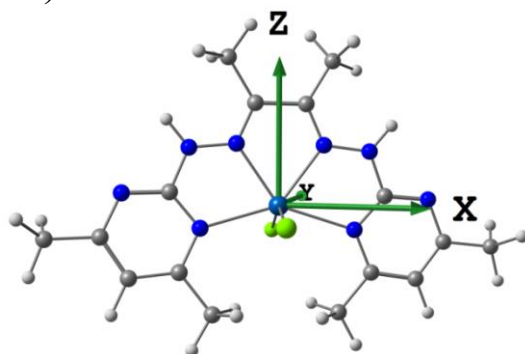


Рис. 1. Структура комплекса  $[CoLA_2]$  ( $A=Cl$ ) по данным РСА

Комплексы характеризуются значительной аксиальной магнитной анизотропией при малом ромбическом вкладе, что достигается за счет формирования стерически жестким NNNN-тетраденатным лигандом трех хелатных циклов со звенностью 5+5+5 с малой величиной валентного угла между связями при ионе металла ( $\sim 70\text{--}71^\circ$ ), что определяет большую величину угла  $\text{N}(3)\text{--Co}(1)\text{--N}(8) \sim 146^\circ$  и уменьшение угла  $\text{A}(1)\text{--Co}(1)\text{--A}(2)$  до  $\sim 145^\circ$ . В результате реализуется направленное снижение симметрии координационного полиэдра гексакоординированного  $\text{Co}(\text{II})$  до  $\text{C}_2$ , достигаемого за счет отклонения по разные стороны от плоскости лиганда L метильных групп C(7) и C(15) из-за стерического отталкивания, что приводит к формированию общей геликатоподобной конформации. В результате ось легкого намагничивания примерно совпадает с осью симметрии  $\text{C}_2$  молекулы комплекса (ось z на рисунке ниже).



Для соединений регистрируется медленная релаксация магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле при напряженности постоянного внешнего поля более 1000 Э.

Проведено квантово-химическое 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 координационных соединений сходного строения с заменой иона  $\text{Co}(\text{II})$  на  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Cr}(\text{II})$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант ВнГр – 07/2017-29).

**СЕКЦИЯ**

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ  
СУПРА- И НАНОСИСТЕМ**

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С ПОЛИФЕНОЛАМИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

*Т.Р. Усачева*

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

Актуальность исследования молекулярного комплексообразования циклодекстринов с полифенолами определяется необходимостью увеличения биодоступности фармакологически активных компонентов на основе природных флавоноидов, обладающих антиоксидантными свойствами. Известно, что в присутствии циклодекстринов растворимость флавоноидов, их устойчивость к гидролизу, термо- и окислительной деструкции повышается в результате образования комплексов включения типа “хозяин–гость”.

В данной работе исследованы взаимодействия бензойной кислоты, модельных полифенолов (кверцетин, куркумин) с  $\beta$ -циклодекстрином, гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрином и  $\gamma$ -циклодекстрином в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях, изучено сольватное состояние реагентов и получены комплексы включения в кристаллическом состоянии. Использование инструментальных методов (изотермическая калориметрия титрования, дифференциальная сканирующая калориметрия; ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия; метод межфазного распределения, сканирующая электронная микроскопия) и методов вычислительной химии позволили получить взаимно дополняющие результаты, которые могут быть применены в качестве справочных термодинамических данных для разработки технологий синтеза новых фармпрепаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ВАНТ (грант №19-53-54004) и в рамках Государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0009).

**ВЛИЯНИЕ ИОНОВ  $\text{La}^{3+}$  НА РАЗМЕРЫ  
КАТИОННОУПОРЯДОЧЕННЫХ КЛАСТЕРОВ И СПОСОБ  
РЕАЛИЗАЦИИ 1:1-УПОРЯДОЧЕНИЯ В КЕРАМИКЕ  
(1-x)PMN–xLMN**

*Э.А. Бикяшев, Н.Б. Дармаева, И.Л. Шукаев, А.А. Побежимова*  
*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*  
*eabikyashev@yandex.ru*

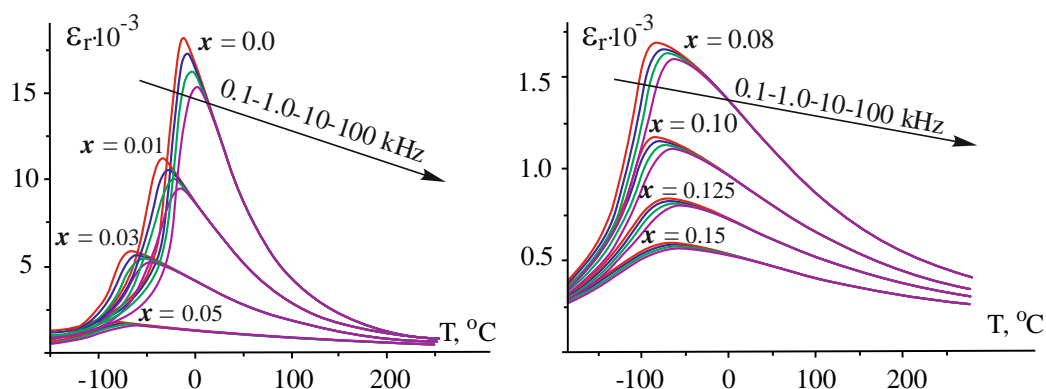
Твердые растворы на основе магнониобата свинца ( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ; PMN) долгие годы остаются центральными и особыми объектами исследований в области физики и химии твердого состояния. Основная теоретическая проблема, носителем которой является магнониобат свинца – уникальное сочетание видов структурной самоорганизации, наблюдающихся на атомном, наномасштабном и макроскопическом уровне. В структуре PMN методами ЯМР и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) обнаружены два типа наномасштабных кластеров:

- Полярные наноразмерные области (PNR) с локальной ромбоэдрической симметрией (sp. gr.  $R\bar{3}m$ ). Размер PNR зависит от температуры и дополнительного легирования, в чистом PMN может достигать 10–80 нм в зависимости от метода регистрации.
- Композиционно упорядоченные области (COR) с катионным упорядочением 1:1 в B-позициях перовскитной структуры (sp. gr.  $Fm\bar{3}m$ ). Размер COR не зависит от температуры, но может управляться за счет дополнительного модифицирования (в чистом PMN ~2–5 нм в зависимости от метода регистрации).

Кроме того, преобладающую часть объема магнониобата свинца составляет псевдокубическая матрица (sp. gr.  $Pm\bar{3}m$ ), определяющая его макроскопическую симметрию.

В данной работе по модифицированной колумбитной технологии были получены твердые растворы (1-x)PMN-xLMN в интервале  $0 \leq x \leq 0,25$ . Установлено, что вплоть до 17,5 ат.% лантана они сохраняют кубическую симметрию. В зависимости от режима охлаждения сверхструктурные рентгено-дифракционные рефлексы, соответствующие 1:1 B-катионному

упорядочению, обнаружены при содержании ионов  $\text{La}^{3+}$  от 3 и 2 ат.%, соответственно. Однако их интегральная ширина поначалу значительно превосходит аналогичные значения для фундаментальных отражений, что не позволяет описать дифракционный профиль в предположении упорядочения по типу "random layer". Средние размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные из уравнения Шеррера по рефлексам  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  и (100), выравниваются только вблизи  $x \approx 0,175$ , что свидетельствует о постепенном переходе от упорядочения  $(\text{Mg})_{\text{B}}:(\text{Nb})_{\text{B}} = 1:1$  в наноразмерных кластерах к макроскопическому упорядочению  $(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})_{\text{B}}:(\text{Nb})_{\text{B}} = 1:1$ . Легирование и вызванные им структурные изменения приводят к постепенной трансформации диэлектрических характеристик. На фоне последовательного уменьшения диэлектрической восприимчивости температуры диэлектрических максимумов ( $T_{\text{max}}(\epsilon)$ ) проходят через минимум вблизи  $x \approx 0,07$ . Несмотря на увеличение параметра размытия, частотная дисперсия  $T_{\text{max}}(\epsilon)$  при  $x \approx 0,07-0,08$  характеризуется максимумом, что коррелирует с экстремумами в концентрационных зависимостях энергии и температуры Фогеля-Фулчера. Обнаруженные закономерности позволяют высказать предположение о том, что в исследованных твердых растворах при активном переходе к макроскопической реализации 1:1-упорядочения проявляется неустойчивость к возникновению антиполярных ионных смещений.



Температурные зависимости и частотная дисперсия диэлектрической проницаемости для системы  $(1-x)\text{PMN}-x\text{LMN}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-02-00616).

## КОНТРОЛЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ $^{119}\text{Sn}$ В ХОДЕ СИНТЕЗА $\text{BaSnO}_3$ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНО ПОЛУЧЕННОГО ПРЕКУРСОРА

*Э.А. Бикяшев, С.П. Кубрин, А.В. Попов, М.А. Мараховский*  
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
*eabikyashev@yandex.ru*

Оксиды типа  $\text{MSnO}_3$  ( $\text{M}$  = щелочноземельный катион) являются уникальными фазами со структурой перовскита, поскольку они обладают хорошей электронной проводимостью несмотря на большую ширину запрещенных зон. Это делает их потенциально интересными для использования в качестве оптически прозрачных проводящих оксидов и фотокатализаторов ультрафиолетового диапазона. В частично гидратированном состоянии они демонстрируют высокую протонную проводимость.

В отличие от традиционного для подобных материалов твердофазного синтеза из оксидно-карбонатной смеси в данной работе была применена гидротермальная процедура подготовки прекурсора. По данным рентгенофазового анализа (см. профиль 1 на рисунке 1) в гидротермальных условиях был получен гидроксостаннат  $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ . Особенности формирования перовскитных фаз при его нагревании были исследованы со взаимодополняющим использованием методов термогравиметрического, дифракционного анализа и мессбауэровской спектроскопии. На рисунке 2 можно выделить три характеристических этапа потери массы: два эндотермических (в интервале  $\sim 250\text{--}350$  °C) и экзотермический ( $660\text{--}700$  °C). Судя по величине потери массы ( $\sim 10,5\text{--}11,5\%$ ), вначале (в интервале  $\sim 240\text{--}290$  °C) проходит частичная дегидратация с образованием  $\text{Ba}[\text{SnO}_2(\text{OH})_2]$  в рентгено-аморфном состоянии (см. профиль 2 на рисунке 1). Второй этап потери массы есть основания считать следствием формально "полной дегидратации", в ходе которой формируется дефектная кубическая структура перовскита:  $\text{Ba}_{(1-0.5x)}[\text{SnO}_{3-x}(\text{OH})_x]$  (часть ионов бария сохраняется в примесной фазе  $\text{BaCO}_3$ ). Её локальные

несовершенства подтверждаются повышенной диффузностью дифракционных пиков, а асимметрия координации ионов олова приводит к искажению мессбауэровского спектра: линия гамма-резонансного поглощения от атомов  $^{119}\text{Sn}$  описывается суперпозицией синглетного и дублетного вкладов. Дублетный вклад полностью исчезает после четырехчасового обжига  $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , однако практически нулевое значение изомерного сдвига и квадрупольного расщепления достигается только в результате десяти часового спекания при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Дегидрирование перовскитной фазы постепенно упрочняет связи Sn–O, что приводит к уменьшению параметров кубической решетки от  $\sim 4,123\text{ \AA}$  ( $350\text{ }^\circ\text{C}/4$ ) до  $\sim 4,118\text{ \AA}$  ( $800\text{ }^\circ\text{C}/4$ ) и  $\sim 4,113\text{ \AA}$  ( $1500\text{ }^\circ\text{C}/10$ ).

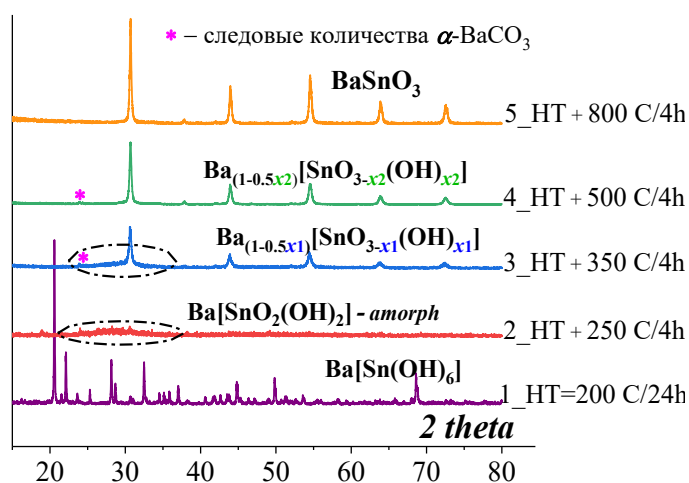


Рис. 1. Дифрактограммы  $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и фаз, полученных его обжигом

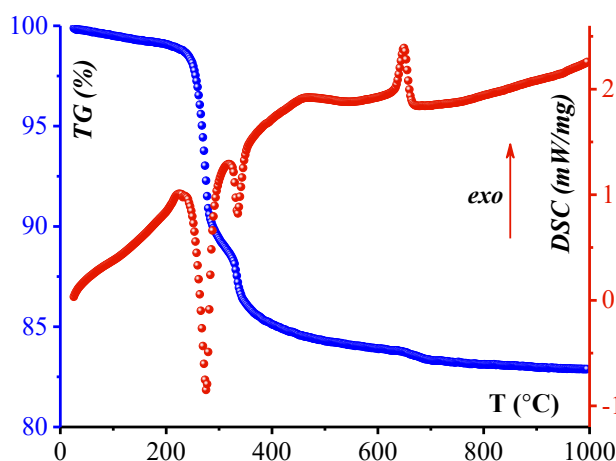


Рис. 2. Термограмма процесса нагревания  $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-12-00205).

**СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ  
С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$** 

*Э.А. Бикяшев, А.В. Попов, С.П. Кубрин, С.А. Зайцев,  
М.А. Мараховский*

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
eabikyashev@yandex.ru*

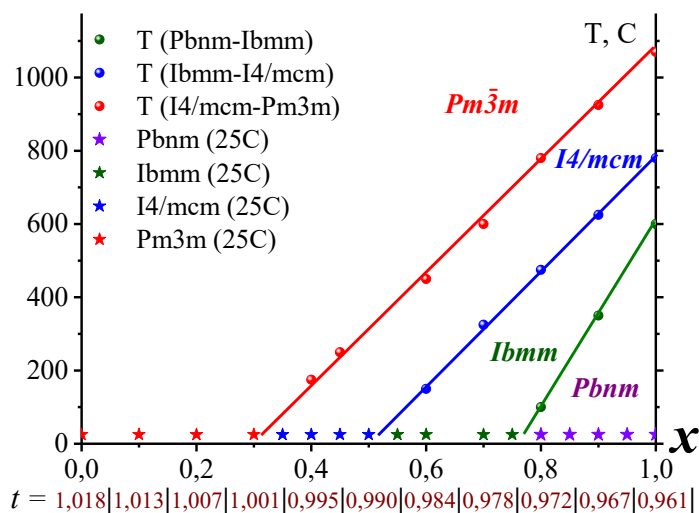
Станнаты бария и стронция  $MSnO_3$  кристаллизуются в структуре перовскита.  $BaSnO_3$  принадлежит к кубической пространственной группе (PDF 15-0780) с линейными цепочками связей  $-O-Sn-O-Sn-$ . Уменьшение среднего ионного радиуса щелочно-земельного катиона в ряду  $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$  провоцирует стабилизацию структур с отклонением валентного угла  $Sn-O-Sn$  от  $180^\circ$ . Искаженные перовскитные структуры, которые с ростом  $x$  относятся к тетрагональной (пространственная группа  $I4/mcm$ ) и ромбической сингониям (пространственная группа  $Ibmm$  и  $Pbnm$ ; последняя, в том числе, характерна для  $SrSnO_3$ ), могут быть описаны, как фазы с вращением кислородных октаэдров  $[SnO_6]$  вокруг одной или, в конечном итоге, трех взаимно перпендикулярных осей. Именно эти повороты октаэдров считают [1] причиной увеличения ширины запрещенной зоны (от 3,0–3,1 эВ для  $BaSnO_3$  до 3,9–4,1 для  $SrSnO_3$ ).

В настоящей работе ставилась задача проверить наличие корреляции между кристаллической структурой твердых растворов  $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$ , симметрией локального окружения атомов олова и оптической шириной запрещенной зоны.

Синтез твердых растворов выполнялся с использованием гидротермально полученных прекурсоров  $M[Sn(OH)_6]$ . Образцы для структурных и оптических исследований готовились десятичасовым финишным спеканием при  $1500^\circ C$ .

Фазовый состав, параметры кристаллических решеток и температурные структурные переходы были исследованы на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с высокотемпературной камерой НТК1200. Мессбауэровские исследования проводились на спектрометре MS1104Em. Диффузное оптическое поглощение было измерено с помощью

спектрофотометра Cary 5000 в диапазоне 200–1800 нм.



Фазовая диаграмма системы  $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$

На рисунке представлены интервалы существования отдельных фазовых состояний. Показательно, что фазы с поворотами кислородных октаэдров стабилизируются в данной системе, когда исчезают контакты Ba(Sr)–O, и толеранс-фактор перовскитной структуры становится меньше единицы. В мессбауэровских экспериментах лучше всех регистрируется граница  $Pm\bar{3}m$ -I4/mcm, т.е. локальное окружение атомов олова наиболее чувствительно к отклонению от кубической симметрии твердых растворов. Спектры диффузного поглощения подтверждают смещение края фундаментальной полосы в сторону меньшей длины волны. Преобразование спектров нормированием полулогарифмических координат Кубелки-Мунка позволило сравнить ширины линий поглощения и установить, что структура зоны запрещенных энергий зависит не только от ионных радиусов, длин связей, но и от симметрии перовскитных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-12-00205).

1. Шеин И.Р., Кожевников В.Л., Ивановский А.Л. Зонная структура перовскитоподобных фаз  $A(Sn_{1-x}M_x)O_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ;  $M = Mn, Fe, Co$ ): поиск новых магнитных полуметаллов // Физика и техника полупроводников. 2006., Т. 40., № 11., С. 1295–1299.

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ НА КООРДИНАЦИЮ МЕССБАУЭРОВСКИХ КАТИОНОВ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ $\text{BaFe}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{O}_3$

*Э.А. Бикяшев, А.В. Попов, С.П. Кубрин, Н.В. Тер-Оганесян*  
*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*  
*eabikyashv@yandex.ru*

Твердые растворы системы  $\text{Ba}[\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от состава представляют интерес как особенностями своей кристаллической, локальной, электронной или магнитной структуры, а также перспективами практического применения. В литературе, в основном описываются свойства материалов, полученных по твердофазным реакциям. При этом мало затрагивается проблема кислородной стехиометрии.

В настоящем исследовании на примере фазы  $\text{Ba}[\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{O}_{3-\delta}$ , выбранной в качестве модельной, изучены процессы фазообразования из прекурсора, полученного по модифицированному золь-гель методу Печини. Совместным использованием термогравиметрического и рентгенодифракционного анализа продуктов изотермического обжига установлено, что поначалу при выгорании геля ( $\sim 700$  °С) образуется смесь двух перовскитных фаз. При повышении температуры они постепенно взаимно растворяются и формируют единую кубическую структуру (900 °С), однако дифракционные пики остаются сильно уширенными даже после спекания (1300 С/3 часа). Дополнительный обжиг в токе кислорода приводит к их заметному смещению в сторону бóльших дифракционных углов. Это соответствует уменьшению параметра решетки от  $\sim 4,106$  Å до  $\sim 4,071$  Å, что коррелирует с радиусами ионов железа ( $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,785$  Å и  $r(\text{Fe}^{4+}) = 0,725$  Å) в кислородно-октаэдрическом окружении. Анализ профильных параметров по методу Вильямсона-Холла позволяет сделать вывод, что насыщение фазы кислородом мало влияет на локальное напряжение связей, но значительно уменьшает (от  $\sim 320$  нм до  $\sim 95$  нм) средний размер областей когерентного рассеяния.

Параметры мессбауэровского спектра  $^{57}\text{Fe}$   
 ( $\delta$  – изомерный сдвиг,  $\Delta$  – квадрупольное расщепление,  
 $G$  – ширина линий,  $A$  – площадь компонента)

	Компонент	$\delta \pm 0,01$ , mm/s	$\Delta \pm 0,01$ , mm/s	$G \pm 0,01$ , mm/s	$A \pm 1$ , %
Спеченный образец	$\text{Fe}^{4+}-\text{O}_6$	-0,02	0,48	0,48	19
	$\text{Fe}^{3+}-\text{O}_6$	0,47	0,72	0,34	12
	$\text{Fe}^{3+}-\text{O}_4$	0,30	0,74	0,56	69
Образец, прошедший обжиг в токе $\text{O}_2$	$\text{Fe}^{4+}-\text{O}_6$	-0,01	0,55	0,43	29
	$\text{Fe}^{3+}-\text{O}_6$	0,43	0,58	0,41	40
	$\text{Fe}^{3+}-\text{O}_4$	0,22	0,72	0,36	31

Исследование спектров ядерного гамма-резонанса свидетельствует о разных валентных состояниях и координационном окружении атомов железа (см. таблицу 1). Видно, что окислительный обжиг увеличивает содержание ионов  $\text{Fe}^{4+}$  и способствует уменьшению изомерного сдвига, что коррелирует с уменьшением параметра кубической решетки. Квадрупольное расщепление и ширины пиков меняются мало, что согласуется со слабым изменением локального напряжения связей, установленного при анализе дифракционных профилей. Это может быть связано с тем, что обжиг в токе  $\text{O}_2$ , с одной стороны, уменьшает число кислородных вакансий, но одновременно увеличивает долю Ян-Теллеровских катионов  $\text{Fe}^{4+}$ .

Спектр от ядер  $^{119}\text{Sn}$  соответствует группировкам  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_6$  и после обжига становится дублетным. Этот результат согласуется с тем, что дефектность в кислородной подрешетке непосредственно влияет на локальное окружение только ионов железа. В то же время Ян-Теллеровские катионы  $\text{Fe}^{4+}$ , находясь в соседней координационной сфере, должны более сильно искажать симметрию полиэдров  $[\text{SnO}_6]$ . Таким образом, после обжига в кислороде должны удлиняться цепочки локально искаженных связей  $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Fe}^{4+}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\text{Fe}^{4+}-$ , что объясняет уменьшение среднего размера областей когерентного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-12-00205).

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДИОКСИДА ТИТАНА

*О.В. Ковальчукова<sup>1</sup>, Я. Абсалан<sup>2</sup>, Р. Алабада<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran*

*kovalchukova\_ov@rudn.university*

Гидротермальным методом с использованием комплексных соединений титана(IV) и двухвалентных 3d-металлов с гидроксиароматическими кислотами выделены наноразмерные порошки оксида титана(IV), а также оксида титана(IV), модифицированного двухвалентными катионами металлов. Морфологические особенности их строения изучены методами РФА, электронной микроскопии, электронной спектроскопии отражения, ИК-спектроскопии.

Установлено, что термическое разложение прекурсоров – комплексных соединений титана(IV) с гидроксиароматическими кислотами – приводит в зависимости от температуры и времени температурной обработки к образованию сферических наночастиц, состоящих из фаз анатаза или рутила с диаметром зерен 20–40 нм (см. рисунок 1).

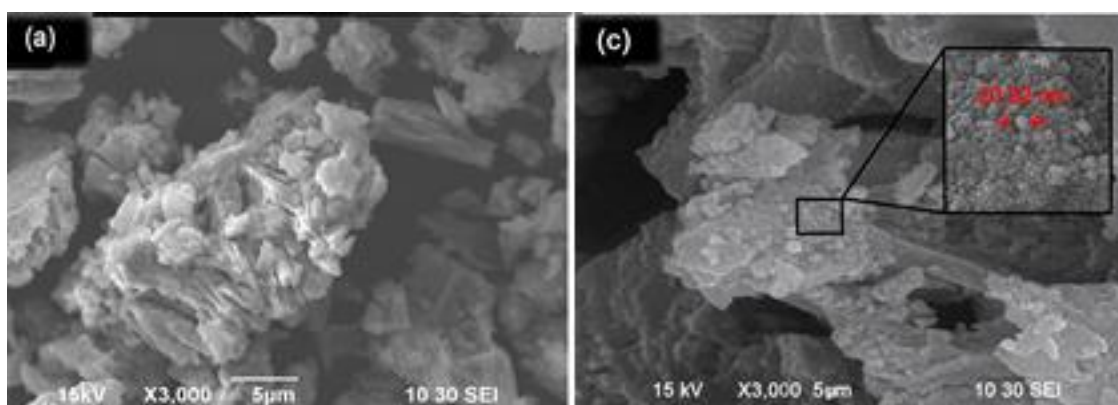


Рис. 1. Микрофотографии фаз анатаза (а) и рутила (с)

Попеременная обработка горячими щелочными и кислыми растворами по разработанной схеме в сочетании с

ультразвуковым воздействием позволяет перевести сферические частицы анатаза в нанотрубки с диаметром отверстий 10–23 нм (см. рисунок 2). Наночастицы на основе рутила в этих условиях стабильны и не подвергаются превращениям.

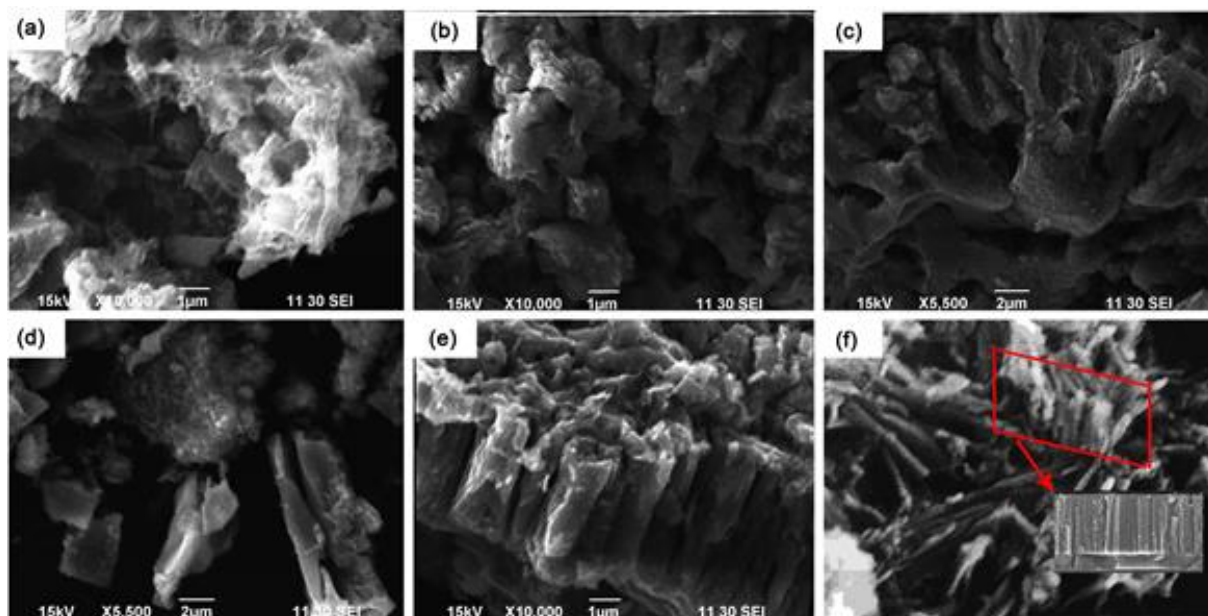


Рис. 2. Микрофотографии фаз рутила (а–с) и анатаза (d–f) при последовательной обработке щелочью и кислотой в сочетании с ультразвуковым воздействием

Термическое разложение биметаллических комплексов гидроксисароматических кислот, содержащих катионы титана(IV) и двухвалентные катионы *3d*-металлов (Cu, Co, Ni, Fe) приводит к образованию перовскитоподобных структур состава  $M_xTi_yO_z$  с размером частиц 20–40 нм, которые проявляют каталитическую активность в реакциях фотодеградации фенолсодержащих соединений в условиях естественного освещения.

Нагревание смесей комплексных соединений титана(IV) и катионов *3d*-металлов, взятых в различных пропорциях, приводит к образованию наноразмерных смесей, состоящих из титанатной фазы, а также включений сферических частиц анатаза или оксида соответствующего металла ( $Cu_2O$ ,  $Co_3O_4$ , NiO,  $Fe_3O_4$ ).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ Иран\_т № 20-53-56001.

## ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО ПРЕКУРСОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА ИЛИ НИКЕЛЯ

*А.В. Козинкин*

*НИИ физики Южного федерального университета,  
г. Ростов-на-Дону, Россия  
veles777@list.ru*

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения проведено исследование локального атомного строения наночастиц кобальта или никеля в композитах на основе полимерных матриц и синтезированных из различных прекурсоров: ацетата, оксалата, или формиата, соответственно кобальта или никеля. Для композитов с наночастицами кобальта проанализированы также рентгеновские эмиссионные спектры. Стабилизирующей матрицей в обоих случаях был политетрафторэтилен.

Установлено, что наночастицы, синтезируемые из ацетата кобальта в основном состоят из оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и только небольшая часть атомов кобальта (~10%) образует металл-металл связи, а поверхностные атомы наночастиц взаимодействуют с атомами фтора политетрафторэтилена.

Наночастицы, синтезируемые из оксалата никеля, в основном состоят из фторида никеля с небольшой долей атомов, образующих металл-металл связи.

В (МФТ) EXAFS CoK-края и NiK-края наночастиц кобальта или никеля, синтезированных из формиата кобальта или никеля проявляется до четырех координационных металлических сфер, которые практически совпадают с МФТ металлического кобальта или никеля. Доказано, что наночастицы, синтезируемые из формиата кобальта или никеля имеют кристаллическую структуру соответствующего металла. Поверхностные атомы наночастиц взаимодействуют с атомами фтора стабилизирующей матрицы и частично с кислородом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр/2020-01-ИФ).

## ДВА ПОДХОДА ПРИ ОЦЕНКЕ ЧИСЛА НЕСПАРЕННЫХ 3d-ЭЛЕКТРОНОВ НА АТОМАХ ЖЕЛЕЗА ИЛИ МАРГАНЦА В СОЕДИНЕНИЯХ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*А.В. Козинкин, А.В. Ладанова, А.Г. Костина,*

*А.В. Максимова, С.С. Подсухина*

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

*veles777@list.ru*

Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии дает возможность проводить оценку числа неспаренных 3d-электронов ( $n_e$ ), локализованных на атомах 3d-переходных металлов в соединениях по  $K\beta_1\beta'$ -спектрам, которые возникают при переходе электронов с 3p-уровня на 1s-вакансию. Появление недиаграммной линии  $K\beta'$  в  $K\beta_1$ -спектрах является следствием обменного взаимодействия между неспаренными электронами незаполненной 3d-оболочки переходного элемента и электронами 3p-оболочки атома. Экспериментально показано, что с ростом  $n_e$  растет интенсивность  $K\beta'$ , индекс асимметрии  $K\beta_1$  линии на половине высоты, увеличивается расстояние между  $K\beta'$  и  $K\beta_1$ , причем  $K\beta_1$ -максимум сдвигается в коротковолновую сторону.

Так, для рентгеновских эмиссионных  $FeK\beta_1\beta'$ -спектров соединений  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $Fe_3C$ ,  $\alpha$ -Fe,  $Fe_2O_3$ ,  $K_3FeF_6$  с ростом числа  $n_e$  от 0, 1, 2, 2,2, 4 до 5 соответственно, наибольшие изменения наблюдаются в сдвиге положения  $K\beta_1$ -максимума в коротковолновую сторону до 3 эВ. Причем этот сдвиг имеет практически линейную зависимость от  $n_e$  и поэтому взят нами за основу для оценки  $n_e$  в железосодержащих соединениях.

Увеличение числа  $n_e$  на атомах Mn также приводит к сдвигу  $K\beta_1$ -максимума до 2,6 эВ, но нет линейной зависимости, и более точную оценку  $n_e$  для марганецсодержащих соединений дают отношения интегральных интенсивностей  $IK\beta'/IK\beta_{1,3}(\%)$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр/2020-01-ИФ).

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

*А.А. Иванов, М.А. Шестопалов*

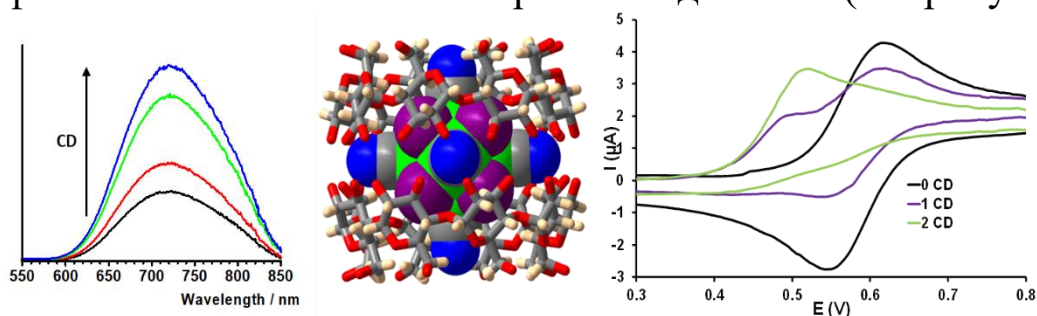
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,*

*г. Новосибирск, Россия*

*ivanov338@niic.nsc.ru*

В последние десятилетия супрамолекулярный подход к получению новых функциональных материалов активно развивается. Хорошо известно, что циклодекстрины (CD) способны включать различные соединения, что используется при создании биомедицинских агентов. В этой работе CD выступают в качестве наноконтейнеров для октаэдрических кластеров рения. В своей индивидуальной форме такие кластеры обладают высокой рентгеновской контрастностью, люминесценцией и т.д. Благодаря этим свойствам комплексы перспективны в ряде областей: биология, медицина, фотоника, катализ и др.

В данной работе была показана возможность образования соединений включения кластеров с CD как в растворе, так и в твердом теле. Основной движущей силой процесса является соответствие размеров гостя и хозяина, а также сольватные свойства кластеров, называемые хаотропным эффектом. Более того, образование соединений включения существенно модифицирует окислительно-восстановительные и фотофизические свойства кластерных соединений (см. рисунок).



Структура соединения включения (*по центру*) и влияние циклодекстрина на люминесцентные (*слева*) и окислительно-восстановительные свойства (*справа*) комплексов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20109).

**СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКИ  
СИНТЕЗИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА  
С ДВОЙНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ НА ЦИНК И СИЛИКАТ**

***С.В. Макарова<sup>1</sup>, Н.В. Булина<sup>1</sup>, М.В. Хвостов<sup>2</sup>, И.Ю. Просанов<sup>1</sup>,  
Н.З. Ляхов<sup>1</sup>***

*<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия*

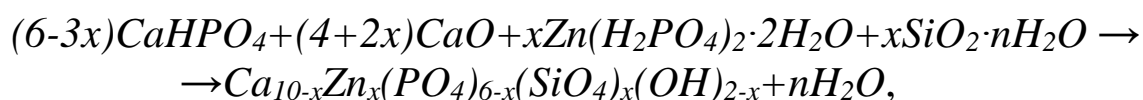
*<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, Россия  
makarova@solid.nsc.ru*

Одним из основных минералов для изготовления биокерамических медицинских материалов является гидроксиапатит (ГА) в связи с тем, что он является главным неорганическим компонентом костной и зубной тканей человека. Однако в чистом виде ГА обладает низкими значениями прочности и способностью к остеогенезу [1].

В литературных источниках установлено, что введение в структуру синтетического ГА допантов, таких как кремний и цинк, позволяет получать керамику с усиленными биологическими характеристиками. Цинк ингибирует резорбцию кости, а также индуцирует остеобластогенез и остеобластное разделение и минерализацию. Кремний оказывает сильное стимулирующее действие на клеточную активность [2]. ГА с одновременным допированием ионами цинка и меди может быть перспективным материалом для создания биорезорбируемых имплантатов.

Данная работа посвящена исследованию структуры ГА с одновременным замещением на катионы цинка и силикат-ионы.

Синтез замещенных ГА проводился в планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 минут механического воздействия на смесь состава:



где  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0$ .

По данным порошковой рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии установлено, что при механохимическом

синтезе в указанном диапазоне концентраций формируются однофазные образцы замещенного ГА. С ростом концентрации заместителей наблюдается уменьшение размеров кристаллитов и степени кристалличности материала. Это явление указывает на то, что введение ионов-заместителей затрудняет формирование структуры замещенного ГА.

Данные ИК-спектроскопии доказывают наличие силикатного иона в положении фосфатного. Кроме того, с ростом концентрации силиката наблюдается уменьшение интенсивности колебаний ОН-группы, что является следствием компенсации избыточного заряда силикатного иона и согласуется с приведенной выше химической формулой синтезируемого материала.

Отсутствие каких-либо примесных цинксодержащих фаз указывает на замещение катионов кальция катионами цинка. В полученной серии образцов наблюдается увеличение параметров решетки  $a$  и  $c$ .

In vivo исследования, проведенные на крысах линии Wistar, показали, что образцы с  $x = 0$  и  $x = 0,2$  не оказывают токсического эффекта и не вызывают воспалительных процессов после имплантации. Образцы с большей концентрацией допантов не исследовались из-за известного токсического действия больших концентраций ионов цинка, однако данные образцы так же могут использоваться в медицинских целях в тех случаях, когда замещенный ГА является добавкой.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-11064.

1. Teixeira S., Rodriguez M.A., Pena P., De Aza A.H., De Aza S., Ferraz M.P., Monteiro F.J. Physical characterization of hydroxyapatite porous scaffolds for tissue engineering // Mater. Sci. Eng. C. 2009., T. 29., № 5., С. 1510–1514.

2. Fielding G., Bose S. SiO<sub>2</sub> and ZnO dopants in three-dimensionally printed tricalcium phosphate bone tissue engineering scaffolds enhance osteogenesis and angiogenesis in vivo // Acta Biomater. 2013., T. 9., № 11., С. 9137–9148.

## ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА СВОЙСТВА ИХ КОНЬЮГАТОВ С ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ КЛАСТЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МОЛИБДЕНА

*Е.Д. Новикова<sup>1,2</sup>, Ю.А. Воротников<sup>1,2</sup>, М.А. Шестопалов<sup>1,2</sup>*

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

<sup>2</sup>*НИИ клинической и экспериментальной лимфологии – филиал  
института цитологии и генетики СО РАН,*

*г. Новосибирск, Россия*

*novikova@niic.nsc.ru*

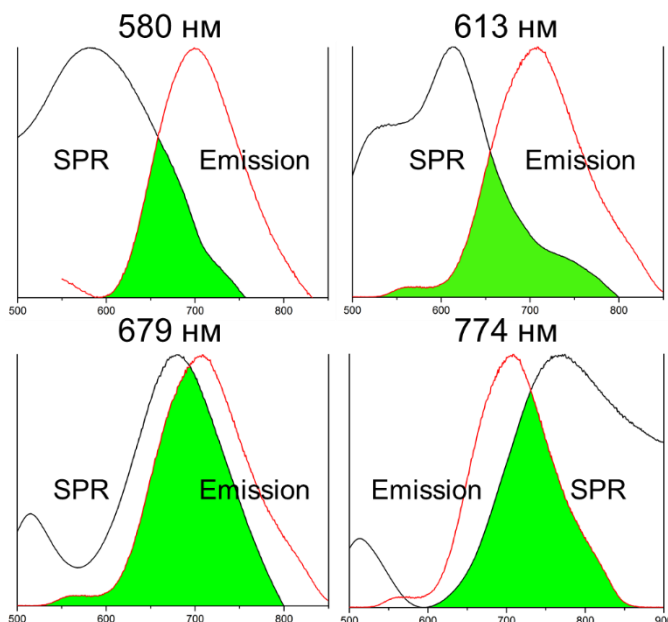
Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена  $[\{Mo_6X_8\}L_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ;  $L =$  органический или неорганический лиганд) благодаря своей способности к фотоиндуцированной генерации синглетного кислорода являются перспективными агентами для фотодинамической терапии (ФДТ) раковых опухолей. Из литературных данных известно, что эффективность генерации синглетного кислорода фотосенсибилизаторами и, как следствие, их противоопухолевая активность может быть значительно повышена путем конъюгации с наночастицами благородных металлов, что можно применить и для кластерных комплексов молибдена.

Среди наночастиц благородных металлов наиболее широкое применение нашли наночастицы золота, поскольку они не только способны усиливать фотосенсибилизационную активность, но и обладают рядом полезных свойств, таких как легкость синтеза, высокий коэффициент экстинкции и возможность модификации поверхности различными функциональными группами. Кроме того, наночастицы золота могут поглощать и эффективно преобразовывать видимый и ближний ИК-свет в тепло, выступая в качестве агентов для фототермической терапии (ФТТ). Таким образом, конъюгация октаэдрических кластерных комплексов молибдена с наночастицами золота может приводить к проявлению синергетического эффекта от двух видов противораковой терапии: ФДТ и ФТТ.

Варьируя форму и размер наночастиц золота, можно получать материалы с максимумом плазмонного резонанса в

диапазоне 520–950 нм. Это позволяет изменять степень перекрытия полос поглощения наночастиц и люминесценции кластерного комплекса, что напрямую влияет на люминесцентные и фототермические свойства материалов, а также на их способность к генерации синглетного кислорода.

В данной работе были синтезировано четыре вида наночастиц золота, покрытых слоем диоксида кремния с включенными кластерными комплексами состава  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$  ( $\text{L} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{OTs}^-$ ). Максимумы поглощения наночастиц золота составили 580, 613, 679 и 774 нм, тем самым обеспечивая перекрытие с полосой люминесценции комплексов (max ~700 нм) в различных областях спектра (см. рисунок). Для всех материалов были определены константы скорости разложения ловушки на синглетный кислород – 1,5-дигидроксиафталина, причем наилучший результат показали материалы, содержащие наночастицы золота с максимумом поглощения на 774 нм. Кроме того, для наиболее перспективных материалов были исследованы фототермические свойства под действием 400 и 800 нм лазерного излучения.



Перекрытие полос поглощения наностержней золота и эмиссии кластерного комплекса

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18-75-10060.

## ВЛИЯНИЕ ТИОЛ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДЕКСТРАНОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА

*А.Ю. Протасевич<sup>1,2</sup>, Е.В. Пронина<sup>2</sup>, Ю.А. Воротников<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,*

*г. Новосибирск, Россия*

*<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,*

*г.Новосибирск, Россия*

*a.protasevich@g.nsu.ru*

Наноразмерные частицы золота, в частности наностержни (AuNRs), могут быть использованы в качестве агентов для фототермической терапии, благодаря способности эффективно преобразовывать энергию кванта света в тепло. Для получения AuNRs необходимо использование стабилизирующих агентов. Наиболее популярным из них является ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромид), который обладает высокой токсичностью, что ограничивает использование наностержней золота в медицине. Решением этой проблемы может служить замена токсичного ЦТАБа на нетоксичные биосовместимые полимеры. Таким образом, поиск новых стабилизирующих агентов для наностержней золота является весьма актуальной задачей.

В данной работе в качестве стабилизирующего агента мы предлагаем использовать полисахарид декстран (Dex). В своем составе декстран содержит большое количество гидроксильных групп, которые были окислены пероксидом водорода до карбонильных групп. В дальнейшем для повышения сродства полимера к золоту была проведена модификация окисленного декстрана 4-аминотиофенолом (4-АТР) и аминоэтанттиолом (АЕТ), которые имеют в своем составе две функциональные группы:  $-NH_2$  для связывания с декстраном и  $-SH$  для связывания с наночастицами золота.

Следующим этапом работы была стабилизация AuNRs модифицированными полимерами. Из всех образцов наиболее перспективным стабилизирующим агентом оказался Dex-4-АТР.

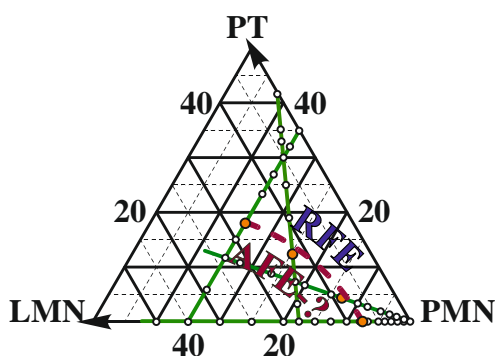
Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФИ (18-33-20061).

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЛОКАЛЬНО УПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАГНОНИОБАТ–ТИТАНАТ СВИНЦА С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ИОНОВ ЛАНТАНА

*Н.Б. Дармаева, Э.А. Бикяшев*

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
eabikyashev@yandex.ru*

Давно установлено, что замещение ионов свинца на  $\text{La}^{3+}$  усиливает катионное упорядочение  $\text{Mg}/\text{Nb}$  в структуре магнониобата свинца ( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ; PMN). Однако подобные исследования обычно выполнялись на материалах с ограниченным набором концентраций  $\text{La}^{3+}$ , что не позволяло выявить важные закономерности. Нами выполнено подробное исследование как бинарной системы магнониобатов свинца-лантана (PMN-LMN), так и фрагмента тройной системы PMN-LMN-PT вблизи вершины PMN. Одновременный анализ сверхструктурных отражений и диэлектрическая спектроскопия в широком интервале частот позволили обнаружить корреляцию между нарастающим упорядочением и экстремумами в концентрационных зависимостях температур диэлектрических максимумов, частотной дисперсии и параметров уравнения Фогеля-Фулчера. По нашему мнению это может быть результатом перехода от релаксорного сегнетоэлектрического поведения (RFE) к антисегнетоэлектрическому (AFE). На рисунке пунктиром показано ориентировочное положение соответствующей фазовой границы.



Фрагмент фазовой диаграммы PMN-LMN-PT

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
(грант № 17-02-00616).

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

*К.А. Кириллов<sup>1</sup>, Ю.М. Девтерова<sup>1</sup>, М.Е. Соколов<sup>1</sup>,  
В.Ф. Шульгин<sup>2</sup>, А.Н. Гусев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

<sup>2</sup>Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,

г. Симферополь, Россия

*kirillka.kir@bk.ru*

Объектами исследования данной работы являлись комплексные соединения (КС) следующего состава:  $\text{H}_3\text{O}[\text{TbL}'_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{K}_1$ ),  $\text{TbL}'_3 \cdot \text{bipy}$  ( $\text{K}_2$ ),  $[\text{TbL}'_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{K}_3$ ),  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{TbL}_3\text{L}']$  ( $\text{K}_4$ ),  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{TbL}'_4]$  ( $\text{K}_5$ ),  $[\text{H}_3\text{O}][\text{TbL}_3\text{L}'] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{K}_6$ ), где  $\text{HL}$  – 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5,  $\text{HL}'$  – 3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразол-5-он,  $\text{bipy}$  – 2,2'-бипиридин,  $\text{Bu}_4\text{N}$  – тетрабутиламмоний.

Спектры люминесценции исходного КС состава  $\text{K}_2$  и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на его основе были получены при температуре 300 К и приведены на рисунке 1. Время накопления спектра ПЛБ составило 10 секунд, а КС – 0,4 секунды, при этом на графике для визуальной интерпретации спектр ПЛБ растянут по оси ординат в 10 раз.

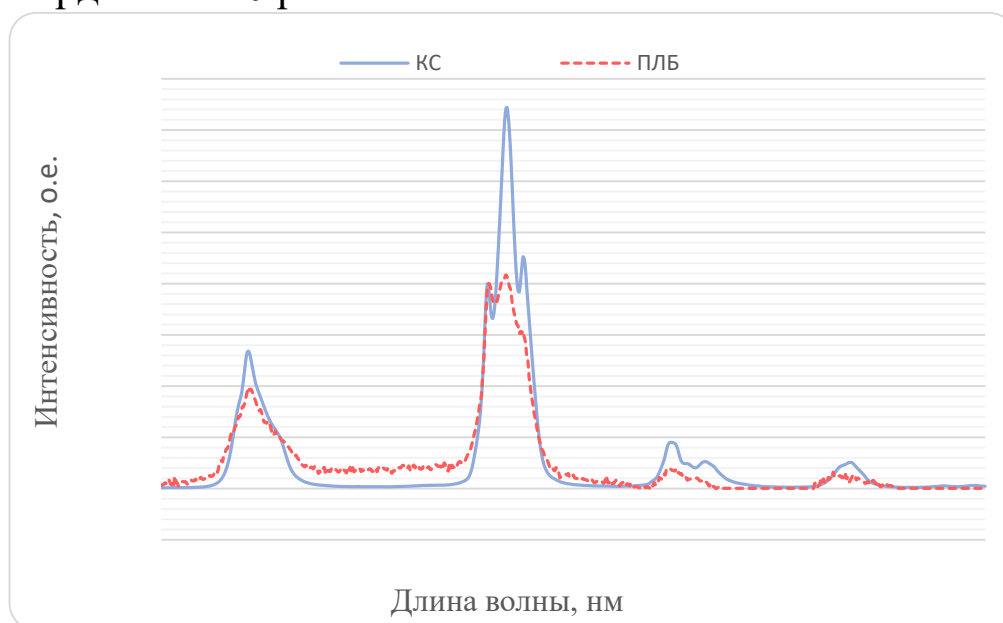


Рис. 1. Спектры люминесценции исходного КС и ПЛБ состава  $\text{K}_2$

У большинства исследуемых ПЛБ в спектрах люминесценции наблюдаются искажения основных переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  собственных  $Tb^{3+}$ , что свидетельствует о частичной или полной перестройке координационного узла. Это можно подтвердить, анализируя ИК-спектры ПЛБ и исходного КС состава  $K_2$  (см. рисунок 2). ИК-спектры были получены на ИК Фурье спектрометре Vertex 70 «Bruker» (Германия). Количество накоплений для ПЛБ составило 3000 сканов, количество накоплений исходных КС – 32 скана. Анализируя спектры, можно заметить, что в ПЛБ сохранились все основные колебания формы  $\beta$ -дикетона. Сохранились, также, наиболее интенсивные пики, относящиеся к колебаниям  $CH_2$  и  $CH_3$  групп. Однако, существенно изменились области  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $700\text{ см}^{-1}$ . Можно сделать вывод, что молекулярная структура в ПЛБ частично нарушена. Небольшие сдвиги основных пиков можно объяснить несколько иной кристаллической структурой молекулярных ансамблей ПЛБ, в отличие от объемного кристалла данного соединения.

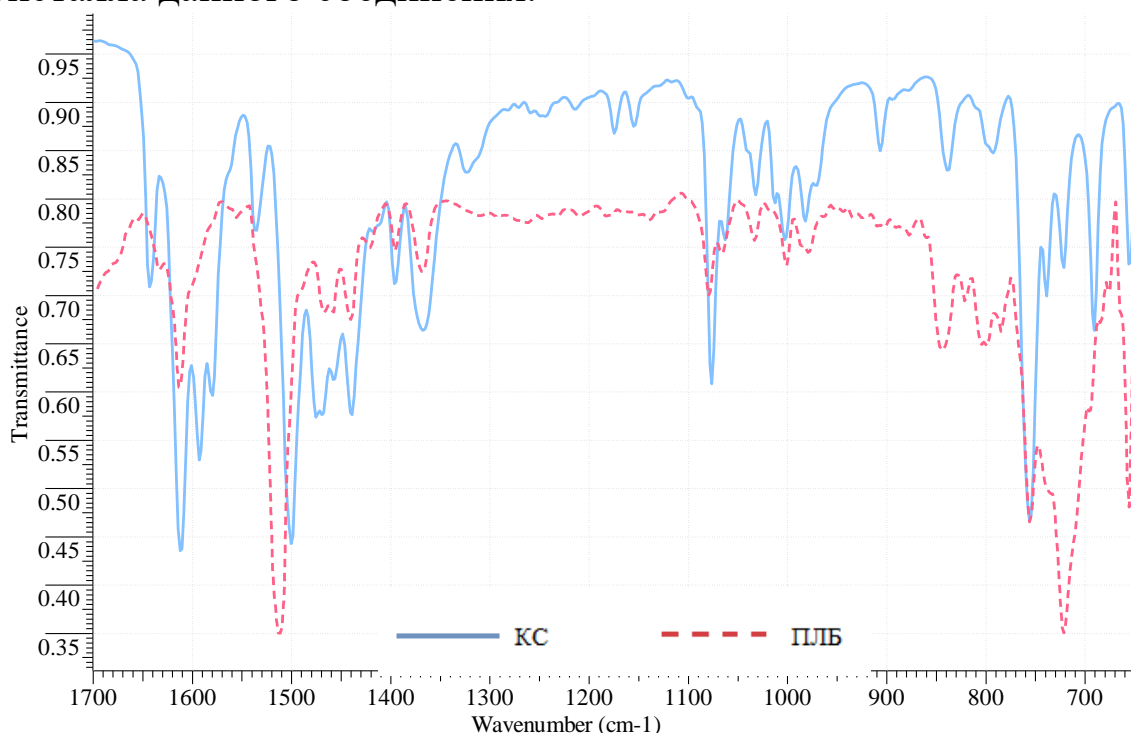


Рис. 2. ИК-спектры исходного КС и ПЛБ состава  $K_2$

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России № 20/65т-6.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ ИЗ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ В ПРИСУТСТВИИ ОПТОАКТИВНЫХ МАРКЕРОВ

*Н.В. Саутина, А.Р. Каримова, А.И. Рыбакова, Р.Р. Шамилов,  
Ю.Г. Галяметдинов*

*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, г. Казань, Россия  
n.sautina@mail.ru*

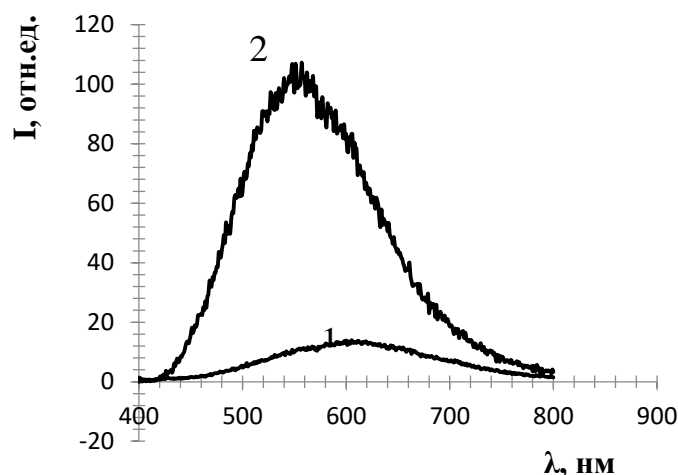
Полупроводниковые квантовые точки обладают способностью связываться с заданными мишенями, что позволяет применять их в качестве биомаркеров для визуализации внутренней структуры биологических объектов, в том числе при доставке и высвобождении лекарств в клетках-мишенях [1].

В качестве транспортных систем для доставки биологически активных и лекарственных средств используют микроэмульсии (МЭ). Нами в работах [2–3] получены МЭ и показано применение их в качестве транспортных систем в биомедицине.

Целью данной работы являлась разработка и оптимизация подхода по использованию наночастиц CdS в качестве оптоактивных маркеров в процессах трансдермального переноса посредством МЭ систем. Впервые проведена адаптация коллоидного синтеза квантовых точек с применением смеси аминокислот L-лизина и L-цистеина в качестве стабилизатора. Для сравнения был использован МЭ метод синтеза.

Выявлено, что в случае использования двух аминокислот наблюдается усиление интенсивности поглощения квантовых точек, уменьшение их размера и сдвиг спектра люминесценции в коротковолновую область (см. рисунок).

Исследовано высвобождение аминокислоты L-лизина в присутствии квантовых точек CdS из биоразлагаемой МЭ системы вода/АОТ/изопропилмиристант через полупроницаемую мембрану в имитирующую организм среду (раствор Рингера) методом равновесного диализа с применением ячейки Франца. Показано, что при коллоидном синтезе наночастиц в спектрах люминесценции наблюдается хорошо выраженный максимум, идентифицирующий аминокислоту L-лизин.



Спектры фотолюминесценции квантовых точек, стабилизированных L-цистеином без лизина (1) и конъюгированные лизином (2) при длине волны возбуждения 380 нм

Это указывает на способность МЭ солюбилизовать большее количество аминокислоты с последующим высвобождением. Полученные результаты расширяют варианты получения и использования наночастиц CdS для контроля и управления процессами доставки и высвобождения биологически активных и лекарственных веществ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00187 А.

1. Zdobnova T.A., Lebedenko E.N., Deyev S.M. Quantum dots for molecular diagnostics of tumors // *Acta Naturae*. 2011., V. 3., № 5., P. 29–47.

2. Саутина Н.В., Рыбакова А.И., Галяметдинов Ю.Г. Кинетика массопереноса L-лизина в обратных микроэмульсиях, стабилизированных АОТ // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019., В. 19., № 1., С. 26–32.

3. Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г. Влияние L-лизина на температуру фазовых переходов в трехкомпонентной системе вода/бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия изопропилмирикат // *Журнал физической химии*. 2019., Т. 93., № 5., С. 694–699.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС ГЛИЦИРАМА С ХОЛЕСТЕРИНОМ

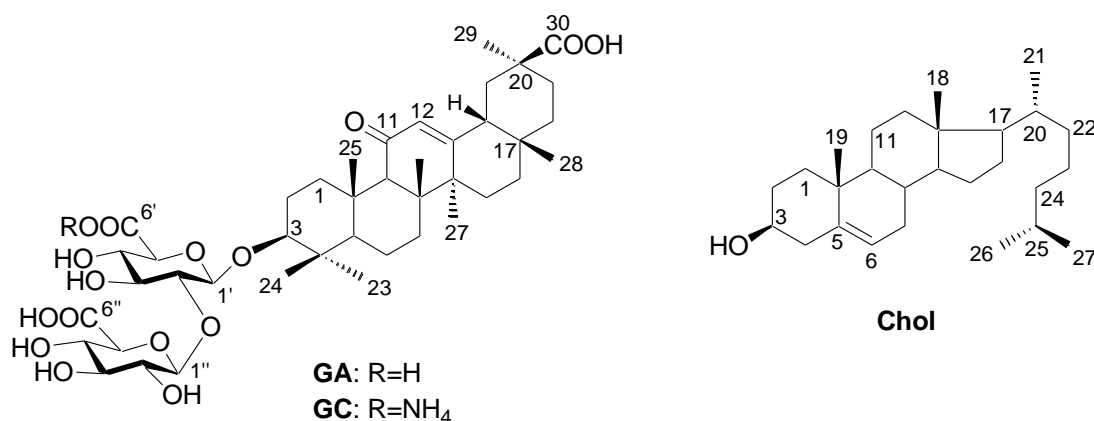
*Л.А. Яковичин<sup>1</sup>, В.И. Гришкова<sup>2</sup>, Е.Н. Корж<sup>1</sup>,  
И.В. Головченко<sup>1</sup>, А.А. Нагирняк<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Севастопольский государственный университет,  
г. Севастополь, Россия

<sup>2</sup>Таврическая академия Крымского федерального университета  
им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия  
*chemsevntu@rambler.ru*

В последнее время активно изучается молекулярное комплексообразование тритерпеновых гликозидов с различными фармацевтическими субстанциями и биомолекулами [1, 2]. Известно, что сапонины образуют молекулярные комплексы со стеринами клеточных мембран, что обуславливает некоторые виды их биологической активности [3, 4]. Однако взаимодействие со стеринами не всегда подтверждено современными физическими и физико-химическими методами анализа.

Нами изучен совместный молекулярный комплекс холестерина (Chol) и глицирама. Глицирам (глицирризинат аммония, GC) является моноаммонийной солью глицирризиновой кислоты (3-*O*-β-*D*-глюкуронопиранозил-(1→2)-*O*-β-*D*-глюкуронопиранозид глицирретиновой кислоты, GA), преобладающего тритерпенового сапонины различных видов солодки *Glycyrrhiza* L. [2]. GC обладает противовоспалительным, гепатопротекторным и антиаллергическим эффектом и широко применяется в медицине [2].



Супрамолекулярный комплекс GC с Chol состава 1:1 получен жидкофазным способом. В качестве растворителя использовали 80% водный раствор изопропилового спирта.

Для подтверждения межмолекулярных взаимодействий при комплексообразовании использовали УФ-спектроскопию, а также ИК-Фурье-спектроскопию с приставкой НПВО с алмазным элементом. Данные ИК-спектроскопии указывают на образование водородной связи между OH-группой Chol и группой C=O в составе одной из карбоксильных групп GC ( $-C=O \cdots H-O-$ ), а также на наличие гидрофобных взаимодействий агликонной части гликозида с липофильной молекулой Chol.

Местоположение карбоксильной группы GC, участвующей в комплексообразовании с Chol, установлено спектроскопией ЯМР  $^{13}C$ . Результаты ЯМР-анализа свидетельствуют о том, что в межмолекулярном взаимодействии с группой OH у C-3 Chol принимает участие группа C=O терминального остатка GlcUA'' молекулы GC:  $C^3-O-H \cdots O=C^6''(OH)$ .

Работа выполнена в рамках внутреннего гранта Севастопольского государственного университета № 30/06-31.

1. Yakovishin L.A., Grishkovets V.I. Ivy and licorice triterpene glycosides: promising molecular containers for some drugs and biomolecules // *Stud. Nat. Prod. Chem.* 2018., V. 55., P. 351–383.

2. Толстикова Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П., Кондратенко Р.М., Толстикова Т.Г. Солодка: Биоразнообразие, химия, применение в медицине. Новосибирск: Гео. 2007., 311 с.

3. Hostettmann K., Marston A. Saponins. Cambridge: Cambridge University Press. 1995., 564 с.

4. Попов А.М. Механизмы биологической активности гликозидов женьшеня: сравнение с гликозидами голотурий // *Вестник ДВО РАН.* 2006., № 6., С. 92–104.

**КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТОРИЯ(IV)  
СИНТЕТИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД****Ф.Н. Бахманова, С.Р. Гаджиева, Ф.М. Чырагов***Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан  
fidan\_chem@rambler.ru*

Контроль состава природных и сточных вод на содержание вредных элементов осложняется низкими содержаниями анализируемых веществ и матричными эффектами. Для решения этой задачи в аналитической практике широко используется сорбционное концентрирование, позволяющее из больших объемов растворов сложного состава выделить микрокомпоненты, снизив, таким образом, пределы их обнаружения и влияние макрокомпонентов. В сочетании с различными инструментальными методами анализа сорбционное концентрирование позволяет проводить определение непосредственно с поверхности твердого концентрата. Известно достаточно много сорбентов, используемых для этих целей. В последнее время все больше предпочтение отдается использованию комплексообразующих сорбентов.

В данной работе использовали предварительное концентрирование полимерным хелатообразующим сорбентом с последующим анализом концентрата на содержание микроколичеств тория(IV) спектрофотометрическим методом.

Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Исходный раствор тория(IV) готовили из кристаллогидрата  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl. В работе применен полимерный хелатообразующий сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом. Полученный сорбент высушен при 50–60 °С. Оптическую плотность растворов измеряли на фотокалориметре КФК-2. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере PHS-25.

Была изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Сорбцию тория(IV) выполняли из объема 20 мл раствора. В интервале кислотности  $\text{pH} = 4$  степень сорбции проходит через максимум.

Известно что, ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора KCl в диапазоне 0,2–1,6 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита.

Сорбционное равновесие достигается в течение трехчасового контакта раствора с сорбентом. Дальнейшее увеличение времени сорбции не изменяет сорбционную емкость.

Также было изучено влияние разных минеральных кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) с одинаковыми концентрациями на десорбцию тория(IV) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция тория(IV) происходит в хлорной кислоте.

Исследования показали, что предлагаемая новая комплексная экспрессная методика, включающая в себя предварительное концентрирование тория(IV) данным сорбентом, позволяет количественно выделять торий(IV) из большого объема пробы со сложным фоновым составом.

Разработанный метод применен для определения микроколичеств тория(IV) в сточной воде с предварительным концентрированием. Правильность методики проверяли методом добавок.

Разработанный метод является более экономичным, быстрым и экологически безопасным по сравнению с ранее известными. Кроме того, установлено, что можно повторно использовать регенерированный сорбент для процессов концентрации.

## РЕАКЦИЯ МАННИХА В РЯДУ 4-(АЛКИЛТИО)-6-АМИНО-2-(ТИ)ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

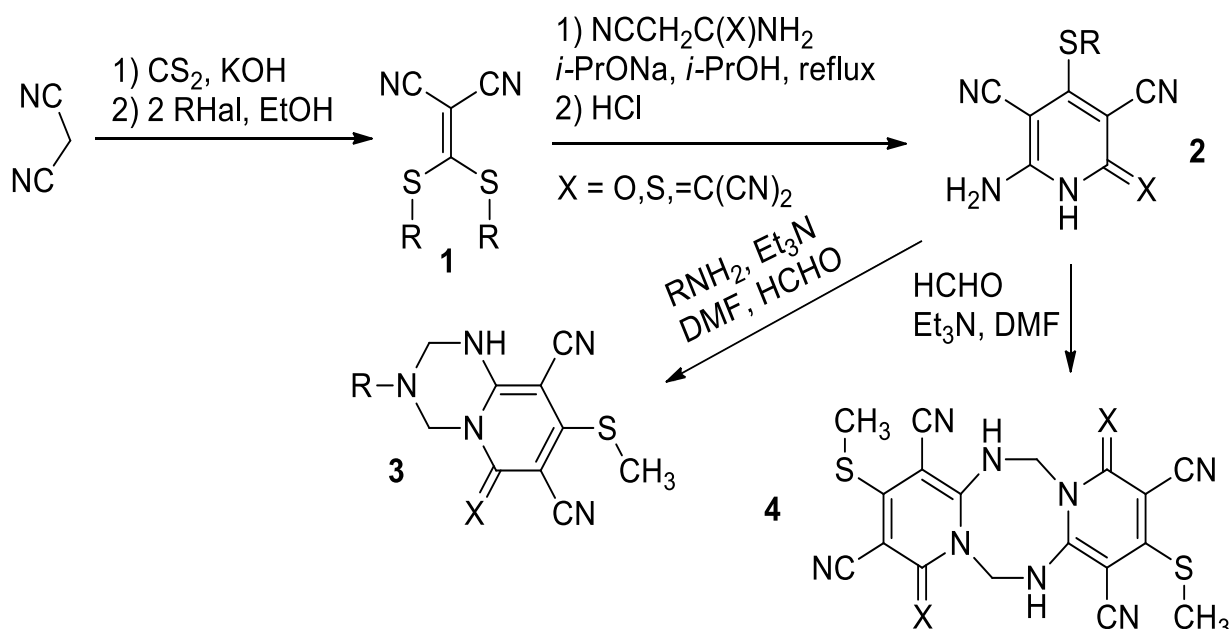
*В.В. Доценко, Е.А. Храпова, Н.А. Рыжкова*

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

Аминометилирование многофункциональных гетероциклических субстратов дает полициклические продукты, многие из которых представляют интерес как лиганды или молекулы-платформы для создания супрамолекулярных систем.

Мы синтезировали 4-(алкилтио)-6-амино-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилы **2** реакцией доступных кетендитиоацеталей **1** с метиленактивными нитрилами. Аминометилирование таких соединений под действием первичных аминов и избытка HCHO приводит к образованию ранее не описанных пиридо[1,2-а][1,3,5]триазинов **3**. Взаимодействие соединений **2** с формалином приводит к трициклическим продуктам **4**.

R = Me, Pr, Bu; X = S, O



Строение соединений подтверждается данными ИК-спектрофотометрии и ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

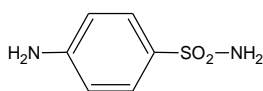
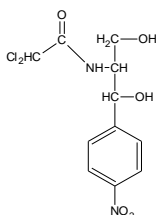
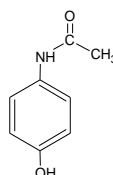
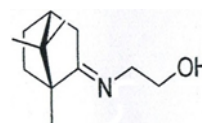
## СПЕКТРОСКОПИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОДЕЛЬНЫХ ФАРМАКОНОВ С ТРИТЕРПЕНОВЫМИ ГЛИКОЗИДАМИ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

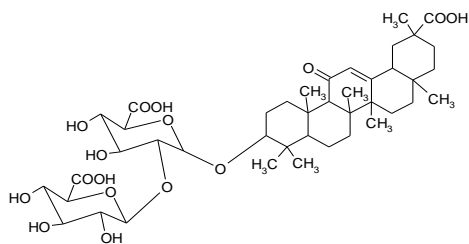
*Н.И. Борисенко, С.С. Хизриева, С.Н. Борисенко,  
Е.В. Максименко*

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

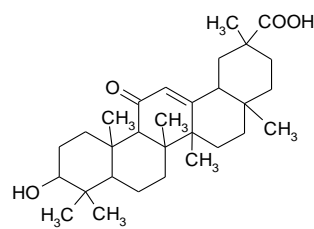
Известно, что снижение терапевтических доз лекарственных веществ и пролонгирование действия возможно при их клатрировании растительными гликозидами [1–2]. В настоящей работе обсуждаются данные по синтезу и изучению различными физико-химическими методами серии супрамолекулярных комплексов хорошо известных модельных фармаконов с тритерпеновыми гликозидами в качестве комплексообразователей. Полученные на основе растительных пентациклических тритерпенов комплексы могут стать основой для ранее неизвестных низкодозных фармсубстанций, обладающих антибактериальной и противовирусной активностью.

В качестве модельных фармаконов рассмотрены известные антибактериальные препараты (стрептоцид **1**, левомецетин **2**, парацетамол **3**) и новый российский противовирусный препарат камфецин **4**. Камфецин **4** (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 **5** и ее агликон – глицирретиновая кислота **6**.

Стрептоцид **1**Левомецетин **2**Парацетамол **3**Камфецин **4**



Глицирризиновая кислота **5**



Глицирретиновая кислота **6**

Полученные комплексные соединения изучены методами УФ-Вид-, ЯМР-, флуоресцентной спектроскопии и масс-спектрометрии, а также 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 растительных тритерпенов для создания на их основе низкодозных фармсубстанций, демонстрирующих как антибактериальные свойства (комплексы на основе **1–3**), так и ингибирующих вирусную репродукцию на ранних стадиях (на основе **4**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г. № БА30110/20-3-09ИХ) и гранта РФФИ № 19-33-90211-Аспиранты.

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. et al. Study of molecular complexation of glycyrrhizic acid with chloramphenicol by electrospray ionization mass spectrometry // J. Nat. Sci. Biol. Med. 2015., V. 6., P. 40–43.

3. Зарубаев В.В., Третьяк 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.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА  
НА ОСНОВЕ  $\beta$ -ДИКЕТОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ С ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ**

*М.Е. Соколов<sup>1</sup>, В.Ю. Бузько<sup>1,2</sup>, П.С. Руднов<sup>1</sup>, Ю.М. Девтерова<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

*<sup>2</sup>Лаборатория молекулярного моделирования химических  
процессов и соединений, РМЦ «Югтехинформ»,*

*г. Краснодар, Россия*

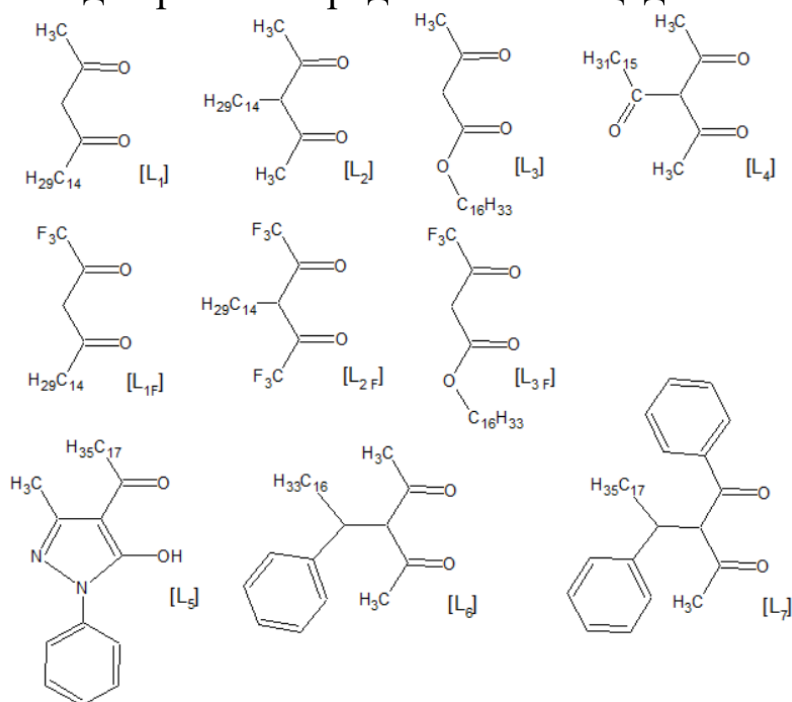
*BuzkoNMR@mail.ru*

Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе  $\beta$ -дикетонных углеводородными заместителями  $n(C) > 14$ , а также их комплексных соединений (КС) с ионами лантаноидов(III) являются интересными объектами для исследований с точки зрения фундаментальной и прикладной науки. Так как процесс комплексообразования  $\beta$ -дикетонных с ионами лантаноидов(III) зависит от большого количества факторов для изучения подобных систем, экспериментально требуется большое количество временных затрат. В связи с этим, привлечение к решению таких задач методов моделирования позволяет значительно упростить и ускорить данные исследования.

Нами было проведено моделирование структуры монослоев Ленгмюра ряда  $\beta$ -дикетонных, представленных на рисунке? и некоторых КС лантаноидов. Все расчеты выполнялись с помощью специализированного программного комплекса HyperChem 8.0.10, с использованием метода молекулярной механики в приближении силового поля ММ+. Обоснованность применения метода молекулярной механики ММ+ доказана на примере молекулярных систем Ленгмюра со стеариновой кислотой и ее КС с ионом  $Gd^{3+}$  в работе [1].

Процесс моделирования состоял из двух основных этапов. На первом этапе определялась энергетическая зависимость последовательной гидратации индивидуальной молекулы исследуемого соединения в окружении различного числа молекул воды, располагающихся в пространстве, окружающем гидрофильный структурный фрагмент. Далее структура с

наименьшим значением энергии последовательной сольватации использовалась для расчета предельной площади молекулы.



При этом расчет предельной площади молекулы был проведен двумя методами. Первый менее трудозатратный – QSAR. Второй метод – более сложный и трудозатратный – требует расчета энергетики образования модельного монослоя Ленгмюра [1], однако лучше подходит для определения предельной площади молекул объемных молекулярных систем на основе КС.

Сопоставление теоретических и экспериментальных значений площадей молекул показало, что изменение площадей молекул дифильных β-дикетонатов при экспериментальном варьировании рН субфазы связано с существенным отличием геометрических параметров дикетонатной и енольной форм их гидрофильной части.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России FZEN-2020-0022.

1. Buz'ko V.Y., Chuiko G.Y., Sokolov M.E. et al. Molecular simulation of Langmuir monolayer formation by Gd(III) stearate complexes // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017., V. 91., № 12., P. 2409–2414.

**lp-πh ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КООРДИНАЦИОННОМ  
СОЕДИНЕНИИ НИТРАТА КОБАЛЬТА(II)  
С 2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,4,6,8-  
ТЕТРААЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-3,7-ДИОНА**

*Е.Е. Нетреба<sup>1</sup>, Н.В. Сомов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Таврическая академия «Крымский федеральный университет  
им. В.И. Вернадского», г. Симферополь, Россия*

<sup>2</sup>*Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия*

*evgtnu@gmail.com*

В последнее время, повышенное внимание многих исследователей привлекают различные меж- и внутримолекулярные нековалентные контакты, например, взаимодействие «неподеленная пара – π-дырка» (lp-πh) относящееся к ним [1]. При таком типе взаимодействия (lp-πh) происходит стабилизирующее связывание между неподеленной парой и π-дыркой, которое может быть описано как область (более) положительного электростатического потенциала на (частично) пустой π\*-орбитали, обычно расположенной перпендикулярно молекулярному каркасу. Взаимодействие lp-πh может быть направлено на атом углерода или гетероатом (например, контакты с участием карбонил, амидов и карбоксил в пептидах и других биополимерах [2]).

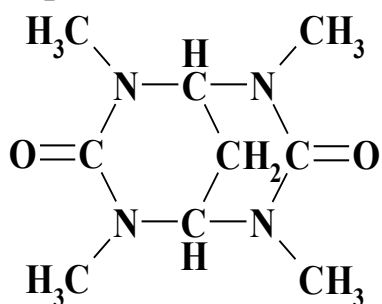


Рис. 1. Структура L

В координационных соединениях с лигандами, относящимися к бициклическим бисмочевинам нонанового ряда, меж- и внутримолекулярные нековалентные контакты также могут наблюдаться.

Представитель этого ряда – 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.1)-нонан-3,7-дион (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, L) – является по своей природе амбидентатным лигандом с симметричным расположением гетероатомов (см. рисунок 1).

Проведенные ранее исследования [3] показали, что

некоторые бисмочевины координируются в неводной среде только через атомы кислорода и возможны два типа координирования: монодентатно и бидентатно. При этом реализуется либо терминальная, либо мостиковая функция лигандной системы.

С целью изучения наличия нековалентных контактов было получено координационное соединение **L** –  $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]_n$  (**I**) (см. рисунок 2) путем взаимодействия нитрата кобальта(II) с лигандом в среде ацетона. Полученный комплекс исследован методом прямого рентгеноструктурного анализа: кристаллы орторомбические,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 9,71400(10)$ ,  $b = 10,4846(2)$ ,  $c = 15,2037(2)$  Å,  $V = 1548,46(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ввч}} = 1,773$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (R-фактор ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R_1=0,0252$ ,  $wR_2=0,0602$ ); R-фактор по всем отражениям:  $R_1 = 0,0265$ ,  $wR_2 = 0,0609$ .

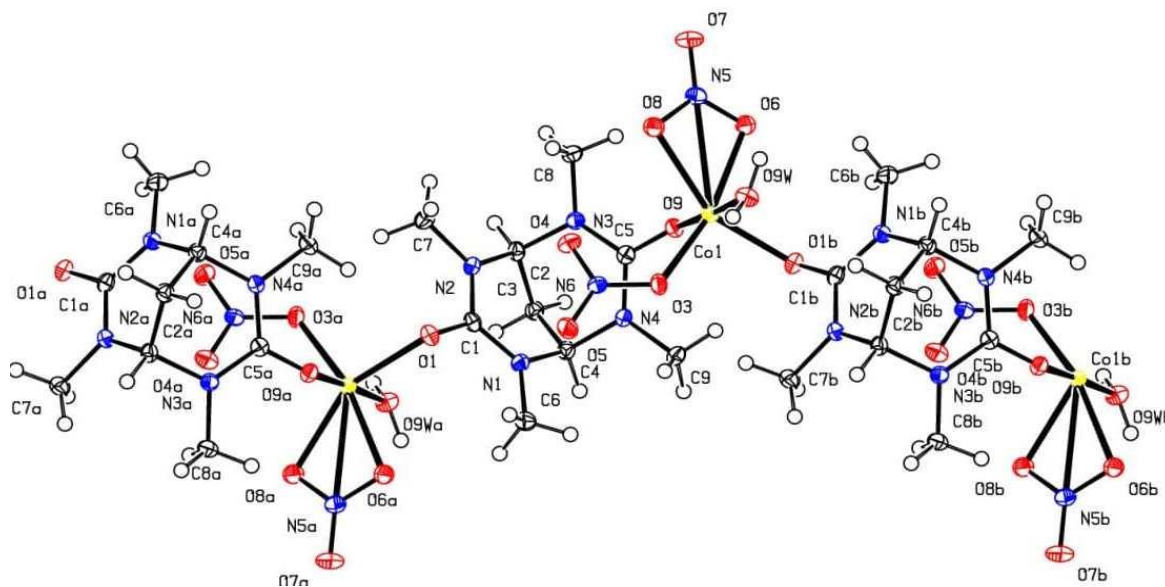


Рис. 2. Атомно-молекулярная структура **I**

По данным рентгеноструктурного анализа соединение **I** представляет собой координационный металлополимер, в котором каждый атом кобальта координирует две молекулы **L**, два нитрат-аниона и молекулу воды (см. рисунок 2). Координационный полиэдр атома кобальта представляет из себя искаженный октаэдр. Расстояние между атомами **Co** составляет 8,4753(7) Å. Необычным является то, что в данной структуре наблюдается два внутримолекулярных нековалентных контакта

от атома кислорода нитрогруппы к атомам углерода колец бицикломочевины (см. рисунок 3): сильный  $C(5)\cdots O(4) - 2,841(4)$  Å и слабый  $O(4)\cdots C(1) - 3,193(4)$  Å, при значении суммы Ван-дер-Вальсовых радиусов фрагмента C–O, равного 3,22 Å по Бонди (4).

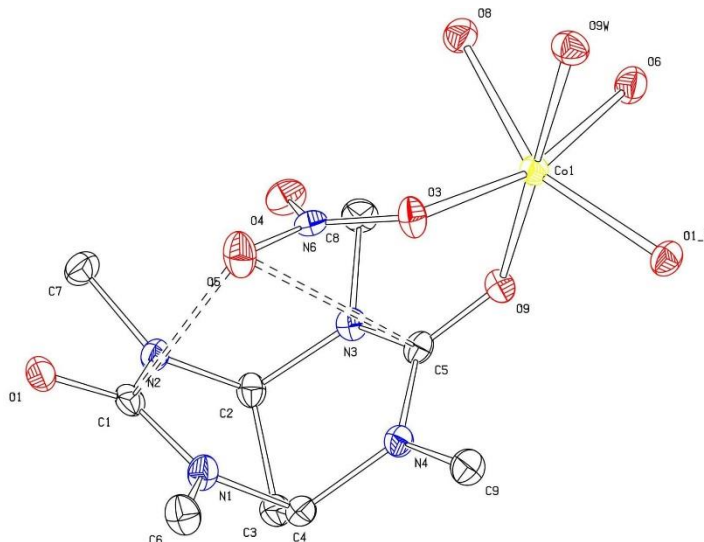


Рис. 3. Наблюдаемые  $lp-\pi$  взаимодействия в структуре I

1. Politzer P., Murray J.S. An overview of strengths and directionalities of noncovalent interactions:  $\sigma$ -holes and  $\pi$ -holes // Crystals. 2019., V. 9., № 3., P. 165–180.

2. Newberry R.W., Raines R.T. The  $n \rightarrow \pi^*$  interaction // Accounts of chemical research. 2017., V. 50., № 8., P. 1838–1846.

3. Ntreba E.E., Shabanov S.V., Velikozhon A.A., Somov N.V. New binuclear complex of bis(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo(3.3.0)octane-3,7-dione-O,O')-diaqua-tetrakis(nitrato-O,O')-dimanganese(II) monohydrate: synthesis and crystal structure // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016., V. 61., № 11., P. 1414–1418.

4. Bondi A. Van der Waals volumes and radii of metals in covalent compounds // The Journal of Physical Chemistry. 1966., V. 70., № 9., P. 3006–3007.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМИРОВАННОСТИ ПОЧВ ЗЕМЕЛЬ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

*С.Н. Болотин, Т.Ф. Бочко*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия  
bolotka@list.ru*

Парамагнитная активность является значимой структурной характеристикой гумусовых кислот, поэтому её количественная оценка в совокупности с другими важнейшими структурно-функциональными параметрами позволяет оценить экологический потенциал почвенного органического вещества в условиях интенсивного антропогенного воздействия. Для оценки экологического потенциала гумусовых веществ важнейшими являются три функциональных параметра: физиологическая и биопротекторная активности, а также биотермодинамическая устойчивость [1].

Парамагнитная активность (концентрация свободных радикалов), определяемая методом ЭПР, является важнейшей структурной характеристикой гумусовых веществ, определяющей общий уровень биохимической активности органических макромолекул, определяющих физиологическую и биопротекторную активности.

Изучение свободнорадикальной структуры почв и гумусовых веществ позволяет судить об их реакционной способности и является актуальной задачей в решении комплексной проблемы формирования и превращения органического вещества почв, поскольку большинство биохимических процессов в почве идет через стадию образования свободных радикалов частиц, обладающих неспаренным электроном. На концентрацию свободных радикалов в гумусовых веществах влияние могут оказывать как различные биоклиматические факторы, так и деятельность человека [2, 3].

Объектами исследований явились почвы опытно-производственного участка ВНИИ риса (ОПУ ВНИИ риса) (отбор образцов – сентябрь 2018 г.) и стационара по изучению рисовых севооборотов на рисовой оросительной

системе (РОС) ЭСХ «Красное» (с 2019 г. ЭСОС «Красная» ФГБНУ «ФНЦ риса») Красноармейского района (отбор образцов – 1987 г.).

На основании проведенных исследований установлено, что парамагнитная активность гумусовых соединений почв зависит от характера их использования. При постоянном поступлении органических остатков, относительно низком уровне залегания грунтовых вод и стабильных, не нарушаемых сельскохозяйственной деятельностью условиях их гумификации, формируются высококонденсированные термодинамически устойчивые гумусовые соединения. Повышение степени гидроморфизма почв при подъеме уровня грунтовых вод сдвигает направление процесса гумусообразования в сторону увеличения доли фракций с большим количеством алифатических элементов в структуре.

Сельскохозяйственное использование почв как в условиях богары, так и орошаемого земледелия способствует образованию гумусовых соединений с более высоким содержанием свободных радикалов, отличающихся меньшей термодинамической устойчивостью и большей лабильностью. Последнее определяет характер их распределения по профилю почв РОС: вымывание из пахотного горизонта и аккумуляцию в подпахотном. В почвах более легкого гранулометрического состава это может привести к их потере, выносу за пределы почвенного профиля и, как следствие, снижению плодородия.

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

2. Neto L.M. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of mollisol // Soil Sci. 1994., V. 157., № 6., P. 365–372.

3. Shnitzer M., Skinner S.Y. Free radicals in soil humic compounds // Soil. Sci. 1969., V. 108., № 6., P. 383–390.

## СВОЙСТВА И ИННОВАЦИОННЫЙ РЕСУРС НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

*Т.Г. Лунейко*

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

*Luneiko@sfnu.ru*

В настоящем сообщении обсуждаются необычные свойства и инновационный ресурс наноструктурной пьезокерамики, представляющей собой нового типа композиционный (керамика – воздух) материал в виде дисков или параллелепипедов с типичными размерами от 2 до 10 мм. Как следует из амплитудно-частотной характеристики такого образца (см. рисунок 1), речь идет о функциональном материале, который по сравнению с традиционной плотной пьезокерамикой имеет, как минимум, три важных новых свойства.

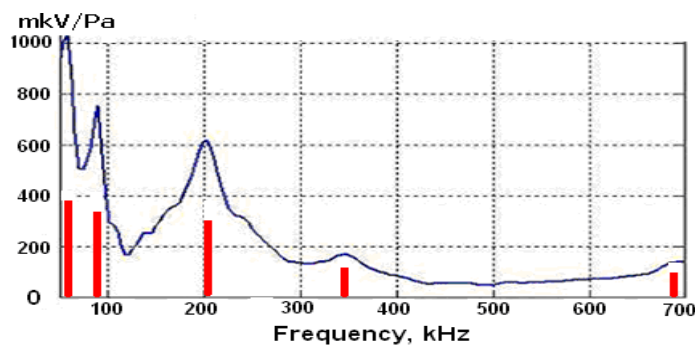


Рис. 1. Типичная зависимость от частоты пьезочувствительности нанопьезокерамики (основная кривая) и аналогичного по размерам образца обычной пьезокерамики (схематично показана в виде цветных резонансных полос)

Одно из них связано с тем, что нанопьезокерамика обладает чувствительностью в необычно широком диапазоне частот и, в связи с этим, она относится к материалам принципиально нового типа. Из рисунка 1 следует, что даже в частотных областях минимальной чувствительности нанопьезокерамики, ее значения ( $\approx 50$  мкВ/Па) доступны для адаптации современной электроникой. Вторым ее достоинством является то, что ее чувствительность, существенно выше чувствительности традиционной плотной пьезокерамики. Как видно из рисунка 1, это преимущество особенно значительно проявляется в

области низких частот. Еще одно преимущество нанопьезокерамики связано с тем, что она обладает высокой, не только одноосной, но и объемной пьезочувствительностью. В связи с этим она, в отличие от традиционной пьезокерамики, способна с высокой эффективностью преобразовывать не только однонаправленные, но и объемные (акустические, сейсмические, гидроакустические и им аналогичные) сигналы. Таким образом, нанопьезокерамика обладает рядом необычных свойств, что позволяет рассматривать ее как перспективную платформу для разработки и совершенствования приемных устройств различного назначения. Нами уже разработан (совместно с фирмой «Holmsco» [1]) контактный микрофон с рабочими частотами 300 – 4000 Гц, обладающий настолько высокой виброчувствительностью, что способен адаптировать речевой сигнал по вибрации костной ткани головы абонента, шумы работы сердца и других органов человека. Чувствительность настолько высока, что позволяет обнаруживать даже первые сокращения сердца ребенка беременной женщины (см. рисунок 2), что может служить альтернативой существующим ультразвуковым аналогам, работающим в режиме небезопасного для ребенка активного воздействия.



Рис. 2. Запись сокращений сердца беременной женщины (амплитуда больше) и ее ребенка

Электронный стетофонендоскоп СЭ-01, который сравнении с традиционным неэлектронным стетофонендоскопом позволяет выслушивать с регулируемой чувствительностью шумы сердца, легких, сосудов и других внутренних органов пациента в области частот от 100 до 1000 Гц, может усиливать получаемые сигналы, а также транслировать сигналы на внешние аудиосистемы, что важно для консилиумов врачей, обучения медицинского персонала и т. д.

Эффективные пьезогенераторы нового типа, представляющие интерес в качестве автономных или резервных источников электроэнергии, работающие от различных видов техногенной и

природной, в том числе волновой, вибрации, работают в режиме прямого преобразования механической энергии в энергию электрическую, адаптируя воздействия в широкой полосе частот. Отличаются рекордно высокой эффективностью и способны работать при низких температурах и в других неблагоприятных условиях. Они могут представить интерес в качестве автономных источников электроэнергии от вибрации проезжающего транспорта, что актуально, например, для подсветки придорожных знаков, безопасности и оповещения, а также для освещения или трассировки обесточенных туннелей, энергопитания удаленных от сети датчиков контроля состояния мостов или других аналогичных сооружений повышенной опасности. Интересной в этом плане является также, перспектива возможной экономии топлива (по расчету до 15%) автотранспортными средствами за счет адаптации и трансформации работы их амортизаторов новыми пьезогенераторами энергии. Эта экономия может достигнуть 40% при размещении пьезогенераторов в протекторах колес.

Кроме представленных решений, на основе нанопьезокерамики и контактных микрофонов возможна также разработка еще целого ряда новых устройств [2].

Наряду с нанопьезокерамикой, нами разработана [3] технология получения низкотемпературным пиролизом сложнооксидных нанотолщинных пленочных покрытий при необходимости практически любой площади. В частности, получены наноразмерные, прозрачные пленки пьезомагнитного мультиферроика феррита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ). Готовы предоставить образцы для исследования и дальнейшей совместной работы.

1. Birt M., Lupeiko T., Badaljan P., Poljakova S. Schwingungswandler. 2003. Patents Nr 101 37324 Deutschland.

2. Лупейко Т.Г., Свирская С.Н., Пахомов А.С., Медведев Б.С., Пензева В.В., Домницкий Н.К. Наноструктурные пьезоматериалы в технологиях обеспечения комплексной безопасности, защиты населения и объектов. проблемы, перспективы, инновации // Проблемы анализа риска. 2013., Т. 10., № 5., С. 44.

3. Лупейко Т.Г., Баян Е.М. Способ получения прозрачных наноразмерных пленок феррита висмута. Патент РФ №2616305 с приоритетом от 30.12 2015 года.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Antina E.V.	133	Аксенов Н.А.	230
Bagryanskaya E.G.	145	Алабада Р.	381
Balabon V.V.	364	Алдошин С.М.	369
Balevičius V.	62	Алемасова Н.В.	291
Bystrov S.S.	62, 64	Алиева К.Р.	250
Chernyshev Y.S.	62	Алиева Ф.С.	36
Chizhik V.I.	62, 64	Андрейченко Е.О.	198, 201, 283
Dotsenko A.A.	364	Анисимова А.М.	221
Edeleva M.V.	145	Антина Е.В.	183, 185, 187
Egorov A.V.	62	Ань В.Т.Н.	154
Kharisov B.I.	54	Артюшкина Ю.М.	160, 162
Kharissova O.V.	54	Аскерова З.Г.	26
Komissarov A.A.	364	Асламбекова Э.Р.	41
Konovalov V.A.	62	Бабайлов С.П.	56
Ksenofontov A.A.	133	Бабешкин К.А.	164
Kuzhelev A.A.	145	Бабкин В.А.	72
Lukanov M.M.	133	Байрамов Ш.М.	356
Markarian S.A.	362	Бакланова И.В.	199
Matveev V.V.	62	Балашова Т.В.	268
Mendez Y.P.	54	Балуда Ю.И.	166, 168
Nemes I.	166	Бардин В.А.	14
Oliva González C.M.	54	Бахилов М.С.	37
Papanyan Z.K.	362	Бахманова Ф.Н.	398
Plyusnin V.F.	145	Белобелецкая М.В.	110
Quezada Th.S.	54	Белова Е.В.	23, 164
Rabdano S.O.	64	Белолипецев А.Ю.	127
Rogozhnikova O.Yu.	145	Бережная А.Г.	354
Shahinyan G.A.	362	Береснева Ю.С.	259
Tormyshev V.M.	145	Беспалов А.В.	232, 284, 285
Veber S.L.	145	Бикяшев Э.А.	373, 375, 377, 379, 391
Yashin V.A.	364	Бичан Н.Г.	150, 152, 255, 257
Абаскулиева У.Б.	32	Бичеров А.А.	37
Аббасова Г.Г.	356	Блохина Л.И.	266
Абдиреймов А.Ж.	302	Бобкова Е.Ю.	346
Аблялимова А.И.	52	Бовыка В.Е.	201
Абраменко В.Л.	262	Боганова Л.И.	202
Абрамов З.Д.	270	Бойко М.В.	37
Абсалан Я.	381	Болотин С.Н.	408
Агамалиева М.М.	356		
Агеева Т.А.	274		

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Борисенко Н.И.	401	Гавриков А.В.	23, 164, 170
Борисенко С.Н.	401	Гаджиева С.Р.	398
Борисова Н.Е.	336	Галкина М.С.	138, 354
Бородкин С.А.	52	Галяметдинов Ю.Г.	113, 115, 331, 394
Бородкина И.Г.	354	Гамов Г.А.	91
Бочко Т.Ф.	408	Гарновский Д.А.	204, 206, 210, 212
Брага Е.В.	93, 99, 168	Гасанова Н.С.	30
Брень В.А.	43, 47	Гассан А.Д.	25
Бузько В.Ю.	307, 309, 403	Гатаулина А.Р.	288, 289
Буквецкий Б.В.	89	Герасимов В.П.	80
Буков Н.Н.	241, 243, 321, 324	Герасимова О.А.	80
Буланов А.О.	316	Гишко К.Б.	148
Булина Н.В.	386	Глазкова М.Е.	274
Бурлов А.С.	204, 206, 210, 212	Глебов Е.М.	136
Быков М.В.	270	Глушко В.Н.	266
Васильев В.Г.	72	Головченко И.В.	396
Вашурин А.С.	95	Голубев Д.В.	276
Вердизаде Н.А.	30, 250	Горшкова А.С.	276
Ветрова Е.В.	354	Гостева А.Н.	214
Викрищук Н.И.	208	Григорян Г.С.	363
Власенко В.Г.	84, 204, 206, 210, 212, 348	Григорян К.Р.	123
Вовкотруб Э.Г.	297	Грицун Д.В.	50
Вовна В.И.	121, 333	Гришковец В.И.	396
Водянова О.С.	101	Груздев М.С.	255, 257
Войт Е.И.	272	Губанова Ю.О.	216
Войташ А.А.	240	Гузь Д.Д.	234
Вологжанина А.В.	111	Гусев А.Н.	93, 99, 166, 168, 260, 392
Волошин Н.А.	138	Гусева Г.Б.	183, 185, 187
Волошин Я.З.	279	Гусева Д.С.	259
Волынкин В.А.	66, 67, 68, 74	Даниленко Т.Н.	348
Воробьева Т.Н.	34	Данилова Е.А.	301
Воронина П.В.	222	Дармаева Н.Б.	373, 391
Воронов В.К.	70	Дахно П.Г.	217, 254
Воротников Ю.А.	12, 14, 15, 17, 19, 191, 388, 390	Девтерова Ю.М.	392, 403
Воротникова Н.А.	12, 14, 15, 17	Денисов Г.Л.	219
Вуль А.Я.	118	Джабраилова Л.Х.	306
Габдракипов А.В.	45	Джардималиева	281
		Г.И.	
		Диденко Н.А.	272

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Дидикина Т.С.	224	Затонская Л.В.	131
Дик Т.А.	278	Зданович С.А.	350, 352, 360
Дмитриев А.В.	204	Зеленов В.И.	198, 201, 283
Доценко А.А.	368	Зубавичус Я.В.	206, 210
Доценко В.В.	38, 108, 217, 221, 222, 224, 226, 227, 228, 229, 230, 232, 234, 236, 238, 238, 246, 254, 266, 284, 285, 400	Зубенко А.А.	206, 210
Дражин М.О.	226	Ибрагимов Г.И.	28
Дробин Ю.Д.	210	Ибрагимов Ш.А.	26
Дробот Т.Б.	324	Иванин С.Н.	307, 309
Дубоносов А.Д.	43, 47	Иванникова Е.В.	52
Дудкин С.В.	279	Иванов А.А.	12, 25, 76, 191, 385
Душенко Г.А.	158, 160, 162, 327, 329	Иванов А.В.	286, 295, 336
Евтушок Д.В.	12, 76, 190	Иванов О.В.	255
Езерницкая М.Г.	140, 156	Ивахненко Е.П.	244
Ектова Е.О.	198	Иващенко Л.И.	241
Ельцов И.В.	71, 191	Ивлев В.А.	72
Емелина Т.Б.	89	Ильина Е.Г.	131
Еременко И.Л.	116, 118	Ильичев В.А.	268
Еремина Ю.А.	9, 172	Илюхин А.Б.	23, 164, 170
Ересько А.Б.	240	Ионов А.М.	276
Ефимов Н.Н.	23, 78, 79, 164	Исаева А.А.	103
Жинжило В.А.	281	Исаева Н.Ю.	154
Жихарева П.А.	89	Исаева Э.Л.	41
Жукова А.А.	288, 289	Исмаилов Н.И.	356
Жукова Л.В.	339, 344	Иштокина Е.Ю.	125
Журавлев К.П.	111, 119	Кабиров Д.Н.	252
Заболоцкий В.И.	243	Кадирова Ш.А.	302
Завалишин М.Н.	91	Казоян Е.А.	299
Заворотный Ю.С.	116, 118	Кайгородова Е.Ю.	174, 176
Зайцев С.А.	377	Калабин Г.А.	72
Зайцева С.В.	350, 352, 358, 360	Калиновская И.В.	89
Залов А.З.	26, 28, 30, 32	Капустина А.А.	243
Замниус Е.А.	93	Карасик А.А.	87
		Каримова А.Р.	394
		Карлутова О.Ю.	43
		Карякин М.Е.	113, 115, 331
		Катышков Н.А.	217
		Келбышева Е.С.	140, 156
		Кернер А.А.	178
		Киндоп В.К.	284, 285
		Кириллов К.А.	392
		Киселёв А.Н.	350

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Кискин М.А.	93, 210	Кудрякова Н.О.	150, 152
Кишалова М.В.	181	Кудряшова Д.А.	288, 289
Клюшова Л.С.	9, 172	Кулиев К.А.	248, 250
Князев П.А.	244	Кулясов А.Н.	105, 107
Князин А.А.	113, 115, 331	Куранова Н.Н.	252
Кобзева Т.В.	21	Корлюков А.А.	118
Коваленко А.А.	244	Кутырев Г.А.	288, 289
Ковальчукова О.В.	154, 381	Кутырев М.П.	288, 289
Козинкин А.В.	50, 383, 384	Лавренова Л.Г.	56
Койфман О.И.	274, 352, 358, 360	Ладанова А.В.	384
Коковкин В.В.	56	Лазаренко В.А.	52
Колодина А.А.	354	Лебедев В.Е.	52, 304, 369
Колоколов Ф.А.	236, 238	Лебединцева Е.А.	281
Колыбалов Д.С.	268	Левашов А.С.	321, 324
Комиссаров А.А.	368	Левченко А.Г.	217, 254
Кондрашин В.М.	344	Левченков С.И.	148
Коннова Г.Н.	202	Лидер Е.В.	9, 52, 108, 172
Кононенко К.Н.	206	Лим Л.А.	125
Корж Е.Н.	396	Линдт Д.А.	67, 68
Корнев В.И.	143	Липустин К.В.	344
Коротеев П.С.	170	Лозинский Н.С.	291
Короченцев В.В.	121, 333	Ломова Т.Н.	150, 152, 255, 257
Корсаков А.С.	339, 344	Лопанов А.Н.	291
Корчагин Д.В.	369	Лосева О.В.	286, 295
Коршунова Е.В.	206	Лукина Д.Ю.	221, 222, 224, 226, 228
Костерин Д.Ю.	255	Луков В.В.	148
Костина А.Г.	384	Лупейко Т.Г.	410
Костюк Н.Н.	278	Лыпенко Д.А.	204
Котлова И.А.	246	Лысенко К.А.	212
Кощиенко Ю.В.	204, 206, 210, 212	Львов А.Е.	339, 344
Красильников В.Н.	199	Любченко С.Н.	196
Кропачева Т.Н.	143	Любых Н.А.	127
Кроткий И.И.	196	Ляхов Н.З.	386
Крупин А.С.	115, 331	Магомадова М.А.	49
Крюкова М.А.	168	Майзлиш В.Е.	352
Ксенофонтов А.А.	178	Макарова Н.И.	204
Ксенофонтов М.А.	346	Макарова С.В.	386
Ксенофонтова К.В.	178	Максименко Е.В.	401
Кубрин С.П.	375, 377, 379	Максимов А.Ф.	288, 289
Кудако А.А.	34		

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Максимова А.В.	384	Николаева Е.В.	214
Мальцев Е.И.	204	Николаева О.Г.	43
Мамардашвили Г.М.	174, 176	Новикова Е.Д.	388
Мамедова Ч.А.	36	Новрузова Н.А.	28
Мамедова Ш.А.	28, 248	Нуранеева Е.Н.	183, 185, 187
Мараховский М.А.	375, 377	Овченкова Е.Н.	150, 152, 255, 257
Маркарян Ш.А.	299	Оганнисян В.А.	123
Марфин Ю.С.	95, 101, 180, 181, 194, 342	Ореховский В.С.	142
Марчук М.В.	19	Островская Л.Е.	346
Матвеев В.В.	58	Офлиди А.И.	182, 259
Медков М.А.	110	Павлов А.А.	60
Мельников А.А.	136	Павлова Н.А.	228
Мельникова Е.Д.	314	Палий А.В.	369
Меняйлова Д.Н.	346	Панюшкин В.Т.	5, 66, 105, 107, 241, 307, 309, 311
Меркушев Д.А.	180	Папезжук М.В.	74
Метелица А.В.	138, 354	Паукшта О.И.	214
Мещерякова И.Н.	366	Пахомова М.В.	270
Милутка М.С.	204	Пашаджанов А.М.	356
Минин В.В.	82, 84	Петров Н.Н.	50
Минкин В.И.	158, 160, 162, 244, 327, 329	Петросянц С.П.	164
Миронов Ю.В.	189	Петроченкова Н.В.	89, 97
Мирочник А.Г.	89, 97, 293, 333	Петунин А.А.	17, 190
Михайлов И.Е.	158, 160, 162, 208, 327, 329	Петухова Е.А.	301
Михайлова А.В.	82	Плюснин В.Ф.	136
Можчиль Р.Н.	276	Побежимова А.А.	373
Молчанов Е.Е.	181	Погонин А.Е.	95
Мороз Я.А.	291	Погонин Е.В.	342
Муравьев В.С.	227	Подложнюк Н.Д.	293
Муратов А.В.	240	Подсухина С.С.	384
Нагирняк А.А.	396	Поздняков И.П.	11, 108, 136
Назаренко М.А.	182, 259	Поляков Н.Э.	21
Нгуен С.Т.	316	Пономаренко А.Г.	37
Нелюбина Ю.В.	219	Попов А.В.	375, 377, 379
Нетреба Е.Е.	405	Попов Л.Д.	52, 148, 208, 304, 369
Нефедов П.С.	125	Попова О.С.	47
Никогосов М.В.	37	Пронин А.С.	189, 190
Николаев А.А.	105, 107	Пронина Е.В.	191, 390
		Просанов И.Ю.	386

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Протасевич А.Ю.	390	Скоробогатько Л.А.	266
Пузырьков З.Н.	129	Скороход Л.С.	84
Ратовский Г.В.	270	Смагин В.П.	103, 131
Ревинский Ю.В.	208	Смирнова К.С.	108
Родина Т.А.	286, 295	Смольяков А.Ф.	156
Родина Ю.С.	274	Соколов М.Е.	392, 403
Романенко Г.В.	244	Соловьева Е.В.	138
Ростовцев Р.Н.	80	Сомов Н.В.	405
Ростовцева А.И.	138	Стариков А.Г.	320
Ротов А.В.	79	Старикова А.А.	335
Руднов П.С.	403	Стеблевская Н.И.	110
Румянцев Е.В.	95, 178	Стрелков В.Д.	222, 224
Румянцев Р.В.	268	Стрелкова Т.В.	140, 156
Румянцева В.Д.	276	Суворова Ю.В.	301
Русских А.А.	38	Сумянова Ц.Б.	336
Рыбакова А.И.	394	Суслов Д.С.	270
Рыжкова Н.А.	400	Сухих Т.С.	108, 172
Рюш И.О.	260	Сырбу С.А.	350
Рябов М.А.	154	Танкова С.В.	67, 68
Рябухин Ю.И.	208	Татарченко Н.С.	232
Савина Ю.В.	76	Татевосян М.М.	348
Сайдахмедова Н.Н.	314	Тебиев Д.Т.	234
Салимгареев Д.Д.	339, 344	Телегин Ф.Ю.	95
Салюлев А.Б.	297	Телегина Л.Н.	140, 156
Самойлова М.А.	341	Тер-Оганесян Н.В.	379
Самофалова Т.В.	39	Тимошников В.А.	21
Саркисян А.Р.	299	Тихонова О.Г.	317
Сарнит Е.А.	314	Ткачев В.В.	281, 369
Саутина Н.В.	394	Токмакова К.В.	316
Сбытов Д.А.	181	Торамбетов Б.С.	302
Светогоров Р.Д.	118	Третьякова Г.О.	89, 129, 293
Свистунова И.В.	129, 293	Тригуб А.Л.	50
Седакова Т.В.	89	Тупаева И.О.	138
Сейдахметова Р.Б.	45	Туполова Ю.П.	52, 148, 304, 369
Сейфуллина И.И.	84, 312	Тюляева Е.Ю.	358, 360
Селютина О.Ю.	21	Тюрин Д.В.	358
Семенов В.Н.	39	Тютерева Ю.Е.	11
Семенова А.М.	229	Тютюнник А.П.	199
Сергиенко В.С.	262	Ураев А.И.	212
Симакина Я.И.	82	Усачева Т.Р.	68, 252, 336, 372
Симонова О.Р.	352		
Синоцко А.Э.	230		

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Усольцев А.Н.	192	Шамсутдинова М.Х.	306
Усольцев С.Д.	101, 194	Шаповалов С.С.	317
Утеньшев А.Н.	154	Шарутин В.В.	216
Уфлянд И.Е.	281	Шарутина О.К.	216
Ушаков И.А.	70	Шепеленко К.Е.	138
Фам Тхи Л.	252	Шерин П.С.	11
Федоренко Е.В.	89, 125, 127, 293	Шестопалов М.А.	12, 14, 15, 17, 25, 76, 190, 191, 385, 388
Федунов Р.Г.	338	Шиладжян А.А.	123
Фомина И.Г.	116, 118	Ширалиева С.М.	30
Фомичев В.В.	276	Ширяева Т.А.	37
Халабудин Д.А.	180	Шишов А.С.	89
Хамалетдинова Н.М.	366	Шматкова Н.В.	312
Харламова Т.В.	45	Шукаев И.Л.	373
Харнутова Е.П.	131	Шульгин В.Ф.	93, 99, 392
Хасаева С.С.	311	Шундалов М.Б.	346
Хвостов М.В.	386	Шурыгин А.В.	121, 333
Хизриева С.С.	401	Шушаков А.А.	136
Ходов И.А.	91, 178, 181	Шыхалиев Н.Г.	36
Хохряков А.А.	341	Щербаков И.Н.	52, 148, 196, 304, 316, 369
Храпова Е.А.	400	Щербакова Е.Ю.	196
Хребтов А.А.	125	Эрнандес А-М. П.	288, 289
Хрусталеv В.Н.	204, 206	Юдина Е.Б.	118
Царюк В.И.	111, 119	Южакова А.А.	339, 344
Цатурян А.А.	354	Юрьев А.А.	341
Цатурян А.О.	150	Яковишин Л.А.	396
Цветов Н.С.	214	Яковлева Е.В.	143
Цымбалист М.М.	341	Яшин В.А.	368
Чальцев Б.В.	206		
Чегерев М.Г.	264, 265		
Черныш Ю.Е.	66		
Чернышев А.В.	138		
Чернышова А.В.	236, 238		
Чернявская Е.А.	321, 324		
Четверикова В.А.	52		
Чигорина Е.А.	224, 266		
Чикава А.Р.	324		
Чуприн А.С.	279		
Чырагов Ф.М.	36, 398		
Шагурин А.Ю.	181, 194, 342		
Шамилов Р.Р.	394		

## СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XVII Международная конференция  
10–13 сентября 2020 г., г. Краснодар

Материалы сборника печатаются в авторской редакции.

Дизайн и компьютерная верстка  
А.А. Николаев, М.В. Папезук, Ю.М. Девтерова, Д.А. Линдт, К.А. Кириллов

---

Подписано в печать 07.09.2020. Формат 60x84 1/16.  
Уч.-изд.л. 26,8. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Тираж 300 экз. Заказ № \_\_\_\_

Издательско-полиграфический центр  
Кубанского государственного университета  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.