Российский фонд фундаментальных исследований Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Кубанский государственный университет



Х МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

22-28 сентября 2013 г.

г. Туапсе

Спектроскопия координационных соединений: сборник тезисов Х Международной конференции. Краснодар, 2013. 222 с. 100 экз.

Настоящее издание содержит тезисы докладов X Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», посвященной актуальным вопросам состояния и перспектив развития спектроскопических методов исследования координационных соединений. Рассматриваются вопросы развития методов и технических средств спектральных исследований процессов комплексообразования в растворе, строения и свойств комплексных соединений, использования практически важных свойств комплексных соединений в электронике, экологии, медицине, фармакологии и других областях науки и техники. Данное издание предназначено для специалистов в области координационной химии и спектральных методов исследования, а также магистрантов и аспирантов высших учебных заведений.

УДК 541.49

© ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», 2013

ОРГКОМИТЕТ X МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

Панюшкин В.Т. *председатель*, профессор, КубГУ (Краснодар)

Буков Н.Н. зам. председателя, профессор, КубГУ

(Краснодар)

Колоколов Ф.А. *ученый секретарь*, доцент, КубГУ (Краснодар)

Kharisov B.I. professor, Universidad Autonoma de Nuevo Leon

(Mexico)

Анаников В.П. член-корреспондент РАН, ИОХ РАН (Москва)

Бабайлов С.П. старший научный сотрудник, ИНХ СО РАН

(Новосибирск)

Бельский В.К. профессор, РФФИ (Москва)

Варнек В.А. старший научный сотрудник, ИНХ СО РАН

(Новосибирск)

Воронов В.К. профессор, ИрГТУ (Иркутск)

Душенко Г.А. главный научный сотрудник, НИИ ФОХ ЮФУ

(Ростов-на-Дону)

Еременко И.Л. академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)

Зверева Г.А. ведущий научный сотрудник, ИОНХ РАН

(Москва)

Калабин Г.А. профессор, РУДН (Москва)

Коган В.А. профессор, ЮФУ (Ростов-на-Дону)

Минин В.В. ведущий научный сотрудник, ИОНХ РАН

(Москва)

Минкин В.И. академик РАН, ЮФУ (Ростов-на-Дону)

Михайлов И.Е. профессор, ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону)

Новоторцев В.М. академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)

Ротов А.В. старший научный сотрудник, ИОНХ РАН (Москва) профессор, Химический факультет МГУ (Москва)

Сидоров А.А. ведущий научный сотрудник, ИОНХ РАН

(Москва)

Умрейко Д.С. главный научный сотрудник, НИИ ПФП БГУ

(Минск)

Чижик В.И. профессор, СПбГУ (Санкт-Петербург)

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Соколов М.Е. *председатель*, доцент, КубГУ (Краснодар)

Войциховская С.А. ученый секретарь, инженер, КубГУ (Краснодар)

Аванесов С.А. инженер, КубГУ (Краснодар) меркулов М.В. студент, КубГУ (Краснодар) инженер, КубГУ (Краснодар) инженер, КубГУ (Краснодар) аспирант, КубГУ (Краснодар) инженер, КубГУ (Краснодар) инженер, КубГУ (Краснодар) инженер, КубГУ (Краснодар) студент, КубГУ (Краснодар) студент, КубГУ (Краснодар)

Степанец Д.О. инженер, КубГУ (Краснодар)

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОВ ЯМР

Панюшкин В.Т.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар panyushkin@chem.kubsu.ru

В докладе рассматривается применение метода ЯМР для структурного анализа комплексных соединений в растворе. Метод ЯМР позволяет сравнительно легко изучать медленно протекающие химические реакции, например, путем измерения концентраций реагентов и продуктов реакций по площади линий поглощения. Задача существенно усложняется, когда возникает необходимость изучения равновесий, в которых прямая обратная реакции протекают очень быстро, то есть выполняется условие $\Delta v_{\tau M} << 1$, где Δv - разность резонансных свободного и связанного с ионом металла лиганда, тм - время корреляции химического обмена. Примером подобных реакций являются реакции комплексообразования в водных средах, когда в качестве комплексообразователя выступают парамагнитные редкоземельных ионы, например, ионы элементов Основная трудность данном случае заключается В непосредственного невозможности измерения предельных парамагнитных сдвигов (и времен релаксаций) из-за сильного уширения линий в спектрах ЯМР высокого разрешения. В то же информация время основная структурная 0 комплексном соединении заключена именно в этих параметрах. Поэтому возникает необходимость моделирования процессов обмена с теоретического расчета необходимых величин. формы спектра ЯМР при наличии обмена нами квантовомеханический формализм использовался спиновой например, $(MC\Pi)$, матрицы плотности ДЛЯ реакции комплексообрапзования M + L = ML, можно записать $\rho = \rho_M$, где р и ρ_м - спиновые матрицы плотности состояний М и ML Ha первом этапе соответственно. оптимизировали статической системы (в отсутствие обменных процессов): на спектр раствора без добавления практике ЭТО лиганда Построение теоретического парамагнитного иона.

осуществлялось с использованием значений хим. сдвигов v_i , взаимодействия спин-спинового J_{iik} констант И времен поперечной релаксации Т2, приближенно определенным из экспериментального спектра ЯМР. Осуществляется оптимизация спектров ЯМР динамической нескольких комплексообразования при нескольких температурах, что дает возможность получить термодинамические функции Появляется лантаноид-лиганд. возможность изучения $(lgK \leq 2)$ неустойчивых комплексов протонированных И комплексов, а также фиксировать изменение типа спиновых систем лиганда при комплексообразовании.

Другой подход для структурного анализа комплексных соединений заключается в исследовании зависимости сигнала ЯМР от концентрации парамагнитного иона (ЛСР) и субстрата. растворе необходимо При водном поддерживать ЭТОМ значение рН, в котором изучаемый постоянное присутствует лишь в одной форме. При решении структурных задач возникает необходимость в оценке параметров как лигандных систем (при разделении индуцируемых ЛСР сдвигов), так и нелинейных – при расчете предельных сдвигов. В заключение проводится статистическая обработка результатов приводятся В расчетов. докладе некоторые примеры многомерной ЯМР для изучения использования механизма вырожденного лигандного обмена, например, $ML_2+M*L_2* \leftrightarrow$ ускорения ML_2*+M*L_2 . Для проведения многомерных ЯМР рассматриваются экспериментов некоторые методы реконструкции спектров (Адамар-спектроскопия и др.).

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА, ВОЗОБНАВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

<u>Коган В.А.,</u> Цатурян А.А., Щербаков И.Н. *Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону kogan@sfedu.ru*

Приводится краткий обзор, развития возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в мире. В частности, отмечается, что не смотря на очевидные недостатки ВИЭ - нестабильность, малая

плотность энергии и др., очень большие капиталовложения, многие страны, и, прежде всего, ведущие, начали вкладывать в эту сферу огромные деньги - более 100 миллиардов долларов в год. Хотя пока доля альтернативных источников в мировом энергобалансе ОКОЛО ИТКП процентов, рынок ветряных электростанций растет на 30 процентов в год, установок - на 50 процентов, более 50 миллионов домов уже получают горячую воду и тепло от Солнца. Евросоюз наметил к 2020 году довести долю альтернативной энергетики до 20 процентов, а к 2040 году - до 40! Это обойдется в гигантские суммы, однако, на это идут, главным образом, по экологическим США на развитие солнечной, собираются течение 10 лет энергетики, выделить В ВИЭ миллиардов долларов. России ДОЛЯ общем энергобалансе страны должна в 2020 году достичь 4,5 процента. странами ведущими сравнению c ЭТО немного, предполагается, что эта цифра будет сильно перекрыта, т.к. темпы роста ВИЭ у нас очень велики.

Отмечается роль координационных соединений металлов в развитии ВИЭ. Основными технологиями применения координационных соединений в ВИЭ являются преобразователи 3-го поколения и технология water splitting. Water splitting представляет собой процесс превращения воды на составляющие элементы используя энергию солнечного излучения. Комплексы обеспечивают процесс фотоиндуцированного электронного переноса для производства водорода через water splitting. Пионером среди такого рода комплексов являются трис(2,2'-бипиридин)рутения (II), который может служить как электроно- донором так и электроноакцептором. Наряду ними широкое применение \mathbf{c} комплексные соединения кобальта и др. металлов на основе фенантролина.

Широкое распространение получили солнечные ячейки на основе органических полупроводников и сенсибилизированные красителем солнечные элементы (Dye-sensitized solar cells – DSSC). В структуру DSSC входит фотоактивный анод, каталитически активный катод и электролит, содержащий

окислительно-восстановительную пару. Одним из ключевых элементов DSSC является краситель-сенсибилизатор. Они представлены как соединениями органической природы, так и координационными соединениями. Последние проявляют наилучшие фотовольтаические характеристики.

Прогресс В поиске высокопродуктивных комплексных соединений через систематическую достигается вариацию лигандов, природы a также природы металлакомплексообразователя.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Колоколов Ф.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар kolokolov@chem.kubsu.ru

Особенности механизма люминесценции соединений лантаноидов объясняют их уникальные свойства – большое возбужденных существования состояний, время наличие переходов OT ультрафиолетового электронных длинноволнового диапазона, малая ширина полос испускания и свойства открывают возможности использования соединений лантаноидов при изготовлении фотоэлектрических батарей, органических светоизлучающих диодов, термоэлектрических элементов, генераторов лазерного излучения, а также в качестве меток и зондов при изучении процессов обмена веществ в живых объектах.

Основными требованиями для эффективной люминесценции комплексов лантаноидов являются:

- 1. Лиганд в своем составе имеет хромофор, который имеет высокий коэффициент экстинкции в электронных спектрах поглощения.
- 2. Высокая вероятность перехода органического лиганда из возбужденного сиглетного состояния в триплетное.
- 3. Энергия триплетного состояния лиганда должна быть незначительно выше, чем излучающий уровень лантаноида.

4. Необходимо чтобы при координации лигандов с ионами лантаноидов образовался жесткий узел с как можно меньшим расстоянием между донорными атомами лиганда и ионом лантаноида.

Указанным выше требованиям удовлетворяют, как лиганды, ароматические карбоновые кислоты, поэтому большинство работ по люминесцирующим карбокислатам лантаноидов посвящено ароматическими простейшими карбоновыми комплексам пиридинкарбоновая, бензойная, фталевая кислотами: пиридиндикарбоновая и пр. кислоты. Использование лигандов, имеющих слишком длинную цепь сопряжения, нецелесообразно, так как в этом случае происходит снижение энергии триплетного уровня. При увеличении числа метильных мостиков между ароматической системой лиганда и координированной с ионом функциональной группой лантаноида интенсивность многократно люминесценции снижается, что связано увеличением расстояния между молекулярными орбиталями лиганда и орбиталями иона лантаноида и снижением взаимодействия. Введение в молекулы комплексных соединений нейтральных и органических лигандов - 2,2`-дипиридила и офенантролина, способных к координации, как правило, приводит к увеличению интенсивности люминесценции, ЧТО объяснить триплет-триплетным межмолекулярным переносом энергии с основного лиганда на молекулу ароматического передачей энергии иону лантаноида диимина И через гетероатомы азота, а не через карбоксильную группу.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ DSSC

<u>Цатурян А.А.</u> Коган В.А., Щербаков И.Н. Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону caturyan@sfedu.ru

Рост потребления электроэнергии заставляет человечество обращать все большее внимание на альтернативные источники энергии, одним из которых является солнечные преобразователи.

Дизайн фотоактивных комплексных веществ на основе дешевых, безопасных и устойчивых материалов, является ключевым вопросом развития сенсибилизированных красителем солнечных элементов (dye-sensitized solar cells, DSSC)

Объектом исследования были комплексные соединений Fe(II) общей формулой $Fe(H_2L)(Y)_2$, где $H_2L-4,4$ "'-диметил-2,2':6',2"'-квотерпиридин-4,4"-дикарбоновая кислота, Y-Cl, CN, CNS, NO.

С целью изучения электронной структуры и спектральных свойств металлокомплексов нами были проведены квантово-химическое моделирование с использованием методов теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)). В процессе исследования проводился поиск аксиальных лигандных систем обеспечивающих широкую область поглощения в видимой и ближней ИК области спектра и небольшой разнице в положении ВЗМО и НСМО.

Выбор подходящих объектов осуществляли путем сопоставления разницы в энергиях ВЗМО и НСМО (Таблица 1) Состав граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) имеет сходный характер.

Таблица 1. Разница в энергии ВЗМО и НСМО.

Соединения	Y=Cl	Y=NO	Y=CNS	Y=CN
Δ , ev	2,377	1,456	1,734	2,678

Электронные спектры для объектов в ацетонитрильном растворе были промоделированы с использованием TDDFT на основе переходов с силой осцелятора f>0.

СПЕТРОСКОПИЯ ЭПР В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Минин В.В.

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

Учитывая молодежно-просветительский характер конференции, представляется целесообразным изложить приемы и результаты многолетних работ автора в решении широкого спектра задач координационной химии. К ним следует отнести:

ЭПР и комплексообразование в растворах. Исследование комплексообразования растворах В представляет большой интерес, поскольку детальное знание механизмов этих выявить закономерности процессов позволяет образования комплексных соединений. На примере реакции обмена лигандами в системе комплексов Cu(II) - Ni(II) с диэтилдитиокарбаматом и диэтилдитиофосфатом, образующих одинаковую координационную сферу ИЗ четырех атомов серы, отличающихся удаленными заместителями, изучается прочность связи металл – сера.

Cmyneнчатое комплексообразование. На примере системы $CuCl_2 - HCl - H_2O$ изучено ступенчатое комплексообразование при увеличении концентрации ионов Cl^- при постоянной концентрации ионов меди. По параметрам ЭПР установлено образование пяти индивидуальных комплексов состава $CuCl_x(H_2O)_y$. Отклонение диаграммы концентрационной зависимости от классической объяснено влиянием сетки водородных связей.

Аддуктообразование. Взаимодействие хелатных комплексов переходных металлов с донорными основаниями представляет значительный интерес, поскольку многие каталитические, биохимические и флотационные процессы включают стадию промежуточного комплекса. Исследование аддуктообразования включает в себя определение числа молекул донорного основания, вошедших в координационную сферу атома металла, локализацию их позиций и характера влияния донора на электронное строение комплекса.

ЭПР и электронное строение комплексов. На примере замещенных фталоцианинов низкоспинового Co(II) демонстри-

руется зависимость параметров спинового гамильтониана (СГ) от природы удаленных периферийных заместителей макроциклилиганда. Эта зависимость является нетривиальной, ческого поскольку неспаренный электрон локализован на внеплоскостной орбитали d_{z2} . Компьютерный анализ взаимного расположения ближайших d-орбиталей указывает на наличие сильного σ-πсопряжения во фталоцианиновом кольце. В данном разделе демонстрируется также влияние донорно-акцепторной природы удаланных заместителей и апикального лиганда на характер аддуктообразования с молекулярным кислородом – от обратимого Co(III)O-2 до образования диамагнитного димера.

гамильтониан. Чрезвычайное областей применения ЭПР и влияние факторов на вид и информационную емкость спектров описывается спиновым гамильтонианом (СГ) – математическим уравнением операторов энергий взаимодействия одного или нескольких неспаренных электронов с ядрами (имеющих отличный от нуля ядерный спин) центрального атома, лигандов и иными компонентами парамагнитной системы. Различают изотропный, аксиально-симметричный, ромбический, обменно-связанный и другие СГ. Теория и решение спинового чрезвычайно сложны, но благодаря гамильтониана развитому программному обеспечению методики компьютерного включая процедуру наилучшего приближения моделирования, теоретических экспериментальному, спектров К позволяют достаточно легко получать значения основных параметров СГ: g тензоров, констант сверхтонкого взаимодействия, параметров начального расщепления и др. Анализ этих параметров позволяет оперативно получить химическую и иную информацию о характеристике изучаемой парамагнитной системы [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекты № 13-03-00703 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №9.

1. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационный соединений. М., 1993.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Сергеев Н.М.

Химический факультет МГУ, г. Москва sergeyev@nmr.chem.msu.ru

ЯМР Возможности спектроскопии В отношении анализа давно привлекают внимание. количественного литературе существуют два мнения. Одно мнение – это то, что спектроскопия ЯМР является мощным методом установления структуры органических соединений, в том числе и самых сложных (например, белков). И не следует нагружать этот метод дополнительно задачей количественного анализа. В связи с этим метод ЯМР традиционно занимал второстепенные позиции в специализации «аналитическая химия». С другой безусловно количественные аспекты возникают использовании спектров ЯМР, например при определении числа протонов в группах эквивалентных протонов (СН, СН2 или СН3). Таким образом, было бы полезным реально оценить возможности спектроскопии ЯМР в количественном анализе. Стандартно тут возникает такие проблемы - (а) абсолютная чувствительность спектрометров ЯМР и (б) относительная чувствительность спектрометров ЯМР. Кроме того представляют интерес вопросы (в) погрешности (точности) в определении количества протонов (или других ядер) дающих сигнал ЯМР (L)экспериментальных параметров на точность количественных определений. В докладе будут рассмотрены различные вопросы абсолютного и относительного количественного анализа. Будет проанализирована проблема определения отношения сигнал/шум в реальных спектрах и проблема фильтрации сигнала. Отдельно будет обсужден вопрос о точности количественного анализа и проблема наиболее точного определения констант равновесия для изомерного и конформационного состава.

1. Сергеев Н.М. Глава в книге «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» / под ред. А.А. Ищенко, Т. 2, стр. 122-152.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСАМАТОВ МЕДИ ПО ДАННЫМ ЭПР

Ротов А.В., Уголкова Е.А.

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

Методом ЭПР изучены растворы комплексных соединений меди(II) с N-замещенными гидроксамовыми кислотами общей формулы [Cu($R^1N(O)$ – $(O)CR^2)_2$], где R^1 , R^2 — органические заместители. На основе математического моделирования спектров ЭПР определены магниторезонансные параметры и относительные концентрации парамагнитных центров, существующих в растворах гидроксаматов меди.

В кристаллических соединениях наблюдаются только спектры ЭПР парамагнитных соединений меди(II). При комнатной температуре в растворах гидроксаматы меди(II) существуют в виде двух мономерных форм, предположительно цис- и транс- изомеров. В замороженных растворах методом ЭПР регистрируются как мономерные, так и димерные комплексы $[Cu(R^1N(O)-(O)CR^2)_2]_2$.

При растворении комплексов с R_1 или $R_2 = tert$ -Ви при регистрируются температуре дополнительные $R^1N(O^{\bullet})$ –(O)CR². которые отнесены к радикалам сигналы, ЭПР Сравнение параметров спектров ЭТИХ радикалов радикалов, полученных взаимодействием гидроксамовых кислот с PbO₂, свидетельствует об их полной идентичности. Если R₁ или R_2 не является tert-Bu, радикалы $R^1N(O^{\bullet})$ – $(O)CR^2$ возникают при изменении температуры раствора. Математическая обработка спектра ЭПР при определении относительной концентрации мономерных форм комплексов меди(II) приводит систематической ошибке, которая представляет собой сумму спектров радикала $R^1N(O^{\bullet})$ — $(O)CR^2$ и парамагнитного центра $[Cu(I)(R^1N(O^{\bullet})-(O)CR^2)]^+$. B работе приводятся результаты исследования электронного строения парамагнитных центров расширенным методом Хюккеля.

ХЕЛАТЫ ПАРАМАГНИТНЫХ ЛАНТАНИДОВ КАК МРТ КОНТРАСТНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОГО БАЛАНСА

Бабайлов С.П.

Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск babajlov@niic.nsc.ru

В парамагнитных комплексах лантанидов (Ln) за счет лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в спектрах ЯМР на порядков расширяется диапазон доступных измерения констант скоростей химического обмена (ХО) по сравнению с диапазоном констант скоростей в родственных диамагнитных соединениях. Путем решения взаимосвязанных задач по анализу молекулярного строения, динамики комплексов Ln и их парамагнитных свойств (по данным ЛИС и скоростей релаксации) удается определять локальную температуру и рН в органах тела. Этот методический различных проиллюстрирован рядом примеров ЯМР-исследования кинетики межмолекулярной и конформационной динамики краун-эфиров, фенантролина, 2,2'-бипиридила, ЕDTAи DOTA-подобных лигандов, а также анионов нитратных групп, бета-дикетонов и диизобутилдитиофосфинов, координированных с Ln в растворах (где Ln= Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Tm, Ho, Dy и Yb). Дальнейшие исследования в перспективе могут дать новую МРТ-методику по диагностике ряда заболеваний, включая воспаления и онкологию. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения Ln практического комплексов В качестве контрастных реагентов для МРТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00197-а).

ХИРАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ С АМИДИНОВОЙ ГРУППОЙ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

<u>Михайлов^{1,2} И.Е.</u>, Душенко ^{1,3} Г.А., Михайлова ¹ О.И., Минкин ³ В.И.

¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ²Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону;

³НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону mikhail@ipoc.rsu.ru

Невырожденные перегруппировки производных пентаметоксикарбонилциклопентадиена (Cp)*N*-донорной боковой цепью способны приводить к новым типам хиральных циклопентадиенильных лигандов, создающих дополнительную внутримолекулярную координацию металла при образовании металлокомплексов. Рациональный молекулярный дизайн таких лигандных систем предполагает наличие в молекуле прочного отвечающего электронным хелатного узла, стерическим И требованиям металлоцентра и активно взаимодействующего с ним. Этот узел состоит из двух фрагментов: циклопентадиеновой системы, обладающей "мягкой" донорной функцией, легко меняющей свой тип связывания $(\eta^l - \eta^3, \eta^5)$ и тем самым гибко приспосабливающейся к металлу, и "жесткого" N-донора боковой качестве заместителей в Ср-кольце использованы электроноакцепторные метоксикарбонильные группы (СО2Ме), растворимость металлокомплексов которые повышают полярных и водно-органических средах, а экранирование ими способствует металлоцентра повышению стабильности образующихся комплексов. Для осуществления оптимальной внутримолекулярной координации терминальной *N*-донорной хелатированного Ср-фрагментом металлоцентра группой качестве заместителей были выбраны амидинильные группы, которые имеют подходящую длину для внутримолекулярной металлоцентром. координации Для лишения c симметрии этих соединений в амидиновую триаду к углеродному

атому был введён асимметричный арильный заместитель, который не способен свободно вращаться вокруг простой С-С связи из-за пространственных затруднений.

R=CO₂Me, Ar'=1-C₁₀H₇, Ar=4-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄; R=CO₂Me, Ar=4-MeC₆H₄, Ar'=Ph, 2-MeOC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 2-BrC₆H₄ M= AuPPh₃, HgAr, Tl, SnMe₃, Li, Na, K, Rb, Cs

Нами серия синтезирована широкая амидинилциклопентадиеновых металлокомплексов, содержащие Li, Na, K, Rb, Cs, Sn, Tl, Au и Hg. Методами рентгеноструктурного анализа, $^{1}H.$ ¹³C ИК, электронной спектроскопии массспектрометрии были изучены структура лигандных систем и металлокомплексов в кристаллическом состоянии и в растворах, выяснено влияния свойств лиганда и металлоцентра на строение, стабильность, координационные взаимодействия, хиральные свойства металлокомплексов c dэлементами стереохимическую нежесткость металлокомплексов Sэлементами. Сами амидинилциклопентадиеновые лиганды и их комплексы с Sn, Tl, Au и Hg из-за сильного координационного взаимодействия металла (водорода) с Ср-фрагментом и атомом боковой азота цепи являются структурно жесткими хиральными как в кристаллическом состоянии, так и в растворах 180°C. Напротив, ДО различной полярности вплоть амидинилциклопентадиеновые комплексы s-(Li, Na, K, Rb, Cs) металлов в полярных растворителях (CD₃CN, ДМФА-d₇) или в неполярных растворителях в присутствии соответствующего краун-эфира быстро рацемизуются уже при 22°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00145а, 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

МЕТАМАТЕРИАЛЫ – НОВЫЙ КЛАСС КОМПОЗИТНЫХ СРЕД

Воронов В.К.

Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск voronov@istu.edu.ru

прагматической точки зрения метаматериалы рационально сконструированные искусственные материалы, позволяющие проектировать их свойства в соответствии потребностями решения практических задач, зачастую при этом достижимые выходя пределы, использованием \mathbf{c} B «естественных» материалов. докладе предполагается проиллюстрировать современные возможности конструирования искусственных сред на примере оптических метаматериалов. Достигнутые к настоящему времени (2013 год) успехи ряда групп исследователей ПО созданию ведущих фактически метаматериалов открывают не ограниченные возможности в управлении световыми потоками как в нано-, так и в макроскопическом масштабе. Более того, возникшая в самом трансформационная первого века начале двадцать позволяет исследователям по иному трактовать (в сравнении с традиционным представлением) сами основы оптики и создавать новые направления в науке о свете. Теоретические основы трансформационной оптики – нового направления в науке о свете базируются на инвариантности уравнений Максвелла относительно координатных преобразований при условии, что оптические параметры материалов, т.е. тензоры диэлектрической $\epsilon(\vec{r})$ и магнитной проницаемости $\mu(\vec{r})$, тоже проницаемости соответствующим образом преобразуются. Согласно принципу Ферма, распространяется траектории, свет ПО которая минимизирует оптическую длину пути, т.е. интеграл вида $\int n(\vec{r})dr$ является стационарным по отношению к варьированию пути АА', $\delta \vec{r} n(\vec{r}) dr = 0$ (здесь $n(\vec{r})$ -показатель преломления среды, в которой волна). распространяется световая Следовательно,

создавая сложное пространственное распределение $n(\vec{r})$, можно желаемым образом искривлять траекторию светового луча, будет изгибаться, стремясь который распространяться соответствии с принципом Ферма. Отсюда следует возможность управления световыми волнами на любых масштабах - от макроскопического до масштаба намного меньшего длины световой волны. Таким образом, оптическое метаматериальное пространство сконструировать ОНЖОМ изготовить, И открывает впечатляющие возможности для управления световым потоком с точностью до нанометров. В докладе будут изложены теории трансформационной положения необходимых для понимания ключевых принципов создания метаматериальных пространств на основе манипуляции световым провести Планируется обсуждение потоком. также теории оптических приложений создания элементов ДЛЯ приборов и систем. В определенном смысле трансформационная оптика может рассматриваться частью более общей проблемы маскировки материальных тел методами волнового обтекания в волнах различной, прежде проблемы всего, конечно, электромагнитной маскировки. В связи с этим в предполагается изложить общие представления о маскировке материальных тел методом волнового обтекания.

- 1. Дубинов А.Е., Мытарева Л.А. Успехи физических наук. 2010. Т. 180. № 5. с. 475 501.
- 2. Кильдишев А.В., Шалаев В.М. Успехи физических наук. 2011. Т. 181. № 1. с. 59 70.
- 3. Розанов Н.Н. Успехи физических наук. 2011. Т. 181. № 7. с. 787 788.
- 4. Макаров В.П., Рухадзе А.А. Успехи физических наук. 2011. Т. 181. № 12. с. 1357 – 1368.
- 5. Шалашов А.Г., Господчиков Е.Д. Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 2. с. 157 171.
- 6. Дубинов А.Е., Мытарева Л.А. Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 3. с. 337 341.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИИ В ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II) С 1'-ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОНАМИ ЗАМЕЩЁННЫХ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

<u>Левченков¹ С.И.</u>, Щербаков² И.Н., Попов² Л.Д., Коган² В.А. ¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону physchem@yandex.ru

Синтезированы и изучены димерные комплексы меди(II) с 1'-фталазинилгидразонами замещённых салициловых альдегидов, содержащие моно- либо дважды депротонированную форму лиганда. Изучены магнитные свойства комплексов меди(II) и показано, что все они, за исключением комплексов перхлората и нитрата меди с 3,5-ди-*трет*-бутилсалициловым альдегидом, имеют димерное строение.

Обнаружено, что во всех биядерных комплексах между антиферромагнитное меди(II) реализуется сильное ионами обменное взаимодействие. Обоснована неприменимость в данном критерия магнетохимического случае Т. Н. определения структуры изомера [1]. Выполнено квантово-химическое обменного моделирование взаимодействия возможных В структурах, димерных содержащих моно-И дважды депротонированную форму гидразонов.

Комплексы изучены методом рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS–XANES); определены структурные параметры координационных узлов комплексов. На основании совокупности полученных данных доказано, что в обсуждаемых комплексах димеризация осуществляется через атомы азота фталазиновых фрагментов, а не через феноксидные атомы кислорода.

1. Коган В.А., Луков В.В. Стереохимия обменного фрагмента M_2O_2 и магнитные свойства биядерных комплексов на основе гидразонов // Координац. химия. 1993. Т. 19. № 6. С. 476.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОДИОДНЫЕ СТРУКТУРЫ С БЕЛЫМ СПЕКТРОМ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ir(III)

<u>Лыпенко Д.А.,</u> Дмитриев А.В., Мальцев Е.И. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва lypenko@rambler.ru

Важной практической задачей сегодня является поиск новых электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих структур (ОСИС) и создание на их основе высокоэффективных твердотельных источников освещения нового поколения.

Нами разработаны и исследованы многослойные ОСИС на основе комплексов Ir(III). Электрофосфоресцентные материалы на основе тяжелых атомов с сильным спин-орбитальным взаимодействием позволяют успешно использовать при излучении не только синглетные, но и триплетные экситоны.

Белый свет можно получить, используя ОСИС, в которых различные слои испускают свет в разных областях спектра. С целью оптимизации работы каждого светоизлучающего слоя нами исследован ряд ОСИС с голубым, зеленым и красным цветом излучения. В качестве голубого допанта использовали $би[2-(4,6-ди-фторфенил) пиридин-<math>N,C^2]$ пиколинат иридия (III) би(2-фенилпиридин)-ацетилацетонат (FIrpic), зеленого иридия(III) ($Ir(ppy)_2$ (acac)) и красного - би(1-фенилизохинолин) (ацетилацетонат) иридия (III) (Ir(piq)₂ (acac)). Для формирования комплексы Ir(III) светоизлучающего слоя сонапыляли вакуумной камере с матрицей 4,4-би(9-карбазолил)-бифенила (СВР). ОСИС с белым цветом излучения включали до 12 функциональных слоев толщиной от 1 до 50 нм. Оптимизация расположения взаимного излучающих толшины слоёв белого получить различные оттенки позволила света. Максимальная яркость образцов с белым спектром излучения превышала 5000 кд/м^2 .

Работа поддержана Минобрнауки РФ (Госконтракт 16.516.11.6072).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ И Р- ЭЛЕМЕНТОВ: ДИЗАЙН, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мирочник А.Г., Калиновская И.В., Жихарева П.А., Седакова Т.В., <u>Федоренко Е.В.</u>, Буквецкий Б.В., Шишов А.С., Третьякова Г.О., Петроченкова Н.В. Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток mirochnik@ich.dvo.ru

В докладе представлены данные о взаимосвязи строения, триболюминесцентных, размернозависимых люминесцентных, термохромных и фотохимических свойств люминесцентных, соединений редкоземельных элементов координационных полимерных композиций на их основе; β-дикетонатов дифторида Sb(III) Te(IV) галогенидов И c азотсодержащими бора; внешнесферными катионами;

Обсуждены геометрические И электронные аспекты механизма триболюминесценции и термохромизма комплексов лантанидов и s^2 ионов. Методами стационарной и времяразрешенной спектроскопии исследованы процессы агрегации ряда β-дикетонатов дифторида бора в растворах и кристаллах. супрамолекулярной Рассмотрено влияние архитектуры на эксимеров формирование Ј-агрегатов И кристаллах. B-В дикетонатов дифторида бора

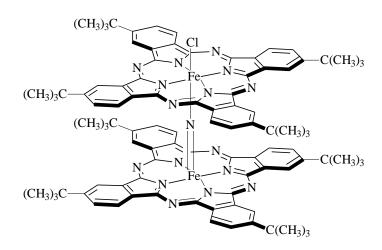
Показаны примеры нано-И микростуктурированных функциональных оптических материалов на основе комплексных соединений лантаноидов и бора. Полученные данные могут быть разработке сенсорных использованы при материалов детектирования паров химических соединений, в частности, растворителей, паров полярных аммиака, ацетона ароматических углеводородов. моноциклических Показаны примеры оптических материалов перспективных для разработки устройств для преобразования и обработки оптических сигналов. исследований Результаты ΜΟΓΥΤ быть использованы целенаправленного разработки поиска И светотрансформирующих материалов.

КООРДИНАЦИОННЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА µ-НИТРОДОДИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЖЕЛЕЗА(IV) В РЕАКЦИЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ И ПЕРЕКИСЬЮ ДИКУМОЛА

3айцева 1 С.В., 3данович 1 С.А., Кудрик 2 Е.В., Койфман 1,2 О.И. 1 Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново; 2 Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново svz@isc-ras.ru

Комплексы переходных металлов, в которых катион имеет нетипичную степень окисления, играют значительную роль в биологических процессах. Так, многие ферменты гемового и негемового типов, содержат в качестве активного центра катионы Способность ферментов ЭТИХ выполнять железа. окисления (например, окисления метана) стимулировали развития многочисленные исследования c целью Значительный биомиметических каталитических систем. прогресс был достигнут в структурном и спектроскопическом исследовании. Однако, для лучшего понимания механизмов протекающих в биологических системах и углубленного поиска функциональных моделей, способных окислять сильные связи С-Н остается актуальным дальнейшее изучение окислительновосстановительных и координационных свойств комплексов железа, служащих активными компонентами этих моделей.

В данной работе проведено исследование координационных окислительно-восстановительных свойства μнитрододимерного фталоцианината железа(IV) в реакциях с органическими основаниями и перекисью дикумола. Выбор биядерных комплексов железа на фталоцианиновой платформе с проявлении соединениями **N**-мостиком основан на ЭТИМИ каталитических свойств (например, в реакции мягкого окисления ароматических бензола алкил соединений), метана, обусловленными стабилизацией высокой степени окисления железа µ-нитродолигандом.



ходе исследований получены константы равновесия реакции координации µ-нитрододимерным фталоцианинатом железа(IV) N-оснований (L). Дана сравнительная устойчивости этих комплексов. Необходимость такого рода исследований связана с тем, что присутствие оснований часто необходимо каталитической ДЛЯ повышения активности функциональных моделей.

Получены характеристики кинетические предложен И возможный реакции восстановления механизм нитрододимерного фталоцианината железа(IV) одноэлекронным восстановителем L (L = диэтиламин, 1-метилимидазол, имидазол, 2-метилимидазол, пиридин). Установлена зависимость скорости окислительно-восстановительной реакции основности OTсубстрата L.

Спектрофотометрическим методом изучена реакция фталоцианина железа(IV) нитрододимерного перекисью дикумола в бензоле при нормальных условиях. Показан механизм оценка исследуемой И дана количественная реакции. взаимодействие комплекса с Установлено, пероксидом ЧТО Добавление собой двухстадийный процесс. представляет продукту реакции конечному приводит имидазола К восстановлению и-нитрододимерного фталоцианина железа до исходного состояния с гораздо большей скоростью.

Работа выполнена при финансовой поддержке - Программы Российской академии наук ОХНМ-01 2013г., гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00993-а.

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ – ТЕТРАНАТРИЯ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТОЦИНКАТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА

<u>Чаусов Ф.Ф.</u>, Наймушина Е.А., Шабанова И.Н., Казанцева И.С. Удмуртский государственный университет, г. Ижевск chaus@uni.udm.ru

Комплексы d-металлов с органофосфоновыми кислотами представляют интерес в качестве эффективных ингибиторов коррозии и солеотложений. В известных соединениях [1-3] атом цинка координирован в октаэдрическом окружении атомов кислорода; атомы азота не принимают участия в координации иона цинка. Этим ингибиторам присущи недостатки: склонность к полимеризации и недостаточная стабильность; они начинают распадаться уже при температуре около $200\,^{\circ}$ C, что объясняется недостаточной прочностью связей Zn–O.

Тетранатрия нитрилотрисметиленфосфонатоцинкат синтезирован взаимодействием нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты, оксида цинка и гидроксида натрия:

 $4NaOH + ZnO + N(CH_2PO_3H_2)_3 \rightarrow Na_4[N(CH_2PO_3)_3Zn] + 6H_2O.$ Структура монокристалла (ССDС № 919565) определена на четырёхкружном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с CCD-детектором Sapphire МоКα-излучении. IIIВ комбинационного рассеяния получен от монокристалла микроспектрометре комбинационного рассеяния «Centaur U HR» возбуждением лазерным длиной волны c Рентгеноэлектронные спектры получены на электронном спектрометре с двойной фокусировкой магнитным полем с возбуждением АlKα-излучением; образец вещества, Со-подложку, подвергали нанесённый на нагреванию комнатной температуры до 300 С непосредственно в камере спектрометра, регистрируя электронные спектры в процессе нагревания.

При координации цинка происходит замыкание трёх пятичленных хелатных циклов N–Zn–O–P–С с общей связью N–Zn. Атом цинка координирован в конфигурации искажённой тригональной бипирамиды, в одной из вершин которой

находится атом азота. Атомы N, Zn, O, P хелатных циклов расположены в одной плоскости, что обусловлено образованием электронной общей связывающей подсистемы атомов. Молекулярно-колебательный спектр описанной структуры, рассчитанный на ЭВМ при помощи программы HyperChem 8.0.7, соответствует спектру комбинационного рассеяния монокристалла полученного соединения. Анализ данных РЭС фосфонатных показывает, кислорода что атомы неравноценны. Атом кислорода, участвующий в координации цинка, связан с атомом фосфора простой связью; два других атома несут равные заряды и связаны с атомом фосфора 1,4кратными связями.

Термическое разложение полученного соединения проходит около 250 C с отщеплением углеродного фрагмента и образованием графита и фосфатов цинка.

Результаты гравиметрических коррозионных испытаний (ГОСТ 9.502-82) на углеродистой стали приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициент ингибирования коррозии γ полученного соединения и известных аналогов.

Наименование соединения, литература		
Гексаметилендиаминтетракисметиленфосфонатоцинк [1]		
Нитрилотрисметиленфосфонатоцинк [2]		
«Эктоскейл-450-2» [3]	11,1	
Полученный ингибитор	14,3	

- 1. Demadis K.D., Mantzaridis C., Raptis R.G., Mezei G. Metal-Organotetraphosphonate Inorganic-Organic Hybrids: Crystal Structure and Anticorrosion Effects of Zinc Hexamethylenediaminetetrakis-(methylenephosphonate) on Carbon Steels // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44. No. 13.
- 2. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // Inorg. Chem. Comm. 2005. Vol. 8.
- 3. Ковальчук А.П., Иванова Н.А. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии // Патент РФ № 2115631. 1998.

ВЛИЯНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА β-ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

 Φ едоренко¹ Е.В., Мирочник¹ А.Г., Третьякова² Г.О.

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток;

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток gev@ich. dvo.ru

β-Дикетонаты дифторида бора представляют собой хелаты, в которых в качестве лиганда выступает енольная форма βдикетона, в качестве комплексообразователя – катион дифторида В-Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как В растворах, так И кристаллах. Уникальность β-дикетонатов дифторида бора заключается в том, что люминесцентные свойства их кристаллов и растворов значительно различаются, люминесцентные свойства растворов находятся в зависимости от концентрации. При переходе от разбавленного раствора к кристаллу цвет люминесценции комплекса может изменяться от фиолетового ДО Очевидно, причиной такого разительного отличия спектрального поведения комплексов бора в кристаллическом состоянии и растворах является образование в кристаллах молекулярно организованных систем, в том числе димеров, тримеров и агрегатов сопряженных молекул, супрамолекулярная архитектура которых и приводит к возникновению уникального комплекса взаимодействий, включающего себя: межмолекулярных димерное (эксимерное), междимерное и стэкинг-взаимодействия. В \mathbf{c} понимания закономерностей связи ЭТИМ ДЛЯ люминесцентного поведения В-дикетонатов дифторида бора сопоставление их спектральных И структурных проведено характеристик.

стационарной Методами время-разрешенной И спектроскопии процессы агрегации исследованы ряда дифторида бора В дикетонатов растворах И супрамолекулярной Рассмотрено влияние архитектуры формирование Ј-агрегатов и эксимеров в кристаллах.

РАДИКАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ФОТОХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<u>Глебов Е.М.,</u> Поздняков И.П., Гривин В.П., Плюснин В.Ф. Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск; glebov@kinetics.nsc.ru

Фотовосстановление соединений координационных В большинстве случаев связано с возбуждением в полосах переноса (ПЗЛМ). В результате фотопереноса заряда лиганд-металл электрона лиганд переходит в радикальную форму. В работах пятидесятых – семидесятых годов прошлого века, выполненных с исключительно использованием стационарных считалось, что появившийся в первой координационной сфере радикал выходит в объем растворителя и инициирует дальнейшие темновые стадии. Использование матричной изоляции, УФспектроскопии и ЭПР позволило определить природу и структуру многих радикалов, появляющихся в фотохимических реакциях.

Применение импульсных методов в фотохимии позволило обнаружить новые промежуточные частицы, демонстрирующие сложность фотохимических превращений для координационных соединений. Радикалы, появляющиеся в первой или второй координационных сферах, перед выходом в объем растворителя могут образовать с ионом металла промежуточные радикальные комплексы (РК) [1]. Время жизни этих комплексов даже при комнатой температуре может составлять несколько миллисекунд, а в низкотемпературных матрицах возможна их стабилизация. С другой стороны, РК могут быть получены при генерации радикалов фотолизом или радиолизом других источников. В этом случае РК образуются в результате диффузионных встреч радикалов и координационных соединений.

Далее приводятся два примера образования РК в фотохимии координационных соединений.

Пример 1 - фотолиз комплекса $IrCl_6^{2-}$ в низкотемпературных спиртовых матрицах. Первичным фотохимическим процессом является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс, в результате которого

образуется спиртовый радикал (в случае метанола — ${}^{\bullet}$ CH₂OH). В УФ-спектре поглощения наблюдается образование новой полосы с максимумом на 287 нм, которая была идентифицирована как принадлежащая РК [IrCl₆³⁻... ${}^{\bullet}$ CH₂OH]. Спектр ЭПР продукта фотолиза представляет собой спектр радикала ${}^{\bullet}$ CH₂OH с дополнительной структурой с расщеплением порядка 4-5 Гс на ядре иридия. Принадлежность полосы на 287 нм в УФ-спектре и спектра ЭПР одной и той же частице подтверждается симбатностью их исчезновения при термическом отжиге.

Пример 2 – фотохимия поликарбоксилатных комплексов Fe(III) в водных растворах. Методом лазерного импульсного наносекундным фотолиза с временным разрешением комплексов карбоксилатных исследован ряд пировиноградной, винной, молочной, щавелевой и глиоксалевой Показано, первичным кислотами). что фотохимическим процессом при возбуждении в полосы переноса заряда является внутрисферный перенос электрона с лиганда на центральный первичным интермедиатом Основным является долгоживущий комплекс Fe(II) с органическим радикалом, находящимся в первой координационной сфере $[Fe^{II}..R-COO^{\bullet}]^{2+}$. Такие РК имеют характеристическое поглощение в красной области спектра (600 – 750 нм), и их время жизни при комнатной температуре составляет несколько миллисекунд.

Таким образом, РК играют значительную роль в фотохимии координационных соединений. При исследовании фотохимии новых супрамолекулярных систем с участием координационных соединений можно ожидать появления новых супрамолекулярных радикальных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФИ (грант № 11-03-00268).

1. Плюснин В.Ф., Глебов Е.М., Поздняков И.П., Гривин В.П., Коломеец А.В. Комплексы радикалов и ионов металлов в фотохимии координационных соединений. С. 228-271. В кн.: Высокореакционные интермедиаты, Егоров М.П., Мельников М.Я. (Ред.), 2011. М.: Изд-во МГУ, 304 с.

ЛАЗЕРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ β-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ(III)

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

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань lapaev@kfti.knc.ru

Комплексы перспективными лантаноидов являются устройств люминесцентными материалами различных ДЛЯ оптоэлектроники: органических светодиодов, оптических усилителей, перестраиваемых лазеров, гибких полихромных дисплеев и т.д. Особенностью таких соединений является то, что в них световая энергия поглощается ближайшим окружением иона лантаноида через присоединенные органические лиганды а излучается ионом (хромофоры), лантаноида виде спектральной линии (ширина на полувысоте 10 нм). Возбуждение центрального металла осуществляется посредством иона внутримолекулярного переноса энергии.

Для создания материалов с интенсивной люминесценцией, лиганды обладать высокой поглошательной должны эффективно способностью И передавать энергию Этому требованию удовлетворяют лантаноида. В-дикетоны. Однако известные β-дикетонатные комплексы лантаноидов(III) характеризуются низкой фотостабильностью, что препятствует их использованию в реальных коммерческих устройствах. Этот В-дикетонатных обуславливает поиск новых типов факт комплексов лантанидов(III) с целью создания фотостабильных материалов с интенсивной люминесценцией.

Работа посвящена исследованию при $T=300~\rm K$ фотофизических и фотохимических свойств нового мезогенного β -дикетонатного комплекса $Tb(CPDK_{3-7})_3$ phen $[CPDK_{3-7}-1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион, phen – 1,10-$

фенантролин]. Специфическая молекулярная структура β -дикетона $CPDK_{3-7}$ позволяет путем охлаждения комплекса из изотропной жидкости между кварцевыми подложками получить прозрачную застеклованную пленку не имеющую кристаллических включений. Для изучения фотофизических и фотохимических свойств лигандного окружения иона Tb^{3+} использовалась застеклованная пленка $Gd(CPDK_{3-7})_3$ phen.

обнаружено Впервые значительное увеличение люминесценции Tb^{3+} интенсивности иона образце воздействием длительного лазерного облучения (длина волны Например, время 2-х часов 3a интенсивность люминесценции иона Tb³⁺ на длине волны 545 нм увеличивается в 1.5 раза. С практической точки зрения важно отметить, что облученная область характеризуется рекордной фотостабильностью среди известных β-дикетонатных комплексов Тb(III) и длительное время (месяцы) сохраняет повышенную интенсивность люминесценции. При этом нагревание образца до температуры плавления (~353 К) приводит к возвращению облученной первоначальных свойств области. способность образца может быть использована для создания фотостабильных материалов оптоэлектроники лазерного управления возможностью люминесцентными ИХ свойствами.

Анализ влияния продолжительности лазерного облучения на спектры отражения, возбуждения люминесценции, кинетики Tb(CPDK₃₋₇)₃phen люминесценции застеклованных пленок Gd(CPDK₃₋₇)₃phen, a также спектры люминесценции Gd(CPDK₃₋₇)₃phen застеклованной пленки показал, наблюденное увеличение интенсивности люминесценции иона Тb³⁺ в образце обусловлено модификацией структуры лигандного окружения. Модификация лигандного окружения приводит к значительному уменьшению безызлучательных потерь c триплетного уровня лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке - НШ-5602.2012.2, РФФИ № 12-03-31313 мол_а, РФФИ № 12-07-97017 р_поволжье_а, РФФИ № 11-03-00597-а и РФФИ № 12-03-97070-р-поволжье_а.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Соколов М.Е., Беспалов А.В., Самойленко А.О., Есауленко Е.А. Кубанский государственный университет, г. Краснодар sokolovme@mail.ru

В настоящее время в области композитных материалов большое внимание уделяется полимерным нанокомпозитным В магнитным системам, содержащих качестве магнитных включений наночастицы металлов. Уникальность материалов связана с объединением в них практически важных свойств наночастиц пластичностью, c эластичностью, прочностью и другими свойствами полимеров.

Важным аспектом создания качественных магнитных полимерных материалов возможность является управления целенаправленного свойствами. Одним ИХ способов регулирования магнитных свойств нанокомпозитных полимерных материалов является оказание в процессе получения целенаправленного влияния на них различных воздействий, например магнитными полями (МП), температурой, ультразвуком и т.д. Влияния подобных факторов на структурные и магнитные свойства магнитных нанокомпозитных полимерных материалов улучшать позволяет ИΧ практически свойства, а также выявлять эксплуатационные характеристики материалов и устройств на их основе.

Учитывая то, что МП являются одним из важных факторов воздействия на магнитные свойства нанокомпозитных полимерных материалов, целью работы было изучение влияние МΠ ориентации напряженности заданной И на процесс формирования упорядоченных ансамблей наночастиц кобальта в структуре полимерных матриц на основе политетрафторэтилена при химическом восстановлении имплантированных в структуру полимерной матрицы, ионов кобальта (II).

В результате исследований было обнаружено, что наложение МП в процессе синтеза нанокомпозитных полимерных материалов

методом химического восстановления имплантированных ионов Со²⁺, приводит к структурной организации наночастиц кобальта в приповерхностного слоя, a также увеличению эффективной намагниченности образцов (Рис. 1), которая линейно возрастает с увеличением напряженности МП вплоть до 0.8 Тл. эффективной Наблюдаемое увеличение намагниченности полученных нанокомпозитных полимерных образцов связано с магнитной упорядоченности увеличением образцах при наложение внешнего МП (Рис. 2).

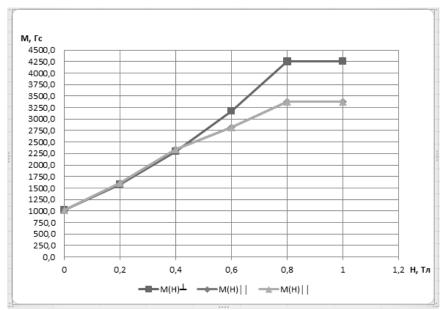


Рис. 1. График зависимости эффективной намагниченности образцов нанокомпозитных полимерных материалов от напряженности приложенного магнитного поля.

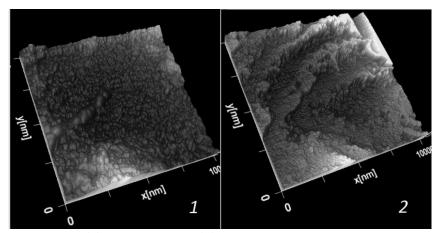


Рис. 2. ACM (a) и MCM (б) изображения поверхности образца восстановленного в перпендикулярном MП.

ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНОКОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Махиня А.Н., Ильин М.А., Ткачёв С.В.

¹Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск sas.fen@mail.ru

Открытие ключевой роли молекулы NO BO многих процессах физиологических человеческом В организме, поставило перед исследователями задачу синтеза и исследования свойств соединений, способных выступать в качестве доноров NO в биологических системах. Перспектива применения этих соединений в качестве компонентов высокоэффективных и низкотоксичных медицинских препаратов также не оставила без внимания нитрозокомплексы рутения [1, 2].

Особый интерес, с точки зрения биохимии, вызывают нитрозокомплексы с координированными фосфат-ионами, исследованию которых посвящена данная работа.

Методом ³¹Р ЯМР-спектроскопии были изучены процессы замещения лигандов в *транс*-тетрааминокомплексах $[Ru(NO)(NH_3)_4OH]^{2+}$ и $[Ru(NO)Py_4Cl]^{2+}$, происходящие в растворах фосфорной кислоты различной концентрации.

При нагревании mpanc-[Ru(NO)(NH₃)₄OH]Cl₂ с концентрированной фосфорной кислотой (85%) до 100° С происходит координация дигидрофосфат-иона в mpanc-положение к нитрозогруппе. При более высокой температуре происходит частичное разрушение амминокомплекса, и помимо сигнала фосфатотетраамминокомплекса в спектре MP 31 Р появляются два сигнала дифосфатодиамминокомплекса.

В разбавленном растворе фосфорной кислоты (1,5 или 5M) замещение молекул аммиака начинается уже при 50° C, по данным ЯМР^{14} N в системе также появляются катионы аммония.

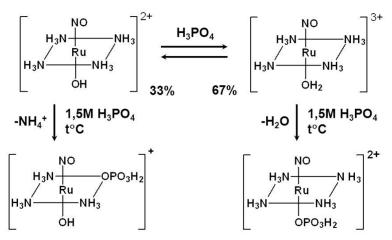


Рис. 1. Превращения $[Ru(NO)(NH_3)_4OH]^{2+}$ в 1,5 М H_3PO_4 .

Образующийся дигидрофосфатотетраамминокомплекс удается выделить из реакционного раствора в твердую фазу.

разбавленном растворе фосфорной нагревании В кислоты (90°С) нитрозокомплекс тетрапиридинового ряда *транс*- $[Ru(NO)Py_4C1]^{2+}$ претерпевает замещение координированного дигидрофосфат-ион, хлорид-иона на при ЭТОМ молекулы квадрате Ha больших октаэдра сохраняются. пиридина временах реакции происходит частичное удаление координированных молекул пиридина образование И иисфосфатоаминокомплексов нитрозорутения.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0141.

- 1. Zanichelli P.G., Estrela H.F.G., Spadari-Bratfisch R.C. et al. The effects of ruthenium tetraammine compounds on vascular smooth muscle // Nitric Oxide Biol. Chem. 2007. V. 16. № 2.
- 2. Clarke M.J. Ruthenium metallopharmaceuticals # Coord. Chem. Rev. 2002. V. 232.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПАРАМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ЦИМАНТРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЕ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ С ИОНАМИ ЛАНТАНИДОВ

Ефимов Н.Н., Коротеев П.С., Богомяков А.С., Минин В.В., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва nnefimov@yandex.ru

При проведении работ по получению и исследованию новых цимантренкарбоксилатных комплексов РЗЭ, которые, как было показано нами [1-3], обладают интересными магнитными, оптическими, каталитическими и др. свойствами, одной из проблем оказалась возможность окисления цимантренового фрагмента под действием УФ-облучения. Поэтому была разработана методика определения содержания микроколичеств парамагнитных примесей в цимантренкарботовой кислоте и ее производных с ионами лантанидов.

ЭПР-спектроскопии и измерения Методами магнитной восприимчивости были исследованы: цимантрен Cym = $(\eta^5$ - C_5H_5)Мn(CO)₃ (I), цимантренкарбоновая кислота HOOCCym (II), цимантренкарбоксилаты $[Ln_2(\mu_2 -$ OOCCym)₄(OOCCym)₂(THF)₄] THF (Ln=La (III) и Gd (IV) с координированным тетрагидрофураном. Для І сигнала обнаружено не было, что согласуется с его общеизвестным диамагнетизмом. Для II было выполнено исследование как образцов, хранившихся на свету, так и свежеприготовленной цимантренкарбоновой кислоты, сохранявшейся без доступа света (II'). Для II обнаружен интенсивный сигнал ЭПР, состоящий из одиночной симметричной линии c g = 2,013 и Δ H = 290 Гс. (достаточно большая ширина ЛИНИИ подразумевает неразрешенную сверхтонкую структуру от марганца). Для спектра ІІ' ЭПР обнаружено не было. Спектр ЭПР биядерного цимантренкарбоксилата лантана, полученного из НООССут, хранившейся при обычном освещении, как оказалось, состоит из интенсивного секстета от магнитного взаимодействия спинов

неспаренных электронов с ядром ⁵⁵Mn, имеющего ядерный спин $I_{Mn} = 5/2$. выполнены магнитной Были измерения восприимчивости **II** и **III**. По схеме Паскаля было оценено значение диамагнитной восприимчивости цимантренкарбоновой кислоты. Анализ экспериментальных данных для ІІ проводили на $\chi = C/T$ Кюри учетом температурно основании закона \mathbf{c} независимой части χ₀. Полученное значение γ_0 близко по диамагнитной восприимчивости величине К значению HOOCCym. Содержание парамагнитных примесей в **II** составляет 0.064 %, в III - 0.7 %, из расчета, что парамагнетизм обусловлен ионами Mn^{2+} в высокоспиновом состоянии (S = 5/2).

Таким образом, показано, что под действием дневного света имеет место окисление марганца с образованием цимантренкарбоксилата Mn(OOCCym)₂, который и является парамагнитной примесью в исследуемых комплексах, и содержание которого составляет менее 1%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-03-00644, 11-03-00556, 12-03-31395), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант НШ-1670.2012.3, СП-6585.2013.5), Министерства образования и науки Российской Федерации (SC-8437) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №9.

- 1. Koroteev P.S., Kiskin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Bogomyakov A.M., Efimov N.N., Novotortsev V.M., Polyhedron. 30. 2523, 2011.
- 2. Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Бирин К.П., Моторнова М.С., Новоторцев В.М., Известия РАН Серия химическая, 6, 1064, 2012.
- 3. Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Kiskin M.A., Lermontov A.S., Efimov N.N., Bogomyakov A.S., Tyurin A.V., Bykov M.A., Demina L.I., Velikodny Yu.A., Kozyukhin S.A., Novotortsev V.M., Polyhedron, 43, 36, 2012.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ (III) И ТЕРБИЯ(III) С ДИКАРБОНОВЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

<u>Пикула А.А.,</u> Колоколов Ф.А. Кубанский государственный университет, г. Краснодар antonina.pikula@mail.ru

Комплексные соединения лантаноидов широко применяются в различных областях науки: химии, биологии, медицине и т.д. Интерес к ним обусловлен люминесцентными свойствами, которые проявляет большинство ионов лантаноидов. Узкая ширина линий люминесценции позволяет получать «чистые» цвета, что делает возможным использование ионов лантаноидов в качестве эмиссионных слоев при создании электролюминесцентных устройств[1].

Нами были получены соединения Eu^{3+} и Tb^{3+} с рядом пиридиндикарбоновых кислот: лутидиновой, цинхомероновой, диникотиновой, дипиколиновой, изоцинхомероновой[2]; а так же 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой[3]. Синтезированные комплексы исследованы методами термогравиметрического инфракрасной анализа, люминесцентной спектроскопии. Определены термостабильности термодеструкции, координации И ТИП лигандов с металлами-комплексообразователями, относительная интегральная интенсивность, характер и время люминесценции.

Так же были синтезированы соединения перечисленных дикарбоновых кислот с гадолинием(III) и определены значения триплетных уровней лигандов.

- 1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С.1193–1215.
- 2. Пикула А.А., Селиверстов А.М., Колоколов Ф.А. // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. № 4. С.691-692.
- 3. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. №6. С. 28-30.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ Мg-ПОРФИРАЗИНОВ

Ишуткина М.В., Хелевина О.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново helevina@yandex.ru

устойчивость комплексов Исследована тетраазапорфина (MgTAP), тетра(тетраметилен)тетраазапорфирина $(MgTAP(C_4H_8)_4)$, октафенилтетраазапорфирина $(MgTAP(C_6H_5)_8)$, окта(м-трифторметилфенил)порфиразина (MgAAAA) триазатетрабензопорфина (MgTATBP) к действию УФ-излучения бензоле при $20^{0}C$ (лампа ДКБ-9, генерирующая электромагнитные колебания В диапазоне 205-315 HM, мощностью 9 Вт). Обнаружено, что под воздействием УФэлектронном спектре поглощения излучения $MgTAP(C_4H_8)_4$ и $MgTAP(C_6H_5)_8$ в бензоле в батохромной области новая полоса, положение которой определяется появляется $при \lambda = 612$ строением порфиразина (для MgTAP $MgTAP(C_4H_8)_4$ при $\lambda = 622$ нм, $MgTAP(C_6H_5)_8$ при $\lambda = 686$ нм). В случае MgTATBP новая полоса имеет размытый характер. Эти батохромной полосы поглощения В области спектра соответствуют полосам поглощения протонированных порфиразинов. С течением времени происходит деструкция комплексов до бесцветных продуктов. В случае MgAAAA деструкции подвергался непротонированный комплекс.

Определены константы скорости фотодеструкции Mg-комплексов. По возрастанию констант скорости фотодеструкции Mg-комплексы располагаются в следующий ряд:

 $MgAAAA < MgTAP < MgTATBP < MgTAP(C_6H_5)_8 < MgTAP(C_4H_8)_4$ Таким образом, увеличение электронодонорности макроцикла уменьшает устойчивость комплекса, и наоборот, уменьшение электронной плотности в макроцикле существенно повышает фотостабильность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК – 4171.2012.3.

ВЛИЯНИЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЛАНТАНИДОВ (III) СНИЖЕНИЯ ДИФФУЗИИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ВЯЗКИХ СРЕДАХ

Дога П.Г., Мешкова С.Б.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса s meshkova@ukr.net

координационных Широкое использование соединений лантанидов (Ln) в медико-биологических исследованиях, а в десятилетия – в новой технике (светодиоды, информационные экраны, пр.) стимулирует не только синтез новых лигандов, но и поиск путей снижения внутрибезызлучательных межмолекулярного переносов энергии, способствующих повышению люминесцентных характеристик (интегральной интенсивности, квантового выхода и времени жизни люминесценции). Как было показано нами ранее Tb(III) примере комплексов пиразолонами \mathbf{c} пиразолкарбоновыми кислотами [1], межмолекулярные потери энергии, обусловленные диффузией молекул в растворах, вносят значительно больший вклад в снижение люминесценции Ln(III), чем внутримолекулярные, обусловленные тушащим действием внутренней координационной сфере комплекса. Динамический тушения люминесценции характер Ln(III), определяемый диффузией молекул в растворах, отмечается в работах многих авторов [2, 3]. Отмечается также ограничение диффузии в вязких средах и исключение ее при допировании комплексов Ln(III) в разные полимеры (полиметилметакрилат, поливиниловый спирт, поливинилкапролактам, поливинилпирролидон, др.) [4]. При этом авторами наблюдается координация ионов Ln(III) с атомами кислорода функциональных групп полимера [5].

При всей очевидности связи диффузии молекул в растворе с его вязкостью и люминесценцией соединений Ln(III) отсутствуют работы, в которых прослеживалась бы связь люминесцентных характеристик Ln(III) в ряду: истинный раствор — вязкая среда — полимерная пленка. Поскольку эти системы многокомпонентные,

то с учетом еще многофакторности процессов, ведущих к наблюдению люминесценции Ln(III), представлялось сложным найти такие координационные соединения Ln(III), которые не видоизменялись бы при координации с полимером. В работе были использованы водорастворимые полимеры: поливиниловый спирт (ПВС), метилцеллюлоза (МЦ), камедь ксантана (КК), а также комплексы Eu(III) с β-дикетонами и Tb(III) с производными бензойной кислоты.

Ha примере комплексов Tb(III) cацилированными аминобензойными кислотами обнаружено разное влияние МЦ и КК, содержащих разное число функциональных групп и с разным строением полимерной цепи. В ряде случаев интенсивности люминесценции Tb(III) достигало порядка величины (растворы 2,1об.% МЦ, 0,6об.% КК), а в некоторых наблюдалось тушение люминесценции из-за высокой фоновой эмиссии полимера.

- 1. Мешкова С.Б., Кирияк А.В., Топилова З.М., др. Усиление люминесценции комплексов Tb^{3+} с производными пиразола путем устранения внутри- и межмолекулярных потерь энергии // Опт. и спектр. -2006. -T. 100. № 6.
- 2. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б, Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., «Наука», 1977.
- 3. Hasegawa Y., Murakoshi K., Wada Y., Kim J.-H., Nakashima N., Yamanaka T., Yanagida S. Characteristic emission of β-diketonato Nd³⁺ complexes dressed with perfluoroalkyl groups in DMSO-d6. Chem. Phys. Lett. 1996, V. 260, № 1–2.
- 4. Huang X., Wang Q., Yan X., Xu J., Liu W., Wang Q., Tang Y. Encapsulating a ternary Europium complex in a silica/polymer hybrid matrix for high performance luminescence application // J. Phys. Chem. C, 2011, V. 115. № 5.
- 5. Liu H.-G., Lee Y.-I., Qin W.-P., Jang K., Feng X.-S. Studies on composites formed by europium complexes with different ligands and polyvinylpyrrolidone // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 11.

МАГНИТНЫЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Войциховская С.А., Соколов М.Е.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар svetlanavojc@rambler.ru

Композитные материалы, содержащие магнитные наноразмерные частицы, имеют широкий спектр применения - от направленного лечения рака и системы доставки лекарств до систем магнитной записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров.

Были получены серии магнитных нанокомпозитных материалов, содержащих 20,45мас.%, 34,00мас.%, 43,50мас.%, 50,70мас.% кобальта в полимерных матрицах ЭМА с АК 100:1, 50:1 и 10:1.

(KY)ближайших Координационные числа ДЛЯ координационных сфер (КС) исследованных образцов имеют меньшие значения по сравнению с соответствующими КС стандартов, что указывает на образование наноразмерных частиц кобальта. Только образец ЭМА:АК 10:1 с содержанием кобальта мас.% монофазным, является атомная наночастиц в нем соответствует структуре СоО. Все остальные образцы состоят как минимум из двух фаз со структурой СоО и металлического кобальта. Наночастицы кобальта структуру «металлическое ядро - оксидная оболочка», а вариации оксидной и металлической составляющей будут определяться распределением ПО размерам наночастиц резистивными характеристиками полимерной матрицы.

свойства магнитные тонкопленочных полимерных материалов кобальта. концентрация влияет наночастиц Максимальная эффективная образцов намагниченность матрице ЭМА c AK 10:1 наблюдается при полимерной концентрациях наночастиц кобальта в пределах 20-40 мас.%, для сополимера ЭМА с АК 50:1- 30-40 мас.%, для сополимера ЭМА с АК 100:1- 30-50 мас.%.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЬ³⁺ И Gd³⁺ С ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

<u>Назаренко М.А.</u>, Офлиди А.И., Гергель А.С., Кузнецова С.Л. Кубанский государственный университет, г. Краснодар oflidi@mail.ru

В электрохимический настоящее время синтез является перспективным и доступным методом получения координационных соединений, в частности комплексов лантаноидов с ароматическими обладающих карбоновыми кислотами, люминесцентными свойствами. Известно влияние различных заместителей люминесцентные свойства лигандов, однако прогнозирование влияния таких заместителей на фотолюминесцентные свойства получаемых соединений подчас является сложной задачей. В связи с нашей работы был синтез целью координационных гидроксибензойными соединений лантаноидов cметодом растворимого анода и изучение влияния заместителя на Электрохимический фотолюминесцентные свойства. координационных соединений осуществляли в ацетонитрильном методике растворяемого растворе лиганда ПО анода двухэлектродной ячейке. В качестве лигандов использовали 5-бромсалициловую салициловую, 5-сульфосалициловую И кислоты. В результате синтеза были получены белые аморфные соединения. Все соединения тербия(III) с выбранными лигандами обладают зеленой люминесценцией. По данным спектров люминесценции комплексных соединений гадолиния(III) выбранными лигандами рассчитаны энергии триплетных уровней салициловой, 5-бромсалициловой и 5-сульфосалициловой кислот и составляют 21186 см⁻¹, 20000 см⁻¹, 20883 см⁻¹ соответственно. что наличие электроноакцепторного заместителя молекуле лиганда негативно сказывается на фотолюминесцент-ных свойствах комплексного соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракты № 16.740.11.0333, П1292.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НИТРОЗОАММИНО-КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ МЕТОДОМ ЯМР ¹⁴N

<u>Кабин^{1,2} Е.В.,</u> Плюснина¹ О.А., Емельянов^{1,2} В.А., Ткачев¹ С.В. ¹Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск; ²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск john_kabin@ngs.ru

Гипотеза о координатном сдвиге (КС) вот уже около 25 лет плодотворно используется для определения не только лигандного состава, но и строения комплексных форм в растворах, а также кинетических и термодинамических параметров процессов комплексообразования [1].

Целью настоящей работы являлось определение КС лигандов нитрозоамминокомплексов рутения, содержащих $NO_3^{\kappa o o p d}$ и $Cl^{\kappa o o p d}$, а также изучение процессов, происходящих с исходными комплексными формами в водном растворе.

В ходе проведенного исследования обобщены данные о КС нитрозоамминокомплексов рутения: $[Ru(NO)(NH_3)_2(NO_2)(NO_3)_2]$ (1), mpahc- $[Ru(NO)(NH_3)_2(H_2O)(NO_3)_2]NO_3\cdot H_2O$ (2), zpah- $[Ru(NO)(NH_3)_2(NO_3)_3]$ (3), oc- $[Ru(NO)(NH_3)_2(NO_3)_3]$ (4), oc- $[Ru(NO)(NH_3)_3(H_2O)Cl]Cl_2$ (5), oc- $[Ru(NO)(NH_3)_3Cl_2]Cl$ (6), zpah- $[Ru(NO)(NH_3)_3Cl_2]Cl$ (7), zpah-Na $[Ru(NH_3)_3(NO_2)_3]$ (8) (табл.).

Таблица. Положение (КС δ , м.д.), и отнесение линий в спектрах ЯМР ¹⁴N 0,1 M растворов соединений **1-7**

	КС, м.д. и относительная интегральная			
Образец	интенсивность			
	NO_3^-	NO_3 коорд	NО ^{коорд}	$\mathrm{NH_{3}^{коорд}}$
Соединение 1	-0,7 (2,2)	-11,0 (0,1)	-27,7 (1,0)	-393,0 (2,0)
Соединение 2	-0,7 (1,7)	-13,2 (1,3)	-28,8 (0,9)	-396,8 (2,0)
Соединение 3	-0,7 (2,3)	-12,0 (0,6)	-27,1 (1,0)	-409,2 (2,0)
Соединение 4	-0,6 (2,5)	-13,7 (1,1)	-25,5 (0,3)	-397,1 (2,0)
	NО ^{коорд}	$\mathrm{NH_{3}^{коорд}}$		
Соединение 5	-23,3 (1,0)	-397,7 (1,8), -401,5 (0,5)		
Соединение 6	-40,1 (1,0)	-400,4 (2,0), -403,0 (0,5), -404,9 (0,2)		
Соединение 7	-24,4 (0,7)	-364,9 (1,0), -404,1 (1,0), -405,9 (0,8)		

Установлено, что нитратоамминонитрозокомплексы рутения (1-4) в водных растворах подвергаются акватации:

$${Ru(NO)(NH_3)_x(NO_3)_y}^{(3-y)+} + H_2O =$$

 $= \{Ru(NO)(NH_3)_x(H_2O)(NO_3)_{y-1}\}^{(4-y)+} + NO_3^-,$ а нитроамминокомплекс 8 превращается в нитрозокомплекс: $[Ru(NH_3)_3(NO_2)_3]^- + H_2O = [Ru(NO)(NH_3)_3(NO_2)_2]^+ + 2OH^-$ (рис).

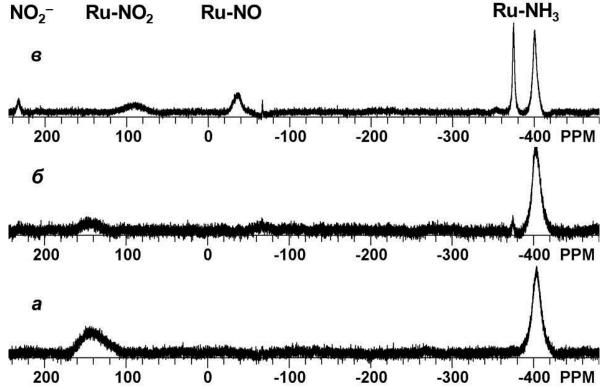


Рис. Динамика изменения спектров раствора соединения **8**: а) свежеприготовленный раствор, б) через 3 ч, в) через 7 сут

Определены области значений КС характерные для *транс*-координат X-Ru- NH_3 в нитрозокомплексах: $-364,9 \div -374,6$ м.д. (X = NO), $-393,0 \div -400,7$ м.д. ($X = NH_3$), -400,6 м.д. ($X = NO_2$), $-401,5 \div -405,9$ м.д. (X = C1), -409,2 м.д. ($X = H_2O$, NO_3).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0141) и проекта 5.9 ОХНМ РАН.

1. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс донорных атомов как инструмент для определения строения комплексов платиновых металлов в растворах // Изв. АН. Сер. хим. 2003. Т. 4. С. 743.

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ КОМПЛЕКСОВ TCAS-Tb(III) В КРЕМНИЕВЫХ НАНООБОЛОЧКАХ

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

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань gsafiullin@mail.ru

Известно, функциональных применения ЧТО ДЛЯ металлических биоанализе целесообразно комплексов нанооболочки. Это предохраняет кремниевые использовать допированные в наночастицы, от металлические комплексы, присоединение деградации, поскольку различных функциональных групп приводит к потере полезных качеств. Учитывая вышесказанное, нами синтезированы Тb(III)-TCAS (тиакаликсарен) в нанооболочках SiO2. В качестве образца использовался водный раствор TCAS-Tb(III)-SiO₂ концентрацией 1г/л.

Показано, что спектр люминесценции комплекса TCASобразуется излучательной при релаксации возбужденного уровня ⁵D₄ иона Тb(III) на подуровни основного терма 7 F_J (J=0,1...6). При этом наиболее интенсивная линия 544 нм соответствует переходу ${}^5\mathrm{D}_4{\to}^7\mathrm{F}_5$. Важно отметить, что люминесценция с уровня ⁵D₄ иона Тb(III) комплексов Тb(III)в водных растворах происходит в результате внутримолекулярного переноса энергии с лигандного окружения, антенны. Спектры выступающего поглощения в роли возбуждения показывают, что в качестве антенн лигандов выступают два возбужденных синглетных уровня в областях 260 и 312 нм.

Для определения путей переноса энергии и соответствующих констант скорости проведены эксперименты по регистрации кинетики люминесценции иона Tb(III) на длине волны 544 нм при лазерном возбуждении хромофора лигандного окружения на

длинах волн 266 и 337 нм. Обнаружено, что в диапазоне от 300 до 355 К° характер кинетики люминесценции от температуры не зависит. Характерный вид спектров поглощения и возбуждения указывает на то, что электронные состояния, выступающие в роли антенны, принадлежат к молекулярным орбиталям, локализованным в области карбонильной группы.

Для определения положений триплетных уровней был синтезирован комплекс TCAS-Gd(III) в оболочке SiO_2 . Образец представлял собой водный раствор с концентрацией $1 \Gamma / \pi$. $^6P_{7/2}$ -уровень (32000 см $^{-1}$) иона Gd(III) лежит выше триплетных уровней известных органических лигандов. Это препятствует переносу энергии с лигандов на ион Gd(III), и, таким образом, обеспечивает люминесценцию с триплетных уровней лигандов комплекса TCAS-Gd(III)-SiO₂.

Нами определены также положения уровней энергии иона моделирования кинетики Путем люминесценции установлены основные каналы и константы скоростей переноса Обнаружены канала переноса два энергии излучающий уровень ⁵D₄: в первом случае энергия передается через триплетный уровень лиганда $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow {}^5D_4$, во втором случае – через вышележащие уровни иона Tb(III) S_1 → 5D_3 → 5D_4 . Анализ экспериментальных данных показал, что характер затухания люминесценции уровня 5D4 обусловлен в первую очередь скоростью безызлучательного переноса энергии с уровня ⁵D₃.

Наличие двух полос в спектре возбуждения комплексов TCAS-Tb(III)-SiO₂ МЫ связываем двумя разными конформационными состояниями лигандного окружения иона Tb(III). В первом конформационном состоянии переход $\pi \to \pi^*$ соответствует полосе 260 нм, во втором состоянии – 312 нм. Об этом косвенно свидетельствует тот факт, что спектр возбуждения комплексов TCAS-Tb(III) в сухом состоянии имеет одну полосу в 350 нм, области что онжом интерпретировать одно как конформационное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФИ №12-03-31313 мол_а, РФФИ_Поволжье №12-07-97017 и НШ-5602.2012.2.

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

<u>Касаткина Т.Б.</u>, Левашов А.С., Новиков Д.О., Горохов Р.В., Буков Н.Н.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар tatiana_kasat@mail.ru

В настоящее время разработка новых композитов связана в основном с модификацией систем на основе существующих полимеров. Одним из наиболее эффективных и доступных путей получения композиционных материалов со специальными свойствами является направленное изменение их структуры путем введения тех или иных модификаторов [1]. При этом следует отметить, что повышение адгезионной связи между полимером и наполнителем, а так же защищаемой поверхностью, приводит к значительному улучшению эксплуатационных свойств защитных покрытий [2].

проведено исследование влияния ряда активных разбавителей на адгезию эпоксидных композиций к стальной поверхности. Установлено, что их добавление в эпоксидную матрицу, в зависимости от структуры и количества, может приводить как к улучшению, так и ухудшению адгезионных В дальнейшем нами планируется характеристик. гидрофобизирующих добавок влияния ряда на адгезию эпоксидных покрытий к стальной поверхности и установление закономерностей адгезией общих между И полярностью эпоксидного композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №13-03-00833 А

- 1. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. Химия привитых поверхностных соединений. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. 592 с.
- 2. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия. 1977. 352c.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ZnATMP НА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Наймушина Е.А., Чаусов Ф.Ф., Шабанова И.Н., Казанцева И.С. Удмуртский государственный университет, г. Ижевск chaus@uni.udm.ru

Актуальность исследования поверхностных донорноакцепторных комплексов (DAC) органофосфонатных комплексов цинка обусловлена эффективностью этих веществ как ингибиторов коррозии, проявляющих ψ_1 -эффект — торможение подвода деполяризатора и отвода продуктов коррозии в электростатическом поле слоя DAC [1].

Для исследований использовали монокристаллический образец ингибитора — нитрилотрисметиленфосфонатоцинката натрия (ZnATMP). Защитный слой ингибитора наносили на образцы из стали 20 в условиях коррозионных испытаний по ГОСТ 9.502-82.

Рентгеноэлектронные спектры получали на автоматизированном рентгеноэлектронном магнитном спектрометре [2] с двойной фокусировкой; использование магнитного энергоанализатора позволило нагревать образец от комнатной температуры до 575 К in situ, непосредственно в процессе регистрации спектров, фиксируя происходящие превращения. Исследовали спектры C1s, N1s, O1s, P2p, $Zn2p_{3/2}$, Fe2p внутренних уровней и валентной полосы защитного слоя ингибитора ZnATMP на поверхности стали.

Спектр Р2p свободного ингибитора ZnATMP содержит две составляющих, соответствующих, соответственно, ковалентной связи P-O(Zn) (131,1 эВ) и связям P=O, не участвующим в координации (132,8)атома d-металла эB); отношение интенсивности этих составляющих 1:2. Спектр Р2р защитной плёнки ингибитора на поверхности стали состоит из одиночной (131,1 9B);составляющей ЭТО свидетельствует вовлечении фосфонатных групп ингибитора в образование DAC ингибитора адсорбции поверхности металла. на при температуре свыше 475 К в спектре защитного слоя появляется вторая составляющая (132,7 эВ), соответствующая связи P=O; составляющая 131,1 эВ исчезает с разрушением DAC при температуре 525 K.

Спектр Fe2pСЛОЯ характерной защитного \mathbf{c} высокой интенсивностью мультиплетной структуры со стороны больших энергий связи от основного спектра свидетельствует о переходе атомов железа поверхностного слоя стали в высокоспиновое состояние, что свидетельствует о координации атомов железа в DAC с увеличением числа нескомпенсированных d-электронов Fe. наблюдалась аналогичная картина при образовании защитного слоя ингибитора ZnHEDP [3]. При температуре 525 K поверхностные DAC разрушаются и атомы железа находятся в двух состояниях: металлическое железо и магнетит Fe₃O₄.

Спектр валентной полосы защитного слоя указывает на гибридизацию Fe3d4p, Zn4p, N2p, O2p, P3p электронов и на незначительное участие d-электронов цинка в общей гибридной электронной подсистеме, образующей связи Fe—O(P)—Zn—N(C).

В совокупности проведённые исследования свидетельствуют о том, что при адсорбции ZnATMP на поверхности стали формируются DAC, содержащие валентные связи Fe–O(P)–Zn–N(C). Образование этих DAC, несущих значительный дипольный момент, обусловливает ψ_1 -эффект ингибитора.

Однако проявляется, по-видимому, и другой механизм защитного действия ингибитора: повышение работы выхода электронов поверхностного слоя за счёт их участия в связывающих электронных состояниях.

- 1. Тимашев С.Ф. О влиянии адсорбции поверхностно-активных веществ на кинетику электрохимических реакций // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 3.
- 2. Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Zhuravlev V.A. The use of the X-ray photoelectron spectroscopy for studying inverse β -decay // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2004. V. 137-140.
- 3. Наймушина Е.А., Чаусов Ф.Ф., Казанцева И.С., Шабанова И.Н. Взаимодействие ингибитора коррозии Zn*HEDP* с поверхностью углеродистой стали // Изв. РАН. Сер. физическая. 2013. Т. 77. № 3.

МЕТОД ЭЛЕКТРОННО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ТРАКТОВКЕ КИНЕТИКИ СЛОЖНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

<u>Тюляева Е.Ю.,</u> Бичан Н.Г., Ломова Т.Н. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново teu@isc-ras.ru

Кинетику реакций металлопорфиринов различных растворах удобно изучать спектрофотометрическим методом благодаря хромофорной активности и различному положению поглощения В интенсивных полос электронных спектрах исходных соединений и продуктов реакции в зависимости от состава первой координационной сферы комплексов. Картина становится сложной изучения ДЛЯ В случае присутствия относительно устойчивых окрашенных интермедиатов. В докладе предметом обсуждения является подобная сложная реакция, включающая несколько последовательных Наличие соответствующих превращений. последовательным стадиям сложной реакции спектральных картин с четкими изобестическими точками (рис. 1) и соотношение скоростей отдельных стадий позволяют применить не приближённый (в отличие от квазистационарного и квазиравновесного) приём классической химической кинетики - метод «анатомирования реакции» и изучить кинетику каждой из стадий отдельно и сложной реакции в целом.

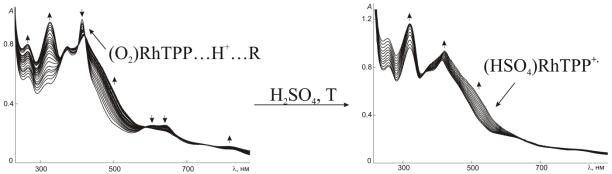


Рис. 1. Изменение ЭСП (Cl)RhTPP в 17.41 М H_2SO_4 при 328 К и τ , с (a) – от 0 до 1760, (б) – от 1760 до 19500

 \mathbf{C} использованием получено ЭТОГО метода кинетическое описание реакций окисления до π-катион-радикала [1] (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)(хлоро)родия(III) (Cl)RhTPP Re^{V} мезо-моно-И дифенил- β -октаэтилкомплексов c O=Re(Cl)MPOEP O=Re(Cl)^{5,15}DPOEP порфиринами И концентрированной H₂SO₄ в условиях атмосферного кислорода.

Сложная реакция (Cl)RhTPP в $16.4 \div 17.8$ моль/л H_2SO_4 , (Cl)RhTPP + O_2 + H_2SO_4 \rightarrow (HSO₄)RhTPP+• + HO_2 • + Cl^- (1) протекающая при 318-348 K, включает в себя обратимую координацию молекулярного кислорода H^+ -ассоциированным комплексом с образованием (O₂)RhTPP... H^+ ...R и медленные последовательные односторонние стадии одноэлектронного окисления макроцикла координированным O_2 при содействии H^+ ($k_1^{298\text{K}} = 0.3 \ 10^{-5}$ моль $^{-2}$ л 2 с $^{-1}$) и координации находящегося в избытке гидросульфат-иона ($k_2^{298\text{K}} = 0.04 \ 10^{-5}$ моль $^{-1}$ лс $^{-1}$).

Кинетика сложной реакции окисления O=Re(C1)P концентрированной H_2SO_4 трактуется в соответствии со схемой:

$$O=Re(Cl)P + O_2 \longrightarrow O=Re(Cl)(O_2)P$$
, быстро (2)

O=Re(Cl)(O₂)P
$$\xrightarrow{k_1}$$
 O=Re(O₂)P+Cl⁻, k_1^{298K} = 0.18 10⁻³ c⁻¹ (3)

$$O=Re(O_2)P^+Cl^- + H_2SO_4 \xrightarrow{k_2} O=Re(HSO_4)P+O_2 + HCl$$
 (4)
 $k_2^{298K} = 0.20 \ 10^{-5} \ c^{-1}$ моль $^{-1}$ л

$$O=Re(HSO_4)P + O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{k_3} \rightarrow O=Re(HSO_4)P^{\bullet +} + HO_2^{\bullet} + HSO_4^{-}$$

$$k_3^{298K} = 0.005 \ 10^{-5} \ c^{-1} \text{моль}^{-1} \text{л}$$
(5)

Продукты реакций на каждой стадии реакций изученных комплексов в H_2SO_4 подтверждены методами УФ, видимой, ИК, 1H ЯМР спектроскопии. Доказательством участия кислорода служил эксперимент с уменьшением его концентрации с контролем за ЭСП образующейся π -катион-радикальной формы.

Поддержано грантами Президента Российской Федерации для поддержки научных школ НШ-3993.2012.3, РФФИ 12-03-00967 и 12-03-00824-а.

1. Carnieri N., A. Harriman // Inorganica Chimica Acta. 1982. V. 62. N 2. P. 103.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ Zn-Eu ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С МОНО-И БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

<u>Егоров¹ Е.Н.</u>, Кискин¹ М.А., Михалева² Е.А., Павлищук² В.В., Сидоров¹ А.А., Еременко¹ И.Л.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва; ²Институт физической химии имени Л.В. Писаржевского НАНУ, г. Киев enegorov@mail.ru

В настоящее время получение новых цинк-лантанидных комплексных соединений, в которых ионы лантанида(III) и переходного металла связаны N-донорными лигандами, для создания органических светоизлучающих диодов, люминесцентных сенсоров является актуальной проблемой современной координационной химии. В таких соединениях фрагмент «переходный металл — органический лиганд» может играть роль «антенны», сенсибилизирующей люминесцентные свойства иона лантанида [1-3].

Поиск методов синтеза гетерометаллических комплексов с европия(III) цинка(II) И показал, атомами ЧТО строение образующихся продуктов зависит OT порядка реагентов (лиганды, соль европия) к раствору пивалата цинка $[Zn(Piv)_2]_n$ и дентатности N-донорных лигандов. При добавлении $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ к раствору $[Zn(Piv)_2]_n$ в MeCN был выделен трехъядерный комплекс $Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2$ (1) линейного строения. При добавлении к реакционной смеси 2,3-лутидина (2,3-lut) или 2,2'-бипиридина (2,2'-bpy) приводит к образованию комплексов [$Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6L_2$] (L = 2,3-lut (2), 2,2'-bpy)₂ (3)), строение которых аналогично 1. Так же соединения 2 и 3 могут быть получены из комплекса 1 действием соответствующего лиганда.

Если к раствору $[Zn(Piv)_2]_n$ в MeCN сначала добавить 2,2′-bpy, а после $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, то наблюдается образование нового гетерометаллического комплекса $[Zn_2(Piv)_3(2,2'-bpy)_2] \cdot [ZnEu(NO_3)_3(Piv)_3(2,2'-bpy)]$ (4). В аналогичной реакции с 2,3- lut

и phen вместо 2,2'-bpy образуются комплекс **2** и трехъядерный комплекс треугольного строения $[Zn_2Eu(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]\cdot MeCN$ (**5**·MeCN).

В молекулах комплексов 1, 2 и 3 атомы Eu^{III} связаны с атомами Zn^{II} мостиковыми карбоксилатными анионами, а атомы Zn^{II} достраивают свое окружение координацией атома азота молекул MeCN, 2,3-lut и 2,2'-bpy. Комплекс 4 состоит из $[Zn_2(Piv)_3(2,2'-bpy)_2]^+$ биядерных катиона И аниона $[ZnEu(Piv)_3(NO_3)_3(2,2'-bpy)]^-$. В катионе атомы Zn^{II} связаны между собой двумя µ-мостиковыми и одной хелатно-мостиковой карбоксильными группами и координируют по два атома N молекулы 2,2'-bpy. Атомы Zn^{II} и Eu^{III} в анионе связаны тремя µмостиковыми карбоксильными группами. Атом дополнительно координирует шесть атомов О трех хелатных нитратных групп. В соединении $\mathbf{5}$ атомы $\mathbf{Z}\mathbf{n}^{\mathrm{II}}$ координируют молекулы phen EuIII И связаны атомами донорные \mathbf{c} карбоксилатными анионами и ОН-группой.

В спектрах испускания комплексов **1–5** присутствуют интенсивные полосы, относящиеся к $D \rightarrow F$ переходам ионов Eu^{3+} , обуславливающие яркую красную эмиссию. В докладе будут представлены подробные характеристики фотолюминесцентных свойств полученных соединений.

Методами ДСК и ТГА исследовано термическое поведение комплекса **5**·MeCN.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-90418), Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-2357.2012.3), Отделения химии и наук о материалах РАН и Президиума РАН.

- 1. Chi Y.-X., Niu S.-Y., Wanga R., Jin J., Zhang G.-N. J. Luminescence. 2011. V. 131. P. 1707.
- 2. Yue S.-T., Wei Z.-Q., Wang N., Liu W.-J., Zhao X., Chang L.-M., Liu Y.-L., Mo H.-H., Cai Y.-P. Inorg. Chem. Comm. 2011. V. 14. P. 1396.
- 3. Wei T., Zhao S., Bi W., Lü X., Hui Y., Song J., Wong W.-K., Jones R.A. Inorg. Chem. Comm. 2009. V. 12. P. 1216.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ПАРА-Н-ОКТИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ И ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

Прудченко¹ А.А., Харичкина¹ Т.А., Николаев¹ А.А., Колоколов¹ Ф.А., Михайлов² И.Е., Душенко² Г.А.

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар;

²НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону тар_kompass@mail.ru

известно, комплексные соединения европия(III) тербия(III) с ароматическими карбоновыми кислотами обладают эффективной люминесценцией в видимой области, высокой термои фотостабильностью, однако эти соединения, как правило, трудно растворимы и при получении тонкопленочных материалов на их возникают определенные сложности. Введение ароматическое кольцо алкильного заместителя с количеством атомов углерода, больше восьми, должно привести к увеличению растворимости комплексов в органических растворителях, что открывает перспективу получения тонких пленок центрифужного полива (Spin Coating), струйной печати и по технологии Ленгмюра-Блоджетт. В связи с этим нами в качестве лиганда была выбрана пара-н-октилоксибензойная кислота, где углеводородный радикал присоединён к ароматическому кольцу простой эфирной связью.

Были получены комплексные соединения Eu^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} с пара-н-октилоксиьензойной кислотой (HL), состава LnL₃. По спектрам люминесценции GdL_3 определена энергия триплетного пара-н-октилоксибензойной аниона уровня кислоты Установлено, (T_1) 22660 см⁻¹). что значение T_1 лиганда оптимально для переноса энергии возбуждения на ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} , подтверждается экспериментальными спектрами что Наибольшая люминесценции. интенсивность люминесценции наблюдается для TbL₃.

Определены оптимальные параметры получения тонких пленок пара-н-октилоксибензоата тербия(III) методом Spin Coating, толщина пленки 143 нм.

По данным изотермы сжатия пара-н-октилоксибензоата тербия(III) установлено образование монослоя, осуществлен перенос монослоев с поверхности водной субфазы на поверхность кварцевой гидрофобной подложки.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ УСТРОЙСТВО НА ОСНОВЕ БИС{3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-[(ХИНОЛИН-3-ИМИНО)-МЕТИЛИДЕН]-1-Н-ПИРАЗОЛ-5-ОНАТО}ЦИНКА(II)

 $\frac{\text{Бурлов}^1 \text{ А.С.,}}{\text{Лыпенко}^2 \text{ Д.А.,}} \text{ Мальцев}^2 \text{ Е.И.,} \text{ Ванников}^2 \text{ А.В.,} \text{ Дмитриев}^2 \text{ А.В.,} \\ \text{Лыпенко}^2 \text{ Д.А.,} \text{ Позин}^2 \text{ С.И.,} \text{ Ураев}^1 \text{ А.И.,} \text{ Гарновский}^{1,3} \text{ Д.А.,} \\ \text{Власенко}^4 \text{ В.Г.,} \text{ Чесноков}^1 \text{ В.В.}$

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;
²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва;
³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону;
⁴НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону anatoly.burlov@yandex.ru

Методами химического и электрохимического синтезов получен бис {3-метил-1-фенил-4-[(хинолин-3-имино)-метилиден]-1-H-пиразол-5-онато} цинка(II)- (I).

Строение (I) изучено методами элементного анализа, ИК-, 1 Н ЯМР, УФ-, рентгеновской спектроскопии поглощения и квантовой химии. В УФ спектре I в ДМФА наблюдается полоса

поглощения при λ=360 нм, а в спектре фотолюминесценции происходит батохромный сдвиг эмиссионной полосы до λ=478 нм. Квантовый выход фотолюминесценции ф = 0.003. Несмотря выход фотолюминесценции, незначительный квантовый комплекс (I) показал себя эффективным материалом в качестве электролюминесцентного Электролюминесцентное слоя. устройство (ЭЛУ) излучает в желтой области спектра, имеет структуру ITO/CuPc/2-TNATA/spiroTPD/комплекс I/BCP/Bphen/ LiF/Al и обладает следующими параметрами: яркость 800 Кд/м² при напряжении 10 В, что соответствует световой эффективности 0.5 Lm/W. На рис.1 показан спектр электролюминесценции и цветовая диаграмма ЭЛУ. Координаты цветности составили x=0.452 и y=0.475.

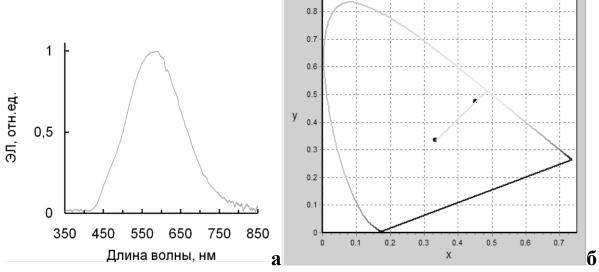


Рисунок 1. Спектр электролюминесценции и цветовая диаграмма ЭЛУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 «Разработка методов получения хим. веществ и создания новых материалов», грантов президента РФ НШ-927-2012.3 и РФФИ (13-03-00171а, 12-03-00462a, 11-03-00475a).

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ МЕТОДАМИ РЭС, РФЭС И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

<u>Крючкова¹ Н.А.,</u> Мазалов¹ Л.Н., Федоренко¹ А.Д., Третьяков² Е.В., Фурсова² Е.Ю.

¹Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск; ²Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск knatali@ngs.ru

координационных соединений (КС) переходных металлов со стабильными нитроксильными радикалами является одним из интенсивно развивающихся направлений современной неорганической химии. Образование КС при взаимодействии ионов металлов с парамагнитными лигандами – удобный метод конструирования гетероспиновых систем высокой размерности, перспективных для создания новых магнитных материалов. Наличие в структуре КС нескольких парамагнитных центров (ПМЦ) – парамагнитных ионов металла и нитроксильных групп предполагает N– наличие между ними обменных взаимодействий, характер которых определяется взаимным расположением ПМЦ в кристалле. В этой связи актуальным электронной является изучение характера распределения плотности, a также возможных каналов делокализации электронной плотности в соответствующих комплексах.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено экспериментальное изучение характера распределения электронной и спиновой плотности нитроксильных радикалов, а также в комплексах меди с имидазолиновыми и пиразольными лигандами. Рентгеноэлектронные N1s, O1s, Cu2 $p_{3/2}$, $_{1/2}$ спектры атомов, входящих в состав изучаемых комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами, были получены на электронном спектрометре ESCA-Specs с использованием немонохроматизированного излучения Al $K\alpha$ (hv = 1486.6 эВ). В данной работе также были получены мягкие рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры атомов кислорода и азота (переход $1s \rightarrow 2p$), а также $L\alpha$ - спектры атомов меди (переход $2p \rightarrow 3d$),

несущие информацию о занятых валентных электронных состояниях изучаемых соединений.

Для интерпретации рентгеноэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров проведены квантово-химические расчеты электронной структуры, зарядовой и спиновой плотности соответствующих нитроксильных радикалов и комплексов меди на их основе. Показана возможность использования метода РФЭС и РЭС для анализа характера распределения спиновой плотности в нитроксильных радикалах и комплексах переходных металлов с имидазолиновыми и пиразольными лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ.

ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ N, N, О ТРИДЕНТАТНЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА

<u>Гарновский 1,2 Д.А.</u>, Анцышкина 3 А.С., Бурлов 1 А.С., Власенко 4 В.Г., Зубавичус 5 Я.В., Ураев 1 А.И., Бородкин 1 Г.С., Левченков 2 С.И., Кощиенко 1 Ю.В., Сергиенко 3 В.С. 1 НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; 2 Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; 3 Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва; 4 НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; 5 Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва garn @ ipoc.rsu.ru

Химическим и электрохимическим методами, исходя из N,N,O тридентатных двухосновных азометинов \mathbf{I} (H₂L) продуктов конденсации 2-N-тозиламиноанилина и 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1H-пиразол-4-карбальдегида получены моноядерные комплексы кобальта, никеля, меди и цинка \mathbf{II} (Схема). Преимуществом электрохимического синтеза являются большие по сравнению со стандартной химической методикой выходы конечных продуктов и мягкие условия проведения реакций комплексообразования.

Состав и строение комплексов (**II**) установлено методами элементного анализа, ИК, УФ, 1 Н ЯМР спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения. Окончательный вывод о строении соединений сделан на основе результатов рентгеноструктурного анализа, выполненного для трех комплексов (Рис. 1). Комплекс (M = Ni) изоструктурен комплексу кобальта. Моноядерное строение комплексов подтверждается и данными магнетохимических измерений.

Рис. 1 Молекулярные структуры комплексов цинка, меди и кобальта

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ 927.2012.3 и грантов РФФИ (13-03-00171a, 12-03-00462a, 11-03-00475a).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ПИРИДИНДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Селиверстов А.М., Пикула А.А., Колоколов Ф.А. Кубанский государственный университет, г. Краснодар seliverstov_93@mail.ru

Как известно [1], комплексы европия(III) и тербия(III) с 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислотой являются эффективными люминофорами и применяются как стандарты для определения квантовых выходов комплексов лантаноидов. В связи с этим представляет интерес изучение люминесцентных свойств комплексов лантаноидов с другими пиридиндикарбоновыми кислотами.

были получены комплексы люминесцирующих в области лантаноидов (европий(III), тербий(III), видимой гадолиний(III), диспрозий(III) и самарий(III)) с 2,4- и 3,5пиридиндикарбоновыми кислотами состава Ln₂L₃·nH₂O, с 3,4пиридиндикарбоновой кислотой состава LnL₃·nH₂O. По спектрам люминесценции комплексов Gd³⁺ были определены триплетные По спектрам лигандов. данным люминесценции уровни синтезированных комплексов установлено, что наибольшей эффективностью обладают комплексы 3,4-пиридиндикарбоновой кислоты.

Также были вычислены времена люминесценции для 2,4-, 3,4-, 3,5- пиридиндикарбонатов европия(III), которые составили соответственно 442мкс (0,4мс), 610мкс (0,6мс) и 344мкс (0,3мс). Так же было установлено, что для всех комплексов кинетика люминесценции имеет моноэкспоненциальный характер и, что естественно, в них имеется один центр люминесценции.

1. Anne-Sophie Chauvin, Frederic Gumy, Daniel Imbert, and Jean-Claude G. Bünzli // Spectroskopy Letters. 2004. V. 37. N. 5. S. 517-532.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

¹Национально исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва;

²Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка; ³Московский государственный университета тонких химических технологий, г. Москва sekset@mail.ru

Металлоорганические соединения порфиринов представляют собой перспективный класс материалов, вызывающий огромный интерес у химиков, биологов и физиков благодаря своим физико-химическим свойствам [1]. Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) даёт важную информацию об электронной структуре и энергии связи остовных уровней элементов и валентной зоны макроциклов.

Проведённые P3M исследования порфиринов И металлопорфиринов продемонстрировали, что в спектрах N1s состояний ТРР наблюдается характерная двухпиковая структура, отвечающая азоту в пиррольной группе (sp3) и аза-группе (sp2), а состояний металлопорфиринов N₁s демонстрирует уширенный отражающий единичный пик, малую разность энергии связи пиррольного- и аза-N (рис. 1).

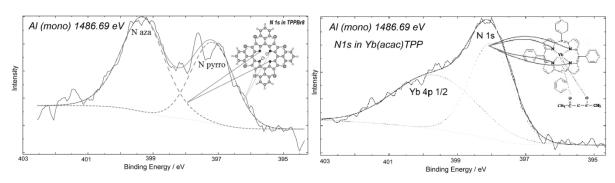


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры остовного уровня N1s $TPPBr_8$ и Yb(acac)TPP.

Это хорошо согласуется с результатами для тиолпорфиринов и родственных им фталоцианиновых соединений [2]. В спектрах C1s методом ФЭС удалось выявить неэквивалентные состояния углерода в порфиринах. Энергии связи Yb4d состояний близки к Yb4d состояниям в 3-х валентном оксиде иттербия (III), что трёхвалентное состояние Yb³⁺ в исследуемых подтверждает Кроме макроциклов. ТОГО спектрах Yb4d состояний металлопорфиринов Yb(acac)TPP и Yb(acac)TPPBr₈ наблюдается мультиплетное расщепление, характерное для трёхвалентного состояния иона Yb^{3+} .

Анализ спектров валентной 30НЫ металлопорфиринов высказать предположение, валентная позволяет ЧТО исследованных порфиринов, образована π -, π + σ - и σ -состояниями порфириновых макроциклов, аналогична металлопорфиринам 3dметаллов [3], что и подтверждается проведёнными квантовомеханическими расчётами. Исследование электронной структуры валентной зоны с использованием синхротронного излучения (Российско-Германская лаборатория BESSY-II, Берлин) и метода фотоэмиссии, продемонстрировало резонансное резонансной спектральных особенностей 11eV, усиление при И соответствующих мультиплету Yb4f состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ фундаментальных исследований Президиума РАН №24 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» и ОФН РАН «Физика новых материалов и структур»

- 1. Ениколопян Н.С. Порфирины: структура, свойства, синтез. М., Наука. 1985.
- 2. A. Ghosh, J. Moulder, M. Bröring, and E. Vogel// X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Porphycenes: Charge Asymmetry Across Low-Barrier Hydrogen Bonds Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, No. 2 431-434.
- 3. С.И. Божко, А.М. Ионов, С.А. Трофимов, В.Д.Румянцева, А.Н. Чайка// Рост и явления самоорганизации в тонкопленочных структурах порфиринов.

РАЦИОНАЛЬНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ПРОТОТИПОВ НАНОМОТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЛУКТУИРУЮЩИХ ЦИКЛОПОЛИЕНОВ

<u>Душенко 1,2 Г.А.</u>, Михайлов 1,3 И.Е., Колодина 1 А.А., Ревинский 1 Ю.В., Буров 1 О.Н.

 1 Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону; 2 НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; 3 Южный федеральный университет, химический факультет,

г. Ростов-на-Дону mikhail@ipoc.rsu.ru

Структурно нежесткие циклополиеновые соединения (1-3), в карусельные которых осуществляются сигматропные перегруппировки, сопровождающиеся разрывом-образованием σ элемент-центрированным между связей заместителем карбоциклом и сдвигами мигранта по периметру 3-, 5- или 7наиболее членного кольца, относятся К важному флуктуирующих соединений, и их изучение имеет большое теоретическое и практическое значение.

1 (n = 1, циклопентадиен), 2 (n = 0, циклопропен), 3 (n = 2, циклогептатриен)

Поскольку как скоростью таких перегруппировок, так и характером их протекания можно эффективно управлять подбором мигранта или циклополиеновой системы, то такие флуктуирующие циклополиены в настоящее время рассматриваются как прототипы роторных моторов, работа которых молекулярных может регулироваться температурой окружающей среды, природой центрального атома мигранта, характером заместителей в нем и в карбоцикле, а также размером цикла системы.

Нами с помощью методов 1D и 2D ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-, УФ- и рентгеноструктурного анализа обнаружены и исследованы внутримолекулярные миграции элемент-центрированных групп **М** в системах циклопропена, циклопентадиена, циклогептатриена и выявлены их закономерности в систематических сериях соответствующих производных циклополиенов.

Круговые перегруппировки в циклопентадиенах в основном происходят в результате серии 1,5-сигматропных сдвигов мигранта по периметру пятичленного кольца. Энергетические барьеры таких смещений мигрантов, принадлежащих одной и той же группе Периодической системы, понижаются с увеличением атомного номера центрального атома, что связано с уменьшением энергий Csp^3 -M связей ДЛЯ элементов нижележащих периодов. Электроноакцепторные заместители В пятичленном кольце увеличивают миграций, скорость а если мигрант способен образовывать стабильный катион и пятичленное кольцо содержит электроноакцепторные заместители, то ионизация связи Csp^3 -M происходит достаточно легко и перегруппировки протекают по механизму ионизации-рекомбинации внутри образованной тесной ионной пары. Электронные требования реализации низкобарьерных круговых перегруппировок производных трех- и семичленных циклополиенов противоположны указанным выше циклопентадиенов. Ароматическая стабилизация ДЛЯ ЭТИХ формах циклополиенов достигается ИХ катионных увеличивается при замене водородных атомов кольце Как электронодонорными группами. следствие, механизм ионизации-рекомбинации В круговых перегруппировках осуществляется ДЛЯ тех производных циклопропена И циклогептатриена, которые содержат электроотрицательные мигранты и электроположительные заместители в кольцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00145а, 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

2-(2-ВИНИЛПИРИДИНИЛ)-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫЕ ЛИГАНДНЫЕ СИСТЕМЫ

Буров¹ О.Н., Светличный ¹ Д.А., <u>Михайлов^{1,2} И.Е.</u>, Душенко^{1,3} Г.А., Ревинский ¹ Ю.В.

¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ²Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону;

 3 НИИ физической и органической химии $\mathcal{W}\Phi \mathcal{Y}$, г. Ростов-на-Дону; mikhail@ipoc.rsu.ru

Металлокомплексы на основе 8-гидроксихинолина и его производных широко используются в качестве светоизлучающих электронопроводящих материалов при конструировании органических светоизлучающих диодов (OLEDs). Одним из перспективных методов модификации 8-гидроксихинолиновых лигандов является введение во второе положение хинолинового заместителей, фрагмента стирильных растворимость и термическую стабильность соответствующих металлокомплексов, что позволяет использовать современные высокопроизводительные технологии при производстве OLEDs, а также сдвигать их излучение в красную область по сравнению с люминофорами, металлокомплексными содержащими незамещенные хинолиновые лиганды. В связи с этим нами была получена новая 8-гидроксихинолиновая лигандная система, содержащая во втором положении хинолинового кольца 2винилпиридиновый заместитель для дальнейшего синтеза на ее основе фото- и электролюминесцентных металлокомплексов для OLEDs.

$$\bigcap_{N \in \mathbb{N}} Ac_2O, hV$$

$$\bigcap_{N \in \mathbb{N}} Ac_2O, hV$$

$$\bigcap_{N \in \mathbb{N}} Ac_2O, hV$$

 $R = H, Me, SO_2-Ph, SO_2-Tol$

При взаимодействии незамещенного или замещенных хиналидинов с соответствующими 3- и 4-пиридин альдегидами в уксусном ангидриде при 70-90 °C и облучении реакционной смеси прямым солнечным светом в течение 2-3 часов нами был получен ряд 8-гидрокси(метокси, арилсульфонилокси)-2-(2-винилпиридил)хинолинов, строение которых было установлено элементным анализом, ЯМР ¹H, ¹³C, ИК, УФ-спектроскопией, масс-спектрометрией, методами квантовой химии высокого уровня и изучены их спектрально-люминесцентные свойства.

Обнаружено, что полярность растворителя практически не поглощения 2-(2-винилпиридинил)-8спектры влияет гидроксихинолинов и их производных. Их край длинноволнового поглощения в толуоле, ацетонитриле и ДМСО лежит при λ_{max} = 338-344 нм. Сами 2-стирил-8-гидроксихинолины люминесцируют при $\lambda_{\rm fl}$ = 405-510 нм с низким квантовым выходом (ϕ = 0.001обусловлено 0.045), очевидно, фотоинициированным внутримолекулярным переносом протона (ESIPT - excited-state гидроксильной intramolecularly proton transfer) c фенольного фрагмента на кольцевой атом азота хинолинового цикла в возбужденном состоянии. При переходе к метоксильным арилсульфонильным производным стирилхинолинов интенсивность флуоресценции их существенно возрастает (ф = 0.18-0.41, $\lambda_{fl}=430-481$ нм) по сравнению с 2-стирил-8-гидроксихинолинами. В полярных растворителях происходит возрастание люминесценции квантового выхода стирилхинолинов наблюдается сдвиг ее в красную область, что, очевидно, связано с возбужденном разделением зарядов В состоянии ЭТИХ соединений. Все это указывает на то, что металлокомплексы на основе 2-(2-винилпиридинил)-8-гидроксихинолиновых лигандов будут интенсивно люминесцировать, поскольку безизлучательная дезактивация возбужденного состояния в них в результате отсутствия ESIPT-процесса, а также их жесткой структуры существенно затрудняется.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00145а, 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ С ДЛИННЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В 2-АРИЛВИНИЛЬНОМ ФРАГМЕНТЕ

Светличный 1 Д.А., Буров 1 О.Н., $\underline{\text{Михайлов}^{1,2}}$ И.Е., Душенко 1,3 Г.А., Ревинский 1 Ю.В.

¹Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону; ²Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону;

 3 НИИ физической и органической химии $\mathcal{W}\Phi \mathcal{Y}$, г. Ростов-на-Дону mikhail@ipoc.rsu.ru

Органические (OLEDs) светоизлучающие диоды эмиссионными материалами на основе 8-гидроксихинолиновых широко используются металлокомплексов современных устройствах отображения информации (дисплеи, светодиодные индикаторы и т. д.), а также и в качестве высокоэкономичных, экологически безопасных, ярких источников искусственного освещения. Несмотря на очевидные преимущества OLEDs и устройств на их основе (меньшие габариты и вес, возможность экранов, отсутствие построения гибких необходимости обзора, подсветке, большие УГЛЫ более энергопотребление при той же яркости и т. д.), производство их связано с рядом технологических трудностей, одной из которых является получение наноразмерного однородного эмиссионного слоя металлокомплексного люминофора. Низкая растворимость вынуждает подобных соединений использовать жесткую методику термического вакуумного напыления, что сильно усложняет технологический процесс, вводит ограничения на площадь получаемых пленок и используемых для этих целей металлокомплексов.

растворимости 8-гидроксихинолиновых Для повышения металлокомплексов в органических средах мы ввели во второе кольца заместители, хинолинового стирильные положение углеводородный длинный фрагмент, содержащие перспективе также позволит использовать синтезированные соединения для формирования из них наноразмерных пленок Ленмюра-Блоджетт. Кроме того, стирильные заместители

фрагменте сами повышают растворимость хинолиновом термическую стабильность металлокомплексов, что позволяет использовать современные высокопроизводительные технологии при производстве OLEDs. С этой целью была осуществлена конденсация 2-метилхинолин-8-олов с алкоксибензальдегидами, содержащими длинные алкильные заместители, проводилась в уксусном ангидриде при облучении прямым солнечным светом или светом ртутной лампы, что позволило $70-100^{\circ}$ C проведения реакции ДО температуру снизить увеличить выходы целевых продуктов. Строение полученных стирилхинолинов было установлено элементным анализом, ЯМР ¹H, ¹³C, ИК, УФ-спектроскопией, масс-спектрометрией и изучены их спектрально-люминесцентные свойства.

COH
OR₂
Ac2O, hv
OR₁

$$R_1$$
=H, CH₃, C₆H₄SO₂; R_2 =C₈H₁₇, R_2 =C₆H₁₃;

2-стирил-8-гидроксихинолины Синтезированные ИХ производные поглощают при $\lambda_{\text{max}} =$ 350-368 причем HM, ДМСО) растворителя (толуол, ацетонитрил полярность практически не влияет на их спектры поглощения, в то время как повышение интенсивности их люминесценции и сдвиг ее в красную область происходят при переходе от неполярного толуола ($\varphi = 0.01$ -0.06, $\lambda_{\rm fl} = 405$ -415 нм) к высокополярному диметилсульфоксиду ($\phi = 0.08$ -0.20, $\lambda_{\rm fl} = 433$ -448 нм). Это указывает на значительное разделение зарядов в возбужденном стирилхинолинов, которое стабилизируется ЭТИХ полярным растворителем. Все полученные соединения обладают высокой растворимостью, как в полярных, так и в неполярных органических средах, что позволит получить на их основе хорошо растворимые металлокомплексные люминофоры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00145a, 12-03-00179a), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИ- И ПОЛИМЕРНЫХ ТАРТРАТОГЕРМАНАТОВ С ОДНОЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ

Сергиенко В.С., Илюхин А.Б., Миначева Л.Х., Чураков А.В. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва sergienko@igic.ras.ru

Проведен PCA $K_2[Ge_2(OH)_2(\mu\text{-Tart})_2]\cdot 4.5H_2O$ (**I**) и $(NH_4)_{2n}[Ge_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n\cdot nCH_3CN\cdot nH_2O$ (**II**); $H_4Tart-D$ -винная кислота. В структуре I присутствуют изолированные комплексные анионы $[Ge_2(OH)_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ (рис.1а). В структуре II аналогичные биядерные фрагменты объеденены мостиковыми оксо-лигандами в полимерные цепочки (рис.1б).

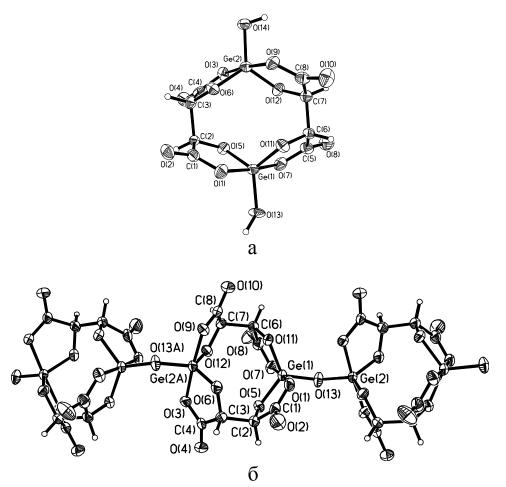


Рис. 1. Строение комплексного аниона в структуре I (а) и II (б).

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БЕРИЛЛИЯ (II) И ЦИНКА (II) С ОКСАДИАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

²Институт аридных зон ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону; ³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ⁴НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; natvi2004@mail.ru

Металлокомплексы на основе оксадиазолов привлекают повышенный интерес благодаря их широкому использованию в электролюминесцентных устройствах, в частности, в OLEDs [1]. С целью создания новых высокоэффективных светоизлучающих материалов для OLEDs нами были синтезированы хелатные 2-гидроксифенил-1,3,4-Be (II)Zn c комплексы И (II)2-гидроксифенил-1,2,4-**(1)** оксадиазольными И \mathbf{c} оксадиазольными (2) лигандами.

Строение полученных металлокомплексов было установлено с помощью современных физико-химических методов исследования координационных соединений. В растворах металлокомплексы 1 и 2 интенсивно люминесцируют в синей области видимого спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00145a) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

1. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. Вестник ЮНЦ РАН. 2010. 6(4).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА Со(СО)4GeCl₃ И P(C₆H₅)₃Co(CO)₃Ge(C₆H₅)₃ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Власенко В.Г., Максимова А.В., Козинкин А.В., Куликова О.В., Подсухина С.С., Полякова Д.Ю. $HИИ\ \phi$ изики $HO\Phi Y$, г. Pocmos-на-Дону $v_vlasenko@rambler.ru$

Электронная структура двух биядерных гетеролигандных Co-Ge металлокомплексов c связью Co(CO)₄GeCl₃ $P(C_6H_5)_3C_0(CO)_3Ge(C_6H_5)_3$ была исследована методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии приближении квантовохимических расчетов В теории функционала плотности. Получены рентгеновские эмиссионные $CoK\beta_5$ -спектры высокого разрешения, которые образуются в результате перехода электронов с верхних занятых молекулярных уровней на вакансию в К-уровне атома кобальта и отражают распределение р-состояний электронов металла в валентной Рассчитанная структура полосе комплексов. теоретических эмиссионных $CoK\beta_5$ -спектров исследованных рентгеновских хорошее согласие соединений экспериментом имеет \mathbf{c} точностью до 0.2-0.4 эВ. Совместный анализ тонкой структуры $CoK\beta_5$ -спектров данных расчета позволяет сопоставить И характеристики компонентов спектра определенными c химическими взаимодействиями в молекуле. Показано, что для обоих комплексов в $CoK\beta_5$ -спектрах проявляются, в основном, слабомодифицированных карбонильных лигандов, взаимодействием с атомом кобальта. Взаимодействие атомов кобальта и германия слабо проявляется в $CoK\beta_5$ -спектрах из-за незначительного перекрывания соответствующих АО металлов, что подтверждается результатами квантовохимических расчетов.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИОНИЗИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВТОРИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ

Лекарь¹ А.В., Борисенко¹ С.Н., Ветрова¹ Е.В., Борисенко² Н.И. ¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; ²Эколого-аналитический центр ЮФУ, г. Ростов-на-Дону boni@ipoc.rsu.ru

Известно, лекарственные что препараты, ПОМИМО целенаправленного положительного действия оказывают побочные эффекты, приводящие к нежелательным последствиям при длительном медикаментозном лечении больных. Это связано токсичностью, собственной характерной как большинства сильнодействующих лекарств, так и с побочными эффектами которые вызываются следами токсичных органических растворителей, используемых на различных этапах Снижение синтеза препаратов. негативных эффектов фармпрепаратов достигается: 1) созданием новых лекарственных форм[1], хорошо апробированный В которых фармакон зашишается тем ИЛИ иным способом (капсулирование, комплексообразование и.т.д.) от преждевременной деструкции под действием метаболических процессов в живом организме и приобретает повышенные транспортные возможности с более чётко выраженным сродством к активным центрам рецепторов, 2) увеличением биологически доступности фармакона за счет получения его микро- и наноразмерных форм и 3) путем исключения токсичных органических растворителей на всех стадиях получения лекарственных препаратов, например, за счет использования сверх- и субкритических сред [2,3] на основе экологически чистых растворителей (СО2, Н2О и т.д.). На этапе, наиболее перспективной представляется современном комбинация перечисленных выше подходов, a использование экологически чистых сред субсуперкритических флюидов как на этапе синтеза и очистки фармпрепарата, так и для реализации процессов капсулирования

и микронизации. Этот подход реализуется в настоящее время в ЮФУ при поддержке грантов РФФИ, ФЦП и госзадания МинОбрнауки РΦ. В настоящем обсуждаются докладе возможности использования масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI-MS) как для установления состава фармсубстанций, так ДЛЯ доказательства образования И супрамолекулярных полидентантных комплексов целевых фармаконов с тритерпеновыми гликозидами.

Полученные результаты показывают, что тритерпеновые гликозиды формируют комплексы не только с лекарственными веществами, как было показано нами ранее[4], но и с аминокислотами, входящими в состав белков, а также с нуклеиновыми основаниями [5]. Получаемые методами массспектрометрии данные согласуются с результатами ИК-Фурье спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-01318, 13-03-12271 (ОФИ-м), ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России» г/к 16.740.11.0600, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-927.2012.3 и гос. задания ВУЗам на 2013 год (проект 3.5193.2011).

- 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. Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. // Соровский образовательный журнал. 1999. № 10. С. 36 41.
- 3. Лунин А.А. и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74. №1. С. 24 40.
- 4. Yakovishin L.A., Borisenko N.I., Rudnev M.I., Vetrova E.V., Grishkovets V.I. // Chemistry of Natural Compounds. 2010. V. 46. No. 1. P. 49 52.
- 5. Lekar A.V., Vetrova E.V., Borisenko N.I., Yakovishin L.A., Grishkovets V.I. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2011. V. 37. № 5. P. 609 613.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ 2-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬ-2'- (ГИДРОКСИМЕТИЛ)АНИЛИНА

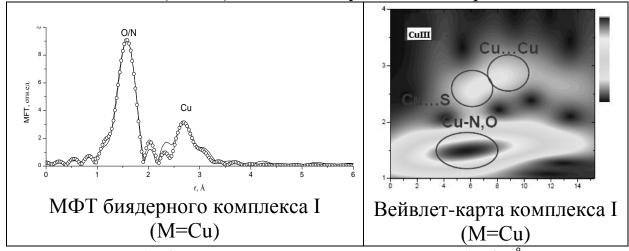
Бурлов¹ А.С., Гарновский^{1,2} Д.А., Власенко³ В.Г., Зубавичус⁴ Я.В., Ураев¹ А.И., Левченков² С.И., Кощиенко¹ Ю.В. ¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; ²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ³НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; ⁴Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва anatoly.burlov@yandex.ru

Взаимодействием 2-тозиламинобензаль-2'-(гидроксиметил) анилина и ацетатов соответствующих металлов получены биядерные комплексы (I).

Строение (I)комплексов установлено методами элементного анализа, ИК рентгеновской спектроскопии поглощения. Магнетохимические исследования комплексов В 294температурном интервале 77.4 К показали для I (M=Cu)

µ_{эфф}=0.84 М.В при 294 К и понижается до 0.5 М.В (77.4 К), а для I (M=Co) - $\mu_{\theta \phi \phi}$ =4.42 М.В (294 К) и 3.54 М.В (77.4 К), 2J=-42 см⁻¹, свидетельствует соответственно. Это сильном антиферромагнитном обменном взаимодействии между атомами металлов в димерных структурах. Подтверждение димерного строения комплекса I (M=Cu) получено из анализа тонкой структуры (EXAFS и XANES) Си К-края рентгеновского спектра поглощения. Кроме традиционного подхода анализа спектров с Фурье-преобразования использовался использованием также метод вэйвлет-преобразования (WT) для анализа функции EXAFS. WT карта вейвлет-преобразования EXAFS позволяет увидеть картину рассеяния на атомах как в пространственных гкоординатах, так и в координатах волновых векторов k, что позволяет разделить вклады в рассеяние от атомов различного вида, находящихся на одинаковом расстоянии от поглощающего

центра. На рисунке показан модуль Фурье-трансформанты (МФТ) для комплекса I (M=Cu) и соответствующая WT карта.



МФТ EXAFS имеет основной пик при r= 1.58 Å, который обусловлен рассеянию на первой координационной сфере (КС), состоящей из атомов кислорода и азота лиганда. Другой основной особенностью МФТ является наличие пика при r= 2.67 Å, который может являться кандидатом на проявление Си...Си расстояния в этих соединениях. Так как легкие атомы C, O, N наиболее эффективно рассеивают фотоэлектроны с малыми волновыми векторами k (максимум рассеяния при k=4-6 Å^{-1}) тогда как для более тяжелых атомов максимум рассеяния сдвигается в сторону больших k, то по WT карте для этого соединения видно, что второй пик МФТ соответствует расстоянию Си...Си. На WT карте область, ДЛЯ комплекса I также ОНЖОМ выделить соответствующую рассеянию на координированных атомах серы тозиламинового фрагмента. Количественные характеристики КС определены из многосферной аппроксимации EXAFS. Найдено, что комплексы I имеют первую КС, состоящую из четырех атомов азота и кислорода на расстоянии 1.95 Å и КС, соответствующую Си...Си расстоянию с R=3.03 Å, что подтверждает димерное строение комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 «Разработка методов получения хим. веществ и создания новых материалов», грантов президента РФ НШ-927-2012.3 и РФФИ (13-03-00171а, 12-03-00462а, 11-03-00475а).

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

БИС(1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-5-ПИРАЗОЛАНАТА)ЦИНКА И КАДМИЯ С АМИНОПРОИЗВОДНЫМИ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

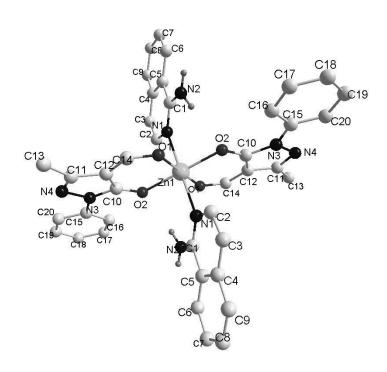
Бурлов¹ А.С., <u>Кощиенко¹ Ю.В.</u>, Кузьменко¹ Т.А., Чесноков¹ В.В., Метелица¹ А.В., Чепрасов¹ А.С., Ревинский² Ю.В., Кискин³ М. А., Николаевский¹ С.А., Ураев¹ А.И., Гарновский² Д.А.

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; ²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва уикoshch@ipoc.rsu.ru

С целью получения комплексов, флуоресцирующих в синей осуществлен области, II действием синтез комплексов аминопроизводных шестичленных пяти-И азотистых гетероциклов бис(1-фенил-3-метил-4-формил-5на пиразолонат)цинка и кадмия (I), проведено исследование их строения и комплексующих свойств.

 NH_2 -Het = 1-аминоизохинолин, 3-аминохинолин, 6-аминохинолин, 5-амино-4,6-диметилхинолин, 2-аминопиридин, 2-амино-5-бромпиридин, 3-амино-5-метилизоксазол, 2-амино-1-этилбензимидазол, M = Zn, Cd, n = 1,2.

Структура полученных соединений изучена методами ИК, УФ и 1 Н ЯМР спектроскопии. Для комплекса **II** (M=Zn, NH₂-Het = 1-аминоизохинолин, n =2) структура установлена с помощью метода РСА.



Исследованы спектрально-адсорбционные и спектральнолюминесцентные свойства полученных комплексов **II** в растворе ДМСО или ДМФА. Максимумы длинноволновых полос поглощения находятся в области 288-365 нм.

Флуоресценция комплексов наблюдается в синей области спектра с максимумами полос флуоресценции при 355-482 нм. Квантовые выходы флуоресценции достигают значений 0,06-0,76.

ЯМР и ИК экспериментальные данные получены с использование оборудования ЦКП ЮФУ "Молекулярная спектроскопия".

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (РШ-927.2012.3) и РФФИ (12-03-00462а).

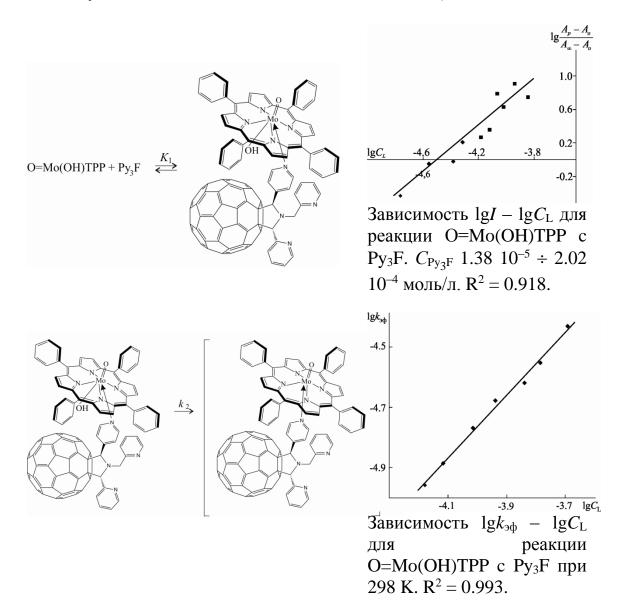
НОВЫЙ МЕТОД СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ МЕДЛЕННО УСТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ РАВНОВЕСИЙ И КВАЗИРАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<u>Тюляева Е.Ю.</u>, Ломова Т.Н., Моторина Е.В. Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново teu@isc-ras.ru

Классическое спектрофотометрическое титрование методом отношений применяется хындялом ДЛЯ количественного изучения быстро устанавливающихся равновесий, осложненных односторонними реакциями. Реакции замещения лигандов В металлопорфиринах со смешанной аксильных координационной сферой часто проходят во времени состояния равновесия, либо имеет место равновесие координации необратимая замещающего лиганда И медленная реакция уходящего лиганда. Авторами разработана вытеснения позволяющая одной оригинальная методика, В серии экспериментов СФ титрованию определить хорошей ПО c равновесия скорости точностью константы И константы превращения. Измерения оптической плотности растворов с постоянной концентрацией металлопорфирина и изменяющимися в широких пределах концентрациями основания, кислоты, окислителя или другого титранта в зависимости от природы исследуемого превращения проводили на рабочей длине волны в зависимости от концентрации титранта и времени. константы равновесия при различных определить время установления равновесия, оптимизировать численное значение константы и, в зависимости от соотношений скоростей двухсторонней и необратимой стадий, рассчитать скорости прямых и обратных реакций.

В докладе представлены примеры изучения реакций между гидроксооксо(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)молибденом(V) О=Mo(OH)TPP и основанием 2'-(4-пиридил)-5'-(2-пиридил)-1'-(2-пиридил)-метил-пирролидинил-[60]фуллереном (Py_3F) в среде толуола. Эта реакция представляет интерес для получения донорноакцепторных систем с фотоиндуцируемым разделением

заряда для оптоэлектроники. Реакция протекает в две стадии как быстро устанавливающееся равновесие между реагентами и молекулярным комплексом состава $O=Mo(Py_3F)(OH)TPP$ ($K=(1.97\pm0.52)\cdot10^4$ л/моль) и медленный необратимый процесс вытеснения гидроксо-лиганда OH^- во вторую координационную сферу с образованием катионного внешнесферного комплекса $[O=Mo(Py_3F)_2TPP]^+\cdot OH^-$ (k=0.26 с⁻¹·моль⁻¹·л).



Получено полное количественное описание превращения, определены константы равновесия и скорости, кинетическое уравнение скорости. Рассмотрено влияние фуллерен-содержащей части основания на координацию пиридильных оснований

сравнением с незамещенным пиридином, а также перспектива использования диады Mo^VP - Py_3F в качестве материала для формирования фотоактивного слоя в органических солнечных батареях.

Поддержано грантами Президента Российской Федерации для поддержки научных школ НШ-3993.2012.3 и РФФИ, проект 12-03-00967.

КООРДИНАЦИОННОЕ СВЯЗЫВАНИЕ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТАМИ РУТЕНИЯ(II) И ОСМИЯ(II) ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Зайцева¹ С.В., Зданович² С.А., Койфман^{1,2} О.И.

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново;

²Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново svz@isc-ras.ru

Поиск и создание высокочувствительных молекулярных рецепторов на субстраты различной природы является одной из актуальных задач современной химии. С этой точки зрения несомненный интерес представляют порфириновые комплексы, способные к селективному взаимодействию с ионными субстратами. молекулярными Поэтому синтез порфиринатов металлов с переменной валентностью и изучение влияния природы координационного центра и его окружения на тетрапиррольных реакционную способность соединений процессе химического связывания субстратов различного типа представляет моделирования интерес ДЛЯ формирования функциональных супра- и наномолекулярных систем и разработке высокочувствительных рецепторов для различных процессов.

В работе октаэтилпорфиринатов представлен синтез рутения(II) осмия(II). Спектрофотометрически изучена способность синтезированных тетрапиррольных реакционная соединений свойства селективные ПО отношению субстратам. Определены биологически активным

константы равновесия реакции порфиринатов рутения(II) и осмия(II) с субстратами и состав образующегося молекулярного комплекса. Выявлена зависимость устойчивости самособирающейся системы от природы и строения субстрата и от природы атома комплексообразователя.

Полученные экспериментальные данные показывают, что порфиринаты рутения(II) и осмия(II) могут служить основой для молекулярных рецепторов и сенсорных устройств на биологически активные соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке - Программы Российской академии наук ОХНМ-01 2013г., гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-00824-а.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) С БЕНЗОКСАЗИНАМИ

Исаева Э.Л., Шамсутдинова М.Х. Чеченский государственный университет, г. Грозный humaidovna@mail.ru.

Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), УФ- и ИКспектроскопии, магнетохимии и квантовохимическими расчетами изучены комплексные соединения Cu(II) и Ni(II) с некоторыми 1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазинами. Показано обменного взаимодействия антиферромагнитного типа между металлов, что связано с образованием биядерных структур. Исследование температурной зависимости восприимчивости молекулярной магнитной комплексов позволили теоретические расчеты предположить эффективные каналы обмена, позволяющие объяснить влияние электронной природы мостиковых атомов и парамагнитных центров, а также хелатных циклов в комплексах на характер магнитного взаимодействия.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ π -СОПРЯЖЕННЫХ N, O-ПРОТОТРОПНЫХ ТАУТОМЕРОВ И БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) НА ИХ ОСНОВЕ

<u>Харабаев Н.Н.</u>¹, Стариков А.Г.²

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону; ²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону kharabayev@aaanet.ru

Методами RHF/6-31G(d,p) и B3LYP/6-311++G(d,p) проведены расчеты a- и b-форм прототропных таутомеров 1-4:

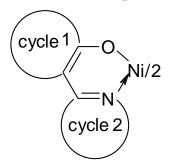
Показано, что в отличие от гидроксифенилпроизводных, для индандионовых производных пиридина и бензимидазола кетоениминная (b) форма является предпочтительной (таблица 1).

Таблица 1. Относительные энергии таутомеров (ккал/моль).

		1 2	1 \	
Метод →	RHF/6-31G(d,p)		B3LYP/6-311++G(d,p)	
Таутомеры	а	b	а	b
1	0.0	15.6	0.0	не обнаружен
2	2.9	0.0	4.0	0.0
3	0.0	13.0	0.0	9.5
4	9.7	0.0	8.0	0.0

Возможность перехода от енол-иминной (a) к кетоениминной (b) форме в таутомерах 1, 2 и 3, 4 следует из сравнения энергии депротонирования (Δ E) для O—содержащих фрагментов 5 и 6. Величина Δ E для фенола ($5 \rightarrow 5$ ') существенно выше (на 30 ккал/моль по результатам RHF— и на 27 ккал/моль по результатам B3LYP—расчетов), чем для индандиона ($6 \rightarrow 6$ ').

Методом В3LYP/6-311++G(d,p) проведены расчеты молекулярной структуры бис-хелатных комплексов Ni(II) 1c-4c на основе донорных молекул 1-4 соответственно.



Бис-хелатные комплексы 1c - 4c в каждом из лигандов содержат по два в разных комбинациях 5-ти и/или 6-ти-членных цикла (cycle 1, cycle 2), аннелированных к металлоциклам:

1c (6, 6), 2c (5, 6), 3c (6, 5), 4c (5, 5).

Расчеты планарных *транс*-, *цис*- и *псевдотетраэдрических* конфигурационных изомеров комплексов 1c - 4c показали существенное влияние звенности аннелированных циклов на конфигурацию координационного узла NiN_2O_2 и, соответственно, на магнитные свойства комплексов (таблица 2).

Таблица 2. Относительные энергии конфигурационных изомеров комплексов 1c - 4c (ккал/моль).

Комплексы $1c-4c$	<i>1c</i> (6, 6)	2c (5, 6)	<i>3c</i> (6, 5)	4c (5, 5)
транс- (синглет)	0.0	1.2	1.5	6.6
цис- (синглет)	6.6	7.1	9.0	10.6
тетраэдр- (триплет)	10.8	0.0	0.0	0.0

Таким образом, с помощью квантово-химических расчетов зафиксирован эффект тетраэдризации координационного узла NiN_2O_2 при переходе в бис-хелатных комплексах Ni(II) от 6-ти к 5-тичленным циклам, аннелированным к металлоциклам.

НОВЫЕ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫЕ ЛИГАНДНЫЕ СИСТЕМЫ С 1,3-ТРОПОЛОНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ ВО ВТОРОМ ПОЛОЖЕНИИ

Артюшкина¹ Ю.М., Колодина¹ А.А., Михайлов^{1,2} И.Е., <u>Душенко ^{1,3} Г.А.</u>, Саяпин¹ Ю.А., Минкин³ В.И. ¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ²Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону;

 3 НИИ физической и органической химии $\mathcal{W}\Phi \mathcal{Y}$, г. Ростов-на-Дону mikhail@ipoc.rsu.ru

Металлокомплексы на основе 8-гидроксихинолина и его производных широко используются В качестве высокоэффективных эмиссионных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs). В связи с этим, модификация 8-гидроксихинолиновых лигандных систем, путем введения во второе положение хинолинового кольца различных заместителей, в частности, трополонового фрагмента является актуальной задачей, поскольку данные гетероциклические лиганды важны не прекурсоры только новых металлокомплексных как люминофоров для OLEDs, но и могут представлять интерес при получении препаратов с высокой и разнообразной биологической активностью, широким спектром которой обладают трополон и его ближайшие структурные аналоги.

Получить 2-(8-гидроксихинолин-2-ил)-1,3-трополон (2) по ранее разработанному методу при непосредственном взаимодействии 2-метил-8-гидроксихинолина (1) с 3,5-ди(*трет*бутил)-1,2-бензохиноном не удалось, однако защита гидроксила гетероцикла арил(метил)сульфонильной группой (3) и удаление ее после проведения реакции расширения *орто*-хинонового цикла трополона с соответствующего хинолинтрополона (4) привели к целевому продукту 2.

Поскольку 1,3-трополоновые и 8-гидроксихинолиновые соединения обладают высокой биологической активностью, нами была получена серия производных по гидроксильной группе 8-гидроксихинолина с 1,3-трополоновым фрагментом во втором положении (**4a-g**).

$$OH \\ 1a \\ OR \\ 3a-h \\ 3A-COH,70 °C, \\ 30 h \\ 4a-h \\ 3A-FC_6H_4SO_2(e); 4-CH_3CONHC_6H_4SO_2 (f); Me (g); \\ N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_3 \\ N(CH_$$

Строение 2-(8-гидроксихинолин-2-ил)-1,3-трополона **2**, а также его метильного **4g** и сульфонильных эфиров **4a-f,h** было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа, ЯМР 1 H, 13 C, ИК-, УФ- и масс-спектроскопии.

производных 2-(хинолин-2-ил)-β-ЯМР ^{1}H спектрах 4 трополона 2 сигнал протона гидроксильной группы И трополонового кольца проявляется в чрезвычайно слабом поле в 18-20 м.д. в виде узкого синглетного пика. свидетельствует об образовании им с хинолиновым атомом азота прочной внутримолекулярной водородной связи, замыкающей шестичленный хелатный цикл. Сигналы протонов трополонового фрагмента проявляются двумя дублетами в области 6.6-7.0 м.д., а дублетный пик протона в третьем положении хинолинового кольца смещается примерно на 1 м.д. в слабое поле по сравнению с его положением (7.2 м.д.) в спектрах исходных хинолинов 3. Квантово-химические DFT B3LYP/6-31G** расчеты воспроизводят экспериментально геометрию определенную трополонов 2, 4а и 4д.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00145а, 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА ЛАНТАНОИДОВ С 4-АЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

<u>Пикула А.А.,</u> Офлиди А.И., Колечко Д.В. Кубанский государственный университет, г. Краснодар Antonina.pikula@mail.ru

Комплексы редкоземельных элементов привлекают большое исследователей вследствие специфики механизма Электронные люминесценции. спектры ионов лантанилов обусловлены f - f- переходами в 4f- слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными 5s- и 5pчто обеспечивает сужение линии оболочками. испускания. Поэтому люминесцирующих соединений синтез новых лантаноидов является актуальной задачей.

было установлено, что комплексные соединения Нами 2-ацетилбензойной кислотой лантаноидов обладают люминесценцией[1]. В интенсивной продолжение ЭТИХ синтезированы исследований комплексные соединения тербия(III), самария(III), европия(III), диспрозия(III) гадолиния(III) с 4-ацетилбензойной кислотой. Для полученных соединений с целью определения типа координации лиганда с ионом лантаноида были записаны ИК-спектры, проведен термогравиметрический анализ.

По результатам спектров люминесценции установлено, что триплетный уровень лиганда равен 21270 см⁻¹, оптимальной является длина волны возбуждения 290 Нм, спектры регистрации люминесценции европия(III) и тербия(III) являются характеристичными для данных ионов лантаноидов, а их спектры кинетики имеют моноэкспоненциальный характер зависимости интенсивности от времени люминесценции.

1. Пикула А.А., Д.В. Колечко, В.Т. Панюшкин и др. Координационные соединения европия(III), тербия(III), самария(III), диспрозия(III) и гадолиния(III) с 2-ацетилбензойной кислотой // Журнал неорганической химии. 2013.Т. 58. № 7.

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ [SnCl3(Is·H)]· Solv (Solv = 2CH3CN, 2MeOH, DMF), ГДЕ H_2 Is — ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОН САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

<u>Шматкова¹ Н.В.</u>, Сейфуллина¹ И.И., Старикова² З.А. ¹Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, г. Одесса;

²ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова, РАН, Москва nshmatkova@ukr.net

В результате поиска оптимального растворителя, обеспечивающего максимальный чистоту выход и продукта взаимодействия SnCl₄ с изоникотиноилгидразоном салицилового альдегида (H_2I_S) , получены (I-III)сольватокомплексы И предложены схемы их образования:

 $SnCl_4 + 2 H_2Is \rightarrow [SnCl_3(Is \cdot H)] \cdot Solv \downarrow + H_2Is \cdot HCl$ $(Solv = 2CH_3CN (I), 2MeOH (II))$

 $SnCl_3(Is \cdot H)] \cdot 2MeOH(I) + DMF = [SnCl_3(Is \cdot H)] \cdot DMF(III)$

Десольватация комплексов протекает в интервале 160- $190(180\downarrow)^0$ C(I), $100-150(120\downarrow)^\circ$ C(II), $150-220(160, 210\downarrow)^0$ C (III). Дальнейший термораспад — [SnCl₃(Is·H)] протекает в две стадии $350-440(390\downarrow420\uparrow)$ и 440-650 ($620\uparrow$) с убылью массы по ТГ 44.8 и 24.2% с образованием в качестве конечного продукта SnO₂.

Методами ИК- и спектроскопии ПМР доказано, что в I-III молекула лиганда координирована атомом олова тридентатно через атом азота азометиновой группы и атомы кислорода оксиазинной и окси- групп. С учётом данного способа связывания, следовало ожидать, что в комплексах на координационном узле олова отрицательный {SnCl₄ON} формируется заряд, компенсируется за счёт протонирования Npy. Для подтверждения строения получены монокристаллы (I - III) и проведено их рентгенодифракционное исследование. Установлено, что строение SnCl₃(Is·H) I-III молекулы В структурах одинаковое. Октаэдрический полиэдр атома олова формируют атомы хлора Cl(1-3), кислорода (оксиазинной O(2) и окси- O(1) групп) и азометинового азота N(1) лиганда. Атомы Cl(2) и Cl(3) занимают аксиальные позиции. Геометрические параметры молекулы SnCl₃(Is) в I-III одинаковы.

Рис.1. Структура (II) Длина экваториальной связи Sn(1)-Cl(1), существенно меньше аксиальных. Длина связи Sn(1)-O(1) короче Sn(1)-O(2), что соответствует различной природе атомов кислорода (рис.1, табл.1).

Таблица 1. Основные длины						
связей, d (Å) в структурах I-III						
	I	II	III			
Sn-Cl(1)	2.3641	2.3470	2.3688			
Sn-Cl(2)	2.4194	2.4159	2.4118			
Sn-Cl(3)	2.4102	2.4271	2.4274			
Sn-O(1)	2.023	2.062	2.015			
Sn-O(2)	2.095	2.089	2.100			
Sn-N(1)	2.171	2.160	2.152			
C(1)=N(1)	1.283	1.289	1.291			
N(1)-N(2)	1.398	1.383	1.392			
N(2)-C(8)	1.305	1.315	1.309			
C(8)-O(2)	1.310	1.297	1.307			

Молекула гидразона координируется с металлом в енольной форме и имеет цвиттер-ионное строение за счёт протонирования пиридинового атома азота и делокализации отрицательного заряда по оксиазинному фрагменту N(2)C(8)O(2). В сольватокомплексах молекулы растворителей образуют прочные водородные связи с участием протонированного HPy^+ : $H(3N)...N(CH_3CN)$ (I) и H(3N)...O (II, III). Это определяет характер упаковки их молекул в кристаллах.

Молекулы комплекса **I** в кристалле образуют **димеры** за счет π -стекинг-взаимодействия между фенильными и пиридиновыми циклами (расстояние между их плоскостями и центрами масс составляет 4.40 и 3.62 Å, угол между плоскостями 7.3 °), а также слабых водородных связей С-Н...Сl. Между димерами располагаются сольватные молекулы ацетонитрила. В структуре комплекса **II** в π -стекинг взаимодействии участвует только пиридиниевый цикл (межплоскостное расстояние 3.13Å). Это приводит к образованию **стопок**, объединенных сокращенными контактами Cl(1)...Cl(1') (3.570 Å).

В отличие от I, II структура (III) относится к каркасному типу. Молекулы комплекса объединяются только за счет контактов C1...C1 (3.28-3.47Å).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДИГЛИКОЗИДА ХЕДЕРАГЕНИНА С НИПАГИНОМ

 1 НИИ физической и органической химии $\mathcal{O}\Phi \mathcal{V}$, г. Ростов-на-Дону; 2 Севастопольский национальный технический университет,

г. Севастополь;

³Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь;

 4 Эколого-аналитический центр \mathcal{W} У, г. Ростов-на-Дону boni@ipoc.rsu.ru

Терапевтические дозы лекарственных веществ ОНЖОМ снижать посредством их молекулярного инкапсулирования[1]. В лекарственных молекулярных носителей качестве веществ 3-O-α-L-(фармаконов) ранее предложено использовать рамнопиранозил- $(1\rightarrow 2)$ -O- α -L-арабинопиранозид хедерагенина (RaHed), в качестве фармакона – антисептик и консервант нипагин (метиловый эфир п-оксибензойной кислоты (Nip)).

В данной работе комплексообразование RaHed и Nip изучено с использованием масс-спектрометрии с электрораспылением [3]. Измерения проведены на масс-спектрометре «Bruker Daltonics micrOTOF-Q».

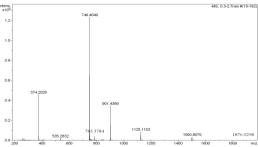


Рис. 1. Масс-спектр комплекса RaHed и Nip в режиме регистрации отрицательных ионов.

Масс-спектры ESI-MS подтверждают наличие различных видов нековалентных взаимодействий между молекулами RaHed и Nip. В режиме регистрации отрицательных ионов установлено образование комплекса RaHed и Nip в соотношении 1:1 с m/z 901,44 который приписан строению комплекса $[M_{RaHed}+M_{Nip}-H]^-$

(рис.1). При этом, пик максимальной интенсивности в массспектре отрицательных ионов отвечает однозарядному депротонированному иону RaHed с m/z 749,40 [M_{RaHed} -H]⁻. Зарегистрирован двухзарядный депротонированный ион RaHed с m/z 374,20 [M_{RaHed} -2H]²⁻. В масс-спектрах наблюдаются также сигналы ионов димера RaHed [$2M_{RaHed}$ -H]⁻ и [$2M_{RaHed}$ -2H]²⁻ с m/z 1499.81 и двухзарядного иона тримера RaHed [$3M_{RaHed}$ -2H]²⁻ с m/z 1124.66.

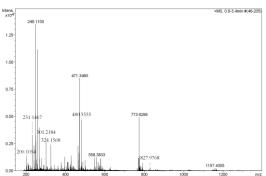


Рис. 2. Масс-спектр комплекса RaHed и Nip в режиме регистрации положительных ионов.

В режиме регистрации положительных ионов регистрируются пики комплекса RaHed и Nip в соотношении 1:1 - m/z 463.36 ([$M_{RaHed}+M_{Nip}+N_a+H$] $^2+$), m/z 471.35 ([$M_{RaHed}+M_{Nip}+K+H$] $^2+$), m/z 480.36 ([$M_{RaHed}+M_{Nip}+K+H_2O+H$] $^2+$). Также установлено наличие комплекса RaHedGGR и Nip в соотношении 2:1 с m/z 827.64, который приписан строению комплекса [$2M_{RaHed}+M_{Nip}+2H$] $^2+$ (рис.2).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-01318, 13-03-12271 (ОФИ-м), ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России» г/к 16.740.11.0600, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-927.2012.3 и гос. задания ВУЗам на 2013 год (проект 3.5193.2011).

- 1. Т.Г. Толстикова, А.Г. Толстиков, Г.А. Толстиков. На пути к низкодозным лекарствам // Вестник РАН. 2007. Т. 77. № 10. С. 867–874.
- 2. Lekar A.V., Yakovishin L.A., Borisenko S.N., Vetrova E.V., Borisenko N.I. Complexation of antibiotic levomycetin (chloroamphenicol) with a-hederin and hederasaponin C under the conditions of electrospray ionization // Journal of Analytical Chemistry, 2011. V. 66, N. 14.p. 1437–1440.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОМЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Джабраилова 1 Л.Х., Шамсутдинова 1 М.Х., Буков 2 Н.Н., Панюшкин 2 В.Т.

¹Чеченский государственный университет, г. Грозный ²Кубанский государственный университет, г. Краснодар humaidovna@mail.ru.

Исследованы некоторые особенности комплексообразования коменовой кислоты (КК) с ионами переходных металлов. Изучение комплексов КК представляет большой практический интерес, так как КК и ее соединения могут быть использованы в биохимиеских исследованиях создания ДЛЯ препаратов, купирующих болевой синдром, для антистрессовой терапии и лечения последствий применения опиатов. По данным ИКспектроскопии определены формы связывания КК, методом потенциометрического титрования определены диссоциации КК и константы образования комплексов состава 1:1 и 2:1. Показано, что характер взаимодействия КК с ионами металлов существенно зависит от рН среды, так как КК с ионами, являясь окси-кето-карбоновой кислотой, в водном растворе диссоциирует по двум ступеням. При этом следует учитывать, что возможно образование устойчивых комплексных соединений формой КК (HA^- и A^{2-}). Реакция депротонированной комплексообразования:

 $2M^+ + HOC_5H_2O_2COOH \leftrightarrow M_2(^-OC_5H_2O_2COO^-) + 2H^+$ протекает при выполнении одного из условий:

- соответствие радиуса иона металла размерам, требуемым для замыкания хелатного кольца (0,55-0,75 Å);
 - рН среды ≥рК₁ лиганда (КК);
- возможность связывания иона H^+ в малоассоциируемое соединение.

Первому условию наиболее полно удовлетворяют ионы d-металлов, так как они имеют оптимальный ионный радиус и пространственное расположение d-орбиталей, позволяющее образовать пяти- и шестичленные хелатные циклы с атомами кислорода карбоксильной, окси- и кетогрупп. Ионы щелочных и

щелочноземельных металлов имеют несколько больший ионный хелатное кольцо, как и радиус и могут замыкать редкоземельных элементов, путем образования преимущественно ионных связей. В частности, способность ионов лития, магния и комплексообразованию кальция c карбоксильной карбонильной обусловлена группами взаимодействием π - и n-орбиталей лиганда с p-орбиталями ионов металлов и кулоновским взаимодействиями отрицательного кислорода положительным заряда cзарядом катионов, вносящмим вклад в энергию взаимодействия.

Методом мультиядерной ЯМР спектроскопии изучена структура КК и ее комплексов со щелочными и щелочноземельными элементами, так как предполагается, что биологически более активными является не сама КК, а ее комплексные соединения.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ α-ХЕДЕРИНА И ХЕДЕРАСАПОНИНА

Лекарь 1 А.В., Ветрова 1 Е.В., Борисенко 1 С.Н., Яковишин 2 Л.А., Гришковец 3 В.И., Борисенко 4 Н.И.

 1 НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону 2 Севастопольский национальный технический университет,

г. Севастополь;

³Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь;

 4 Эколого-аналитический центр $\mathcal{W}\Phi \mathcal{V}$, г. Ростов-на-Дону

Образование клатратов растительными сапонинами является одним ИЗ возможных методов снижения терапевтических доз лекарств, увеличения их растворимости и расширения спектра биологической активности [1]. В качестве молекулярных комплексообразователей перспективных тритерпеновые гликозиды α -хедерин (3-O- α -Lпредложены рамнопиранозил-(1→2)-О- α -L-арабинопиранозид хедерагенина) и $(3-O-\alpha-L$ -рамнопиранозил-(1→2)-O- α -Lхедерасапонин C

арабинопиранозил-28-О- α -L-рамнопиранозил- $(1 \rightarrow 4)$ -О- β -D-глюкопиранозил- $(1 \rightarrow 6)$ -О- β -D-глюкопиранозид хедерагенина) [2]. α -Хедерин и хедерасапонин С обнаружены в представителях большинства видов рода плющ Hedera L., в которых они являются преобладающими сапонинами. Оба гликозида входят в состав противокашлевых лекарственных препаратов, содержащих экстракт листьев плюща обыкновенного $Hedera\ helix$ L. [3]. При этом основной терапевтический эффект препаратов плюща объясняется наличием α -хедерина [4].

молекулярный комплекс получен Нами α-хедерина И хедерасапонина С. Комплексообразование исследовано методами ИК-Фурье- и масс-спектроскопии. Тритерпеновые гликозиды αхедерин и хедерасапонин С образуют комплекс состава 1:1, что присутствием подтверждается пиков ионов хедерин+Мхедерасапонин [Μα-C+K]+(m/z)2010.0) хедерин+Мхедерасапонин C+Na]+ (m/z 1993,8) в масс-спектре (ионизация электрораспылением). Интенсивности их сигналов соотносятся между собой как 27:1. Комплекс образуется за счет водородных связей и невалентных взаимодействий. Изучено влияние комплекса состава 1:1 на всхожесть семян Avena sativa L. Ихтиотоксическая активность молекулярного комплекса исследована на Poecilia reticulate. При этом установлено, что фитотоксичным является И имеет комплекс не меньшую ихтиотоксичность по сравнению с индивидуальным гликозидом α-хедерином.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-01318, 13-03-12271 (ОФИ-м), ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России» г/к 16.740.11.0600, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-927.2012.3 и гос. задания ВУЗам на 2013 год (проект 3.5193.2011).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНОДНЫЙ СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕРБИЯ(III)

Офлиди А.И., Назаренко М.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар oflidi@mail.ru

Для увеличения квантового выхода люминесценции ароматических карбоксилатов лантаноидов целесообразно получать безводные комплексы, так как вода является тушителем Применение люминесценции. электрохимического синтеза позволяет при анодном окислении металла в неводном растворе лиганда в инертной атмосфере получать безводные соединения.

Методами электрохимического анодного синтеза были впервые получены безводные комплексы тербия(III) с различными диметоксибензойными, гидроксибензойными и ацетилбензойными кислотами. Полученные соединения обладают термостабильностью до 300 - 450°C, что позволяет их наносить на подложки методом вакуумной возгонки при изготовлении электролюминесцентных устройств.

Все синтезированные комплексные соединения тербия(III) температуре. комнатной люминесцируют при Ha основании было спектров кинетики люминесценции установлено, зависимость интенсивности от времени люминесценции носит моноэкспоненциальный характер, исследуемые комплексы имеют малые времена люминесценции – от 0,4 до 1,7 мс. Полученные карбоксилаты тербия(III) люминесцируют более эффективно, чем используемый в качестве стандарта бензоат тербия(III). Наибольшей интенсивностью люминесценции обладают координационные тербия(III) 3,5-диметоксибензойной, соединения диметоксибензойной, 2-ацетилбензой-ной кислотами, что, наряду с малым временем люминесценции и термической устойчивостью, делает их перспективными люминесцентными материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракты № 16.740.11.0333, П1292.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОНА ДИАЦЕТИЛМОНООКСИМА

Распопова¹ Е.А., Попов¹ Л.Д., Морозов¹ А.Н., Коган¹ В.А., Левченков² С.И., Цатурян¹ А.А. ¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону; ²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону el ras@mail.ru

В плане продолжения исследований комплексообразующих свойств ферроценсодержащих лигандов нами был синтезирован диацетилмонооксима. ферроценоилгидразон Лиганд исследован методами ЯМР-H¹, ИК, электронной спектроскопии и спектре B ИК соединения элементного анализа. зарегистрированы полосы поглощения валентных колебаний связей N-H (гидразоновой и оксимной группировок), C=O, C=N S=O (s, as). В коротковолновой области спектра отмечены две полосы поглощения, отнесенные к крутильным колебаниям циклопентадиенильных относительно оси лигандов ОТОТЯП порядка металлоцена.

Лиганд изучен с помощью ЯМР-H¹ спектроскопии. Изучена спектров поглощения от pH раствора полярности растворителя. При повышении кислотности среды для низкочастотной полосы наблюдается малый гипсохромный сдвиг на величину 9 нм и незначительное падение экстинкции в Гипохромный эффект кислой среде. ОНЖОМ объяснить протонированию. ферроцена Отсутствие склонностью К свидетельствует батохромного смещения полосы протонировании циклопентадиенового лиганда. В УФ-области спектра наблюдается последовательное увеличение коротковолновой коэффициента экстинкции полосы при повышении рН среды, что связано с протонированием лиганда. Аналогичный эффект наблюдается для модельного соединения (исходный диацетилмонооксим). Для длинноволновой полосы отмечен батохромный сдвиг в щелочной среде на 15 нм. Такое смещение связано с переходом лиганда в форму с увеличенной цепью сопряжения с последующим отрывом протона гидроксигруппы. При увеличении полярности растворителей (ДМФА, ДМСО) наблюдается существенный рост коэффициента экстинкции для указанных полос, что может быть связано с поляризацией молекулы лиганда при сольватации высокополярными молекулами растворителя.

Проведены квантово-химические расчеты таутомеров и выявлены наиболее стабильные форма лиганда.

Получены комплексы цинка (II), кадмия (II), ртути (II), (II)(II)меди (II)изучены никеля палладия И И спектроскопическими и методами магнетохимии. Отмечено падение эффективного магнитного момента комплекса понижении температуры. Исследована зависимость молярной магнитной восприимчивости комплоекса от температуры, на основании которой найдены параметры обмена. Биядерному комплексу приписано строение I.

$$H_3C$$
 CH_3
 $N-N$
 O
 Cu
 O
 Cu
 $N-N$
 $N-$

Комплексы других металлов получены в соотношении металл: лиганд 1:2. Им приписано октаэдрическое строение.

В спектрах диффузного отражения комплекса никеля отмечено три перехода, характерных для его октаэдрического окружения, а также полоса переноса заряда. В ЯМР-Н¹ спектре комплекса палладия отмечено исчезновение только одного из кислых протонов, соответствующего оксимной группировке. Сигнал протона гидразоновой части сохранился в спектре и сместился на 0.51 м.д. в слабое поле. При этом протоны ферроценовой части не существенно сместились.

Из спектральных данных (ИК, ЯМР) следует, что при координации иона палладия (II) лиганд координируется в кето-иминной форме. При этом отмечено существенное высокочастотное смещение полос поглощения карбонильной и азометиновой группировок.

THE NOVEL PHOSPHONIUM AZOMETHENE BASED ON PYRAZOLONE-5: SYNTHESIS, STRUCTURE AND COMPLEXING PROPERTIES

Borodkin S.A., Popov L.D., Lukov V.V., Tsaturyan A.A., Scherbakov I.N., Kogan V.A., Beloborodov S.S.

The Southern Federal University, Rostov-on-Don saborod@list.ru

The product of condensation between 2-aminobenzyl(*tert*-phenyl)phosphonium bromide and 5-hydroxy-3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazolone can exist in several tautomeric forms. The most probable phosphonium cation isomers being characterized by intramolecular H-bonding are shown below:

In accordance with quantum-chemical calculation's data (density functional theory (DFT) using the B3LYP hybrid exchange-correlation functional in 6-311G(d,p) valent-split basis) the **A** isomer is considered to be the most stable. The **B** isomer is destabilized by 7 kcal/mole in comparison with **A** one.

The results of quantum-chemical calculation are confirmed by the NMR-¹H spectrum of azomethene in DMSO-d⁶ solution, δ , ppm: 11-11.5 (1H intensity each, exchangeable with D₂O), 11.45 broad singlet (¹/₄ H, OH). The doublet signal at 11.22 ppm with $J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz can be attributed to NH proton coupling with adjacent CH proton. The latter is observed as doublet signal also (³/₄ H) at 8.53 ppm with $J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz. Thus we can conclude that both **A** and **B** isomers exist in DMSO solution with 75% **A** to 25% **B** ratio.

The broad band at 3400 cm⁻¹ in IR spectra of azomethene can be attributed to stretching vibrations of OH and (or) NH groups involved in intramolecular H-bonding; stretching vibrations of azomethene C=N bond appeared at 1655 cm⁻¹.

The reaction between initial azomethene and bivalent metal (Zn, Cd, Ni, Cu) acetates results in chelate compound's formation. This conclusion is confirmed by the data of NMR-¹H and IR spectroscopy as well as magnetochemical measurements. The band hydrogen bond stretching vibrations disappear in IR spectra of complexes whereas the stretching vibrations of azomethene C=N bond undergo the downward shift on 30-60 cm⁻¹ due to metal ion coordination.

The NMR- 1 H spectra of diamagnetic Zn and Cd complexes (DMSO- 6 solution) showed the absence of exchangeable proton's signals whereas the CH proton observed as singlet (1H) at 8.25 ppm for Zn complex and 7.95 ppm for Cd one. These data confirm the complex formation hypothesis and the tetrahedral structure of resulted complexes can be suggested based on bulky structure of phosphonium azomethene as well as the value of Ni complex's magnetic moment at room temperature ($\mu_{eff} = 3.04$ B.M.).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ

Максимова А.В., Козинкин А.В., Власенко В.Г., Куликова О.В., Бугаев Л.А.

НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону anyuto4ka2006@rambler.ru

Исследование электронного строения комплексов марганца $Mn_2(CO)_{10}$, $Mn(CO)_5Cl$, $Mn(C_5H_5)_2$ проведено методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности. Получены рентгеновские эмиссионные $MnK\beta_5$ -спектры высокого разрешения, которые образуются в результате перехода электронов с верхних занятых молекулярных орбиталей на вакансию в K-уровне атома марганца и отражают распределение р-состояний электронов в валентной полосе комплексов.

Для МпКβ5-спектров всех исследованных соединений показано, что энергетические характеристики компонент спектров определяются уровнями лигандов, слабо возмущенных взаимодействиями с АО металла. Для спектров гетеролигандных наблюдается соединений вкладов аддитивность также МnКβ₅–спектры различных Bce теоретические лигандов. основе расчетов распределения р-плотности полученные на металла по валентной полосе имеют хорошее соответствие с экспериментом с точностью до 0.2-0.4 эВ (см. рис.1).

Компонент $\bf A$ в спектрах $Mn_2(CO)_{10}$, $Mn(CO)_5Cl$ (рис.1) указывает на гибридизацию 4р и 3d AO марганца, величина которой определяется симметрией окружения атомов металла и металл-металл взаимодействием. В комплексе $Mn_2(CO)_{10}$ сильное металл-металл взаимодействие осуществляется за счет d_π и d_δ связей. Увеличение интенсивности компонента $\bf A$ и проявление $\bf A'$ в спектре $Mn(CO)_5Cl$ связано с дополнительной гибридизацией 4р марганца и 3р AO хлора. Показано, что, в основном, химическая связь атомов металла с карбонильными лигандами осуществляется за счёт 5σ и 4σ – дотации электронной плотности от CO лигандов

на марганец (компоненты Б и В) и π – обратной дотации от металла к карбонильному лиганду.

Компоненты, которые проявляются в спектре $Mn(C_5H_5)_2$ соответствуют проявлению взаимодействия 4p-AO металла с пятью слабо возмущенными MO циклопентадиенильных колец.

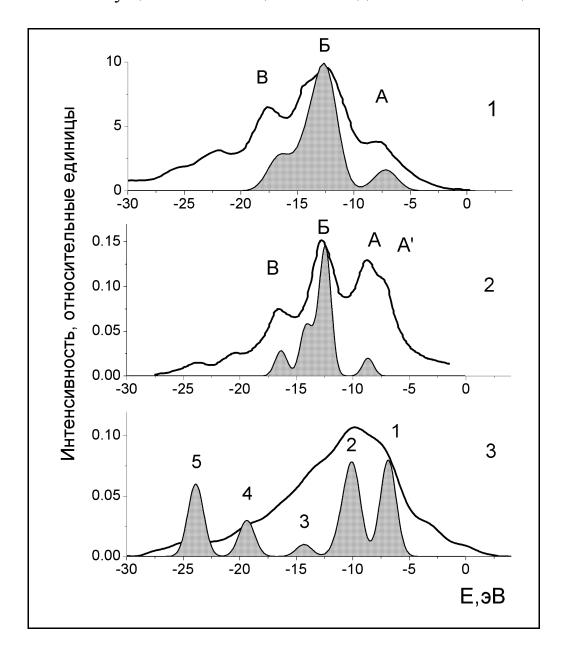


Рис. 1 Рентгеновские эмиссионные $MnK\beta_5$ спектры соединений $Mn_2(CO)_{10}$ (1), $Mn(CO)_5Cl$) (2), $Mn(C_5H_5)_2$ (3). Рассчитанные распределения плотностей электронных р-состояний Mn показаны заштрихованной областью.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

 Φ илонова 1 О.В., Лекарь 1 А.В., Борисенко 1 С.Н., Максименко 1 Е.В., Яковишин 2 Л.А., Гришковец 3 В.И., Борисенко 4 Н.И.

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону; ²Севастопольский национальный технический университет, г. Севастополь;

³Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь;

 4 Эколого-аналитический центр HODY, г. Ростов-на-Дону boni@ipoc.rsu.ru

Терапевтические дозы лекарственных веществ можно снижать посредством их молекулярного инкапсулирования[1]. В качестве молекулярных носителей лекарственных веществ (фармаконов) предложено использовать β -циклодекстрин (CD), а в качестве фапрмацевтически значимой субстанции глицирризиновую кислоту (ГК).

Комплексообразование β-циклодекстрина и ГК изучено с использованием масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением [2]. Измерения проведены на масс-спектрометре «Bruker Daltonics micrOTOF-Q».

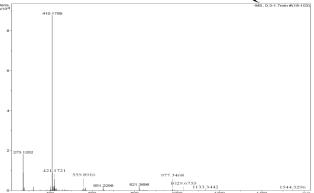


Рис. 1. Масс-спектр комплекса CD и ГК в режиме регистрации отрицательных ионов.

Масс-спектры ESI-MS подтверждают образование супрамолекулярных комплексов за счет нековалентных

взаимодействий между молекулами β-циклодекстрина и ГК. В регистрации отрицательных ионов установлено режиме образование комплекса CD и ГК в соотношении 1:1 с m/z 977.35 и m/z 651.56, которые приписаны строению комплекса [M_{CD}+M_{ГК}- $[M_{CD} + M_{\Gamma K} - 3H]^{3-}$ соответственно (рис.1). обнаружены сигналы комплекса CD и ГК в соотношении 2:1 в трехзарядных депротонированных И $[2M_{CD}+M_{\Gamma K}-3H]^{3-}$ с m/z 1029.67 и $[2M_{CD}+M_{\Gamma K}-2H]^{2-}$ с m/z 1544.53. При этом пик максимальной интенсивности в масс-спектре отрицательных ионов отвечает двухзарядному депротонированному иону ГК с m/z 410.18 [M_{ГК}-2H]²⁻. В массспектрах также регистрируется депротонированный ион ГК [$M_{\Gamma K}$ -H] с m/z 821.37 и депротонированный ион CD $[M_{CD}-H]$ с m/z1133.34.

Характерно, что в режиме регистрации положительных ионов пиков отвечающих образованию комплекса CD и ГК не установлено

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-01318, 13-03-12271 (ОФИ-м), ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России» г/к 16.740.11.0600, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-927.2012.3 и гос. задания ВУЗам на 2013 год (проект 3.5193.2011).

- 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. Lekar A.V., Yakovishin L.A., Borisenko S.N., Vetrova E.V., Borisenko N.I. Complexation of antibiotic levomycetin (chloroamphenicol) with a-hederin and hederasaponin C under the conditions of electrospray ionization // Journal of Analytical Chemistry, 2011. V. 66, N. 14.p. 1437–1440.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЦИТРАТОГЕРМАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ(IV)

Сергиенко В.С., Миначева Л.Х., Илюхин А.Б., Чураков А.В. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва sergienko@igic.ras.ru

Проведен PCA пяти гетерометаллических комплексов $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2]\cdot 4H_2O$, $M^{2+}=Mg$ (I), Mn (II), Co (III), Cu (IV), Zn (V), а также соединений $K_4[Ge(HCit)_2(H_2Cit)]\cdot 3H_2O$ (VI) и $(NH_4[Ge(OH)(H_2Cit)_2]\cdot H_2O$ (VII); H_4Cit - лимонная кислота.

Структурные единицы изоструктурных кристаллов I-V — центросимметричные октаэдрические катионы $[M(H_2O)_6]^{2+}$, анионы fac- $[Ge(HCit)_2]^{2-}$ и кристаллизационные молекулы воды, объединенные H-связями. Атом Ge координирован тремя парами атомов кислорода (гидроксильными O(1), α - (O(2)) и β -карбоксилатными O(3)) тридентатно-бис(хелатных) лигандов $HCit^{3-}$.

В структуре VI искаженная октаэдрическая координация атома Ge образована тремя парами атомов O(2) и O(3) трех бидентатно-хелатных лигандов $H_nCit^{(4-n)-}$ (n=1, 2).

Квадратно-пирамидальная координация атома Ge с структуре VII образована двумя парами атомов O(2) и O(3) двух бидентатно-хелатных лигандов H_2Cit^{2-} и атомом O(4) гидроксолиганда в апикальной позиции.

Катионы калия в структуре VI и H-связи в VII объединяют структурные единицы в каркас.

ОБРАБОТКА БИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ ТЕРБИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Антошков 2 А.А., Заворотный 2 Ю.С., Герасимова 2 В.И., <u>Ефимов 1 Н.Н.</u>, Казак 1 В.О., Фомина 1 И.Г., Доброхотова 1 Ж.В., Еременко 1 И.Л., Новоторцев 1 В.М. 1 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва; 2 НИИЯФ МГУ, г. Москва nnefimov@yandex.ru

Биядерные карбоксилаты тербия обладают характерной люминесценцией иона Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, J=0-6), интенсивность которой определяется природой нейтрального лиганда, поэтому разработка гибридных материалов на их основе, используемых в качестве люминесцентных датчиков, может быть перспективной. Конструирование материала предполагает введение комплексов в матрицы. Одними полимерные ИЗ методов композиционных материалов является метод сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации. Для успешного легирования полимерных матриц необходимо, чтобы прекурсор растворялся в СКФ, и технология СКФ обработки не влияла на его физикохимические свойства.

работе выполнено исследование физико-химических биядерных комплексов свойств пивалатных тербия: $(HPiv)_6Tb_2(Piv)_6$ (1), $(Bpy)_2Tb_2(Piv)_6$ (2), $(Phen)_2Tb_2(Piv)_6$ (3) и (Bath)₂Tb₂(Piv)₆·2EtOH (4) (Hpiv - пивалевая кислота, Вру - 2,2'бипиридин, Phen - 1,10-фенантролин, Bath - 4,7-дифенил-1,10фенантролин), полученных по предложенной нами методике [1] и обработанных в условиях СКФ технологии. В качестве СКФ использовали сверхкритический диоксид углерода (СК-СО2), находившийся при следующих условиях: t=80 °C, P=200 атм., время обработки в СК реакторе - 60 мин. Результат процесса контролировали термоаналитическими обработки (ДСК и ТГА с масс-спектральным анализом газовой фазы). Показано, что В условиях обработки 1 претерпевает деструктивное разрушение, продуктом является трис-пивалат ${Tb(Piv)_3}_n$, комплексы **2** и **3** не претерпевают изменений (рис. 1),

тогда как для **4** имеет место частичная деструкция, приводящая к формированию двухфазной системы $(Bath)_2Tb_2(Piv)_6$ — Bath.

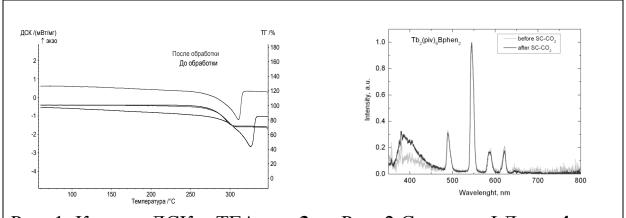


Рис. 1. Кривые ДСК и ТГА для **3** до и после обработки СК-CO₂

Рис. 2.Спектры ФЛ для **4** до и после обработки СК-CO₂

Проведены сравнительные исследования спектральных характеристик (ИК- и Φ Л-спектры) комплексов 1-4 до и после обработки в СК-СО2. Для 1 спектральные характеристики Для соответствовали трис-пивалату. спектры фотолюминесценции (ФЛ), снятые до и после обработки в СК-СО2, идентичны. В спектре ФЛ комплекса 4 после обработки СК-CO₂ наблюдается рост широкой полосы лиганда Bath (синглетсинглетный переход $S_1 \to S_0$) с максимумом в области 390 нм относительно других полос, что свидетельствует о присутствии в системе (рис. 2). По результатам индивидуального Bath исследований для использования метода СКФ импрегнации $(Bpy)_2Tb_2(Piv)_6$ рекомендовать комплексы $(Phen)_2Tb_2(Piv)_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 12-03-00627, 13-03-00470, 13-03-12428, 12-03-31395), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант НШ-1670.2012.3, СП-6585.2013.5), Министерства образования и науки Российской Федерации (SC-8437) и Программ фундаментальных исследований Президиума РАН.

1. Irina G. Fomina, Zhanna V. Dobrokhotova, Vladislav O. Kazak, Grygory G. Aleksandrov, Konstantin A. Lysenko, Lada N. Puntus, Vasilisa I. Gerasimova, Artem S. Bogomyakov, Vladimir M. Novotortsev, Igor L. Eremenko, Eur. J. Inorg. Chem., 3595, 2012

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОСПИНОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА

 $\frac{\text{Евстифеев}^1 \, \text{И.С.}, \, \text{Кискин}^1 \, \text{М.А.}, \, \text{Литвиненко}^2 \, \text{А.С.}, \\ \text{Богомяков}^3 \, \text{А.С.}, \, \text{Ефимов}^1 \, \text{Н.Н.}, \, \text{Минин}^1 \, \text{В.В.}, \, \text{Колотилов}^2 \, \text{С.В.}, \\ \text{Павлищук}^2 \, \text{В.В.}, \, \text{Еременко}^1 \, \text{И.Л.} \\$

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва;

²Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, г. Киев; ³Международный томографический центр, г. Новосибирск i.evstifeev@gmail.com

Высокоспиновые полиядерные И комплексы полимеры 3d координационные металлов, особенности привлекают марганца содержащие ионы (II)исследователей благодаря своим магнитным свойствам, таким как способность к магнитному упорядочению, гистерезис и др. В данной работе представлены данные о синтезе, строении и магнитных свойствах новых полиядерных систем на основе полимерного пивалата марганца(II).

представлены результаты ПО исследованию $[Mn(Piv)_2(EtOH)]_n$ реакциях поведения В c хелатными мостиковыми N-донорными лигандами (пиримидин пиразин (prz), 2,2'-бипиридил (bpy) и 1,10-фенантролин (phen)). В инертной атмосфере пиримидина случае В происходит образование гексаядерного комплекса $Mn^{II}_{6}(OH)_{2}(Piv)_{10}(prm)_{4}$ (1), который представляет собой два треугольных фрагмента, сшитых карбоксилатными мостиками. При окислении соединения 1 образуется воздуха гетеровалентный кислородом полимер $[Mn^{II}_2Mn^{III}_4(\mu_4-O)_2(Piv)_{10}(\mu-prm)(prm)]_n$ (2),В котором гексаядерные фрагменты связаны полимерную цепочку молекулами пиримидина. Взаимодействие мостиковыми $[Mn(Piv)_2(EtOH)]_n$ с пиразином приводит к образованию 2Dполимера $[Mn_4(OH)(Piv)_7(prz)_2]_n$ (3).

В реакции $[Mn(Piv)_2(EtOH)]_n$ с хелатирующими лигандами (bpy, phen) в инертной атмосфере образуются биядерные комплексы схожего состава $Mn_2(Piv)_4(\eta^2-L)_2$ (L = bpy (4), phen

(5)), но разного строения. Окисление соединений **4** и **5** кислородом воздуха приводит к образованию тетраядерных гетеровалентных комплексов $Mn^{II}_2Mn^{III}_2(O)_2(Piv)_6(L)_2$ (L = bpy (**6**), phen (**7**)).

Структуры всех соединений установлены методом РСА. Исследовано магнитное поведение комплексов методами магнетохимии (1,3-5),спектроскопии ЭПР (1,3-5). Для проведены расчеты параметров соединений 3-5 обменных взаимодействий на основе анализа зависимости магнитной восприимчивости от температуры, а также с использованием метода DFT для 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-90418), Национальной академии наук Украины (грант 10-03-13(U)), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант НШ-2357.2012.3) и Российской академия наук.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ МЕТОДОМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

Сунцова¹ Л.П., Душкин¹ А.В., Поляков² Н.Э.

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск;

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск suntcovalp@mail.ru

Флаванонол дигидрокверцетин широко используется лекарственных средств эффективный составе БАД И как капилляропротектор, обладающий антиоксидант, антиатеросклеротическим действием, снижающий риск развития сердечно-сосудистых заболеваний и ишемических поражений головного мозга. Однако субстанция этого флавоноида имеет весьма низкую водорастворимость (~ 1,0 г/л) и биодоступность пероральном приеме. Применение супрамолекулярных при комплексов позволило бы минимизировать указанные недостатки

путем улучшения растворимости, а, следовательно, и увеличения биодоступности. В настоящей работе представлены примеры супрамолекулярных комплексов дигидрокверцетина с природным арабиногалактаном полисахаридом $(A\Gamma)$ лиственниц ИЗ Сибирской и Гмелина. Методом динамической спектроскопии ¹H комплексообразование изучено дигидрокверцетина арабиногалактана водных растворах механохимически В синтезированных твердых дисперсий. Фармакологические тесты vitro in in vivo показали значительное увеличение действия капилляропротективного антиоксидантного И препаратов. Исследованные полученных дисперсии твердые перспективной являются основой создания ДЛЯ усовершенствованных БАД и лекарственных средств.

Работа выполнена в рамках приоритетного направления фундаментальных исследований РАН V.48.

- 1. Душкин А.В., Метелева Е.С. и др. патент РФ № 2421215. Композиция с повышенной фармакологической активностью на основе дигидрокверцетина и растительных полисахаридов (варианты).
- 2. Душкин А.В. и др. Патент РФ № 2451517. Композиция, обладающая капилляропротективной активностью на основе дигидрокверцетина, и способ ее получения.
- 3. Душкин А.В., Сунцова Л.П., Халиков С.С. Механохимическая технология для повышения растворимости лекарственных веществ // Фундаментальные исследования. 2013. $N_2 1$. С. 448-457.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НЕМОСТИКОВЫХ ДОНОРНЫХ АТОМОВ НА СТРУКТУРУ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

<u>Левченков¹ С.И.</u>, Попов² Л.Д., Щербаков² И.Н., Ураев² А.И., Гарновский¹ Д.А., Супоницкий³ К.Ю., Коган² В.А. ¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону; ³ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва physchem@yandex.ru

Синтезированы, структурно охарактеризованы и изучены методами ИК спектроскопии и магнетохимии биядерные комплексы меди(II) с гетероциклическими азометиновыми лигандами – продуктами конденсации 1,3-диаминопропанола с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолоном-5 (I) и 1-фенил-3-метил-4-формилтиопиразолоном-5 (II), в которых функцию экзогенного мостика выполняет пиразолат-анион.

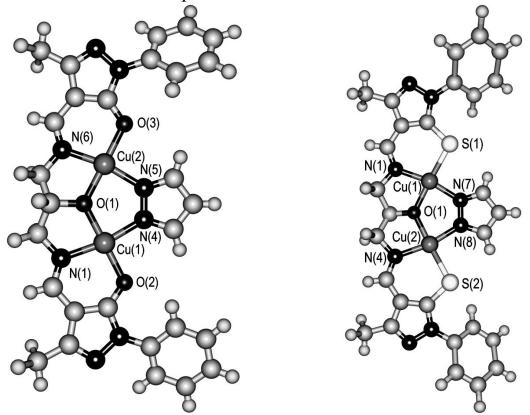


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов I (слева) и II (справа).

Показано, что замена немостикового донорного атома кислорода на атом серы приводит к существенному изменению комплекса, НО мало сказывается строении обменного фрагмента. В частности, переход от пиразолонового к тиопиразолоновому лиганду приводит К существенному изменению валентных углов при немостиковых донорных атомах большей некопланарности заметно пиразольных бензольных циклов. В то же время структурные параметры комплексов, влияющие на магнитный обмен между ионами [1]при замене кислорода cepy на незначительно. Величина валентного угла при мостиковом алкоксидном атоме кислорода в комплексах I и II составляет 125.8° и 127.6°, а расстояние Си-Си – 3.373 и 3.430 Å соответственно. Пятичленный цикл, образованный атомами меди, алкоксидным атомом кислорода и атомами азота пиразольного экзогенного мостика, в обоих случаях является практически плоским.

В комплексах I и II имеет место сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие; величины обменных параметров 2*J* составляют –449 и –425 см⁻¹ соответственно. Методом DFT в приближении «нарушенной симметрии» выполнен квантовохимический расчет величины обменного параметра. Показано, что использование для расчета 2*J* геометрии из данных PCA приводит к худшему согласию с экспериментом, нежели для предварительно оптимизированной геометрии. В последнем случае рассчитанные величины обменных параметров составляют –474 и –411 см⁻¹ соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

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

1. Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н. Особенности магнитного обмена в би- и полиядерных комплексах переходных металлов с гидразонами и азометинами // Координац. химия. 2010. Т. 36. № 5. С. 403.

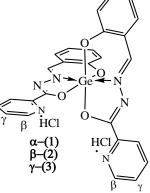
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ Ge-Co КОМПЛЕКСОВ С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ 2-ГИДРОКСИАРИЛАЛЬДЕГИДОВ

Шматкова¹ Н.В., Сейфуллина¹ И.И., Власенко² В.Г., Левченков³ С.И.

¹Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова, г. Одесса;

²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; ³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону nshmatkova@ukr.net

Ранее было показано, что при взаимодействии $GeCl_4$ с пиридиноил-гидразонами 2-гидроксибенз- (H_2Ls) и 2-гидрокси-1-нафтальдегидов (H_2Lnf) в метаноле образуются комплексы $[Ge(Ls\cdot HCl)_2]$ (1-3) и $[Ge(Lnf\cdot HCl)_2]$ (4-6), в которых реализуется O,N,O- координация протонированной по Npy енольной формы лиганда, с компенсацией заряда хлорид-ионом [1].



В продолжение этих исследований $^{\beta}$ $^{\gamma}$ «самосборкой» реагирующих компонентов из систем «GeCl₄ — гидразоны — CoCl₂ — CH₃OH» независимо от их соотношения были выделены комплексы состава [Ge(Ls·H)₂][CoCl₄](I-III) и [Ge(Lnf·H)₂][CoCl₄] (IV-VI). Установлен тип их электролитической диссоциации и характер термолиза.

Сравнение ИК спектров I-VI и комплексов германия (1-6) показало, что в разнометальных сохранился координационный узел германия, реализующийся в (1-6): два лиганда находятся в дважды депротонированной форме (Ls²-, Lnf²-), тридентатно связываются с германием ($O_{(C-O)}$ - $N_{(CH=N)}$ - $O_{(Ph-O)}$). В низкочастотной области в спектрах I-VI появляются две хорошо разделенные полосы около 310, 290 см¹-, которые можно отнести к валентным колебаниям связей Co-Cl.

В ИК спектрах I-VI и (1-6) по сравнению с гидразонами происходит высокочастотный сдвиг (\sim 1000-1015, 630-640, 405-420 см $^{-1}$, в H₂Ls и H₂Lnf \sim 995, 620, 400 см $^{-1}$) полос деформационных колебаний пиридинового кольца. С учётом реализации в I-VI

координационного узла GeO_4N_2 , это можно трактовать либо как результат связывания Co^{2+} с N(Py) либо образования тетрахлорокобальтата(II), в котором в качестве катиона выступает протонированный комплекс германия.

Анализ спектров отражения позволяет сделать вывод, что в I-VI атом кобальта находится в тетраэдрическом окружении. Полосу около 4850-6100 см⁻¹ можно отнести к переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$, а при более высокой энергии (14290-15900 см⁻¹) – к переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$. Величины $\mu_{9\varphi\varphi}$ для I-VI также указывают на образование тетраэдров.

Точные значения параметров структуры ближайшего окружения ионов кобальта и германия в II, III, VI определены методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Анализ XANES Со и Ge *K*-краев для II, III, VI показал близость геометрии ближайшего окружения ионов германия и кобальта в этих

комплексах, которая соответствует высокосимметричному октаэдрическому окружению ионов германия и тетраэдрическому – ионов кобальта.

Анализ МФТ EXAFS GeK-краев показал, что основной пик для всех образцов соответствует рассеянию фотоэлектронной волны на шести ближайших атомах азота и кислорода

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ N & N & Ge & N \\ & & NH & O & N \\ & & & NH & O \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ &$$

лигандов, составляющих первую координационную сферу. МФТ EXAFS CoK-краев для всех образцов состоят только из основного пика с r=1.79-1.83 Å примерно равной амплитуды. Локальное атомное окружение хорошо удовлетворяет модели, где ион кобальта окружен 4 атомами хлора для всех соединений. Межатомные расстояния $Co-Cl\ 2.25$ -2.26 Å.

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И. Бисхелаты Ge(IV) с пиридиноилгидразонами 2-гидроксинафтальдегида. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса с изоникотиноилгидразоном (H₂Inf) − [Ge(Inf·HCl)₂] ·5H₂O // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. №4.

СПЕКТРЫ ЭПР СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ(VI)

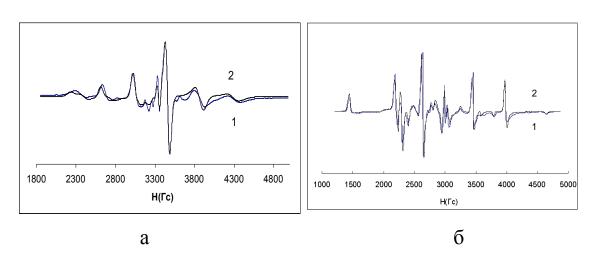
<u>Уголкова Е.А.</u>, Бухаризода Р.А., Минин В.В., Новоторцев В.М. Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва ugolok11@trtk.ru

Анализ спектров ЭПР рения(VI) вызывает трудности из-за больших констант сверхтонкого взаимодействия и большого квадрупольного момента ядра.

Произведено математическое моделирование спектров ЭПР соединений рения(VI) с трет-бутил-2-меркапто-фенолом (1), с 3-трет-бутил-2-меркапто-6-метил-фенолом (2) и гидроксиламином (3). Спектры рассматриваемых соединений описываются ромбическим спиновым гамильтонианом :

$$\mathbf{F} = g_z \beta H_z \mathbf{S}_z + g_x \beta H_x \mathbf{S}_x + g_y \beta H_y \mathbf{S}_y + A \mathbf{F}_z \mathbf{S}_z + B \mathbf{F}_x \mathbf{S}_x + C \mathbf{F}_y \mathbf{S}_y + P \cdot (\mathbf{F}_z^2 - \frac{1}{3}I \cdot (I+1)) + Q \cdot (\mathbf{F}_x^2 - \mathbf{F}_y^2)$$

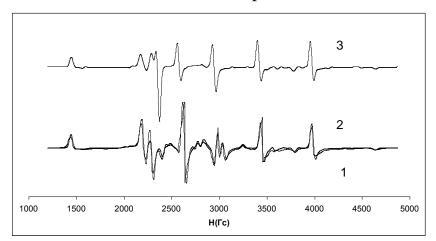
где g_z , g_x , g_y — компоненты g-тензора; A, B, C — компоненты тензора сверхтонкой структуры; P и Q — компоненты тензора квадрупольного взаимодействия ядерного спина.



Спектры соединений рения(VI) $\mathbf{1}$ (a) и $\mathbf{3}$ (б). T = 100К. : 1-экспериментальный, 2- теоретический.

Спектр соединения **3** существенно отличается от спектров **1** и **2**. Теоретический спектр соединения **3** удовлетворительно

воспроизводится только с параметром квадрупольного взаимодействия $P = 0.00386 \, \text{см}^{-1}$, что на два порядка больше обычной величины. По-видимому, это связано с наличием двукратно связанного атома кислорода в аксиальном положении.



Спектр соединения рения(VI) **3**: 1-экспериментальный, 2-теоретический с P=0.00386 см⁻¹, 3-теоретический с P=0.

Параметры спинового гамильтониана.

	1	2	3
g_z	2.0208	2.0171	1.8276
g_{x}	1.9761	1.9835	2.0137
g_{y}	1.9316	1.9285	2.0137
$A(cm^{-1})$	0.03903	0.03987	0.06986
$B(cm^{-1})$	0.03487	0.03480	0.03225
$C(cm^{-1})$	0.00575	0.00432	0.03225
$P(cm^{-1})$	0.00009	-0.00001	0.00386
$Q(cm^{-1})$	-0.00098	0.00189	0

Выражаем благодарность Борисовой Л.В. за предоставленные соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекты № 13-03-00703 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №9.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА

Лекарь¹ А.В., Ветрова¹ Е.В, Борисенко¹ С. Н., Филонова¹ О.В., Борисенко² Н.И.

 1 НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; 2 Эколого - аналитический центр ЮФУ, г. Ростов-на-Дону boni@ipoc.rsu.ru

Метод ионизацией масс-спектрометрии c электрораспылением использован ДЛЯ изучения процессов формирования супрамолекулярных комплексов глицирризиновой кислоты с модельным физиологически активным препаратом 9диэтиламиноэтил-2,3-дигидроимидазо[1, 2 - а] бензимидазол. демонстрируют Данные масс-спектрометрии возможности регистрации разнообразных по составу супрамолекулярных комплексов, которые могут использоваться для получения субстанции. Результаты низкодозных лекарственных образования возможности большого подтверждают супрамолекулярных комплексов, регистрируемых масс-спектрометрии, за счет стабилизации достаточно прочными водородными мостиками, длина которых не превышает сумм Ван-Дер-Ваальсовых радиусов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-01318, 13-03-12271 (ОФИ-м), ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России» г/к 16.740.11.0600, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-927.2012.3 и гос. задания ВУЗам на 2013 год (проект 3.5193.2011).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ФОРМ И РЕАКЦИЙ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ И КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

<u>Тюляева Е.Ю.,</u> Суслова Е.Е., Ломова Т.Н. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново teu@isc-ras.ru

Известно, что молекулярные, протонированные, окисленные, ионизированные формы макрогетероциклических лигандов и их комплексов имеют специфические электронные спектры поглощения, которые могут быть успешно использованы для количественного изучения их образования и превращений. В докладе представлены результаты изучения растворов некоторых металлопорфиринов и их макрогетероциклических некоординированных аналогов.

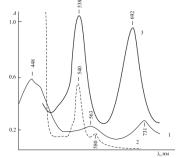


Рис. 1. ЭСП T(4-NO2)4PP (1) (Cl)2SnTPP (2) и (Cl)InTPP...H+ (3)

Общим требованием образования ионмолекулярного ассоциата МР с протоном растворителя является кроме устойчивости координационного центра возможность реализации электронно-избыточного состояния ароматического макроцикла [1].

Положение полос в двухполосном ЭСП этой формы (рис. 1, 1 и 3, рис. 2, 1) мало зависит от типа центрального атома в комплексе и заметно изменяется при функциональном замещении хромофора.

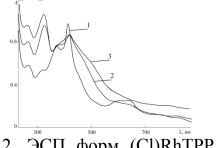


Рис. 2. ЭСП форм (Cl)RhTPP в H2SO4: 1 – (O2)RhTPP...H+ (при

Продуктом реакции одноэлектронного окисления металлопорфрина по макроциклическому лиганду под действием аэрированной H2SO4 является π -катион-радикал (рис. 2, 2 и 3), для которого ЭСП признан

растворении), 2 - [RhTPP+•]+ (промежуточный продукт), 3 - (HSO4)RhTPP+• (в конце реакции через 4 ч)

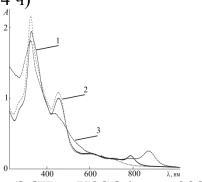


Рис. 3. ЭСП в H2SO4 при 298 К: O=Re(Cl)OEP 1 — при растворении (O=Re(Cl)(O2)OEP) и 2 — через 5 мин (O=Re(O2)OEP); O=Re(OPh)MPOEP 3 — O=Re(OPh)(O2)MPOEP

лучшей спектральной характеристикой [2]. ЭПР π -катионрадикальной формы МР информативен лишь в половине случаев вследствие высоких скоростей электронной релаксации и большого расщепления в нулевом поле.

Координация молекулярного ЭСП кислорода проявляется В металлопорфиринов В виде гипсохромного смещения полосы Соре и появления поглощения в ближней ИК области (рис. 2, 1, рис. 3). При этом последнее характерно для дополнительной координации О2, (рис. 3, 1 и 3) и отсутствует при координации О2 по пероксо-типу (рис. 2, 1, рис. 3, 2).

Обоснованность отнесения ЭСП к определенной форме MP подтверждается данными электрохимических исследований (π -катион-радикал [2]), 1H ЯМР (H+-ассоциат [1]) и ИК спектроскопии и эксперимента с уменьшением концентрации кислорода (форма с координированным кислородом).

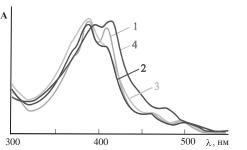


Рис. 5. ЭСП в тритиадиазолтри(5-трет-бутилизоиндол)-макрогетероцикла при 298 К в системе дихлорметан -трифторуксусная кислота, М ТFA: 1-0, 2-0.03, 3-0.06, 3-0.40

Аналогичным методом ΜΟΓΥΤ быть исследованы некоординированные макрогетероциклические Тритиадиазолтри(5лиганды. трет-бутилизоиндол) макрогетероцикл исследован спектрофотометрически системе дихлорметан трифторуксусная кислота, получены как концентрационные константы ступенчатого

протонирования (К1, К2, К3 равные 9 моль-1л, 2.2 моль-2л2 и

6.9 моль—3л3, соответственно), так и термодинамические константы (К1, К2, К3 равные 114 моль—2л2, 5.4 моль—1л и 0.25 моль—1л, соответственно). В докладе приведены причины различий констант протонирования различного типа.

Поддержано грантами Президента Российской Федерации для поддержки научных школ НШ-3993.2012.3, РФФИ, проекты 12-03-00967 и 12-03-00824-а.

- 1. Lomova T. N., Klyueva M. E, Tyulyaeva E. Yu., Bichan N. G., Saitseva S. V., Zdanovich S. A. Mendeleev Communications. 2012 V. 22. N 5. P. 281.
- 2. Carnieri N., A. Harriman // Inorganica Chimica Acta. 1982. V. 62. N 2. P. 103.

INVESTIGATION OF PECULARITY STRUCTURE NEW TIN ORTHO- QIUNONE COMPLEXES BY IR- AND RAMAN SPECTROSCOPY

Khamaletdinova N.M., Kuznetsova O.V., Mescheryakova I.N. G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod nadia@iomc.ras.ru

In present work we report the results of vibrational (Raman and far infrared) spectroscopic study of new tin(IV) complexes with general formula L_2SnR_2 (1-4) (R = Me, Et, Buⁿ, Ph), LSnMe₃ (5) and also LSnPh₃ (6), described in earlier report [1] (L = 2-hydroxy-3,6-ditert-butyl-p-benzoqunone ligand).

We are mostly interested in the experimental far infrared spectra in the far region 600-150 cm⁻¹. These investigations provide information about the geometrical structure of compounds (**1-6**) and give possibility of identification of important absorption frequencies, such as Sn-C, Sn-Ph, and Sn-O.

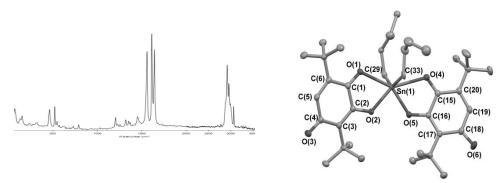


Fig. 1. Experimental Raman spectra and molecular structure of $L_2SnBu^n_2$

The assignment of Raman and IR spectroscopic data of the compounds (1-6) has been made by comparison with the spectra of related organotin compounds Cl₂SnMe₂, Cl₂SnEt₂, Cl₂Sn(Buⁿ)₂ and Cl₂SnPh₂ and literature data [2-5]. Also interpretation of absorption bands was aided by DFT calculations at the B3LYP/DGDZVP level. Good agreement of experimental and theoretical spectra was shown.

It was established that the absorptions at 573 cm⁻¹ μ 521 cm⁻¹ (1), 522 cm⁻¹ μ 496 cm⁻¹ (2), 515 cm⁻¹ (3) 230 cm⁻¹, 245 cm⁻¹, 270 cm⁻¹ (4), 528 cm⁻¹ μ 515 cm⁻¹ (5) and finally 260 cm⁻¹, 235 cm⁻¹, 222 cm⁻¹ μ 214 cm⁻¹ (6) are due to ν (Sn-Me₂), ν (Sn-Et₂), ν (Sn-Buⁿ₂), ν (Sn-Ph₂), ν (Sn-Me₃) and ν (Sn-Ph₃) vibrations, respectively. The bands at approximately 550 cm⁻¹ and 480 cm⁻¹ are assigned to the stretching mode of the Sn-O bond.

- 1. Kabarova N.Yu., Cherkasov V.K., Zaharov L.N., Abakumova L.G. // Rus. Chem. Bull. 1992. Vol. 12. 2798.
- 2. Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R., Martini D., Drozdov A., Troyanov S.// Inorg. Chem, Acta. 2001. Vol. 325. □103.
- 3. Alvarez-Boo P., Casas J. S., Castineiras A., Couce M. D., Freijanes E., Furlani A., Russo U., Scarcia V., Sordo J., Varela M.// Inorg. Chem. Acta. 2003. Vol. 353. 8.
- 4. Bhushan V., Gupta K.L., Saxena G.C.// Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1990. Vol. 20. 363.
- 5. Bishop M.E., Schaeffer C.D., Zuckerman Jr. // Spectrichim. Acta A. 1976. Vol. 32. 1519.

5-ФЕНИЛТРИБЕНЗО-1,4-ПИРАЗИН-1(*1H*)-6-ОН-2,3-ПОРФИРАЗИН И ЕГО СВОЙСТВА

Малясова А.С., Хелевина О.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново;

НИИ химии макрогетероциклических соединений, г. Иваново helevina@isuct.ru

Впервые методом темплатной циклотетрамеризации получен 5-фенилтрибензо-1,4-пиразин-1(1H)-6-он-2,3-порфиразин.

Строение полученного соединения $[H_2Bz_3PyzPz]$ установлено методами масс-спектрометрии, ИК-, электронно-абсорбционной, а также 13 C и 1 H – ЯМР спектроскопии.

Изучена реакция комплексообразования порфиразина с ацетатом цинка (II) в пиридине. Определены кинетические параметры реакции. Установлено, что реакция протекает по бимолекулярному механизму.

Синтезирован комплекс цинка (II) 5-фенилтрибензо-1,4пиразин-1(1Н)-6-он-2,3-порфиразин исследована И реакция кислотно-основного взаимодействия комплекса в среде бензолустойчивости Определена уксусная кислота. константа формы Показано, монопротонированной соединения. что комплекс протонируется по мезо-атому азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-4171.2012.3.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (I) С 1-(2-КАРБОКСИФЕНИЛ)-5-ГЕТЕРИЛГИДРАЗИДИНИЛ-6-ЦЕЛЛЮЛОЗАМИ КАК ОБРАТИМЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Зверева Г.А., Островская В.М., Минин В.В., Новоторцев В.М. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва zvega@igic.ras.ru

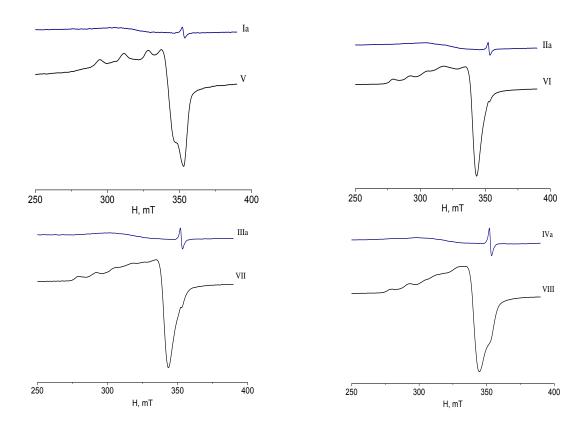
При поиске новых окислительно-восстановительных индикаторов мы обратились к такой хромогенной хелатной структуре, как формазанат меди, в которой и лиганд и металл проявляют окислительно-восстановительные свойства.

Определяющим фактором в выборе индикаторов являлась способность последних к многократно обратимым окислительновосстановительным реакциям.

Схема редокс-процесса

Методом ЭПР доказана обратимость окислительновосстанови-тельных реакций, а также то, что спектры ЭПР РИБ – V - VIII (исходного продукта для восстановительного синтеза РИБ I-IV) и РИБ Va-VIIIa (продуктов окисления РИБ I-IV пероксидом водорода) идентичны и указывают на валентность меди (II), а соответственно, отсутствие спектра ЭПР РИБ I — на валентность меди (I).

Наблюдаемые спектры ЭПР описываются аксиальносимметричным спиновым гамильтонианом с двухосной ориентацией g-тензора. Значения g-тензоров характерны для комплексов Cu(II) с кислород-азотным окружением центрального атома металла: $g_{II} = 2.223 - 2.225$; $g_{\perp} = 2.048 - 2.060$. Спектры ЭПР обратимых окислительно-восстановительных реакций в системе 1-1V-V-VIII. $T=293~\mathrm{K}$.



Предложен тест-метод с использованием реагентных индикаторных полос РИБ-пероксид-тест на основе комплекса меди (I) с 1-(2-карбоксифенил)-5-(4-метил-6-метоксипиримидин-2-ил)- гидразидинил-6-целлюлозы. Продуктом тест-реакции являетя комплекс меди (II) с 2-карбоксифенил-5-(4-метил-6-метоксипиримидин-2-ил)-формазанилцеллюлозой.

Проведено определение пероксида в фармацевтических и косметических препаратах. При использовании минирефлектометра ЭКОТЕСТ — 2040 с красным светодиодом $660 \text{ hm} (s_r=0.02-0.18 \text{ при P}=0.95 \text{ и n}=3).$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00556 и № 13-03-00703), а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 9.

ПРОДУКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ C₀Cl₂ – ГИДАЗЕПАМ (ГИДАЗЕПАМ + ПИРОВИНОГРАДНАЯ КИСЛОТА) – ИЗОПРОПАНОЛ. СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Пуля¹ А.В., Сейфуллина¹ И.И., Скороход¹ Л.С., Власенко² В.Г., Зубавичус³ Я.В., Левченков⁴ С.И., Павловский⁵ В.И. ¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса;

²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

³Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва;

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

⁵Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН

Украины, г. Одесса

lborn@ukr.net

1-Гидразинокарбонилметил-7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-он – гидазепам – селективный анксиолитик, применяющийся в медицинской практике в качестве дневного транквилизатора. Получение с ним И его производными координационных соединений биометаллов – перспективное направление эффективных создания новых высоко лекарственных препаратов, характеризующихся синергизмом действия их составляющих.

Впервые разработаны методики и выделены из систем CoCl₂ - гидазепам [Hid] (гидазепам + пировиноградная кислота [HidPv]) изопропанол координационные соединения $[Co(HidPv)Cl_2] \cdot 2H_2O$ $[Co(Hid)Cl_2]\cdot H_2O(I),$ (II). Их состав установлен на основании данных элементного анализа, термогравиметрии и электропроводности. Способ координации определен в I, II методом ИК-спектроскопии. Проведено сравнение характеристических полос поглощения основных функциональных групп в ИК-спектрах гидазепама, пировиноградной кислоты и синтезированных I, II. Основное внимание уделено группировкам, способным к хелатированию (образование пятичленного цикла) с Со²⁺. Предложены схемы строения:

$$\begin{cases} v(\text{C=O})\text{связ. c Co} \\ v(\text{C=O}\text{--H-N}) \end{cases} = 1664 \text{ cm}^{-1} \qquad \begin{cases} v(\text{C=O})\text{связ. c Co} \\ v(\text{C=O}\text{--H-N}) \end{cases} = 1669 \text{ cm}^{-1} \\ v(\text{C=O})\text{соон} = 1681 \text{ cm}^{-1} \\ v(\text{C=O})\text{связ. c Co} = 3392 \text{ cm}^{-1} \\ v(\text{C=N})\text{связ. c Co} = 1539 \text{ cm}^{-1} \\ v(\text{Co-O}) = 545 \text{ cm}^{-1} \\ v(\text{Co-N}) = 420 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

Указанное строение I, II нашло подтверждение в результате исследования методом EXAFS. Количественные характеристики локального атомного строения комплексов I, II получены из анализа EXAFS Со *К*-края рентгеновских спектров поглощения этих соединений. Модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS Со *К*-краев поглощения I, II близки и состоят из пика при малых радиусах (r) (на МФТ в виде плеча), который однозначно соответствует рассеянию на ближайшей координационной сфере (КС), состоящей из атомов азота и кислорода лигандов, и основного пика с большей амплитудой при r = 2.70 Å, который, в соответствии со строением лигандов, можно отнести к рассеянию на второй КС, состоящей из атомов хлора. Наилучшая подгонка параметров локального атомного окружения была получена при наличии двух атомов O/N в первой КС с расстояниями 2.02 Å и двух атомов хлора во второй КС с радиусом 2.24 Å, что подтверждает тетраэдрическое строение I, II и согласуется с данными магнетохимических измерений.

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С БИС-ИМИДАЗОЛИНИЛГИДРАЗОНОМ 2,6-ДИФОРМИЛ-4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону; ²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва physchem@yandex.ru

Синтезирован *бис*-имидазолинилгидразон 2,6-диформил-4-*трет*-бутилфенола (I, H_3L) и биядерные комплексы меди(II) на его основе. Состав и строение выделенных соединений установлены на основании данных элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии, магнетохимии и РСА. Наличие в ПМР спектре соединения I синглетного сигнала от протонов метиленовых групп и широкого синглетного сигнала от протонов NH-групп интенсивностью 4H при δ 7.45 м.д., исчезающего при добавлении D_2O , указывает на то, что соединение существует в диазинной форме в результате переноса гидразинного протона на имидазолиновый атом азота.

Взаимодействие дигидробромида гидразона I с перхлоратом меди(II) и гидразона I с бромидом и ацетатом меди(II) приводит к образованию комплексов состава $[Cu_2(H_2L)Br_2] \cdot ClO_4$ (II), $[Cu_2(H_2L)Br_3] \cdot (III)$ и $[Cu_2L(OCH_3)]$ (IV) соответственно.

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости комплексов II — IV показало, что их $\mu_{9\varphi\varphi}$ существенно снижаются при охлаждении до температуры кипения жидкого азота, что свидетельствует о наличии в них обменного взаимодействия антиферромагнитного типа. Величины параметров обменного взаимодействия 2J, рассчитанные в рамках модели изотропного обмена ГДВФ составляют -108, -52 и -408 см $^{-1}$ соответственно.

Строение комплекса II установлено методом РСА (рис. 1). Показано, что характер координации атомов брома в комплексе II

существенно отличается от такового во всех описанных к настоящему моменту галогенсодержащих комплексах переходных металлов с азометинами и гидразонами 2,6-диформилфенола, в которых имеет место мостиковая координация одного из атомов галогена.

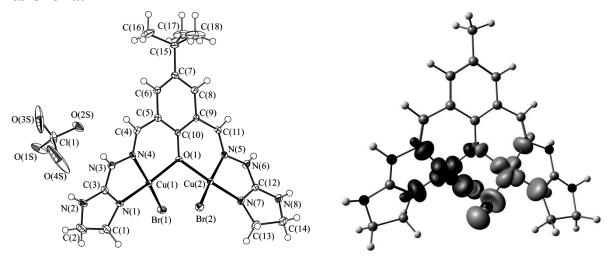


Рис. 1. Структура комплекса II в представлении атомов эллипсоидами тепловых смещений с 50% вероятностью (слева) и распределение спиновой плотности в НС состоянии комплекса II (справа).

изучения обменного взаимодействия Для теоретического в комплексе II между ионами меди(II) проведен квантовообмена химический расчет параметра рамках «нарушенной симметрии» как для фиксированной (из данных РСА), так и для предварительно оптимизированной геометрии комплекса. Рассчитанные значения 2J составляют -132 и -91 см⁻¹ соответственно; т.о., предварительная оптимизация геометрии комплекса приводит к лучшему согласию с экспериментом. Распределение спиновой плотности в комплексе (рис. 1, справа) указывает на то, что единственным каналом обмена в комплексе ІІ является феноксидный атом кислорода. Спиновая плотность на брома является значительной, НО атомах сосредоточена на p_{σ} -орбиталях, ориентированных на ион меди, к которому координирован бромид-ион.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-31691-мол а).

ДВУМЕРНАЯ ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ПОРФИРИНОВ

<u>Тюляева Е.Ю.</u>, Бичан Н.Г., Ходов И.А., Ломова Т.Н. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново teu@isc-ras.ru

Спектроскопия ¹Н ЯМР выступает важным количественным методом определения состава строения И комплексов ароматическими лигандами, резонансы ядер протонов которых проявляются в ароматической области (5-9 ррт). В докладе на примере металлопорфиринов показано, что для обнаружения и исследования протонированных, окисленных, ассоциированных и димеризованных форм таких комплексов в растворах, как и самих реакций комплексообразования, удобно использовать современные методы 2-D ЯМР спектроскопии COSY, ROESY, HMBC, HMQC, TOCSY, DOSY. Замена аксиальных лигандов (рис. 1), заместителей в различных положениях макроцикла, а также димеризация (рис. 2) приводит к появлению четких кросспиков в 2-D ЯМР спектрах.

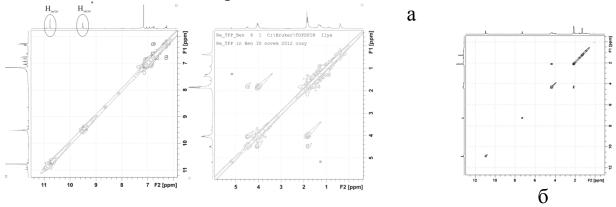
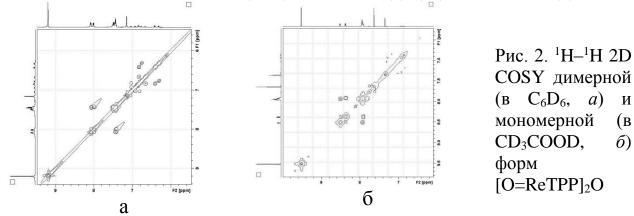


Рис. 1. ¹H–¹H 2D COSY O=Re(PhO)OEP в C₆D₆ (a), (Cl)OEP в CDCl₃ (б)



По реакции между порфирином Н₂Р (где Р дианион: ТРР -5,10,15,20-тетрафенил-21H,23H-порфина, **OEP** 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфина, **MPOEP** И 5,15 DPOEP - его 5-фенил и 5,15-дифенил- мезо-замещенные) и H₂ReCl₆ в среде кипящего фенола синтезированы и выделены хроматографически чистые порфириновые комплексы рения(V) различной структуры. С использованием данных однодвумерной спектроскопии ЯМР в совокупности с результатами УФ, ИК применения методов видимой, спектроскопии синтезированным соединениям приписана структура рения(V) гептакоординационных [O=ReTPP]₂O, комплексов O=Re(Cl)^{5,15}DPOEP O=Re(Cl)MPOEP, O=Re(OPh)MPOEP, O=Re(Cl)OEP.

Одинаковый ТИП координации всех ИТКП комплексов рения(V) следует из постоянства частоты колебаний связей Re-N, принимающей в ИК спектрах значения в области 464 – 470 см-1. Оксо-димерная форма [О=ReTPP]2О подтверждена наличием четких кросс-пиков и отсутствием дополнительных сигналов в 1 H $^{-1}$ H 2D COSY в С $_{6}$ D $_{6}$ (рис. 2) и отсутствием разделения сигналов в ¹H-¹H 2D DOSY. Мономерная форма комплексов рения с мезо-фенил- В-октаэтилпорфиринами определяется из повышенной интенсивности полосы ~350 нм в их ЭСП, а также из наличия сигналов фенокси-лиганда в спектрах ¹H ЯМР, ¹H-¹H 2D COSY и ¹H-¹H 2D ROESY с химическими сдвигами, близкими к таковым для о-, м- и п-протонов в молекуле фенола, и в ИК спектрах (1451, 1589 и 1486 см⁻¹). В ИК спектрах и O=Re(Cl)MPOEP полосы фенокси-лиганда O=Re(Cl)OEP отсутствуют и сохраняется сигнал колебаний Re=O в области 950 cm^{-1} . ^{1}H ЯМР, ^{1}H – ^{1}H 2D COSY, ^{1}H – ^{1}H 2D ROESY спектры O=Re(Cl)^{5,15}DPOEP O=Re(Cl)OEP, O=Re(Cl)MPOEP И свидетельствуют об отсутствии других аксиальных лигандов.

Работа поддержана грантами Президента Российской Федерации для поддержки научных школ НШ-3993.2012.3 и РФФИ, 12-03-00967.

СИНТЕЗ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 2-ИМИДАЗОЛИНИЛГИДРАЗОНОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОВ

Попов 1 Л.Д., Левченков 2 С.И., Щербаков 1 И.Н., Александров 3 Г.Г., Маевский 1 О.В., Цатурян 1 А.А., Луков 1 В.В., Коган 1 В.А.

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону; ²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва physchem@yandex.ru

Синтезированы изучены методами ИК, ^{1}H ЯМР, И электронной и масс-спектроскопии потенциально биологически активные хелатирующие лигандные системы – 2-имидазолинилальдегида салицилового гидразоны (I),тозиламинобензальдегида 1-фенил-3-метил-4-формил-(II)И пиразолона-5 (III).

Как хорошо известно, таутомерия кислотно-основные свойства гидразонов существенно влияют на комплексообразующую способность и строение образуемых комплексов. Для соединений I – III потенциально возможен целый ряд таутомерных форм, которые можно разделить на две группы диазинные гидразонные. основные И имидазолинилгидразона 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 (III) необходимо учитывать еще и возможность таутомерии альдегидного фрагмента с образованием пиразолоновых либо гидроксипиразольных форм. В ПМР спектрах соединений I – III наблюдается синглет от четырех протонов метиленовых групп и уширенный синглет сигнал от двух NH-протонов; это позволяет предположить, что все соединения существуют в диазинной Для детальной оценки относительной устойчивости таутомерных форм гидразонов I – III был проведен квантоворасчет энергии, электронного полной пространственного строения возможных таутомеров в рамках теории функционала плотности DFT в вакууме и в этанольном гибридный обменно-корреляционный применялся растворе; функционал B3LYP и расширенный валентно-расщепленный базис 6-311+G(d,p). Учет влияния растворителя производился в рамках приближения РСМ. Показано, что во всех случаях наиболее устойчивы диазинные таутомеры.

Наличие в гидразонах I – III подвижных протонов и атомов азота, способных к протонированию, подразумевает возможность реализации в растворах обсуждаемых соединений различных равновесий. протолитических Кислотно-основные соединений I – III изучены с помощью потенциометрии и электронной спектроскопии. Потенциометрическое титрование водно-этанольных растворов гидразонов I – III показало, что во всех случаях в области рН 2 - 12 реализуются только два участвуют, равновесия, которых по-видимому, молекулярная монодепротонированная протонированная, И формы. Рассчитанные величины констант, характеризующих равновесия протонирования (p K_{a1}) и депротонирования (p K_{a2} , в скобках) соединений I – III составляют соответственно 5.6 (7.6), 3.0 (8.0) и 4.4 (8.8). Изучение электронных спектров поглощения гидразонов в водно-этанольных растворах при различных рН показало, что длинноволновая полоса поглощения (324, 305 и 305 нм соответственно), отнесенная к $n - \pi^*$ переходу, в кислой среде претерпевает небольшой гипсохромный сдвиг (на 5 нм для соединений I и II и на 10 нм для гидразона III); в щелочной среде длинноволновая полоса сдвигается батохромно на 35, 25 и 10 нм соответственно, что связано с образованием депротонированной формы гидразонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-31691-мол а).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

<u>Шамсутдинова М.Х.</u>, Мутузова М.Х., Бисиева Х.З. Чеченский государственный университет, г. Грозный medina humaidovna@mail.ru

Ароматические карбоновые кислоты при комплексообразовании образуют при возбуждении устойчивые триплетные состояния, энергия которых варьируется при изменении структуры лиганда. Координационные соединения с лантаноидами также обладают повышенной термической устойчивостью, устойчивы к влаге и кислороду воздуха, что имеет большое практическое значение при получении и эксплуатации ФЛ- и ЭЛ-устройств на их основе.

Нами определены энергии триплетных уровней ряда органических лигандов (карбоновых кислот) на основании регистрации спектров фосфоресценции комплексов Gd^{3+} , так как для интенсивной люминесценции комплексных соединений лантаноидов необходимо, чтобы разница между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантаноида находилась в интервале $1800-3500 \text{ cm}^{-1}$.

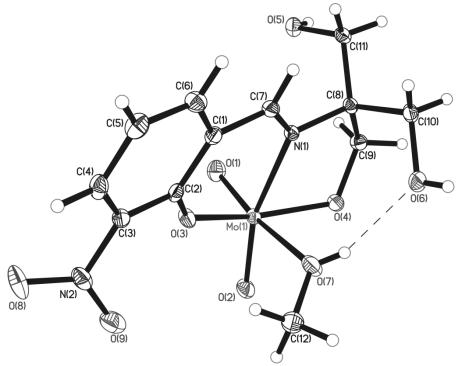
Установлено, что весьма эффективными для практических целей являются диметоксибензоаты. Tb^{3+} КС c люминесценции, наибольшей интенсивностью эффективной люминесценцией обладают также координационные соединения Dy(III), Eu(III), Sm(III) И y которых разница возбужденным триплетным уровнем лиганда и соответствующим иона лантаноида более 200 см⁻¹. Таким появляются перспективы использования КС лантаноидов в оптоэлектронике.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРЕХ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИОКСОМОЛИБДЕНА(VI) С О-ОКСИАЗАМЕТИНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ЗАМЕЩЕННЫХ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ И β-ОКСИНАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ

 $\frac{\text{Сергиенко}^1 \ \text{В.С.}}{\text{Михайлов}^1 \ \text{Ю.Н.}}$, Суражская $^1 \ \text{М.Д.}$

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва; ²Восточно-Украинский Национальный университет им. В.И.Даля, г. Луганск sergienko@igic.ras.ru

Проведен PCA трех комплексов [MoO₂(L)]·Solv; L = Z-замещенные салицильимины: 3-NO_2 (I), 3-OCH_3 (II) и 5,6-цикло- C_4H_4 (III); Solv = CH_3OH (I, II) и ДМФА (III). В структуре I-III атомы Мо имеют искаженную октаэдрическую координацию двумя оксо-лигандами в *цис*-позициях друг к другу, двумя атомами О (*транс* друг к другу) и атомом N (*транс* к O(оксо)) тридентатного бис(хелатного) лиганда L, а также атомами O(Solv) (*транс* к O(оксо)). Строение комплекса I приведено на рисунке:



СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА 2-(4'-БРОМПИРАЗОЛИЛ-1')-3-ТОЗИЛАМИНОПИРИДИНА И КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА И КАДМИЯ НА ИХ ОСНОВЕ

Бурлов¹ А.С., <u>Кощиенко¹ Ю.В.</u>, Власенко ²В.Г., Зубенко³ А.А., Кискин⁴ М.А., Дмитриев⁵ А.В., Мальцев⁵ Е.И., Николаевский¹ С.А., Гарновский¹ Д.А.

 1 НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; 2 НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

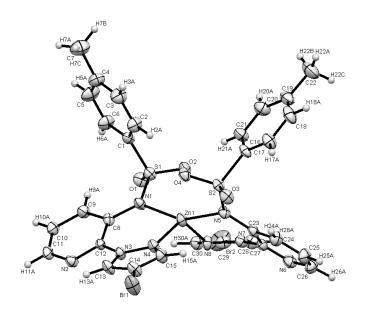
³Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, г. Новочеркасск;

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва; ⁵Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва yukoshch@ipoc.rsu.ru

С целью получения комплексов, обладающих фото- и электролюминесцентными свойствами, был осуществлен синтез комплексов цинка и кадмия с 2-(4'-бромпиразолил-1')-3-тозиламинопиридином (**II**) действием ацетата цинка или кадмия на тозиламинопроизводное **I**.

NHTs
$$M(CH_3COO)_2$$
 $N M/2$
 $M = Zn, Cd$

Структура полученных соединений изучена методами ИК, $У\Phi$, 1H ЯМР спектроскопии и квантовой химии. Для комплекса **II** (M=Zn) кристаллическая структура установлена с помощью метода РСА.



В приближении теории функциональной плотности (DFT) с использованием гибридного функционала ВЗLYР проведено исследование строения цинкового комплекса **II** (M= Zn). В рамках зависимой от времени теории функциональной плотности (TD DFT) рассчитан электронный спектр этого соединения с учетом влияния растворителя, который находится в хорошем согласии с экспериментом и интерпретирована природа полос поглощения в видимой и УФ области спектра.

Исследованы фото- и электролюминесцентные свойства соединений **I** и **II**.

ЯМР и ИК экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ "Молекулярная спектроскопия".

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (РШ-927.2012.3) и РФФИ (12-03-00462a, 13-03-00171a).

НОВЫЕ 2-ГИДРОКСИФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БЕРИЛЛИЯ(II) И ЦИНКА(II)

Викрищук 1 Н.И., Попов 1 Л.Д., Белдовская 2 А.Д., Душенко 3,4 Г.А., Ревинский 3 Ю.В., Михайлов 1,3 И.Е. 1 Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону;

²Институт аридных зон ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону; ³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ⁴НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону natvi2004@mail.ru

Повышенный интерес, проявляемый в последние годы к металлокомплексам с 1,2,4-триазольными лигандами, прежде всего, вызван их спектрально-люминесцентными свойствами, позволяющими использовать данные металлохелатные эффективных полупроводники качестве электронно-В проводящих электролюминесцентных материалов диодах (OLEDs). С светоизлучающих органических расширения круга подобных соединений нами были получены новые хелатные комплексы Ве (II) и Zn (II) на основе производных 2-гидроксифенил-1,2,4-триазола.

Строение ранее неописанных металлокомплексов **1** и **2** было установлено с помощью элементного анализа, ЯМР ¹Н, ИК, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии и методов квантовой химии высокого уровня, а их спектральнолюминесцентные свойства в растворах были исследованы с помощью флуоресцентного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00145a) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

О РОЛИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И НИКЕЛЯ В СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

 $\frac{\Pi \text{ономаренко}^1 \ A.\Gamma., \ \text{Четверикова}^2 \ B.A., \ Kалмыкова^3 \ A.\Gamma., \ Mилутка^4 \ M.C., \ Ширяева^3 \ T.A.$

 1 НИИ физической и органической химии ${\cal W}\Phi {\cal Y}$,

г. Ростов-на-Дону;

²Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону;

³Научно-производственное и коммерческое общество с ограниченной ответственностью «Дон-Инвек», г. Ростов-на-Дону, ⁴Общество с ограниченной ответственностью «Инвек РД Лимитед», г. Ростов-на-Дону agponomarenko@sfedu.ru, verachet@mail.ru, invec@mail.ru

Триботехнические свойства смазочных материалов зависят от химических и физических процессов, происходящих на поверхностях трения, в результате которых формируются тонкие пленки смазочных слоев. В состав современных смазочных материалов вводятся компоненты (регуляторы трения), способные направленно регулировать трибохимические процессы. К таким регуляторам трения относятся, в частности, координационные соединения переходных металлов [1].

Нами исследован ряд координационных соединений меди и никеля в качестве присадок к минеральным и синтетическим маслам. Изучены смазочные характеристики и трибометрические процессы, протекающие в зоне трения. Методом ИКС НПВО, оптической и электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии исследованы пленки, образующиеся на поверхностях трения, предложен механизм их формирования и связь с триботехническими характеристиками.

1. Чигаренко Г.Г., Пономаренко А.Г., Бурлов А.С., Васильченко И.С., Ураев А.И., Гарновский А.Д. Влияние химического строения координационных соединений переходных металлов на смазочные характеристики. // Трение и износ. 2006. Т. 27. № 2. С. 225.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА 5,15-ДИ(ОРТОМЕТОКСИФЕНИЛ)–2,8,12,18-ТЕТРАБУТИЛ– 3,7,13,17-ТЕТРАМЕТИЛПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ В РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ В БЕНЗОЛЕ

Симонова¹ О.Р., <u>Зайцева¹ С.В.</u>, Койфман^{1,2} О.И.

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново;

²Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново svz@isc-ras.ru

Получение материалов веществ основе И на макрогетероциклических соединений, обладающих практически полезными свойствами, является важной задачей современной химии. Одним из решений этой задачи может служить создание биологических биомиметических систем ДЛЯ различных технических процессов. В связи с этим, остается актуальным изучение влияния строения и состава искусственной системы на ее каталитические свойства и возможные превращения в ходе химического процесса.

В данной работе, в продолжение начатых ранее исследований окислительно-восстановительных свойств стерически напряженных порфиринатов металлов методом абсорбционной спектроскопии изучена реакция 5,15-ди-(орто-метилоксифенил)-2,8,12,18-тетрабутил-3,7,13,17—тетраметилпорфирината никеля с перекисью дикумола в о-ксилоле.

Реакция идет с разрушением хромофора, о чем свидетельствуют изменения электронного спектра поглощения комплекса.

Предложен механизм и получены кинетические

характеристики исследуемого процесса. Дан сравнительный анализ окислительно-восстановительным свойствам порфирината никеля с другими, ранее изученными порфиринатами металлов. Выявлены факторы, влияющие на скорость реакции.

определения изменения степени деформации макроцикла порфирината никеля в ходе реакции проведен квантово-химический расчет изолированных молекул реагентов и исследуемого процесса. интермедиатов Ha основании полученных геометрических характеристик установлено, что при взаимодействии порфирината никеля с пероксидами имеет место молекула интермедиата. стерически искаженная деформации макроцикла говорит о ее крайней неустойчивости. Выводы, вытекающие из анализа теоретических расчетных согласуются полученными хорошо c данными данных, спектрофотометрическим методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке - Программы Российской академии наук ОХНМ-01 2013г., гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00993-а.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Sn(IV) С ГИДРАЗОНАМИ

<u>Шматкова Н.В.,</u> Сейфуллина И.И., Дойчо И.К., Гевелюк С.А., Витер Р.В.

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, г. Одесса nshmatkova@ukr.net

С целью повышения эффективности люминесценции новых наноструктур, необходимых для расширения потенциальных возможностей оптоэлектроники, были исследованы оптические свойства ансамблей наночастиц красителей. Для их создания по разработанной методике пористые стёкла силикатные пропитывали (IV) растворами комплексов 4-R олова бензоилгидразонами (R = OH, NH₂) и никотиноилгидразонами 4диметиламинобензальдегида (I-III) и 2-гидроксинафтальдегида (IA-IIIA) в ДМФА ($C=1\cdot10^{-3}$ моль/л).

Соединения отличаются природой заместителя фрагменте, таутомерной формой, проявляемой дентатностью лиганда и соответственно координационным узлом $\{SnCl_4ON\}$ и $\{SnCl_3O_2N\}$. Их состав и строение определены спектроскопических методов совокупностью И рентгеноструктурным анализом. Стёкла были получены в результате травления натрий-боро-силикатного стекла. Распределение пор по размерам в них определялось по спектрам адсорбциидесорбции воды. Преимущественные размеры пор имели порядок десятков нанометров. Спектры фотолюминесценции записывали на спектрофотометре SHIMADZU UV1700.

При сравнении спектров фотолюминесценции растворов комплексов I-III в ДМФА обнаружено, что интенсивности слабого свечения I, III почти одинаковы, а комплекса II —выше на порядок (табл.). Сравнение этого результата для рядов I-III и IA-IIIA показало, что происходит резкое увеличение интенсивности фотолюминесценции для слабо светившихся комплексов (IA >> I, IIIA > III) и существенное её ослабление в случае IIA по сравнению с II.

Таблица. Параметры спектров люминесценции комплексов I-III и IA-IIIA в растворе ДМФА и в матрице пористого стекла.

	Раствор в ДМФА		Наночас	стицы в пористом стекле	$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_0$	- /-
№	λ _o ,	I ₀ , произв.ед.	λ, нм	I, произв.ед.	нм	I/I _o
I	454	0,10	454	0,52	0	5,20
II	428	1,81	476	0,66	+48	0,36
III	560	0,19	529	2,31	-31	12,16
IA	479	3,10	478	8,66	-1	2,79
IIA	500	0,22	500	7,86	0	35,73
IIIA	510	1,05	500	3,39	-10	3,23

Установлено, что параметры спектров фотолюминесценции комплексов I - III и IA - IIIA в матрице пористого стекла отличаются от вышеописанных для растворов тех же соединений:

▶ при наличии ОН-группы в гидразидном фрагменте (I) наблюдается увеличение интенсивности люминесценции в ~ 6 раз, хотя, с учётом слабости свечения этого комплекса в растворе, интенсивность остаётся незначительной;

➤ при наличии протонированного по NH₂- группе (II) или Nру (III) атома азота наблюдается сдвиг положения пика люминесценции: батохромный с ослаблением интенсивности для (II) и гипсохромный со значительным усилением свечения для (III);

(IA-IIIA) независимо гидразидного фрагмента OT фотолюминесценции; происходит увеличение интенсивности указанный эффект не сопровождается сдвигами λ max соответствующей полосы для IIA, IIIA.

Таким образом, при необходимости повысить интенсивность свечения ансамбля наночастиц целесообразно насыщать пористую матрицу комплексом (IA), а для изменения цвета свечения – следует использовать комплексы II, III.

КОНЦЕПЦИЯ ЖМКО В КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ НА ПРИМЕРЕ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ве(II) И Hg(II)

<u>Харабаев 1 Н.Н.</u>, Стариков 2 А.Г.

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону; ²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону kharabayev@aaanet.ru

Согласно основному принципу концепции ЖМКО предпочтительными являются жестко-жесткие или мягко-мягкие по сравнению со смешанным типом взаимодействия. Квантово-химическое воспроизведение этого принципа стало возможным на примере стереоизомеров бис-хелатных комплексов Be(II) и Hg(II) на основе донорных молекул I-4, для которых возможны два варианта состава координационного узла: MN_2O_2 и MN_2S_2 .

Методом B3LYP/6-311++G(d,p) проведены расчеты a- и b- форм таутомеров I-4 и бис-хелатных комплексов Be(II) Ic-4c. Для комплексов Hg(II) использовано приближение B3LYP/SDD.

Согласно расчетам N, O— и N, S—прототропных таутомеров, форма \boldsymbol{b} является предпочтительней формы \boldsymbol{a} для всех рассмотренных донорных молекул $\boldsymbol{I} - \boldsymbol{4}$ (таблица 1).

Таблица 1. Относительные энергии таутомеров (ккал/моль).

Стереоизомеры	1	2	3	4
Таутомерная форма а	4.7	9.9	6.8	11.8
Таутомерная форма b	0.0	0.0	0.0	0.0

Квантово-химические расчеты стереоизомеров Ic, 2c и 3c, 4c бис-хелатных комплексов Be(II) показали предпочтительность образования координационного узла BeN_2O_2 по сравнению с образованием узла BeN_2S_2 (таблица 2). Из проведенных расчетов следует предпочтительность жестко-жесткого (Be-O) типа по сравнению со смешанным (Be-S) типом взаимодействия.

Таблица 2. Относительные энергии комплексов Be(II).

Стереоизомеры комплексов <i>Be</i> (II)	$egin{array}{c} \emph{Ic} \\ (BeN_2O_2) \end{array}$	$2c \\ (BeN_2S_2)$	$3c$ (BeN_2O_2)	4c (BeN ₂ S ₂)
Относительные энергии (ккал/моль)	0.0	19.7	0.0	14.4

Аналогичные расчеты стереоизомеров бис-хелатных комплексов Hg(II) показали предпочтительность образования координационного узла HgN_2S_2 по сравнению с образованием узла HgN_2O_2 (таблица 3). Из проведенных расчетов следует предпочтительность мягко-мягкого (Hg-S) типа по сравнению со смешанным (Hg-O) типом взаимодействия.

Таблица 3. Относительные энергии комплексов Hg(II).

Стереоизомеры комплексов $Hg(II)$	$1c$ (HgN_2O_2)	$2c$ (HgN_2S_2)	$3c$ (HgN_2O_2)	4c (HgN ₂ S ₂)
Относительные энергии (ккал/моль)	16.3	0.0	10.8	0.0

Таким образом, сравнительное квантово-химическое исследование стереоизомеров бис-хелатных комплексов Be(II) и Hg(II) с координационными узлами BeN_2O_2 , BeN_2S_2 и HgN_2O_2 , HgN_2S_2 позволило воспроизвести на расчетном уровне термодинамический аспект основного принципа концепции ЖМКО.

О ПРИМЕНЕНИИ СПЕКТРОРАДИОМЕТРА В УСТАНОВКАХ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

<u>Белозеров В.В.,</u> Бойко В.А., Коган В.А., Прус Ю.В. Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону octaedr@list.ru

Основные проблемы и погрешности существующих установок синхронно-сопряженного термического анализа (ССА) на предмет идентификации изменений химического состава исследуемых образцов, связанных с термодеструкцией, возникают при стыковке ССА с хроматографами, масс-спектрометрами ИК Фурьеспектрометрами. Это связано с транспортировкой продуктов деструкции (отходящих газов) из прибора в прибор, т.к. во-первых, вызывает необходимость подогрева/охлаждения транспортируемых газов, во-вторых, приводит к конденсации продуктов деструкции на стенках газовых кювет и соответствующим погрешностям, а в третьих, и это главное – не обеспечивает абсолютно синхронного анализа, т.к. за время «транспорта» продуктов деструкции, которая нестабильна и зависит от температуры отходящих газов, изменяются параметры (масса, размер и т.д.) образца [1,2].

Для решения указанных проблем и устранения погрешностей указанного сопряжения, планируется в отечественном дериватографе «ОКТАЭДР» реализовать подсистему ИК Фурье-спектрометрии на базе спектрорадиометра (СРМ) «НПП Геофизика-Космос» имеющего следующие характеристики [3]:

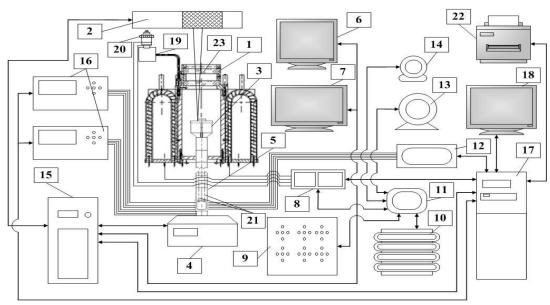
Предел детектирования 1-10 мг·м-2·°К 7 – 14 микрон Спектральный диапазон 1, 2, 4, 16 см-1 Спектральное разрешение Скорость получения спектров 20 – 100 спектр/с Поле зрения 1,5 угл.град. 24 или 220 B Напряжение питания Потребляемая мощность 35 B_T 35 кг Macca



Рис.1 Внешний вид и характеристики спектрорадиометра

Это позволит не только достичь синхронной регистрации изменений физических параметров исследуемых образцов (массы, размеров, теплоемкости и т.д.) с химическими процессами

пиролиза и (сублимации, испарения, т.д.) через каждые является НО миллисекунд, ЧТО уже важным, И предложить количественное решение проблемы «старения твердых материалов», оптико-электронный блок спектрорадиометра T.K. фокусировать в любой точке рабочего объема термокриостата, что дает возможность осуществить микроскопию их поверхности, а, следовательно, регистрировать «пороги протекания». Планируемая потому, возможной доработка оказалось ЧТО термокриостат «ОКТАЭДРа» имеет окно (рис.2), через которое в первоначальном варианте «работал» ИК Фурье-спектрометр в режиме отражения ИКлуча от обкладки тигля термоэлектродилатометра (ТЭД) [2].



1-окно; 2-ФТ801; 3-ТЭД; 4-весы WZA 224 CW; 5-шток-волновод; 6,7,18-мониторы; 8,9,11-контроллер с измерительными и управляющими модулями; 10-холодильник; 12-модуль ALine-32D PCI8; 13,14-насос и компрессор; 15,17-ПЭВМ; 16-Е7-20; 19,20-кислородомер; 21-датчики АЭ; 22-принтер; 23-ИК луч Фурье-спектрометра

- Рис.2. Блок-схема баро-электро-термо-акустического дериватографа
- 1. Приборы термического анализа группы NETZSCH http://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkte/
- 2. Белозеров В.В., Босый С.И., Панченко Е.М., Удовиченко Ю.И. Способ синхронно-сопряженного термического анализа веществ и материалов и установка для его осуществления Патент РФ № 2343467 от 10.01.2009.
- 3. Бойко В.А., Крыжановский В.В., Пирогов М.Г. и др. Исследование возможностей дистанционного обнаружения РХБ примесей с использованием мобильного Фурье-спектрорадиометра /Отчет о НИР № 08/35 от 08.09.2008/ Москва: НПП «Геофизика-Космос», 2008. 246 с.

НОВЫЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНЫ НА ОСНОВЕ 3,3-ДИМЕТИЛ-7-ГИДРОКСИ-8-ФОРМИЛ-[2H-1-БЕНЗОПИРАН-2,1-[2]-ОКСАИНДАНА], СПЕКТРОСКОПИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Тарасова¹ Д.А., Туполова¹ Ю.П., Маевский¹ О.В., Каймакан¹ Э.Б., Буланов¹ А.О., Попов¹ Л.Д., Щербаков¹ И.Н., Зубенко³ А.А., Ткаченко¹ Ю.Н., Ревинский² Ю.В., Коган¹ В.А.

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

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

³Южно-Российский государственный технический университет, г. Новочеркасск shusya1906@mail.ru, labcd@ipoc.rsu.ru

Синтез новых полидентантных лигандных систем на основе спиропиранов обладающих фотохимическими свойствами, позволяет рассматривать подобные молекулы в качестве потенциальных сеносоров на катионы металлов.

На основе 1-окси-1,3,3-триметилфталана и ароматического диальдегида был получен новый 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2H-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндан]. Его конденсацией с замещенными тиосемикарбазидами получена серия новых тисемикарбазонов типа 1, которые при взаимодействии с ионами металлов образуют биядерные комплексные соединения типа 2, Рис. 1.

Рис. 1 Строение тиосемикарбазонов и комплексов на их основе.

Состав и строение полученных тиосемикарбазонов и комплексных соединений на их основе установлены методами элементного анализа, ¹Н ЯМР, ИК, УФ-спектроскопии, а также низкотемпературной магнетохимии.

Также проведены исследования взаимодействия тосемикарбазонов на основе 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2H-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана] с солями металлов в растворе. Выявлено возникновение высокоинтенсивной полосы поглощения в электронных спектрах с λ_{max} в области 600 нм в присутствии ионов двухвалентных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31833 мол_а.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛУКЛАТРОХЕЛАТЫ РЕНИЯ(III) КАК ПРОТОТИПЫ МЕМБРАНО-АКТИВНЫХ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ 99m-ТЕХНЕЦИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ

Волошин Я.З., Кузнецов Е.В., Белая И.Г., Тананаев И.Г., Вологжанина А.В., Белов А.С., Новиков В.В., Мясоедов Б.Ф. Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, г. Москва voloshin@cc.nifhi.ac.ru

Ион Re^{3+} является нерадиоактивным аналогом иона $^{99m}Tc^{3+}$, соединения которого координационные c органическими лигандами различных типов (спиртами, сахарами, нуклеиновыми нуклеопротеинами, хелатирующими кислотами, И макроциклическими лигандами), обеспечивающими хемотаксис биологическим изотопа К мишеням, являются предшественниками радиодиагностических И радиофармацевтических препаратов [1].

Темплатной сшивкой трех молекул соответсвующего диазометинового лиганда (диметилглиоксима, 2-пиридилальдоксима или 2-ацетилпиразолоксима) различными бороновыми кислотами на матрице — ионе рения в присутствие

металлического серебра как восстановителя по Схеме 1 были получены полуклатрохелаты рения(III), являющиеся прототипами мембрано-активных 99m-технеций-содержащих радиодиагностических и радиофармпрепаратов для ядерной медицины.

Полученные соединения были охарактеризованы данными элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК, 1 H, 11 B и 13 C { 1 H} ЯМРспектроскопии и ЭСП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергетике «Росатом» (контракт № Д.4f.43.90.13.1053).

1. Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясоедов Б.Ф. Технеций: поведение в процессах переработки облученного ядерного топлива и в объектах окружающей среды // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 115.

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ГЕОМЕТРИЯ ДИТИОКАРБАМАТОВ КОБАЛЬТА(II)

<u>Хитрич¹ Н.В.</u>, Власенко² В.Г., Сейфуллина¹ И.И., Зубавичус³ Я.В., Левченков⁴ С.И., Скороход¹ Л.С. ¹Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, г. Одесса;

²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону; ³Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва; ⁴Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону khitrich@ukr.net

Комплексы [Co(S₂CNRR')₂], где $R = R' = CH_3$, C_2H_5 , n- C_3H_7 , n- C_4H_9 , $CH_2C_6H_5$; $RR' = (CH_2)_5$, $(CH_2)_6$, $(CH_2)_2O(CH_2)_2$) были синтезированы взаимодействием водных растворов $CoCl_2$ и дитиокарбаматов натрия при pH = 6-7 на воздухе. Их состав и индивидуальность подтверждены методами элементного и рентгенофазового анализов.

По данным ИК спектроскопии в соединениях [Co(S₂CNRR')₂] реализуется бидентатная координация дитиокарбаматных лигандов. Полосы с максимумами поглощения в области $1486-1525 \, \text{сm}^{-1}$, $983-1005 \, \text{сm}^{-1}$ и $359-372 \, \text{сm}^{-1}$ отнесены к v(C-N), v(C=S) и v(Co-S), соответственно.

Невозможность получения кристаллов, пригодных для РСА из-за высокой склонности указанных соединений к окислению при растворении в органических растворителях побудила нас использовать метод EXAFS спектроскопии для определения структурных параметров ближайшего окружения кобальта(II) в этих соединениях.

Энергетическое положение предкраевых пиков, тонкая структура XANES CoK-края рентгеновских спектров поглощения комплексов [$Co(S_2CNRR')_2$], а также высокая интенсивность предкраевого пика при 7110 эВ однозначно указывают на искаженное плоскоквадратное строение координационного узла CoS_4 . Этот вывод подтвержден и анализом СДО исследуемых соединений в видимой области. Спектры имеют вид, характерный для плоскоквадратных комплексов кобальта(II) с симметрией D_{2h} . Полосы с максимумом при 15300–15625 см⁻¹

отнесены к d-d-переходам ${}^2B_{1g} \leftarrow {}^2A_g$ $(d_x{}^2 - y^2 \rightarrow d_{xy})$ и ${}^2B_{3g} \leftarrow {}^2A_g$ $(d_{xz} \rightarrow d_{xy})$, а плечи при ~ 20400 см⁻¹ и ~ 25000 см⁻¹ – к переходам с переносом заряда от металла к лиганду ${}^2B_{2u} \leftarrow {}^2A_g$ $(d_{xz} \rightarrow L \ (\pi^*))$ и ${}^2B_{3u} \leftarrow {}^2A_g \ (d_{yz} \rightarrow L \ (\pi^*))$, соответственно.

Величины эффективных магнитных моментов дитиокарбаматов кобальта(II) при T=292.5~K лежат в пределах 2.19–2.45~M.Б., что соответствует одному неспаренному электрону для низкоспиновых комплексов кобальта(II) (S=1/2) с плоскоквадратным строением координационного полиэдра.

Сравнительный анализ ИК спектров дитиокарбаматов кобальта(II) и кобальта(III) с одинаковыми заместителями у атомов азота показал, что их спектры практически полностью геометрические совпадают. Следовательно, И параметры дитиокарбаматных лигандов, установленные для [Co(S₂CNRR')₃] будут достаточно близкими. методом PCA Согласно литературным данным, в дитиокарбаматах кобальта(III) семь атомов $CoS_2CNC_2...$ лежат практически в одной плоскости. Средние величины длин связей Co-S составляют 2.270 Å, C-N -1.322 Å, C-S – 1.715 Å и N-R – 1.475 Å. Дитиокарбаматные лиганды – стереохимически жесткие и можно полагать, что они будут практически неизменными при переходе от кобальта(III) к кобальту(II), трансформироваться будет в основном ближайшее атомное окружение кобальта(II).

Количественные характеристики локального атомного строения дитиокарбаматов кобальта(II) получены из анализа EXAFS Со *К*-края рентгеновских спектров поглощения этих соединений. Модули Фурье-трансформант $(M\Phi T)$ состоят из основного пика при r = 1.80 Å, который соответствует рассеянию на ближайших координационных сферах, состоящих из атомов серы, и пика при r = 2.34 Å, который в соответствии со фрагмента S_2 CNRR', можно отнести строением углерода, ближайшим к кобальту(II). Анализ МФТ показал, что вокруг кобальта(II) на расстояниях 2.22-2.26 Å находятся четыре атома серы и на расстояниях 2.73-2.74 Å два атома углерода двух фрагментов S_2CNRR' .

Таким образом, впервые удалось достоверно определить длины связей Co-S в нейтральных комплексах $[Co(S_2CNRR')_2]$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ (Me₂SiO)₄ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

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

В работ рентгеноспектральному продолжение ПО электронного исследованию строения различных кремнийорганических соединений [1,2] изучена электронная структура циклического метилсилоксана (Me₂SiO)₄ методами рентгеновской флуоресцентной спектроскопии И теории функционала плотности. На основе расчетов проведен анализ состава МО и построен теоретический $SiK\beta_1$ -рентгеновский Для расчетов эмиссионный спектр. были использованы программа Gaussian-03, гибридный BP86 функционал и TZVP базис.

На рис. 1 приведены экспериментальный рентгеновский $SiK\beta_1$ -спектр эмиссионный (Me₂SiO)₄парциальные распределения электронной плотности различной симметрии для молекулу. Сопоставление атомов, входящих В $SiK\beta_1$ -спектра экспериментального теоретическим (распределение Si-р AO), демонстрирует, что проведенный нами расчет хорошо передает как форму, так и энергетическую структуру $SiK\beta_1$ -спектра.

Анализ электронного строения (Me₂SiO)₄, проведенный на основе подтвержденный рентгенспектральным расчетов И экспериментом, позволил сделать выводы, что силоксановая связь (Si-O) образуется за счет σ-связывания s и p-электронов Si с Соответствующие р-электронами кислорода. взаимодействиям компоненты $SiK\beta_1$ -спектра отражают СВЯЗЬ о-типа s-электронов атома кремния с s-электронами атома кислорода, практически без участия электронов углерода (пик А). Пик **B** $SiK\beta_1$ -спектра обусловлен, в основном, химической связью атома кремния с атомами углерода метильных групп.

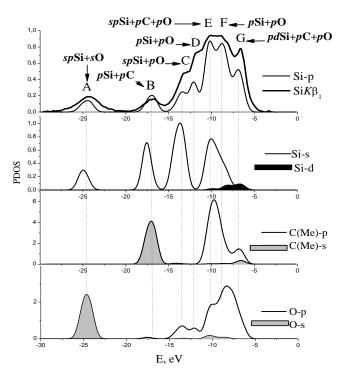


Рис. 1. Рентгеновский эмиссионный $SiK\beta_1$ -спектр (Me_2SiO)₄ и парциальные распределения электронной плотности различной симметрии.

Компоненты \mathbf{C} , \mathbf{D} отражают преимущественно взаимодействия \mathbf{s} и \mathbf{p} электронов кремния и \mathbf{p} -электронов кислорода. Проявление максимумов \mathbf{E} и \mathbf{F} определяются химическими связями атома кремния \mathbf{c} атомами как кислорода, так и углерода. Коротковолновый компонент спектра \mathbf{G} отражает химические π - связи \mathbf{Si} - \mathbf{C} , \mathbf{c} участием \mathbf{d} -состояний атомов кремния.

- 1. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. Исследование электронного строения дифенилсилана методами функционала плотности и рентгеновской эмиссионной спектроскопии// Физика твердого тела 2012, Т. 54, С.1971-1976.
- 2. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. Исследование электронного строения фенилсиланов методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов// Журнал структурной химии, 2012, Т.53, №5, С.896-903.

МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ ТРИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Бурлов¹ А.С., Власенко² В.Г., Зубавичус³ Я.В., Гарновский⁴ Д.А., Левченков⁴ С.И., Ураев¹ А.И., <u>Мащенко¹ С.А.</u>, Лифинцева⁵ Т.В. 1 *НИИ физической и органической химии ЮФУ*,

г. Ростов-на-Дону;

²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

³Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва; ⁴Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону; ⁵ЮФУ, факультет естествознания, г. Ростов-на-Дону. anatoly.burlov@yandex.ru

Взаимодействием тридентатного азометинового лиганда — продукта конденсации 2-тозиламинобензальдегида и 2-амино-5-хлор-тиофенола с ацетатами меди и никеля получены биядерный (I) и моноядерные (II, III) комплексы.

(M=Cu) диамагнитен Комплекс І уже комнатной при температуре, что свидетельствует о его димерном строении и антиферромагнитного обменного наличии сильного взаимодействия между атомами меди. Перекристаллизация I из пиридина приводит к образованию моноядерного комплекса II, для которого $\mu_{9\varphi\varphi}$ =1.75 М.В. (294 K) и не меняется с понижением температуры. Комплекс никеля III парамагнитен µ_{эфф}=2.83 М.В. (294 К) и также не меняется с понижением температуры, что свидетельствует о его мономерном строении.

Строение комплексов I-III доказано методом рентгеновской спектроскопии поглощения из анализа EXAFS.

Количественные результаты локальной атомной структуры в комплекса **IVa** приведены в таблице 1. Из данных табл. 1 видно,

что комплекс имеет первую КС, состоящую из двух атомов азота на расстоянии 1.94 Å и двух атомов серы на рестоянии R=2.22 Å. Молекулы комплексов имеют димерную структуру с близкими Cu...Cu R=2.84 Å. Такое относительно короткое расстояние может указывать на значительный перегиб вдоль мостиковых атомов серы комплекса около 80 град.

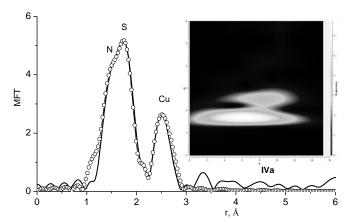


Рисунок 2. МФТ EXAFS Cu*K*-края поглощения для комплекса меди **IVa**. На вставках показана соответствующая WT-карта.

Таблица. Параметры локальной структуры комплекса меди **IVa**. (R-межатомные расстояния, N- координационное число, σ^2 - фактор Дебая-Валлера. \Re -фактор.)

образец	N	R, Å	DW, Å ²	КС	R, %
IVa	2	1.94	0.0040	N/O	3.4
	2	2.22	0.0050	S	
	1	2.84	0.0060	Cu	

ΔR=0.965 - 2.177 Å, окно- Hanning

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 «Разработка методов получения хим. веществ и создания новых материалов», грантов президента РФ НШ-927-2012.3 и РФФИ (13-03-00171а, 12-03-00462a, 11-03-00475a).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛПОЛИЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Подсухина С.С., Козинкин А.В., Власенко В.Г., Куликова О.В. *НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону* sveto4ka1189@mail.ru

эмиссионной спектроскопии рентгеновской приближении квантово-химических расчетов В функционала плотности проведено исследование электронного строения ряда карбонильных и карбидо(нитридо)карбонильных полиядерных комплексов железа $Fe_nA(CO)_m$, где (A=N, C), n=1-6, m=5-16. Для всех рентгеновских FeКβ₅-спектров исследованных энергетические соединений показано, ЧТО характеристики компонент спектров определяются уровнями лигандов, слабо возмущенных взаимодействиями с АО металла. В спектрах проявляется аддитивность вкладов от карбонильных лигандов и атома углерода (азота) кластерного фрагмента.

Компонент А в спектрах (рис.1) указывает на значительную 3d AO железа, гибридизацию 4p И величина определяется симметрией окружения атомов металла и металлметалл взаимодействием. Компонент Б в основном определяется проявлением взаимодействий 4р АО Fe с 5 о СО групп. Часть МО 4p+3d гибридизацией. компоненты также связана c Компонент **B** соответствует s_{σ} - взаимодействию 4р AO Fe с 4σ CO групп. Компонент \mathbf{A}' отражает в основном гибридизацию $4p_z$ и $3d_z^2$ AO железа, и в меньшей степени $4p_v$ и $4p_x$ с $3d_{xz}$, $3d_{xy}$ AO Fe.

Установлено, ЧТО химическая СВЯЗЬ металла атомов карбонильными лигандами В определяется основном дотацией электронной плотности от СО лигандов на переходной металл и π – обратной дотацией от металла к карбонильному B спектрах карбидо(нитридо)карбонильных полиядерных комплексов $Fe_4N(CO)_{12}$, $Fe_5C(CO)_{15}$, $Fe_6C(CO)_{16}$ можно выделить проявление химической связи атома углерода или азота кластерного фрагмента с атомами железа полиэдра, причем соответствующие 2pC и 2pN AO лежат на 2.2-2.4 эВ выше по энергии, чем 5σ CO лигандов.

карбидокарбонильных Для полиядерных комплексов $Fe_6C(CO)_{16}$ $Fe_5C(CO)_{15}$ проведен детальный анализ железа гибридизации И 3d AO 4p сопоставлении В индивидуальными особенностями Fe*K*β₅-спектров ЭТИХ соединений.

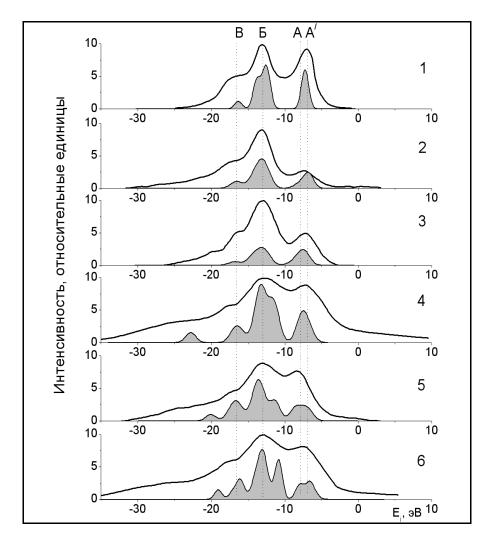


Рис.1. Рентгеновские эмиссионные $FeK\beta_5$ -спектры и рассчитанные плотности состояний Fe(p) для всех исследованных соединений $1\text{-Fe}(CO)_5$, $2\text{-Fe}_2(CO)_9$, $3\text{-Fe}_3(CO)_{12}$, $4\text{-Fe}_4N(CO)_{12}$, $5\text{-Fe}_5C(CO)_{15}$, $6\text{-Fe}_6C(CO)_{16}$.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТРОЯДЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ ЭТИЛИРОВАНИЯ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ FE(II)

Ельцов¹ И.В., Вершинин² М.А., Бурдуков² А.Б.

¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск;

²Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск eiv@fen.nsu.ru

В ходе исследования способов модификации ребра Cl_2Gm в в трис-диоксиматном клатрохелате $FeBd_2(R^1R^2Gm)(BF)_2$ (где Bd^{2-} и Cl_2Gm^{2-} дианионы α -бензилдиоксима и дихлорглиоксима) были выделены новые соединения — продукты свободно-радикального этилирования. Определение состава и строения проводилось с использованияем спектроскопии ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F , ^{15}N .

Pис. 1. Продукты этилирования клатрохелата $FeBd_2GmCl_2(BF)_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант - 13-03-00702).

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

<u>Минникова Н.В.,</u> Касаткина Т.Б., Левашов А.С., Горохов Р.В., Буков Н.Н.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар tatiana_kasat@mail.ru

Сегодня в России имеется более 700 тыс. км трубопроводов, из них более половины повреждено внутренней коррозией. металлических труб Скорость коррозии используемых хозяйственных коммуникациях составляет от 2 до 13 мм/год [1]. Наиболее целесообразна существующих замена стальных конструкций на стеклопластиковые или армированные полиэтиленовые трубы [2]. В плотной городской и промышленной застройке, как правило, едистваенновозможным является метод бестраншейного восстановления трубопроводов с использованием мягких полимерных рукавов [3].

В основе технологии лежит ввод трехслойного полимерного рукава, пропитанного эпоксидным компаундом внутрь старого горячим трубопровода последующее отверждение его теплоносителем (воздух или вода) при температуре 85-90°C. восстановить работу труб метод позволяет коррозионными сквозными разрушениями диаметром до 50 мм. Полученная таким образом новая полимерная труба становится самостоятельно способна выдерживать давление до 15 атм. Следует отметить, что в настоящее время ремонт методом санации возможен только для трубопровода холодного водоснабжения.

Исходя из вышеизложенного, актуальной является задача разработки нового полимерного композита для санации трубопроводов горячего водоснабжения, отвечающего следующим требованиям: высокой адгезией полимера к несущему слою, стойкостью к воздействию высокотемпературных водных сред, стойкостью к термоокислительной деструкции, гибкостью, длительным временем жизни и сравнительно низкой вязкостью в неотвержденном состоянии.

Перечисленным требованиям отвечают композиционные материалы на основе эпоксидных смол. Проведенные нами исследования показали, что материалы, отвержденные аминными отвердителями в нормальных условиях подвергаются гидролизу, их деструкция начинается уже после 18 часов испытаний в автоклаве при воздействии перегретой до 160°C воды.

Замена отвердителей, а также изменение параметров отверждения, позволило получить материалы, не подвергающиеся термоокислительной деструкции при длительном воздействии перегретой воды.

Степень полимеризации образцов, отвержденных при разных температурах, была определена по уменьшению интенсивности колебаний остаточных эпоксидных групп методом ИК-спектроскопии.

Проведенный термогравиметрический анализ образцов отвержденных композитов показал, что деструкция созданных нами материалов на воздухе начинается при температуре 220°C. Введение неорганических наполнителей повысила устойчивость композита к воздействию агрессивной среды.

Гравиметрические исследования полученных материалов показали, что на начальных этапах наблюдается увеличение массы образцов на 5% за счет влагопоглощения. На последующих этапах нашего исследования масса образцов оставалась постоянной, что свидетельствует об устойчивости созданных композитов к воздействию перегретой воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ ГРАНТ №13-03-00833 A

- 1. Салиев Э.И., Надежность как базовый элемент качества систем водоснабжения / Э.И.Салиев И.В., Николенко, Э.У. Гаффарова // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. 2012. №12. С. 322 334
- 2. Глухова О.В., Фаттахов М.М. Эфективность применения трубопровода из полиэтиленовых // Нефтегазовое дело. 2006. №3. С. 2-9.
- 3. Коринько И.В. Повышение эксплуатационной надежности систем водоотведения // Коммунальное хозяйство городов. 2003. №2. С. 337 340.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Волынкин¹ В.А., Кемельбеков² У.С., Шарапов¹ К.С. ¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар; ²Южно-Казахстанский государственный университет им М. Ауезова, г. Шымкент

Молекулярные комплексы включения типа «хозяин-гость» в настоящее время вызывают повышенный интерес, в том числе в системах доставки лекарственных препаратов. Наиболее перспективными носителями для них считаются циклодекстрины [0].

Нами получены комплексные соединения β-циклодекстрина с 4-этинил-1-метил-пиперидин-4-олом, 1-(3-н-бутоксипропил)-4-винилацетилен-4-бензоилоксипиперидином, 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилокси-пиперидином.

Проведено полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР 1 Н и 13 С для β -циклодекстрина, 1-(3-н-бутоксипропил)-4-винилацетилен-4-бензоилоксипиперидина и остальных производных, а так же их комплексов включения.

Образование комплекса включения приводит к изменению химических сдвигов как протонов циклодекстрина, так и «гостя». Включение БВБП в полость β-циклодекстрина приводит к изменениям химических сдвигов протонов Н-3 и Н-5 β-ЦД, которые направлены во внутреннюю полость β-ЦД. В спектрах ROESY комплексов наблюдаются кросс-пики, соответствующие межмолекулярным взаимодействиям протонов 3H и 5H с протонами ароматического и пиперидинового колец молекул производных.

Пространственная «вытянутость» молекул рассматриваемых производных не исключает образования комплексов со стехиометрией как 1:1, так и 1:2 [0].

Проведен анализ возможности координации βциклодекстрина с с 4-этинил-1-метил-пиперидин-4-олом, 1-(3-нбутоксипропил)-4-винилацетилен-4-бензоилоксипиперидином, 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилокси-пиперидином на основании расчетов равновесной геометрии комплексов различного типа и состава методом РМ3.

оптимизация равновесной геометрии Проводилась ДЛЯ состава 1:1 И 1:2 c различным комплексов взаимным β-циклодекстрина. расположением колец Результаты моделирования показывают, что для 1-(3-н-бутоксипропил)-4винилацетилен-4-бензоилоксипиперидина и 1-(2-этоксиэтил)-4этинил-4-бензоилокси-пиперидина наиболее вероятным является образование комплексного соединения состава 1:2 между одной молекулой «гостя» и двумя молекулами β-ЦД, расположенными симметрично по отношению друг к другу.

Для комплексного соединения β-циклодекстрина с 4-этинил-1-метил-пиперидин-4-олом наиболее вероятным является комплекс состава 1:1, что согласуется с данными ROESY.

Результаты проведенного исследования местноанестезирующей активности острой И токсичности 1-(3-н-бутоксипропил)-4-винилацетилен-4комплекса бензоилоксипиперидина с β-циклодекстрином показывают, что он вызывает более глубокую и более длительную по сравнению с (лидокаином, сравнения препаратами новокаином тримекаином) инфильтрационную анестезию при токсичности.

- 1. Jun Li. Cyclodextrin-based supramolecular architectures: Syntheses, structures, and applications for drug and gene delivery. // Adv. Drug Deliv. Reviews. -2008. -V. 60(9). -P. 1000-1017.
- 2. Carolina Jullian, Sebastian Miranda, Gerald Zapata Torres, Fernando Mendizabal, Claudio Olea Azar. Studies of inclusion complexes of natural and modified cyclodextrin with catechin by NMR and molecular modeling. // Bioorganic and Medicinal Chemistry. 2007, V-15, P-3217-3224.

РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛООБМЕНА Mg-ОКТАФЕНИЛТЕТРААЗАПОРФИНА С СОЛЯМИ d-METAЛЛОВ В DMFA

Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново svvr@isc-ras.ru

Металообмен является наиболее важным типом реакций в биохимических реакциях образования металлоферментов и их функционирования. Реакции металлообмена в порфиринах протекают в биосистемах животных и растений и играют важную роль в регулировании процессов жизнедеятельности. Данный тип реакций относится ассоциативночислу сложных К диссоциативных химических реакций обмена ионами металлов в лигандах. В общем виде уравнение реакции металлообмена можно написать следующим образом:

$$MgP + MCl2(solv)n-2 \Leftrightarrow MP + MgCl2(solv)n-2$$
 (1)

Спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена Mg-октафенилтетраазапорфина (MgOPhTAP) с хлоридом цинка, кобальта и меди в DMFA, определены кинетические и энергетические параметры реакции металлообмена.

MgOPhTAP

Установлено, что скорость реакции металлообмена MgOPhTAP с CuCl₂ и CoCl₂ в DMFA описывается уравнением первого порядка по концентрации Mg-комплекса. Порядок реакции по соли в обоих случаях равен единице. Выявлено, что в обоих случаях реакция протекает по ассоциативному механизму [1].

В ходе изучения реакции переметаллирования MgOPhTAP с $CuCl_2$ и $CoCl_2$ в DMFA установлено, что металлообмен с первой солью протекает быстрее, чем со второй в 15 раз. Реакция металлообмена MgOPhTAP с $ZnCl_2$ протекает в DMFA крайне медленно. Выявлено, что в ходе реакции металлообмена MgOPhTAP с $CoCl_2$ в DMFA образуется комплекс Co(II)OPhTAP [2].

Данная работа вносит фундаментальный вклад в область координационной химии порфиринов, т.к. реакции обмена макроциклических ионами металлов В лигандах широко разработки новых методов создания используются ДЛЯ селективных рецепторов под определенный тип субстрата, при труднодоступных комплексов природных синтезе порфиринов, при обмене, синтетических изотопном при конструировании металлических кластеров и функциональных металлоорганических соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 11-03-00003-а, 12-03-00775-а), Программа Президиума РАН №24 «Нанолекарства и их адресная доставка» и Программы №6 ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».

- 1. Березин М.Б., Звездина С.В., Березин Б.Д. О механизме металлолигандного обмена у природных порфиринов кадмия. // Коорд. химия. 2007. Т.33. № 7.
- 2. Чижова Н.В., Хелевина О.Г., Кумеев Р.С., Березин Б.Д., Мамардашвили Н.Ж. Синтез и спектральные свойства комплексов Co^{2+} и Co^{3+} с октаарилтетраазапорфиринами. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 11.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДИГЛИКОЗИДА ХЕДЕРАГЕНИНА С БРОМГЕКСИНОМ

 Φ илонова 1 О.В., Лекарь 1 А.В., Борисенко 1 С.Н., Максименко 1 Е.В., Яковишин 2 Л.А., Гришковец 3 В.И., Борисенко 4 Н.И.

 1 НИИ физической и органической химии ${\cal H}\Phi$ У,

г. Ростов-на-Дону;

²Севастопольский национальный технический университет,

г. Севастополь;

³Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь;

 4 Эколого-аналитический центр \mathcal{W} \mathcal{Y} , г. Ростов-на-Дону boni@ipoc.rsu.ru

Терапевтические дозы лекарственных веществ можно снижать посредством их молекулярного инкапсулирования[1]. В качестве молекулярных носителей лекарственных веществ (фармаконов) в работе использован 3-О- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-О- α -L-арабинопиранозид хедерагенина (RaHed), в качестве фармакона — муколитический препарат бромгексин(BG).

В данной работе комплексообразование RaHed и BG изучено с использованием масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением[2]. Измерения проведены на масс-спектрометре «Bruker Daltonics micrOTOF-Q».

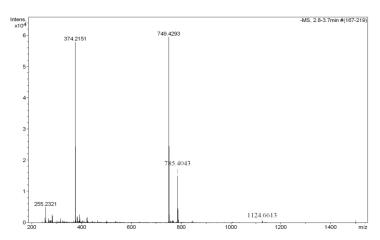


Рис. 1. Масс-спектр комплекса RaHed и BG в режиме регистрации отрицательных ионов.

Масс-спектры ESI-MS подтверждают наличие различных видов нековалентных взаимодействий между молекулами RaHed и BG. В режиме регистрации отрицательных ионов установлено образование комплекса RaHed и BG в соотношении 1:1 с m/z 1121.66 который приписан строению комплекса $[M_{RaHed} + M_{BG} + H]^{-}$ (рис.1). При этом пик максимальной интенсивности в массспектре отрицательных ионов отвечает однозарядному депротонированному иону RaHed с m/z 749,43 [M_{RaHed}-H]⁻. Зарегистрирован двухзарядный депротонированный ион RaHed c m/z 374,22 $[M_{RaHed}-2H]^2$ -. В масс-спектрах наблюдается также сигнал иона димера RaHed $[2M_{RaHed}-H]^-$ и $[2M_{RaHed}-2H]^{2-}$ с m/z1499.86.

В режиме регистрации положительных ионов пиков, относящихся к образованию комплекса RaHed и BG, не установлено.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-01318, 13-03-12271 (ОФИ-м), ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России» г/к 16.740.11.0600, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-927.2012.3 и гос. задания ВУЗам на 2013 год (проект 3.5193.2011).

- 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. Lekar A.V., Yakovishin L.A., Borisenko S.N., Vetrova E.V., Borisenko N.I. Complexation of antibiotic levomycetin (chloroamphenicol) with a-hederin and hederasaponin C under the conditions of electrospray ionization // Journal of Analytical Chemistry, 2011. V. 66, N. 14.p. 1437–1440.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ И ЦИНКА С ДИАНИЛИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

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

В настоящей работе представлены результаты синтеза и кристаллической структуры координационных малоизученными цинка никеля И c дианилиновыми производными, интерес к которым вызван не неожиданными структурными композициями, но и потенциально свойствами, получения полезными что важно ДЛЯ материалов на их основе.

Взаимодействием суспензии Ni(NO₃)₂·6H₂O с 4,4-диаминодифенилметаном (DDM) (соотношение компонентов и 1:1, и 1:2) ацетонитрила среде медленном добавлении при диметилформамида до полного растворения твердой фазы и выдерживании раствора в течение нескольких суток выделены монокристаллы соединения $[Ni(DDM)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ (I). По данным PCA, в структуре I атом Ni (в центре инверсии) координирован по вершинам искаженного октаэдра симметрично связанными атомами N аминогрупп монодентатного лиганда DDM, атомами О нитратогрупп и молекул H_2O (Ni-N 2.119(2), $Ni-O(NO_3)$ 2.122(2), $Ni-O_w$ 2.047(2)Å, углы при атоме Ni варьируют в интервале 85.06 ° -94.92°) (рис.1). Концевые атомы азота DDM участвуют в водородных связях с молекулами H₂O соседнего комплекса в качестве акцептора протонов, приводит к формированию супрамолекулярных циклов, в состав которых входят по два иона Ni^{2+} и лиганда DDM. Циклы объединяются через ионы Ni^{2+} в бесконечные цепочки.

Реакцией безводного $ZnCl_2$ с 2,2-оксидианилином (ODA) при соотношении 1:2 в растворе изо-пропанола в условиях медленной кристаллизации выделено соединение [$ZnCl_2(ODA)$] (II). В структуре II реализуются циклические фрагменты, в формировании которых участвуют аминогруппы. Циклы состоят

из 2-х тетраэдрических комплексов хлорида цинка с атомами азота от двух бидентатно-мостиковых лигандов оксидианилина (рис. 2). В искаженном тетраэдре [$ZnCl_2N_2$] средние значения расстояний Zn-N и Zn-Cl составляют соответственно 2.067 и 2.227Å, углы при атоме Zn изменяются от 103.87 до 114.74°. Цикл имеет собственную симметрию \overline{I} и размер 4.995Å (расстояние Zn(1) ...Zn(1a)) х 5.827Å (расстояние O(1)...O(1a) между атомами O двух лигандов). Циклы удерживаются в структуре за счет водородных связей N-H...Cl, что приводит к образованию супрамолекулярного каркаса.

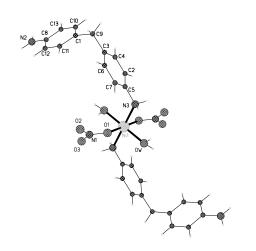


Рис.1. Координационное окружение окружение Ni²⁺ в I.

Рис.2. Фрагмент структуры II.

Отметим, что в соединениях с подобными дитопными лигандами (4,4-дипиридил, пиразин и их производные), в отличие от результатов, представленных в данной работе, реализуются цепочечные структуры, а органический лиганд проявляет только бидентатную функцию по отношению к металлу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект№ 06-03-32460) и в рамках программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ SnCl₄: ZnCl₂: Et₂NH МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

<u>Левашов А.С.</u>, Бурый Д.С., Кашаев Д.В. Кубанский государственный университет, г. Краснодар aslevashov@mail.ru

Ранее нами разработан удобный метод синтеза тетраалкинилидов олова, заключающийся во взаимодействии тетрахлорида олова с 1-алкинами в присутствии эквимольного количества комплексного соединения хлорида цинка с диалкиламином [1].

Целью данной работы было установление структуры промежуточных комплексов системы $SnCl_4: 4\ ZnCl_2: 8\ Et_2NH$, находящейся в равновесном состоянии в среде ароматического растворителя, методом 1H , ^{13}C , $^{119}Sn\ MP$ спектроскопии для определения возможных путей протекания реакции алкинилирования тетрахлорида олова.

Для достижения поставленной цели применялся комплекс ЯМР методов: DEPT(45, 90, 135), NOESY, COSY, HMQC. реакционной Моделирование смеси проводили дейтеробензола. Комплекс хлорида цинка с диэтиламином состава 1:2 получали при нагревании, после чего добавляли расчетное количество тетрахлорида олова при комнатной температуре. На спектре NOESY видно наличие двух различных структур диэтиламина, соответствующих, по-видимому, комплексным соединениям состава $SnCl_4$: Et_2NH и $ZnCl_2$: Et_2NH . В спектрах ¹³С ЯМР наблюдается расщепление некоторых сигналов на ядрах олова, что позволило при помощи анализа двумерных спектров сделать соотнесение всех сигналов.

Работа выполнена на базе оборудования НОЦ "ДССН" ЦКП КубГУ с использованием прибора ЯМР JEOL Delta ECA-400.

1. Андреев А.А., Комаров Н.В., Левашов А.С. Способ получения трии тетраорганилалкинилолова. Патент на изобретение №2317993, заявка №2006126447/04 20.07.2006 Россия МПК С 07 F 7/22. Опубликовано 27.02.2008, Бюл. №6

МАЅ ЯМР ³¹Р СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИТИОФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Родина Т.А.

Амурский государственный университет, г. Благовещенск t-rodina@yandex.ru

Препаративно выделены кристаллические дитиофосфаты платины(II), $[Pt{S_2P(O-sec-C_4H_9)_2}_2]$ (I) и $[Pt{S_2P(O-iso-C_4H_9)_2}_2]$ (II), спектральные свойства которых изучены методом ³¹P MAS ЯМР спектроскопии. Присутствие единственного сигнала в центре тяжести MAS ЯМР ³¹Р спектров (рис. 1) свидетельствует о структурной равноценности Dtph групп в составе комплексов I и II. При этом сигнал ³¹Р в спектре образца Ia, осажденного из водной фазы, представляет собой суперпозицию двух резонансных линий (рис. 1 ϵ , ϵ) с δ = 104.1 и 102.9 м.д. и одинаковой интегральной интенсивностью. Хим. сдвиг менее экранированного резонансного сигнала (104.1 м.д.) близок к значению δ^{-31} Р образца Іb, полученного кристаллизацией из этанола. Присутствие другого резонансного сигнала ^{31}P с $\delta =$ 102.9 м.д. свидетельствует о существовании второй формы комплекса $[Pt{S_2P(O-sec-C_4H_9)_2}_2]$, которая при кристаллизации переходит в первую.

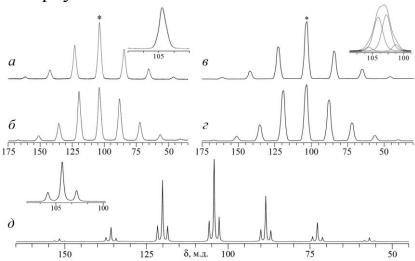


Рис. 1. Спектры MAS ЯМР 31 Р [Pt{S₂P(O-sec-C₄H₉)₂}₂}], перекристаллизованного из этанола (a, δ) и осажденного из водной фазы (a, a) и [Pt{S₂P(O-iso-C₄H₉)₂}₂] (a). Частота вращения образцов: 2.8 (a, a) и 2.3 кГц (a, a). Число накоплений составляет 600 (a, a), 1024 (a, a) и 32 (a). Сигналы в центре тяжести спектров отмечены звездочками.

В спектре $[Pt{S_2P(O-iso-C_4H_9)_2}_2]$ сигнал ³¹P представляет собой триплет линий c соотношением интегральных интенсивностей 1:4:1 (рис. 1∂). Наблюдаемая мультиплетная структура сигнала ³¹Р является результатом спин-спинового взаимодействия ядер ³¹P и ¹⁹⁵Pt ($\mu = 0.60950$ Я.М., $I = \frac{1}{2}$), которое $^{2}J(^{31}P-^{195}Pt)$ CCB характеризуется константой Интегральные интенсивности сателлитных сигналов хорошо согласуются с природным содержанием нуклида ¹⁹⁵Pt (33.832) ат.%). Напротив, в спектре комплекса I мультиплетная структура сигнала ³¹P не наблюдается из-за значительной ширины линии (рис. 1). Так, обсуждаемый 31 P сигнал (1w = 370 Hz) уширен $\sim в 9$ раз по сравнению со спектром II (lw = 42 Hz). Такая большая ширина линии может быть объяснена наличием двух хиральных центров в $(sec-C_4H_9O)_2P(S)S^-$ лиганде, что приводит к дисперсии химического сдвига ЯМР ³¹Р.

Таблица 1. Параметры ЯМР ³¹Р кристаллических диалкилдитиофосфатов платины(II) относительно 85% H₃PO₄

COLIMIEME	³¹ P				
СОЕДИНЕНИЕ	δіѕо, м.д.	² J ³¹ P– ¹⁹⁵ Pt, Гц	δ _{aniso} , м.д.	η	
Ib. $[Pt{S_2P(O-sec-C_4H_9)_2}_2]$	104.1	~414	-43.3 ± 0.2	0.89 ± 0.02	
Ia. $[Pt{S_2P(O-sec-C_4H_9)_2}_2]$	102.9		-42.3 ± 0.2	0.85 ± 0.02	
II. $[Pt{S_2P(O-iso-C_4H_9)_2}_2]$	104.3	443.2 ± 0.5	-38.1 ± 0.1	0.73 ± 0.01	

Форма MAS ЯМР ³¹Р спектров свидетельствует о близости тензора хим. сдвига ³¹Р к случаю ромбической симметрии (рис. 1). Для количественной характеристики анизотропии хим. сдвига ³¹Р выполнено построение диаграмм χ^2 -статистики как функции анизотропии хим. сдвига ³¹Р, $\delta_{aniso} = (\delta_{zz} - \delta_{iso})$ и параметра асимметрии, $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$. Полученные значения $\eta = 0.89$ (*Ib*), 0.85 (*Ia*) и 0.73 (II) свидетельствуют о преимущественно ромбическом характере тензора хим. сдвига ³¹Р. Эти данные близки значениям η для ранее исследованных кристаллических ди-*цикло*-гексил- (0.98) и ди-*изо*-пропил- (0.75) дитиофосфатных комплексов платины(II) [1].

1. Иванов А.В., Луценко И.А., Иванов М.А. и др. // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 8. С. 591–600.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Андрийченко Е.О., Зеленов В.И., Тихонова Н.В., Стороженко Т.П.

Кубанкский государственный университет, г. Краснодар const-91@mail.ru

Цель настоящего исследования — выявить оптимальное значение параметров электрохимического синтеза комплексных соединений меди (II) с глутаминовой кислотой.

Проведенные исследования позволили установить, что наиболее приемлемым значением плотности электрического тока является величина, равная 5MA/cm^2 , т.к. при более высоких значениях этого параметра наблюдается эрозия электродов, а если значения менее указанной величины, то, скорость реакции крайне мала.

Время синтеза -1 ч. - было выбрано исходя из того, что, вопервых, при работе с другими аминокислотами синтез проводился в течение такого же времени, что позволяет сравнивать результаты, и во-вторых, при большом времени синтеза наблюдается поляризация электродов, и скорость падает до крайне низких значений.

Синтезированные соединения накапливались в растворах, из которых выпадал осадок ярко-синего цвета. В результате проведенных синтезов были получены два типа соединений с соотношением металл-лиганд 1:1 и 1:2 соответственно.

В инфракрасных спектрах синтезированных соединений в области $1700-1200~{\rm cm}^{-1}$ имеются значительные различия, что позволяет предположить различное строение для полученных веществ.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР (¹H, ¹³C, ¹⁵N) КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ХИНОЛИНАМИ

Сахаров С.Г., Ковалев В.В., Горбунова Ю.Е., Кокунов Ю.В. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва sakharov@igic.ras.ru

Большинство работ по химии координационных полимеров, перспективных с точки зрения создания новых материалов вполне объяснимо, c связаны, что синтезом рентгеноструктурным анализом соединений. При ЭТОМ ДЛЯ цепей полимерных зачастую используются дитопные лиганды с гетероциклическими атомами азота. Цель настоящей работы – выяснить информативность спектров ЯМР в растворе при комплексообразовании N-содержащих соединений с нитратом серебра. Это, на наш взгляд, является важным для контроля хода синтеза конечных продуктов реакции.

соединений качестве модельных выбраны синтезированные нами комплексы AgL_2NO_3 , где L = хинолин и8-метилпроизводные. Запись спектров его 2-, 4-И свободных лигандов и комплексов в ацетонитрильных растворах 13 C. ^{15}N ¹H, на ядрах производилась использованием современных импульсных последовательностей: DEPT, HMQC, НМВС и др. Соединение с 2-метилхинолином изучено также методом РСА. Данные спектров ЯМР согласуются с результатами РСА. Из анализа спектров ЯМР следует, что существенное изменение хим.сдвигов по сравнению с сигналом свободного лиганда наблюдается лишь для ядер ¹⁵N. При этом сдвиг сигнала в спектре ЯМР¹⁵N в сильное поле при координации хинолина составляет свыше 20 м.д. Полученные результаты, как и ранее полученные нами данные в отношении комплексов нитрата серебра с лутидинами [1] показывают, что параметры ЯМР ¹⁵N весьма чувствительны даже к однотипным гетероциклическим молекулам.

1. Сахаров С.Г., Ковалев В.В., Горбунова Ю.Е., Кокунов Ю.В.// Коорд. химия. 2013. 39. №2. С. 98-104.

КИНЕТИКА КООРДИНАЦИИ ОКТА(п-БРОМФЕНИЛ)ТЕТРААЗАПОРФИРИНА ХЛОРИДАМИ МЕДИ, ЦИНКА И КОБАЛЬТА

Мальцева О.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново olga_toldina@mail.ru

Важнейшим координационным свойством порфиринов является их способность образовывать комплексные соединения со многими металлами Периодической системы.

Особенно благоприятны условия координации порфиринов солями двухзарядных ионов переходных металлов [1].

 $H_2TA\Pi(\pi-C_6H_4Br)_8$

Исследование комплексообразовани я тетраазапорфиринов с солями d-металлов показало, что существенное влияние на скорость реакции оказывают как состав и строение сольватокомплексов металлов в органических растворителях, так и электронное и пространственное строение порфиринового макроцикла [1-4].

Спектральный критерий прочности металлопорфирина, характеризующийся величиной гипсохромного смещения первой (батохромной) полосы поглощения комплекса относительно лиганда, применим к комплексам изученного нами окта(п-бромфенил)тетраазапорфирина. Установлено, что устойчивость комплексов азапорфирина увеличивается в ряду: Zn < Co < Cu.

d-металла целью природы оценки влияния способность координирующую окта(пбромфенил)тетраазапорфирина нами была изучена кинетика его комплексообразования с хлоридами Cu(II), Co(II) и Zn(II) в диметилформамиде. В ходе исследований нами выявлена сильная зависимость скорости реакции от природы металла и порфирина. Скорость реакции возрастает в ряду металлов: Cu < Co < Zn. Окта-бромфенильное замещение молекуле В снижает чувствительность лиганда к природе металла.

Подробнее результаты обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 11-03-00003-а, 12-03-00775-а), Программы Президиума РАН №24 «Нанолекарства и их адресная доставка» и Программы №6 ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».

- 1. Березин Б.Д. Координационная химия порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
- 2. Берсукер И.Б., Аблов А.В. Химическая связь в комплексных соединениях // Кишинев: Штиинца, 1962. С. 150-158.
- 3. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений // М.: Высшая школа, 1985. С. 184-213.
- 4. Голубчиков О.А., Березин Б.Д. Координационная химия сольватокомплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 234 с.

ХИНАЗОЛИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ КАК ЛИГАНДЫ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ

Громачевская 2 Е.В., Пушкарева 1 К.С., Осташко 1 М.А., Крапивин 2 Г.Д.

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар; ²Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

Pushkareva-kira@meil.ru

целью получения лигандных систем новых ДЛЯ комплексообразования, была нами проведена реакция взаимодействия антраниламида c орто-формилбензойными кислотами. Реакция проводилась в воде при температуре 90-95°C без использования катализаторов. При проведении реакции были производные хиназолиновые бензойной получены орто кислоты(2 а-g)

 $1 \text{ a-g} \qquad \qquad 2 \text{ a-g} \\ 1,2 \text{ a } R = R^{\mid} = H; \text{ b } R = H, \, R^{\mid} = NO_2 \, ; \text{ c } R = H, \, R^{\mid} = Cl; \text{ d } R = H, \, R = I;$

e R= Br, R^{\mid} =H; f R=R \mid =OCH₃; g R=H, R^{\mid} =OCH₃

Строение продуктов реакции доказано методами ИК, ЯМР 1 Н и масс-спектроскопией.

Синтезированные соединения являются полидентатными лигандами, что дает возможность получать комплексные соединения разного состава и строения.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Li⁺, Na⁺ И Ba²⁺ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Pt(II) С АЗОМЕТИНОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Ардашева Л.П.

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, г. Санкт-Петербург L ardasheva@mail.ru

Одна из значимых проблем супрамолекулярной химии – распознавание небольшими искусственными молекулами катионов щелочных и щелочноземельных металлов. В качестве связывающих субстратов для создания модельных рецепторных систем часто используют краун- и псевдокраун-эфиры.

Ранее было установлено, что структурные особенности нейтральных комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа обусловливают их использование в системе «хозяингость». Наличие «впадины» вблизи координированного атома металла способствует нековалентному связыванию частиц определенного размера с образованием аддуктов [1].

Очевидно, некоторых случаях объединение что В люминесцирующих молекул катионами c металлов фотофизических отразиться на параметрах испускающих соединений. Регистрируя изменения в спектрах возбуждения и испускания, а также время жизни, можно контролировать процесс образования аддуктов.

В докладе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств растворов комплексов Pt(II) с N,N'-бис(салицилиден)этилендиамином ([Pt(Salen)] (2), N,N'- бис(3-метоксисалицилиден)этилендиамином ([Pt(3-MeOSalen)] (1)) в присутствии катионов Li^+ , Na^+ и Ba^{2+} .

(1)
$$\bigcap_{OCH_3}^{CH=N}\bigcap_{N=HC}^{N=HC}$$
 $\bigcap_{H_3CO}^{CH=N}\bigcap_{N=HC}^{N=HC}$ (2)

Установлено, что для ацетонитрильного раствора комплекса [Pt(3-MeOSalen)] повышение концентрации всех использованных

катионов приводит к гипсохромному сдвигу спектров поглощения, возбуждения и люминесценции (рис. 1), а в случае добавленных $NaClO_4$ и $Ba(ClO_4)_2$ – к увеличению интегральной интенсивности и квантового выхода люминесценции (табл. 1).

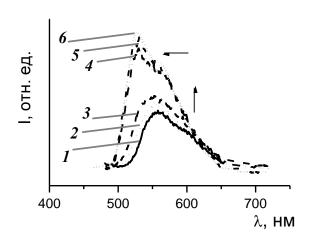


Рис. 1. Изменение спектра люминесценции [Pt(3с увеличением MeOSalen)] концентрации $Ba(ClO_4)_2$: $0.0, 2) 5 \cdot 10^{-7}, 3) 2.5 \cdot 10^{-6},$ $2.5 \cdot 10^{-4}$ 5) $2.5 \cdot 10^{-3}$, $5.0 \cdot 10^{-2}$ M. CH₃CN, λ_{BO36} = 337 нм, $C_{[Pt(3MeOSalen)]}$ $3.84 \cdot 10^{-5}$ M. воздушнонасыщенный раствор.

Добавление перхлоратов в растворы [Pt(Salen)] также сопровождается гипсохромным сдвигом спектров поглощения и возбуждения, но не влияет на спектр испускания и величину квантового выхода.

Таблица 2. Квантовый выход и $\lambda_{\text{макс.}}$ люминесценции комплексов Pt(II). CH₃CN, $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм, воздушно-насыщенный раствор.

1 t(11); C113 C1 (, 74B030.		227 mil, 2034) mile navem emilen parties.				
Соль		[Pt(3MeOSalen)],		[Pt(Salen)],		
		C = 3.84·	$10^{-5} \mathrm{M}$	$C = 4.34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$		
	<i>C</i> , M	$\lambda_{\text{make.}}$, HM	$arPhi_{ exttt{люм.}}$	$\lambda_{\text{Makc.}}$, HM	$\Phi_{\scriptscriptstyle m ЛЮМ.}$	
_	0.0	558	5.8·10-4	550	$9.6 \cdot 10^{-4}$	
LiClO ₄	$2,5 \cdot 10^{-6}$	557	5.7·10 ⁻⁴	550	$9.8 \cdot 10^{-4}$	
	$2.5 \cdot 10^{-1}$	548	5.4·10-4	550	$1.2 \cdot 10^{-3}$	
NaClO ₄	5.0.10-7	554	6.5·10-4	550	1.0.10-3	
	$2.5 \cdot 10^{-1}$	542	8.1.10-4	550	$1.1 \cdot 10^{-3}$	
Ba(ClO ₄) ₂	5.10-7	554	5.9·10 ⁻⁴	550	$1.1 \cdot 10^{-3}$	
	5.0.10-2	528	1.1.10-3	550	1.0.10-3	

Предполагается, что взаимодействие между комплексом [Pt(3MeOSalen)], имеющем в составе четыре атома кислорода, и катионом осуществляется по типу «ион-диполь», так же как и при участии краун-эфиров.

ОПИСАНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ЯМР ТРЕХСПИНОВОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛИЗМА ПРОИЗВЕДЕНИЯ ОПЕРАТОРОВ

Морозов М.Г.

Физический факультет ЮФУ, г. Ростов-на-Дону maxmorozov89@gmail.com

Представление трехспиновой модели на основе операторных произведений может быть выведено на основе анализа двухспиновой системы (рисунок 1). С помощью данной схемы можно успешно описывать современные многомерные трехрезонансные эксперименты.

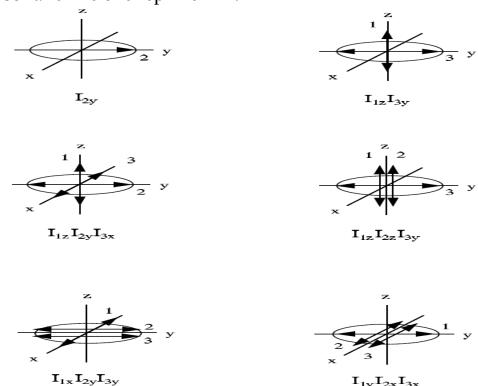
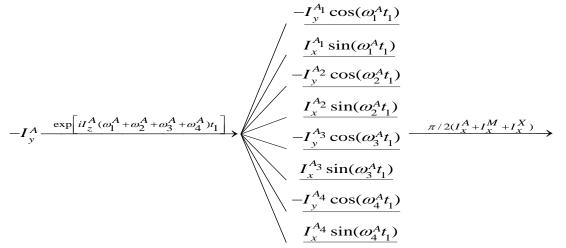


Рис. $1 - \Pi$ редставление векторов операторных произведений для трехспиновой систем.

Эволюцию векторных операторов для слабосвязанной спиновой системы AMX в случае двухимпульсной последовательности можно представить в следующем виде:

a)
$$I_z^A + I_z^M + I_z^X \xrightarrow{\pi/2(I_x^A + I_x^M + I_x^X)} \xrightarrow{-(I_y^A + I_y^M + I_y^X)} y$$

$$-I_{y}^{A} \xrightarrow{\exp\left[iI_{z}^{A}(\omega_{1}^{A}+\omega_{2}^{A}+\omega_{3}^{A}+\omega_{4}^{A})t_{1}\right]} \\ -I_{y}^{M} \xrightarrow{\exp\left[iI_{z}^{M}(\omega_{1}^{M}+\omega_{2}^{M}+\omega_{3}^{M}+\omega_{4}^{M})t_{1}\right]} \\ -I_{y}^{X} \xrightarrow{\exp\left[iI_{z}^{X}(\omega_{1}^{X}+\omega_{2}^{X}+\omega_{3}^{X}+\omega_{4}^{X})t_{1}\right]} \\ + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}$$



$$I_{x}^{A_{1}} \sin \varphi \cos(\omega_{1}^{A}t_{2}) \\ I_{x}^{A_{1}} \sin \varphi \left[I_{y}^{A_{1}} \sin \varphi \sin(\omega_{1}^{A}t_{2}) + \sin \omega_{1}^{A}t_{1} + \sin \omega_{2}^{A}t_{1} + \sin \omega_{3}^{A}t_{1} + \sin \omega_{3}^{$$

- 1.Freeman R. Spin Choreography. Basic Steps in High Resolution NMR. Oxford: Oxford University Press, 2002
- 2.Черныш Ю.Е., Волынкин В.А., Белов Д.В. Хим.физика.2011.Т.30.№7. С. 13
- 3.Keeler J. Understanding NMR spectroscopy. University of Cambridge, Department of Chemistry, 2002.
- 4. D.G.Donne and D.G.Gorenstein. «A pictorial representation of product operator formalism: non-classical vector diagrams for multidimensional NMR», Department of Molecular Biology, La Jolla, Ca, 2010.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЗОМЕТИНОВ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛ-ПИРАЗОЛ-5-ОНА И АМИНОХИНОЛИНОВ

г. Ростов-на-Дону; ²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону vasilijchesnokov@yandex.ru

Получены новые азометины 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она с различными аминопроизводными изохинолина и хинолина (**Ia-**д).

R=1-изохинолил- (а), 3-хинолил- (б), 4-хинолил-(в), 6-хинолил-(г), 8-хинолил-(д)

Строение I изучено методами элементного анализа, ИК-, ${}^{1}H$ ЯМР, УФ-спектроскопии поглощения и квантовой химии. В УФ спектре **Ia** в CH₂Cl₂ наблюдается полосы поглощения при 235, 275, 303, 314, 371 нм; **Іб** – 233, 254, 288, 303, 360 нм; **Ів** — 240, 249, 313, 324, 360; Іг — 230, 240, 250, 354 нм; Ід — 232, 253, 324, 371 нм. Для соединений (Іа-д) были рассчитаны теоретические кривые УФвремязависимой теории функционала поглощения методом (B3LYP/6-311G(d))TD-DFT предварительной \mathbf{c} плотности оптимизацией структуры молекул. Для всех соединений (Іа-д) УФ-спектры хорошо рассчитанные совпадали экспериментальными спектрами. Анализ электронного строения соединений (Іа-д) позволил определить факторы, влияющие на их комплексообразующие способности с 3d-металлами.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (НШ-927.2012.3) и РФФИ (12-03-00462а, 13-03-00171а, 11-03-00475а) с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

<u>Питькина Е.С.,</u> Левашов А.С., Касаткина Т.Б., Горохов Р.В., Буков Н.Н.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар evgeniya_pitkina@mail.ru

Среди проблем оптимального природопользования в Мировом океане одна из важнейших — управление процессами обрастания и коррозии. Морское и океаническое обрастание различных объектов может наносить весьма значительный вред при их эксплуатации. Так оно повышает (до 20% и более) массу фиксируемых сооружений, искажает показания или выводит из строя измерительную аппаратуру, снижает скорость судов, увеличивает потребление ими топлива [1].

Решить эту проблему позволили необрастающие покрытия на основе оловоорганических соединений. Однако, 2001 г. Международной морской организацией было принято решение о запрещении использования оловосодержащих соединений в составе необрастающих покрытий. Поэтому в настоящее время актуальны исследования в области создания защитных покрытий с альтернативными биоцидами.

Следует отметить, что для эффективной защиты конструкций целесообразно применять коррозии наполненные OT лакокрасочные материалы. Из проведенных ранее исследований видно, что наилучшей коррозионной стойкостью обладают материалы, в состав которых входят пластинчатые наполнители геометрической форме [2]. Благодаря своей частички параллельно наполнителя располагаются защищаемой полимерного объеме материала, поверхности В создавая «препятствия» на пути агрессивной среды, также блокируя высвобождение биоцида из покрытия.

В ходе работы нами было изучено влияние концентрации пластинчатого наполнителя микрослюда на скорость высвобождения модельного реактива из полимерного материала.

В качестве модельного активного вещества нами был выбран ацетат меди (2). Выбор соли данного металла был обусловлен простотой количественного определения ионов меди в растворе и его доступностью. Количественное определение проводилось посредством фотометрического анализа комплексного соединения, образующегося в результате взаимодействия ионов меди (2) с реактивом ПАР (пиридиназорезорцин).

Результаты исследования показали что, введение даже небольшого количества наполнителя снижает скорость высвобождения в несколько раз. При этом, в первые три дня наблюдаются значительные различия в скорости высвобождения меди в зависимости от количества введенного наполнителя.

На последующих этапах скорость высвобождения биоцида из наполненных и ненаполненного композитного материала снижается, и к третьей неделе эксперимента, становится соизмерима.

Причем для всех временных промежутков наблюдается практически постоянная скорость высвобождения меди при введении наполнителя от 15 и более процентов.

Анализ количества меди, высвободившегося из покрытия показал, что для ненаполненных образцов потеря, введенного, биоцида достигает 50%, в то время как образцы с содержанием микрослюды более 15% теряют не более 2,5% ионов меди.

Таким образом, применение высоконаполненных покрытий позволяет более равномерно и значительно дольше высвобождать биоцид.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ ГРАНТ №13-03-00833 A

- 1. Актуальные проблемы биологических повреждений и защиты материалов, изделий и сооружений // Под ред. Платэ Н.А.. Сборник статей. М.: Наука, АН СССР, Научный Совет по биоповреждениям. 1989. 256 с.
- 2. Буков Н.Н. Новые антикоррозионные покрытия барьерного типа на основе базальтовой чешуи / Н.Н. Буков, Р.В. Горохов, А.С. Левашов [др.]// Экология и промышленность России. 2009. № 1. С. 32-33.

МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРОСТЫМ ПОЛИЭФИРОМ ЛАПРОЛ-5003

Беспалов А.В., Буиклиский В.Д.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар E-mail: bespalov-alex@mail.ru

настоящее время химия металлических наночастиц интенсивно развивается. Несмотря на достигнутые в последнее время успехи, в данном направлении остается ряд актуальных задач, в частности, разработка препаративных методов получения устойчивых дисперсий металлических наночастиц в неводных растворах. Одной из проблем при осуществлении синтезов подобного типа является склонность наночастиц к агрегации, для предотвращения которой систему вводят различные стабилизаторы, например, высокомолекулярные соединения [1].

Целью представленной работы было получение и исследование устойчивости золей серебра в изопропаноле, с использованием в качестве стабилизатора простого полиэфира Лапрол-5003, а также установление механизма стабилизации частиц серебра данным полиэфиром. Наночастицы получали при помощи химического восстановления растворов нитрата серебра в изопропаноле в присутствии полиэфира.

В спектрах поглощения полученных золей изопропаноле наблюдается интенсивная полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с максимумом в области 415 нм. При повышении концентрации стабилизирующего полиэфира наблюдается поглощения снижение интенсивности длинноволновой области, что свидетельствует эффективном предотвращении процессов агрегации наночастиц. Средний размер образующихся наночастиц серебра по данным электронной микроскопии составляет 14±5 нм.

Исследования чистого полиэфира и полиэфира, содержащего наночастицы серебра, методом ИК-спектроскопии показали, что спектр полимера не претерпевает каких-либо существенных изменений. Это позволяет сделать вывод о слабом взаимодействии молекул полиэфира с поверхностью образующихся частиц металла.

фотостимулированной агрегации Изучение полученных золей под действием УФ-излучения показало, что время их существования составляет, в зависимости от концентрации полиэфира, от 2 до 12 минут. При добавлении к исследуемым золям раствора йодида калия в изопропаноле наблюдается резкое снижение интенсивности полосы ППР, вызванное агрегацией серебряных свидетельствует 0 наночастиц, что электролитической устойчивости исследуемых систем К коагуляции.

На основании проведенных исследований можно представить механизм стабилизации ЗОЛЯ серебра исследуемым полиэфиром. Поскольку полученный золь крайне неустойчив к действию электролитов, можно сделать вывод о том, что частицы серебра обладают положительным зарядом, величина которого, весьма незначительна. Этот ВЫВОД согласуется литературными данными о слабой заряженности коллоидных частиц в неводных растворах [2]. Исследование устойчивости нестабилизированного золя серебра в изопропаноле показало, что в отсутствие дополнительного стабилизатора частицы серебра подвергаются агрегации и седиментируют на заключительной стадии процесса. Введение в систему простого полиэфира Лапрол-5003 приводит стабилизации К золя, при полимерные молекулы, по всей видимости, слабо адсорбируются серебра стабилизируют поверхности частиц И преимущественно механизму «истощения» (depletion ПО stabilization). Сущность этого эффекта заключается в том, что молекулы полимера в растворе находятся в пространстве между частицами и препятствуют их агрегации [3].

- 1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
- 2. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11.
- 3. Mayer A.B. Colloidal metal nanoparticles dispersed in amphiphilic polymers // Polym. Adv. Technol. 2001. № 12.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ ПЛЮЩА И СОЛОДКИ С АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

<u>Яковишин Л.А.</u>, Гришковец В.И., Корж Е.Н., Клименко A.B., Дегтяр A.Д.

¹Севастопольский национальный технический университет, г. Севастополь;

²Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь chemsevntu@rambler.ru

Снижение терапевтических доз, улучшение растворимости, повышение биодоступности, снижение побочных эффектов и расширение спектра биологической активности лекарственных веществ может быть достигнуто за счет комплексообразования с тритерпеновыми гликозидами. В качестве молекулярных носителей различных фармаконов предложены гликозиды солодки и плюща.

рассмотрено молекулярное комплексообразование (аспирина, ацетилсалициловой кислоты AcSal; моноаммонийной солью глицирризиновой кислоты (глицирамом, GC; рис. 1), α -хедерином (3-O- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-O- α -L-арабинопиранозидом хедерагенина, гликозидом 1; рис. 1) и $(3-O-\alpha-L$ -рамнопиранозил-(1→2)-O- α -Lхедерасапонином \mathbf{C} арабинопиранозил-28-O- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 4)-O- β -Dглюкопиранозил- $(1\rightarrow 6)$ -O- β -*D*-глюкопиранозидом хедерагенина, гликозидом 2; рис. 1). Гликозиды 1 и 2 являются главными сапонинами различных видов плюща. Глицирризиновая кислота найдена в солодке.

Состав комплексов определен методом изомолярных серий (методом Остромысленского—Жоба). При этом для компонентов смеси GC—AcSal установлено молярное отношение ≈ 2.3 , что соответствует комплексу состава 2:1. Гликозиды 1 и 2 с AcSal образуют комплексы состава 1:1.

Комплекс AcSal и GC устроен по типу клатрата, в котором полость образована димерным ассоциатом GC (рис. 2). В полости располагается молекула AcSal.

Рис. 1. Ацетилсалициловая кислота (AcSal), моноаммонийная соль глицирризиновой кислоты (глицирам, GC) и гликозиды α -хедерин (1; R=H) и хедерасапонин С (2; R= \leftarrow β Glc $_p$ -(6 \leftarrow 1)- β Glc $_p$ -(4 \leftarrow 1)- α Rha $_p$).

На основе изомолярных кривых рассчитали константы устойчивости комплексов: $K_{AcSal\cdot 1}$ =9203,80 M⁻¹, $K_{AcSal\cdot 2}$ =7500,02 M⁻¹ и $K_{AcSal\cdot 2GC}$ =5,12·10¹¹ M⁻². Высокую устойчивость комплекса AcSal с GC можно объяснить его клатратной структурой.

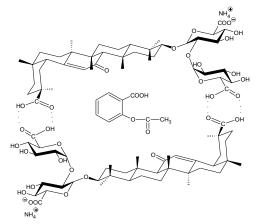


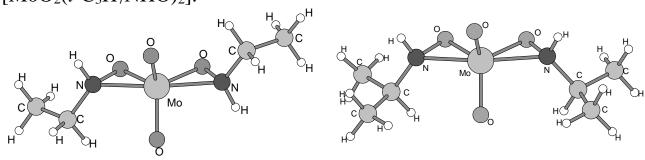
Рис. 2. Молекулярный комплекс GC c AcSal.

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА(VI) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ГИДРОКСИЛАМИНАМИ

<u>Бейрахов А.Г.</u>, Орлова И.М., Ильин Е.Г., Сахаров С.Г., Гоева Л.В., Чураков А.В., Суражская М.Д., Михайлов Ю.Н.

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

Проведен синтез, исследовано строение и получены спектральные характеристики соединений молибдена(VI) с N-этил- [$MoO_2(C_2H_5NHO)_2$] и N-изопропилгидроксиламином [$MoO_2(i-C_3H_7NHO)_2$].



 $[MoO_2(C_2H_5NHO)_2]$

 $[MoO_2(i-C_3H_7NHO)_2]$

Комплексы моноядерное имеют строение cмолибдена равным координационным атома числом координационный полиэдр может рассматриваться как тетраэдр (считая гидроксиламинатный искаженный занимающим одно координационное место). Геометрические параметры обеих структур близки к ранее найденным для гидроксиламинатов молибдена(VI) [1–3].

Методом ИК-спектроскопии определены критерии необычной бидентатно-хелатной координации N-замещенных гидроксиламинов, которая является особенностью данного типа комплексов молибдена.

Съемка спектров ЯМР(1 H, 13 C{H} и 15 N) высокого разрешения исходных органических соединений и их комплексов в растворе показало, что в противоположность изменениям, наблюдающимся в протонных и углеродных спектрах ЯМР, изменения в спектрах 15 N гораздо более значительны. При этом

сигнал координированного атома азота в гидроксиламинатном лиганде расположен в более сильном поле по сравнению с сигналом свободного гидроксиламина. Это объясняется изменением значения локального парамагнитного вклада при координации гидроксиламина к атому молибдена за счет неподеленной пары атома азота. В целом, полученные данные ЯМР о строении изученных комплексов молибдена в d_6 -ДМСО согласуются с данными РСА. С повышением температуры в спектрах 1 H и 13 C{H} наблюдаются изменения, указывающие на протекание динамических процессов (Рис.1).

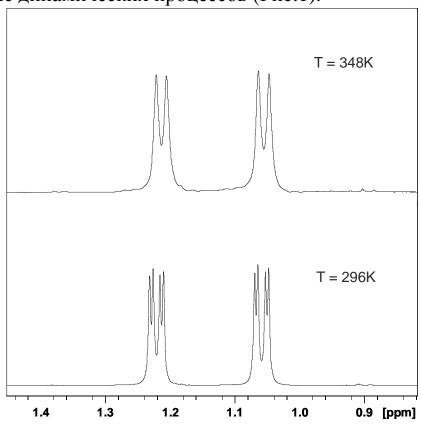


Рис.1 - фрагменты ПМР спектров комплекса [$MoO_2(i-C_3H_7NHO)_2$]

- 1. K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber, *Angew. Chem.* 1979. **91**. N 7. S. 582–583.
- 2. L. Saussine, H. Mimoun, A. Mitschler, J. Fisher, *Nouveau J. de Chime* 1980. **4**. P. 235–237.
- 3. D.C. Crans, J.J. Smee, E.G. Gaidamauskiene *et al.*, *J.Inorg.Biochem.* 2004. **98.** P. 1837–1850.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Магомадова М.А., Шапиева Х.К. Чеченский государственный университет, г. Грозный magomadova-75@mail.ru

В современной координационной химии приобретает весьма изучение физико-химических органических лигандов с целью их практического использования в оптоэлектронике и др. областях. Для этого необходимо установить взаимосвязь между структурой лигандов и физикохарактеристиками КС. Одним химическими требований является то, чтобы на молекулярном уровне КС обладало эффективной люминесценцией. Так как механизм люминесценции КС лантаноидов состоит в поглощении света лигандом и передаче энергии через триплетный уровень иону лантаноида, который излучает ее в виде электромагнитной волны, то молекулярный дизайн люминофоров на основе этих поиску подходящих соединений сводится К пар лигандлантаноид.

Нами обнаружено, что координационные соединения Eu(III) и Tb(III) с рядом органичексих карбоновых кислот обладают интенсивной люминесценцией. Так, например, в случае КС с 2,4-диметоксибензойной и 3,4-диметоксибензойной кислотами, а также антрацен-9-карбоновой кислотой КС лантаноидов обладают необходимой термической стабильностью и эффективной люминесценцией (для КС Eu(III), Sm(III) и Dy(III)), что открывает перспективу их практического использования.

При переходе на уровень материалов необходимо будет дополнительно исследовать электронную и дырочную проводимость, а также разработать технологию получения тонких (10-100 нм) однородных аморфных пленок.

СИНТЕЗ 18-ЧЛЕННЫХ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ КРАУН-ЭФИРОВ - ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

Собур А.Ю., Нелидов А.Е, Стрелков В.Д.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар asobur@inbox.ru

краун-эфиров Уникальным свойством является способность с высокой селективностью образовывать комплексы «НИREOX cионами металлов, типа «гость посредством мультидентатной координации их гетероатомами, входящими в состав макрогетероцикла. Благодаря ЭТОМУ ИΧ успешно используют в качестве селективных лигандов, для экстракции и разделения катионов металлов, в ионоселективных электродах, в роли межфазных катализаторов и синзимов, моделирующих ферментативную активность, в светочувствительных системах и Т.Д.

Попытки модифицировать структуру краун-эфира таким образом, чтобы образующиеся макроциклы обладали свойством селективно связывать катионы различных металлов, привели к тому, что в кольцо макроцикла стали включать различные гетероциклические фрагменты. Одним из наиболее перспективных гетероциклических фрагментов, включаемых в структуру макроцикла, является пиридиновый фрагмент [1].

Введение в молекулу краун-эфира атомов азота, серы и других гетероатомов помимо атома кислорода приводит к комплексообразования значительному изменению характера таких макрогетероциклов. При замене атомов кислорода на серу устойчивости констант ИЛИ азот значения получающихся азатиокраун-эфиров ИЛИ комплексов a3a-, тиоc щелочноземельных металлов щелочных ИЛИ значительно уменьшаются по сравнению с таковыми для соответствующих краун-эфиров. По отношению же к ионам переходных и тяжелых комплексообразующая способность металлов азатиокраунэфиров заметно возрастает.

В настоящей работе нами был синтезирован 18-членный пиридинсодержащий краун-эфир, аналог дибензо-краун-

соединения, путем реакции ацилирования мостикового 1,7-*бис*(2-аминофенил)-1,7ароматического диамина диоксагептана с дихлорангидридом пиридин-2,6- дикарбоновой разбавления условиях высокого бензоле присутствии пиридина, с последующей его модификацией путем замены атома кислорода в амидной группе на атом серы, в результате чего получается тиониламид.

Синтезированный 18-членный пиридинсодержащий краунэфир и его производный тиониламид охарактеризованы физикохимическими методами: ИК-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия.

Наличие донорных атомов O, S и N в структуре макроцикла, а также наличие пиридинового фрагмента позволяют предполагать образование комплексов с ионами металлов посредством мультидентантой координации их гетероатомами.

1. Михура И. Синтез макрогетероциклов - аналогов дибензокраун-соединений.15...18-членые пиридинсодержащие краунсоединения / И. Михура, А. Формановский // Химия гетероцикл. соединений. — 1989. — №11. — С.1559—1562.

МЕЗО-НИТРОЗАМЕЩЕННЫЕ ОКТАЭТИЛПОРФИНАТЫ Co(II) И Co(III): СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

<u>Чижова Н.В.,</u> Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов им. Γ .А. Крестова РАН, г. Иваново nvc@isc-ras.ru

Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с металлами, проявляющими переменную валентность, вызван возможностью их использования в качестве химических сенсоров, фотохромных материалов и катализаторов окислительно-восстановительных процессов.

В литературе описаны 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Co(II) [(I), Co(II)P, где P – октаэтилпорфирин (II)] и его окисленные формы Co(III)XP, X – экстралиганды: [(NO_2)₂, (N_3)₂, Cl, I] [1].

В настоящей работе синтезированы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5-мононитропорфирин (III), 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,15-динитропорфирин (IV), 2,3,7,8,12,13,17,18-окта-этил-5,10,15-тринитропорфирин (V) и 2,3,7,8,12,13,17,18-ок-таэтил-5,10,15,20-тетранитропорфирин (VI) и спектрофотометрическим и 1 H ЯМР методами исследованы реакции координации (II-VI) с ацетатом кобальта(II) в смеси хлороформ-метанол (1:1).

M=H₂, R₁=NO₂, R2=R3=R4=H (III), M=H₂, R1=R3=NO₂, R2=R4=H (IV), M=H₂, R1= R2=R3=NO₂, R4=H (V), M=H₂, R1=R2=R3=R4=NO₂ (VI), M=Co(II), R1=NO₂, R2=R3=R4=H (VII), M=Co(II), R1=R3=NO₂, R2=R4=H (VIII), M=Co(II), R1=R2=R3=NO₂, R4=H (IX), M=Co(II), R1=R2=R3=R4=NO₂ (X), M=Co(III)Br, R1=R2=R3=R4=H (XI), M=Co(III)Br, R1=NO₂, R2=R3=R4=H (XII), M=Co(III)Br, R1=R3=NO₂, R2=R4=H (XIII), M=Co(III)Br, R1=R2=R3=NO₂, R4=H (XIV), M=Co(III)Br, R1=R2=R3=NO₂, R4=H (XIV), M=Co(III)Br, R1=R2=R3=R4=NO₂, (XV).

Установлено, что при переходе от октаэтилпорфирина к его моно- и динитропроизводным (III, IV) наблюдается уменьшение $Co(OAc)_2$ координации (мольное скорости c соотношение реагентов 1:20) в смеси хлороформ-метанол ~ в 16 раз. При порфирина динитропроизводного переходе OTК три-И тетранитропроизводным (V,VI) скорость комплексообразования с $Co(OAc)_2$ возрастает. Причем тетранитропроизводный порфирин (VI) вступает в реакцию координации с $Co(OAc)_2 \sim$ в 15 раз быстрее, чем исходное соединение (II). Полученные результаты, вероятно, преимущественно связаны с сильным изменением геометрии порфиринов (III-V) при введении в ms-положения нитрогрупп.

Найдены оптимальные условия синтеза 2,3,7,8,12,13,17,18октаэтил-5-мононитропорфирината Co(II) (VII), 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,15-динитропорфирината Co(II) (VIII), 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,10,15-тринитропорфирината 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,10,15,20-Co(II) (IX) тетранитропорфирината Co(II) (X). Октаэтилпорфиринаты Co(III)Br (XI- XV) синтезированы при обработке соединений (I, VII-X) раствором Br_2 в хлороформе.

Окисление порфиринатов $Co(II) \rightarrow Co(III)$ приводит к батохромному смещению полос в электронном спектре поглощения (λ , нм, $\lg \varepsilon$) в дихлорметане. Co(II)P: 550(4.31), 516 (4.11), 391 (5.21). Co(III)BrP: 558 (4.28), 525 (4.16), 412 (5.16). В ¹Н ЯМР-спектре соединения (I) (конфигурация 3d⁷) сигналы мезо- и β-протонов смещены в слабое поле соответственно на 18.91, 4.83 и 4.23. м.д. по сравнению с комплексом Co(III)(Br)P (конфигурация 3d⁶).

Результаты элементного анализа, электронной абсорбционной, ¹Н ЯМР- и ИК-спектроскопии соответствуют структурам синтезированных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 11-0300003-а, 12-03-00775-а), Программы Президиума РАН № 24 «Нанолекарства и их адресная доставка» и Программы № 6 ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»

1. Ali B.B., Belkhiria M.S., Giorgi M., Nasri H. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of the bis(nitrito-N)octaethylporphyrin cobalt(III) complex // Open J. of Inorg. Chem. 2011. V. 1.

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Зеленов В.И., <u>Андрийченко Е.О.</u>, Швырева П.С. Кубанский государственный университет, г. Краснодар science@kubsu.ru

Представленная работа является продолжением серии работ по электрохимическому синтезу комплексных соединений d- и f- элементов.

В данном случае цель исследования — выявить влияние растворителя, фонового электролита, а также добавок ионов d- и f-элементов на процессы электрохимического синтеза.

Установлено, что в случае электрохимического получения салицилатов меди растворитель оказывает существенное влияние на процесс синтеза. Так, для смешанных растворителей, содержащих диметилформамид, процесс прекращался уже через 3-4 минуты. Данный эффект можно связать с эффектом поляризации электродов за счет образования соединений меди (I), которые вследствие малой растворимости и высокой адгезии к материалу электрода полностью блокируют его поверхность.

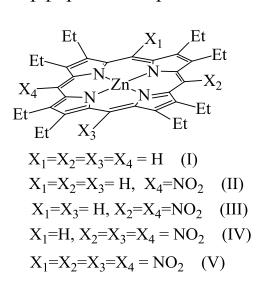
В случае растворов, содержащих ряд спиртов: скорость образования бутанол, комплексных соединений заметно падает с ростом молярной массы спирта. Последнее являлось следствием как изменения вязкости раствора, И диэлектрических свойств. так изменения его Спектроскопическое исследование полученных соединений предположить идентичность строения координационного узла для веществ, полученных в заданном диапазоне варьируемых параметров синтеза.

АКСИАЛЬНАЯ КООРДИНАЦИЯ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ МЕЗО-НИТРОПРОИЗВОДНЫМИ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТА ЦИНКА

Куликова О.М., Чижова Н.В., Мамардашвили Г.М. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново gmm@isc-ras.ru

Аксиальная координация на металлопорфиринах, главная движущая сила процессов молекулярного распознавания и самоорганизации тетрапиррольных макроциклов в супрамолекулярные ансамбли, зависит как от основности и структуры экстралигандов, так и от природы порфиринового макроцикла.

Методом спектрофотометрического титрования и ЯМР ¹Н изучена аксиальная координация ряда органических лигандов [имидазол (L1), 1-метилимидазол (L2), DABCO (L3)] на октаэтилпорфиринате цинка (I) и его моно-, ди-, три- и тетранитро замещенных (II-V) в толуоле. Константы устойчивости аксиальных комплексов состава 1:1 для исследованных порфиринатов представлены в виде диаграммы на рис.1



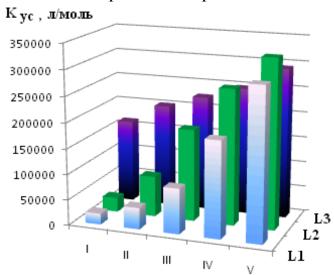


Рис.1. Диаграмма зависимости константы устойчивости аксиальных комплексов состава 1:1 от числа введённых в порфириновый макроцикл нитрогрупп.

Как видно из данных диаграммы по мере введения в мезоположения порфиринового макроцикла нитрогрупп способность аксиальной координации органических лигандов Вероятно, деформацией увеличивается. ЭТО связано c тетрапиррольного макроцикла по мере последовательного мезомолекулы порфирината замещения цинка. строения макроцикла приводит к ослаблению плоскостного координационного связей Zn-N координационных порфирината и усилению донорно-акцепторного взаимодействия Zn-L между молекулами порфирината и лиганда. В пользу деформации тетапиррольного макроцикла свидетельствуют и данные компьютерного моделирования (рис.2).

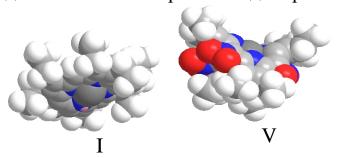


Рис. 2. Структуры порфиринатов цинка по данным компьютерного моделирования.

Исследования показали, что наличие в мезо-положениях октаэтилпорфирината цинка нитрогрупп оказывает влияние и на его способность к двуцентровой координации бидентатных лигандов с образованием супрамолекулярных порфи-

риновых димеров. Установлено, что сэндвичевые комплексы ZnP-L-ZnP образуют только незамещённый октаэтилпорфиринат (I) и симметричный динитрооктаэтилпорфиринат (III). В случае порфиринатов II, IV и V взаимодействие с DABCO идёт только с образованием аксиальных комплексов состава 1:1.

Вероятно, фактор искажения плоскостного строения порфириновых макроциклов, неблагоприятный для двуцентрового связывания, в данном случае является преобладающим.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 11-03-00003-а, 12-03-00775-а), Программа Президиума РАН №24 "Нанолекарства и их адресная доставка" и Программы №6 ОХНМ РАН "Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров".

¹¹⁹Sn ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ ЙОДАЛКИНИЛИДОВ ОЛОВА

<u>Левашов А.С.</u>, Сидоров А.А., Кашаев Д.В. Кубанский государственный университет, г. Краснодар aslevashov@mail.ru

 $Sn-C_{sp}$ Лабильность СВЯЗИ И легкость получения тетраалкинилидов олова [1] делают их прекрасными реагентами для органического синтеза. Известно, что галогеналкинилиды более активны В некоторых реакциях. Структуры различных хлор- и бромалкинилидов олова в настоящее время изучены [2], йодалкинилиды однако олова ДΟ настоящего времени не описаны.

Нами изучена зависимость химического сдвига 119 Sn от стороения йодалкинилидов олова общей формулы $I_nSn(C\equiv CPh)_{4-n}$ при $n=0\div 4$ (рисунок 1).

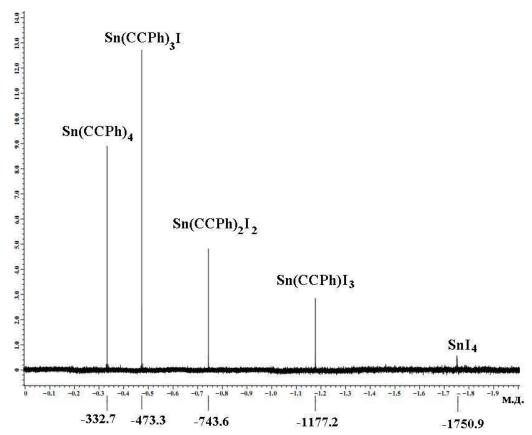


Рис. 1. ¹¹⁹Sn ЯМР спектр йодалкинилидов олова.

Съемка проводилась в среде толуола при температуре 25°C с использованием одноимпульсной последовательности при числе накоплений 10000 и релаксационной задержке 10 секунд. Наблюдение химических сдвигов проводилось относительно тетраметилолова.

Установлено, что суммарная константа экранирования заместителей -I_n(C≡CPh)_{4-п} экспоненциально зависит от числа n. Таким образом, в шкале $Ln(\delta)$ от n наблюдается линейная (рисунок 2), позволяет прогнозировать зависимость что ¹¹⁹Sn сдвиги ядер ДЛЯ подобного химические класса оловоорганических соединений.

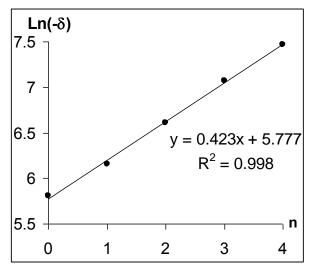


Рис. 2. Влияние природы заместителей на электронное экранирование ядер 119 Sn в системе $I_nSn(C\equiv CPh)_{4-n}$ при $n=0\div 4$.

Работа выполнена на базе оборудования НОЦ "ДССН" ЦКП КубГУ с использованием прибора ЯМР JEOL Delta ECA-400.

- 1. Андреев А.А., Комаров Н.В., Левашов А.С. Способ получения три- и тетраорганилалкинилолова. Патент на изобретение №2317993, заявка №2006126447/04 20.07.2006 Россия МПК С 07 F 7/22. Опубликовано 27.02.2008, Бюл. №6
- 2. Wrackmeyer B., Kehr G./ Tetra-1-alkynyltin compounds and exchange reactions with tin tetrachloride 13C and 119Sn nuclear magnetic resonance study.// Main. Group Met. Chem.-1993.-Vol.16.- № 5.-P.305-314.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ С НЕКОТОРЫМИ ЛАНТАНОИДАМИ

Палашина А.Н., Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т. Кубанский государственный университет, г. Краснодар panyushkin@chem.kubsu.ru

Свободные ионы лантаноидов обладают очень слабой люминесценцией из-за низкой поглощающей способности вследствие затрат на переходы между состояниями различной мультиплетности ($E_{f-f}\approx 10$). При координации органических лигандов возможна интеркомбинационная конверсия ($S_1\to T_1$) за счет чего время люминесценции существенно возрастает. Таким образом определяющим фактором является вероятность перехода молекулы лиганда в триплетное состояние и его положение относительно излучающего уровня лантаноида.

В случае феноксиуксусных кислот положение триплетных уровней лигандов соответствует эффективной передаче энергии Tb^{3+} и Sm^{3+} , однако, как показал возбуждения на ИОНЫ люминесценция комплексов **HPheOxy** эксперимент, c наблюдается, что можно объяснить «барьерным эффектом», то цепи сопряжения отсутствием между поглощающим энергию возбуждения хромофором и связанным c лантаноида донорным атомом (мостика -О-СН₂).

В случае же комплексов HAmPheO наблюдается люминесценция всех лантаноидов, при ЭТОМ ионов фосфоресценция органического лиганда отсутствует, что говорит о хорошей передаче энергии от лиганда иону лантаноида. Этот факт можно объяснить дополнительным связыванием иона амидную лантаноида через группу сохранением цепи И сопряжения между хромофором и донорным атомом азота, при этом наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для комплексных соединений Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dv^{3+} .

ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ВОДЫ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР И ЭПР

Барышев¹ М.Г., Джимак¹ С.С., Басов² А.А., Арцыбашева¹ О.М., Власов¹ Р.В., Азаров¹ Е.В., Кадолич¹ А.А., Кайбичев¹ А.А. ¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар; ²ГБОУ ВПО «Кубанский государственный медицинский университет» Минздрава России, г. Краснодар

Известно, что замещение в молекуле воды протия на дейтерий приводит к изменению ее физико-химических свойств: уменьшению электропроводности увеличению вязкости, растворов электролитов, следовательно, уменьшению И, подвижности ионов, в связи с этим тяжелая вода способна изменять активные свойства возбудимой мембраны. Избыточное содержание дейтерия в биологических системах приводит к изменениям структуры и нативных свойств макромолекул (например, ДНК и белков).

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния ВМИС ССД на концентрацию дейтерия и состояние антиоксидантной системы (АОС) крови крыс, а также оценка ее воздействия на интенсивность СРО в тканях лабораторных животных при воспалительных процессах.

Результаты и их обсуждение. Спектры ЭПР лиофилизированных образцов сердца лабораторных животных содержат анизотропный синглетный сигнал, параметры спингамильтониана ($g_{\perp}=2.0074,\ g_{\parallel}=2.003$) которого соответствуют стабильным радикалам [1]. Спектры ЭПР образцов печени имеют аналогичный характер.

Концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в лиофилизилированных тканях лабораторных животных (М \pm m, ПМЦ 10^{-7} моль/г) в группе 1 (сердце $-12,2\pm1,8$; печень $-1,6\pm0,3$) и группе 2 (сердце $-3,0\pm0,9$; печень $-0,4\pm0,1$) отличались статистически достоверно (р<0,05), что свидетельствует о благоприятном воздействии легкой воды на организм животных и согласуется с литературными данными [2]. При этом выявлено, снижение содержания дейтерия в плазме крови опытных

животных на 30 сутки эксперимента до 212 мг/л, что достоверно отличалось от аналогичных показателей в плазме крови животных контрольной группы (329 мг/л).

В ходе изучения антиоксидантных показателей плазмы крови крыс установлено, что у животных, потребляющих ВМИС ССД, идет повышение антиоксидантного потенциала плазмы (амперометрический показатель (М±m) = 1137,1±24,2 нА*c, p<0,05) по сравнении с группой 1, в которой данный показатель был ниже на 16,6%, что указывает на возможность ускорения восстановления функционирования эндогенной АОС у крыс с гнойно-воспалительной патологией, потребляющих ВМИС ССД.

образом, ВМИС ССД оказывает показатели СРО и АОС крови у лабораторных животных при заболеваниях, гнойно-воспалительных ускоряя процессы неспецифической восстановления систем эндогенных резистентности организма. Также необходимо отметить, что снижение интенсивности реакций СРО в тканях сердца и печени свидетельствует об уменьшении неферментативного распада в них биосубстратов (белков, липидов, нуклеиновых кислот), что мембранодеструктивных риск процессов снижает при воспалительных процессах.

Выводы. Введение в пищевой рацион лабораторных животных ВМИС ССД позволяет корригировать нарушения в работе неспецифических защитных систем организма, в том числе и на тканевом уровне, что возможно применять при патологических состояниях, сопровождающихся развитием ОС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-04-96523-р_юг_ц), государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 4.1755.2011.

- 1. Боровик Е.С., Еременко В.В., Мильнер А.С. "Лекции по магнетизму" М.: Физматлит, 2005. 512 с.
- 2. Ажипа Я.И. "Медико-биологические аспекты применения метода электронного парамагнитного резонанса" М.: Наука, 1983, 528 с.

ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИМРОТА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ ОКСОПЕНТАХЛОРО{ЭТИЛ-(4-ЭТИЛ-5-ТИОКСО-[1,2,4] ДИТИАЗОЛИДИН-3-ИЛИДЕН)}ВОЛЬФРАМА(VI)

Овчинникова Н.А., Синяков А.Е., Сахаров С.Г., Гехман А.Е. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва talan@igic.ras.ru

Установлено, что оксопентахлоро (этил-(4-этил-5-тиоксо-[1,2,4] дитиазолидин-3 илиден)) вольфрама (VI) (1), синтезированный ранее на основе внедрения EtNCO по связи W-Cl может служить источником гетероциклических соединений, аналоги которых широко используются в качестве лекарственных препаратов.

С помощью методов ¹H и ¹³C ЯМР (DEPT, 13C,1H CORR, INEPT -LR) на спектрометре Bruker AC 200 и масс-спектрометрии (Auto-mass 150, Delsi-Nermag) показано, что щелочной гидролиз 1 приводит к образованию тиазолидиновые гетероциклы, в основном, 4-этил- 5-этил-имино [1,2,4]дитиазолидин-3-триона (2).

Таблица. Данные ¹H и¹³С ЯМР для соединений 2-5.

аолица. Данные 11 и С Лун для соединении 2-3.				
Соединение	Группа	H ¹ PMR		ЯМР ¹³ С
		δ, м.д.	³ J , гц	δ, м.д.
	CH_3	1.167 t	6.95	10.76
2	CH_2	4.21 q	6.95	45.51
	CH_3	1.25 t	7.18	15.3
	CH_2	3.36 q	7.18	47.5
	CH_3	1.25 t	7.24	10.89
3	CH_2	4.39 q	7.24	44.19
	CH_3	1.31 t	7.22	2.79
	CH_2	4.03 q	7.22	44.06
	CH_3	1.21 t	7.16	11.77
4	CH_2	4.01 q	7.16	39.93
	CH_3	1.23 t	7.27	13.81
	CH_2	3.65 q	7.27	39.75
5	CH_3	1.23 t	7.1	12.1
	CH_2	4.06 q	7.1	44.1
	CH_3	1.29 t	7.1	12.7
	CH_2	4.03 q	7.1	41.7

Согласно полученным данным, в результате термической образуются 2,4-диэтилперегруппировки Димрота (3),[1,2,4}тиазолидин-3,5-дитион а также два продукта частичного гидролиза гетероциклов 2 и 3 – 4-этил- -5-этилимино -[1,2,4]дитиазолидин **(4)** 2,4-диэтил -3-тиоксо-И [1,2,4]тиазолидин -5-он (5).

КЕТО-ЕНАМИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рыжкова Н.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар vladstrelkov@yandex.ru

В настоящее время в процессах комплексообразования β-дикарбонильные используются соединения. широко больший интерес качестве полидентатных В лигандов представляют кето-енамины, содержащие несколько электронодонорных центров, способных образовывать координационные связи с ионами металлов.

Наиболее распространенным методом синтеза кето-енаминов является конденсация β -дикарбонильных соединений с первичными или вторичными аминами. Реакция осуществляется в присутствии молекулярных сит¹ с использованием таких катализаторов, как толуолсульфокислота², эфират трехфтористого бора, муравьиная кислота³ и др.

Нами было установлено, что кето-енамины (A) легко образуются при взаимодействии β-дикарбонильных соединений с триметилсилиловыми эфирами карбаминовых кислот - О-силилуретанами. Реакцию проводят путем нагревания смеси реагентов в течение 1-2 часов при 140-160°C. Выходы кето-енаминов – до 80%. Взаимодействие протекает по схеме:

$$2 \text{ Me}_3 \text{SiOCONR}_2 + 2 \text{ MeCOCH}_2 \text{COR}^1 = 2 \text{ Me-C(NR}_2) = \text{CHCOR}^1 + (A)$$
 (A) + $2 \text{ CO}_2 + \text{ H}_2 \text{O} + (\text{Me}_3 \text{Si})_2 \text{O}$, где $R = \text{Et}$, Pr , Bu ; $R^1 = \text{Me}$, OEt .

Полученные кето-енамины представляют собой высококипящие подвижные жидкости желтого цвета, устойчивые вакууме, при перегонке В обладающие гидролитически И значениями показателей характерным запахом и высокими преломления.

Образование кето-енаминов доказано с помощью хроматомасс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии. В масс-спектрах соединений (A) обнаруживаются фрагменты β-дикарбонильных соединений и вторичных аминов. ИК спектры кето-енаминов содержат характеристические полосы поглощения, относящиеся к колебаниям карбонильной группы и двойной углерод углеродной связи. В ЯМР ¹Н спектрах соединений (A)

а в г б
$$CH_3$$
- $C(N$ - CH_2 - $(CH_2)_n$ - CH_3)= CH - COR^1 , где n =1,2,

химические сдвиги протонов имеют следующие значения (м.д.): а 1.88-1.99 (c); б 4.88-4.98 (c); в 3.03-3.15 (тр.); г 0.78-0.88 (тр.). Учитывая легкодоступность и относительную дешевизну О-силилуретанов, данная реакция может служить удобным способом получения кето-енаминов.

- 1. Benovsky P., Stivenson G.A. //J. Chem. Soc. 1998, 120, p.2493
- 2. Parr R.W., Reiss J.A. //Aust. J. Chem. 1984, 37, p. 389
- 3. Dulow R., Elkik E., Veillard A. // Bull. Soc. Chim. France, 1960, p. 967

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО И КЛАТРОХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА РЕНИЯ(IV) КАК ПРОТОТИПОВ 99m-ТЕХНЕЦИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Волошин Я.З., Кузнецов Е.В., Белая И.Г., Карпов Ю.А., Лебедь Е.Г., Вологжанина А.В., Нелюбина Ю.В., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, г. Москва voloshin@cc.nifhi.ac.ru

¹⁸⁶Re, ¹⁸⁸Re и ^{99m}Tc являются важнейшими радиоизотопами, которые используются для диагностики и терапии в онкологии, ядерной медицине и кардиологии. Несомненно важной является разработка новых методов инкапсулирования и адресной доставки ионов рения к биологическим мишеням для получения радиодиагностических и радиофармацевтических препаратов, пригодных для использования в клинической практике, а также в качестве прототипов 99m-технеций-содержащих соединений.

Темплатная сшивка трех молекул дихлорглиоксима тетрахлоридом олова(IV) на матрице — ионе рения(IV) по Схеме 1 позволила получить макробициклический комплекс с инкапсулированным ионом Re^{4+} .

Схема 1

Полученный клатрохелат рения(IV) может быть функционализирован (в частности, клозо-боратными заместителями [1,2]) нуклеофильным замещением

реакционноспособных атомов хлора в его хелатирующих реберных фрагментах.

Макроциклический бис-диметилглиоксимат рения(IV) был получен по Схеме 2 с использованием Льюисовской кислотности дифенилборной кислоты.

$$\mathsf{K}_2[\mathsf{ReCl}_6] \; + \; \; 2 \\ \mathsf{N} \\ \mathsf{N}$$

Схема 2

Полученные соединения были охарактеризованы данными элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК, мультиядерной ЯМР спектроскопии и ЭСП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергетике «Росатом» (контракт № Д.4f.43.90.13.1053).

- 1. Волошин Я.З., Варзацкий О.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Бубнов Ю.Н. Клеточные комплексы как «молекулярная платформа» для сборки полифункциональных и многоцентровых систем: синтез первого *клозо*-боратсодержащего клатрохелата железа(II) // Изв. АН. 2006. Т. 55. С. 21.
- 2. Кузнецов Н.Т., Белая (Макаренко) И.Г., Долганов А.В., Зелинский Г.Е., Матвеев Е.Ю., Жижин К.Ю., Волошин Я.З., Бубнов Ю.Н.. Первый пример ребернофункционализированного клатрохелата железа(II) с шестью пендантными *клозо*-боратными заместителями // Изв. АН. 2011. Т. 60. С. 2469.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ γ-ПИРОНОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

<u>Браун А.В.,</u> Стрелков В.Д., Лемешко А.В. Кубанский государственный университет, г. Краснодар familybraun@mail.ru

Большой интерес представляют комплексные соединения переходных металлов с карбоксил-, гидроксил- и азот содержащими лигандами, так как эти вещества, а также препараты на их основе находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Достаточно упомянуть, что в ряду у-пиронов найдены лекарственные препараты, регуляторы роста растений, антиоксиданты, а так же они являются исходным материалом для построения конденсированных гетероциклических систем.

Доступным способом были синтезированы новые производные у-пирона, содержащих потенциальные формакофорные заместители, а также эти соединения являются потенциальными лигандами. Синтез хелидоновой кислоты осуществляли из ацетона и диэтилоксалата по модифицированной методике Кляйзена[1-3]. Реакция протекает в несколько стадий по схеме классической сложноэфирной конденсации:

$$Me \xrightarrow{Me} + EtO \xrightarrow{OEt} \xrightarrow{EtONa} \xrightarrow{Na^+} OEt$$

$$Me \xrightarrow{Na^+} OEt + EtONa \xrightarrow{Na^+} OEt + EtOH$$

$$Na^+ OEt + EtO \xrightarrow{OEt} OEt + EtOH$$

$$EtO \xrightarrow{OEt} OEt + EtOH$$

$$EtO \xrightarrow{OEt} OEt + EtOH$$

Хелидоновая кислота представляет собой полиреакционноспособное соединение благодаря наличию

множества реакционных центров в молекуле, среди которых можно выделить карбонильную группу гамма-пиронового кольца, фрагмент непредельного сопряженного кетона, «пирановый» атом кислорода гамма-пиронового кольца, кратные связи, а также карбоксильные группы. Наличие столь реакционноспособных групп в одной молекуле приводит к возможности получения производных у-пирона. Таким образом, удалось получить амиды и гидразоны хелидоновой кислоты по реакции с азотсодержащими нуклеофильными реагентами:

Синтезированные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: ИК-; масс-; ЯМР-спектроскопия.

Наличие пиридинового фрагмена, амидной и карбонильной позволяет предположить, ЧТО данные соединения представляют интерес ДЛЯ получения координационных Более соединений металлами. \mathbf{c} ΤΟΓΟ, основываясь закономерностях медицинской химии можно сделать заключение, что полученные вещества могут быть интересны для скрининга на различные виды биологической активности. Так перспективна тиосемикарбазона проверка хелидоновой кислоты на активность, туберкулостатическую a гуанилгидразона противомикробную и анти-ВИЧ активность. Амиды хелидоновой кислоты могут быть интересны для проверки на антигельминтную активность.

- 1. Willstatter, R. Uber Aceton-dioxalester (Desmotropie und Farbstoffnatur) / R. Willstatter, R. Pummerer // Ber. -1904. -8d. 37. -8. 3733 3740.
- 2. Cornubert, R. Preparation de la tetrahudropurone / R. Cornubert, P. Robinet // Bull. Soc. Chim. France. 1933. Vol. 53. P. 565-569.
- 3. Синтезы органических препаратов Сб.2 / М: Иностранная Литература. 1949. С.543– 545.

ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

<u>Романовцева С.А.,</u> Левашов А.С., Касаткина Т.Б, Горохов Р.В., Буков Н.Н.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар aslevashov@mail.ru

Пожары наносят огромный материальный ущерб и в ряде гибелью людей. Поэтому сопровождаются случаев защита крайне актуальна. Одна противопожарная противопожарной защиты – увеличение времени устойчивости конструкций при пожаре, которая достигается применением специальных обмазок и вспучивающихся огнезащитных составов. В выпускается широкий время ассортимент настоящее покрытий, однако, большинство огнезащитных ИЗ них производятся за рубежом и имеют высокую стоимость. Исходя из необходимо создание новых перспективных терморасширяющихся материалов, отличающихся низкой стоимостью и высокой эффективностью [1].

В ходе работы нами были созданы образцы композиционных материалов на органической и неорганической основе. Введение ряда наполнителей повышает прочность образующегося пенококса. Комбинаторное введение пенообразователей позволило повысить коэффициент вспенивания 1,5 В раза. Использование неорганической матрицы приводит к формированию термически пенококса, устойчивого НО c относительно пенообразованием. Коэффициент вспенивания полученных материалов составляет 50 единиц и максимален при температурах 500-550°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному выгоранию пенококса. Нами найдена оптимальная минеральных комбинация добавок, позволяющая замедлить выгорание пенококса и приводящая к формированию минеральной пены, устойчивой до 900°C.

1. Баженов С.В. Современные средства огнезащиты // ПБИТ. 1994. №3, 4. с 97-99.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА

Иванова¹ Ю.Б., Дао Тхе Нам², Чижова¹ Н.В., Мамардашвили¹ Н.Ж. ¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново; ²Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново jjiv@yandex.ru

Методом спектрофотометрического титрования исследованы кислотные и комплексообразующие свойства α,β,γ ,-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (I) и $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (II), синтезированных по методике [1], в системах 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-ен (ДБУ) – ацетонитрил (АН) (1), АН- ZnAc₂ (2), АН-ДБУ- ZnAc₂ (3).

$$(I)$$

$$(Ia)$$

Установлено, что при спектрофотометрическом титрованиии последовательное (1) происходит (I) (II)системе азота депротонирование пиррольных атомов колец депротонированной дважды образованием моно-И определены ступенчатые константы кислотной диссоциации и концентрационные интервалы существования полученных анионных форм.

Спектрофотометрическим методом проведены кинетические исследования комплексообразующих свойств молекулярных и дважды депротонированных форм лигандов (I) и (II) в системах (2) и (3).

Установлено, что реакция комплексообразования с дважды депротонированными формами порфиринов протекают значительно быстрее и с более низкими значениями Е≠, что,

очевидно, связано с отсутствием энергетических затратах на деформацию и разрыв N-H связей реакционного центра. В работе анализируется влияние структурных и электронных эффектов заместителей на кислотные свойства и кинетику реакции образования металлопорфиринов изученных лигандов.

1. Watanabe E., Nichimura S., Ogoshi H., Yoshida Z. Tetrahedron. 1975.V. 31. N 11. P. 1385-1390.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАДИОНУКЛИДОВ С ПРИРОДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Вивчарь-Панюшкина А.В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар panyushkin@chem.kubsu.ru

Приведены данные по спектроскопическому определению гамма-фона природных комплексов Краснодарского края (почв, растений), обусловленного наличием в них радионуклидов: цезия-137, калия-40, урана-238, тория-212 и продуктов их распада.

Измерения радионуклидов природного техногенного И происхождения показывают (иногда ИХ наличие весьма существенное) В почвах И образцах горных пород Краснодарского края. Удалось определить взаимосвязь между содержанием различных радиоактивных элементов и типом почв при детальной съемке и содержанием радиоэлементов и видом (характеристиками) ландшафта при крупномасштабной съемке.

Для детальной съемки с шагом 500 м отбирались пробы почв в Абинском районе Краснодарского края. Измерение 238 U, 232 Th, 40 K, 137 Cs проводилось на низкофоновом гамма-спектрометре, который располагался в низкофоновой подземной лаборатории на глубине 50 м. Одновременно проводился химический анализ почв.

Для урана прослеживается картина понижения содержания от серых лесных до чернозёма; для тория максимальное содержание получено в дерново-подзолистых почвах. Содержание ¹³⁷Сѕ находится в пределах (0,6-4,5)·10⁻¹² %. Сравнение с химическими элементами показало, что на сорбцию ¹³⁷Сѕ почвой, существенно влияет калий: замещение всех обменных катионов почвы на калий заметно увеличивает сорбцию цезия. Наличие калия зависит как от типа почвы, так и от количества применяемого калийного удобрения.

концентраций радиоэлементов Зависимость OTландшафтов изучалась также на картах распределения ²³⁸U, ²³²Th, полученных методом аэрогаммасъёмки предоставленных Краснодарским краевым комитетом охраны окружающей среды. Поступление урана и тория происходит из пород. Цезий в основном поступает с осадками и путём изотопного обмена с атмосферой. Карты распределения рН показывают, что наибольшие концентрации урана соответствуют рН 5, 9 и 12, а минимальные - рН = 1- 4. Распределение гумуса и урана находятся в прямой зависимости. Ландшафты с наличием илистых участков показывают повышенное значение ²³²Th; то же ландшафтам, сформированным относится ГЛИНИСТЫМИ минералами. ¹³⁷Cs присутствует в больших количествах там, где присутствует растительность с развитой поверхностью листьев; ландшафты с большой площадью пахотных земель имеют 137 Cs. причём пониженные значения наличие некоторых катионов, таких, как K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Mg^{2+} в почвах снижают концентрации ¹³⁷Cs.

Нет прямой зависимости между содержанием радионуклидов в почве и их содержанием в растении. Всё зависит от биологических особенностей растения. В полевых условиях изучали накопление радионуклидов в урожае основных с/х культур, выращиваемых на выщелоченных чернозёмах.

Результаты анализов показали, что наименьшее содержание стронция-90 отмечено в зерне кукурузы (коэффициент накопления КН 002), в зерне озимой пшеницы и ячменя в 10-15 раз больше, ещё выше содержание стронция-90 в зерне бобовых и овощах.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Зеленов В.И., Алескерова Э.И., <u>Андрийченко Е.О.</u>, Швырева П.С., Кравцов И.Н.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар const-91@mail.ru

Координационные соединения цинка представляют значительный интерес, так как цинк является «металлом жизни» по классификации Уильямса.

Для получения лекарственных препаратов необходимо использовать высокочистые образцы, не содержащие токсичных ионов тяжелых металлов, а высокочистый цинк в силу ряда кинетических факторов крайне медленно взаимодействует с кислотами.

Нами предложено использовать для получения соединений цинка с карбоновыми кислотами метод электрохимического Методика эксперимента описана синтеза. нами ранее [1]. Растворение цинка сопровождалось окрашиванием раствора и УФ-области полос В появлением новых спектра, соответствии с литературными данными, свидетельствует о комплексообразовании с лигандами, содержащимися в растворе электролита (например, c салициловой ИЛИ никотиновой кислотами). По окончании процесса электрохимического синтеза были выделены порошкообразные продукты реакции, которые анализировали на содержание металла, лигандов кристаллизационной воды. Спектроскопическое исследование полученных веществ позволило установить вероятную структуру координационного узла.

1. Зеленов В.И., Шабанова И.В., Цокур М.Н. // Известияя вузов. Химия и химическая технология. 2009, т. 52, №4. с. 114-116

THE LANGMUIR-BLODGETT FORMATION OF MONOLAYER COBALT NANOPARTICLES

Repina I.N., Sokolov M.E.

Kuban State University, Krasnodar
arhiiren@inbox.ru

2D -ordered magnetic nanoparticles are of great interest for many potential applications such as optical and electronic devices, data storage devices and high-sensitivity sensors. Two-dimensional ordering can be achieved by the Langmuir-Blodgett (LB) technique which can be combined with synthesis of nanoparticles in the microemulsion.

Often nanoparticles synthesized in reverse micelles. It is not always convenient. In this work, we report the synthesis of Co nanoparticles in spherical micelles and formations the 2D arrays structures of Co nanoparticles. The cobaltnanoparticle is one of the most promising nanomaterials for electronic and information storage devices because it has one of the largest magnetic susceptibilities as compared to other metal nanoparticles. Co nanoparticles were chemically prepared through a redox method in spherical micelles of the microemulsion $C_{17}H_{35}COONa$. The particle size is controlled by the critical micelle concentration (CMC) of the surfactant (the CMC for $C_{17}H_{35}COONa = 0.0001M$). As it turned out, the size of Co nanoparticles depends on the molar ratio of the $C_{17}H_{35}COONa$ and Co^{2+} in the micellar solution and ranges from 20 to 100 nm.

The reaction progress of Co nanoparticles synthesis was monitored by UV–Vis absorption to support this mechanism. The color of the solution immediately changed from yellow to dark, indicating the fast reduction of Co²⁺ to Co⁰ species.

Two-dimensional arrays of the Co nanocrystals were assembled by using the LB method. The particles were evenly distributed on the entire substrate, and their surface coverage. The resulting Co LB layers are potential candidates for 2-D model data storage devices as a result of their high structural uniformity of the metal nanoparticles. By atomic force microscopy showed that the size of the resulting particles is of the order of 10-15 nm.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ КАРАНТИННЫХ ОБЪЕКТОВ НА ТЕРРИТОРИИ РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Саламатин В.Н.

Всероссийский НИИ биологической защиты растений г. Ростов-на-Дону

В работе была поставлена задача построить комплексную наблюдений за карантинными объектами, ДЛЯ проведения оценки и прогноза изменений под воздействием природных антропогенных факторов BO времени И Строящаяся пространстве. система предполагает процесс сбора информации непрерывного 0 параметрах очагов карантинных объектов для определения тенденций их изменения. Наблюдения проводятся с помощью сети стационарных пунктов использованием космических снимков дистанционного зондирования Земли – ДДЗ). Нами планируется геоинформационной системы создание локального объединить подробные которая может тематические общегеографические данные, материалы космических съемок разных лет, результаты стационарных наблюдений на тестовых площадках и другие дополнительные данные, имеющиеся на исследуемых территориях.

В настоящее время съемку Земли из космоса ведут более 50 оптико-электронных И радарных космических аппаратов, принадлежащих двум десяткам стран, в том числе спутники новейшего поколения. По сравнению с архивными материалами параметры съемочных данных существенно изменились. Вопервых, достижения в области волоконной оптики сделали возможным значительное улучшение пространственного оптико-электронных съемочных систем, разрешения собой широкое распространение повлекло материалов 3a метрового и субметрового разрешения в видимом и ближнем ИК участках спектра. Как правило, основной объем информации при мониторинговых наблюдений дают ближнем инфракрасном диапазонах видимом и спектра, a материалы съемок в инфракрасном тепловом и радиодиапазонах

ΜΟΓΥΤ предоставить дополнительные Вследствие данные. различий в спектральных свойствах объекты земной поверхности за редким исключением лучше распознаются на многозональных снимках. Спектральные свойства объектов земной поверхности многообразны, при НО ЭТОМ оказалось, некоторые их типичные особенности связаны с определенными классами объектов. По виду кривой спектральной яркости выделяют классы: горные породы и почвы, растительность, снег и облака. Растительность водные объекты, обладает наибольшей спектральной селективностью, по сравнению с другими объектами земной поверхности.

всем многообразии кривые спектральной яркости растений имеют одну общую закономерность: зеленых оптическом диапазоне спектра у них два минимума - в синем (0,45-0,47 мкм) и красном (0,68-0,69 мкм) участках спектра и два максимума – в зеленом (0,54–0,58 мкм) и ближнем инфракрасном (0,7–1,3 мкм) участках. Большая доля (70–90%) солнечных лучей синего и красного участков спектра поглощается пигментами растений, прежде образования листьев всего 3a счет координационных соединений с хлорофиллом, и преобразуется в энергию, необходимую для процесса фотосинтеза. Наиболее высокое отражение – в ближней инфракрасной области спектра, что связано с внутренней структурой листа.

Анализ получаемых в ходе эксперимента данных показал, что погрешность такого вида исследований сильно варьируется (от 30 до 90%). Очаги карантинных объектов существуют не только в пространстве, но и во времени, т.е. изменяются. Масштабы происходящих изменений различны: суточные, сезонные, многолетние. От того, насколько хорошо выражены исследования ЭТОМ состоянии важные ДЛЯ характеристики, зависят результаты дешифрирования. Сезонные могут служить дополнительным дешифровочным признаком, так как смена фаз вегетативного развития у растений разных видов наступает в разное время.

Поэтому в настоящее время идет работа по созданию базовой тематической карты, для повышения достоверности результатов исследования.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Donodlein C A	00	Г Г. В	22
Borodkin S.A.	99	Буквецкий Б.В.	23
Khamaletdinova N.M.	120	Буков Н.Н.	49, 93, 159,
Kuznetsova O.V.	120	Γ Λ Ο	182, 210
Mescheryakova I.N.	120	Буланов А.О.	147
Repina I.N.	215	Бурдуков А.Б.	158
Абраменко В.Л.	134	Бурлов А.С.	57, 60, 76, 78,
Азаров Е.В.	201		135, 154, 181
Александров Г.Г.	127, 131	Буров О.Н.	65, 67, 69
Алескерова Э.И.	214	Бурый Д.С.	169
Андрийченко Е.О.	172, 195,	Бухаризода Р.А.	115
	214	Ванников А.В.	57
Антошков А.А.	106	Вершинин М.А.	158
Анцышкина А.С.	60	Ветрова Е.В.	74, 94, 117
Ардашева Л.П.	177	Вивчарь-	212
Артюшкина Ю.М.	86	Панюшкина А.В.	
Арцыбашева О.М.	201	Викрищук Н.И.	72, 137
Бабайлов С.П.	16	Витер Р.В.	140
Барышев М.Г.	201	Власенко В.Г.	57, 60, 73, 76,
Басов А.А.	201		101, 113, 125,
Бейрахов А.Г.	188		135, 150, 152,
Белая И.Г.	148, 206		154, 156, 181
Белдовская А.Д.	72, 137	Власов Р.В.	201
Белобородов С.С.	99, 127	Войциховская С.А.	43
Белов А.С.	148	Вологжанина А.В.	148, 206
Белозеров В.В.	145	Волошин Я.З.	148, 206
Беспалов А.В.	33, 184	Волынкин В.А.	161
Бисиева Х.З.	133	Воронов В.К.	19
Бичан Н.Г.	52, 129	Галяметдинов Ю.Г.	31
Богомяков А.С.	37, 108	Гарновский Д.А.	57, 60, 76, 78,
Божко С.И.	63		111, 135, 154
Бойко В.А.	145	Гевелюк С.А.	140
Борисенко Н.И.	74, 91, 94,	Герасимова В.И.	106
Bopine IIII.	103, 117, 165	Гергель А.С.	44
Борисенко С.Н.	74, 91, 94,	Гехман А.Е.	203
Вориссико С.11.	103, 117, 165	Глебов Е.М.	29
Бородкин Г.С.	60, 181	Гоева Л.В.	188
Бородкина И.Г.	181	Горбунова Ю.Е.	167, 173
Браун А.В.	208	Горохов Р.В.	49, 159, 182,
Бугаев Л.А. 101		I OPUNUD I .D.	210
•		Ганани В П	
Буиклиский В.Д.	184	Гривин В.П.	29

Гришковец В.И.	91, 94, 103,	Кабин Е.В.	45
_	165, 186	Кадолич А.А.	201
Громачевская Е.В.	176	Казак В.О.	106
Даниленко Т.Н.	152	Казанцева И.С.	26, 50
Дао Тхе Нам	211	Кайбичев А.А.	201
Дегтяр А.Д.	186	Каймакан Э.Б.	147
Джабраилова Л.Х.	93	Калиновская И.В.	23
Джимак С.С.	201	Калмыкова А.Г.	138
Дмитриев А.В.	22, 57, 135	Карпов Ю.А.	206
Доброхотова Ж.В.	37, 106	Касаткина Т.Б.	49, 159, 182,
Дога П.Г.	41		210
Дойчо И.К.	140	Кашаев Д.В.	169, 198
Душенко Г.А.	17, 56, 65,	Кемельбеков У.С.	161
•	67, 69, 72,	Кискин М.А.	54, 78, 108,
	86, 137		135
Душкин А.В.	109	Клименко А.В.	186
Евстифеев И.С.	108	Князев А.А.	31
Егоров Е.Н.	54	Ковалев В.В.	167, 173
Ельцов И.В.	158	Коган В.А.	7, 10, 21, 97,
Емельянов В.А.	45		99, 111, 127,
Еременко И.Л.	54, 106, 108		131, 145, 147
Есауленко Е.А.	33	Козинкин А.В.	73, 101, 156
Ефимов Н.Н.	37, 106, 108	Койфман О.И.	24, 82, 139
Жижин К.Ю.	206	Кокунов Ю.В.	167, 173
Жихарева П.А.	23	Колечко Д.В.	88
Заворотный Ю.С.	106	Колодина А.А.	65, 86
Зайцева С.В.	24, 82, 139	Колоколов Ф.А.	9, 39, 56, 62,
Звездина С.В.	163		200
Зверева Г.А.	123	Колотилов С.В.	108
Зданович С.А.	24, 82	Корж Е.Н.	186
Зеленов В.И.	172, 195,	Коротеев П.С.	37
	214	Коршунова Е.В.	181
Зубавичус Я.В.	60, 76, 125,	Кощиенко Ю.В.	60, 76, 78, 135
	150, 154	Кравцов И.Н.	214
Зубенко А.А.	135, 147	Крапивин Г.Д.	176
Иванова Ю.Б.	211	Крючкова Н.А.	59
Ильин Е.Г.	188	Кудрик Е.В.	24
Ильин М.А.	35	Кузнецов Е.В.	148, 206
Илюхин А.Б.	71, 105	Кузнецов Н.Т.	206
Ионов А.М.	63, 127	Кузнецова С.Л.	44
Исаева Э.Л.	83	Кузьменко Т.А.	78, 181
Ишуткина М.В.	40	Куликова О.В.	73, 101, 156

Куликова О.М.	196	Минкин В.И.	17, 86
Лапаев Д.В.	31	Минникова Н.В.	159
Лебедь Е.Г.	206	Мирочник А.Г.	23, 28
Левашов А.С.	49, 159, 169,	Михайлов И.Е.	17, 56, 65, 67,
	182, 198,		69, 72, 86, 137
	210	Михайлов Ю.Н.	134, 188
Левченков С.И.	21, 60, 76,	Михайлова О.И.	17
	97, 111, 113,	Михалева Е.А.	54
	125, 127,	Можчиль Р.Н.	63
	131, 150,	Молостова Е.Ю.	31
	154	Морозов А.Н.	97
Лекарь А.В.	74, 91, 94,	Морозов М.Г.	179
	103, 117, 165	Моторина Е.В.	80
Лемешко А.В.	208	Мустафина А.Р.	47
Литвиненко А.С.	108	Мутузова М.Х.	133
Лифинцева Т.В.	154	Мясоедов Б.Ф.	148
Лобков В.С.	31, 47	Назаренко М.А.	44, 96
Ломова Т.Н.	52, 80, 118,	Наймушина Е.А.	26, 50
	129	Нелидов А.Е.	191
Луков В.В.	99, 131	Нелюбина Ю.В.	206
Лыпенко Д.А.	22, 57	Никифоров В.Г.	31, 47
Магомадова М.А.	190	Николаев А.А.	56
Маевский О.В.	127, 131,	Николаевский С.А.	78, 135
	147	Новиков В.В.	148
Мазалов Л.Н.	59	Новиков Д.О.	49
Максименко Е.В.	91, 103, 165	Новоторцев В.М.	37, 106, 115,
Максимова А.В.	73, 101		123
Мальцев Е.И.	22, 57, 135	Овчинникова Н.А.	203
Мальцева О.В.	174	Орлова И.М.	188
Малясова А.С.	122	Осташко М.А.	176
Мамардашвили Г.М.	196	Островская В.М.	123
Мамардашвили Н.Ж.	163, 174,	Офлиди А.И.	44, 88, 96
	193, 211	Павлищук В.В.	54, 108
Махиня А.Н.	35	Павловский В.И.	125
Мащенко С.А.	154	Палашина А.Н.	200
Менушенков А.П.	63	Панюшкин В.Т.	6, 93, 200
Метелица А.В.	78	Петроченкова Н.В.	23
Мешкова С.Б.	41	Пикула А.А.	39, 62, 88
Милутка М.С.	138	Питькина Е.С.	182
Миначева Л.Х.	71, 105	Плюснин В.Ф.	29
Минин В.В.	12, 37, 108,	Плюснина О.А.	45
	115, 123	Подсухина С.С.	73, 156

Поздняков И.П.	29	Сокол В.И.	134
Позин С.И.	57	Соколов М.Е.	33, 43, 215
Поляков Н.Э.	109	Стариков А.Г.	84, 143
Полякова Д.Ю.	73	Стариков 7.1. Старикова 3.А.	89
Пономаренко А.Г.	138	Старикова 5.74. Стороженко Т.П.	172
Попов Л.Д.	21, 72, 97,	Стороженко 1.11. Стрелков В.Д.	191, 208
Попов Л.д.	99, 111, 127,	Сунцова Л.П.	109
	131, 137,	Супцова 31.11.	111
	147	Супоницкий К.Ю. Суражская М.Д.	134, 188
Прудченко А.А.	56	Суражекая іч.д. Суслова Е.Е.	118
Прус Ю.В.	145	Тананаев И.Г.	148
Пуля А.В.	125	Тапапасв И.Т. Тарасова Д.А.	147
Пушкарева К.С.	176	Тарасова д.А. Татевосян М.М.	152
Распопова Е.А.	97	Тихонова Н.В.	172
Ревинский Ю.В.	65, 67, 69,	Ткачев С.В.	35, 45
тевинский ю.в.	72, 78, 137,	Ткаченко Ю.Н.	147
	147	Третьяков Е.В.	59
Родина Т.А.	170	Третьяков Е.Б. Третьякова Г.О.	23, 28
	210	Туполова Ю.П.	23, 28 147
Романовцева С.А. Ротов А.В.	15	Туполова Ю.11. Тюляева Е.Ю.	
	63	тюляева Е.Ю.	52, 80, 118,
Румянцева В.Д. Рыжкова Н.А.	204	VECHIODO E A	129
		Уголкова Е.А.	15, 115
Саламатин В.Н. Салихов К.М.	216	Ураев А.И.	57, 60, 76, 78,
	31, 47	Фанарация А П	111, 154, 181
Самойленко А.О.	33	Федоренко А.Д.	59
Сафиуллин Г.М.	31, 47	Федоренко Е.В.	23, 28
Сахаров С.Г.	173, 188,	Филонова О.В.	91, 103, 117, 165
Community A	203	Фомина И.Г.	106
Саяпин Ю.А.	86	Фурсова Е.Ю.	59
Светличный Д.А.	67, 69	Харабаев Н.Н.	84, 143
Седакова Т.В.	23	Харичкина Т.А.	56
Сейфуллина И.И.	89, 113, 125,	Хелевина О.Г.	40, 122
	140, 150	Хитрич Н.В.	150
Селиверстов А.М.	62	Ходов И.А.	129
Сергеев Н.М.	13	Цатурян А.А.	7, 10, 97, 99,
Сергиенко В.С.	60, 71, 105,		131
	134	Чаусов Ф.Ф.	26, 50
Сидоров А.А.	54, 198	Чепрасов А.С.	78 57 70 101
Симонова О.Р.	139	Чесноков В.В.	57, 78, 181
Синяков А.Е.	203	Четверикова В.А.	138
Скороход Л.С.	125, 150	Чижова Н.В.	174, 193, 196,
Собур А.Ю.	191		211

Чураков А.В.	71, 105, 134,
	188
Шабанова И.Н.	26, 50
Шамсутдинова М.Х.	83, 93, 133
Шапиева Х.К.	190
Шарапов К.С.	161
Швырева П.С.	195, 214
Ширяева Т.А.	138
Шишов А.С.	23
Шматкова Н.В.	89, 113, 140
Щербаков И.Н.	7, 10, 21, 99,
	111, 127,
	131, 147
Яковишин Л.А.	91, 94, 103,
	165, 186