

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

**СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**Тезисы докладов
XI Международной конференции
г. Туапсе, 21–27 сентября 2014 г.**

**Краснодар
2014**

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344
С 714

Редакционная коллегия:
Доктор химических наук
В.Т. Панюшкин
Доктор химических наук
Н.М. Сергеев
Кандидат химических наук
Ф.А. Колоколов
Кандидат химических наук
М.Е. Соколов

С Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов
XI Международной конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т,
2014. – 241 с. – 200 экз.
ISBN 978-5-8209-1040-1

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

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

УДК
535.33:543.4
ББК 22.344

ISBN 978-5-8209-1040-1

© Кубанский государственный
университет, 2014

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

В.Т. Панюшкин	<i>председатель</i> , профессор, КубГУ (Краснодар)
Н.Н. Буков	<i>заместитель председателя</i> , профессор, КубГУ (Краснодар)
Ф.А. Колоколов	<i>ученый секретарь</i> , доцент, КубГУ (Краснодар)
B.I. Kharisov	professor, Universidad Autonoma de Nuevo Leon (Mexico)
В.П. Анаников	член-корреспондент РАН, ИОХ РАН (Москва)
В.К. Бельский	профессор, РФФИ (Москва)
В.А. Варнек	старший научный сотрудник, ИНХ СО РАН (Новосибирск)
В.К. Воронов	профессор, ИрГТУ (Иркутск)
Г.А. Душенко	главный научный сотрудник, НИИ ФОХ ЮФУ (Ростов-на-Дону)
И.Л. Еременко	академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)
Г.А. Зверева	ведущий научный сотрудник, ИОНХ РАН (Москва)
В.А. Коган	профессор, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
В.В. Минин	ведущий научный сотрудник, ИОНХ РАН (Москва)
В.И. Минкин	академик РАН, НИИ ФОХ ЮФУ (Ростов-на-Дону)
И.Е. Михайлов	профессор, ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону)
В.М. Новоторцев	академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)
А.В. Ротов	старший научный сотрудник, ИОНХ РАН (Москва)
Н.М. Сергеев	профессор, химический факультет МГУ (Москва)
А.А. Сидоров	ведущий научный сотрудник, ИОНХ РАН (Москва)
В.И. Чижик	профессор, СПбГУ (Санкт-Петербург)

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

М.Е. Соколов	<i>председатель</i> , доцент, КубГУ (Краснодар)
С.А. Аванесов	инженер, КубГУ (Краснодар)
М.А. Назаренко	инженер, КубГУ (Краснодар)
А.А. Николаев	студент, КубГУ (Краснодар)
А.М. Селиверстов	студент, КубГУ (Краснодар)
Е.В. Чевникова	студент, КубГУ (Краснодар)

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В.Т. Панюшкин

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
Россия*

panyushkin@chem.kubsu.ru

В докладе рассматривается применение метода ИК-спектроскопии для изучения простых и комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ). Интерес к исследованиям комплексных соединений с тяжелым центральным атомом f-элементов обусловлен особенностями химической связи металл-лиганд, поскольку наличие f-элемента приводит к нарушению кинематических взаимодействий: частоты нормальных колебаний, наблюдаемые в спектре, зависят от двух конкурирующих факторов: кинематики (масса атомов и длины связей) и динамики (силовые поля молекулы).

При отсутствии заметного перекрывания электронных облаков лигандов и локализации МО на отдельных лигандах спектр комплекса будет простой суммой спектров отдельных фрагментов «металл-лиганд».

В то же время делокализация молекулярных орбиталей, связанная с наличием d- и f-электронов у центрального атома и достаточно высокой симметрией координационных соединений РЗЭ, приводит к значительным динамическим взаимодействиям между отдельными лигандами. Это вызывает смещение полос поглощения по сравнению с их положением в рамках простой схемы «металл-лиганд». В случае одинаковых лигандов будет наблюдаться расщепление частот, причем сама величина этого расщепления может быть принята как мера влияния одного лиганда на другой. В далекой инфракрасной области (ДИК) в колебаниях принимает участие и тяжелый атом-комплексобразователь, поэтому и колебания оказываются полностью нехарактеристичны по форме, что затрудняет изучение степеней свободы «металл-лиганд». Поскольку даже при частичной делокализации МО имеет место взаимодействие между удаленными фрагментами, нарушаются обычные соотношения меж-

ду различными типами силовых постоянных в рамках модели обобщенных валентных сил.

Неоднозначность решения обратной спектральной задачи требует продуманного выбора начального приближения для матрицы силовых постоянных. В то же время имеется потребность в априорных оценках силовых полей комплексов, которые могли бы затем уточняться решением обратной спектроскопической задачи колебаний молекул.

Для соединений, в которых имеется большое число валентных электронов и существенную роль начинают играть статистические закономерности, перспективно применение при расчетах силовых постоянных упрощенных полуклассических моделей, а также различных корреляционных зависимостей, из которых наиболее известна зависимость Беджера для силовой валентной постоянной от длины связей в ряду сходных соединений; для силовых постоянных «металл-лиганд» более перспективна и хорошо зарекомендовала себя формула Горди, в которой в более явном виде учитываются свойства элементов, образующих данную химическую связь. Применение указанных моделей отражено в наших работах [1, 2].

Наличие корреляционных зависимостей позволяет решать и другую (в некотором смысле – обратную) задачу. При наличии корректного решения обратной спектроскопической задачи теории колебаний для простейших комплексов с одноатомными лигандами это возможно, например, с использованием условия «прогрессирующей жесткости» [2].

Для оценок угловых зависимостей потенциальных функций комплексов и деформационных силовых постоянных используется электростатическая модель (ЭСМ) взаимодействий в молекуле. Потенциал записывается в виде суммы всевозможных попарных кулоновских взаимодействий эффективных зарядов, помещаемых на лигандах.¹

1. Панюшкин В.Т. // Журнал прикладной спектроскопии. 1982. Т. 37, №3. С. 496–498.

2. Панюшкин В.Т. и др. Координационная химия природных аминокислот. М., 2007. С. 239.

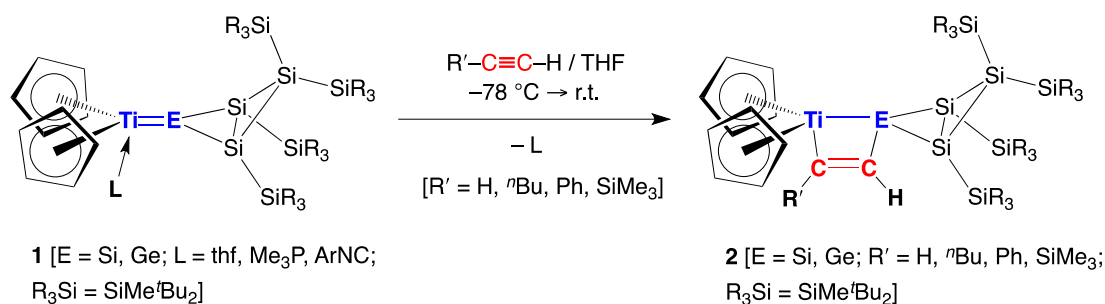
¹ В конце каждого тезиса приводится список использованной литературы.

TOWARD THE SILICON AND GERMANIUM VERSIONS OF METATHESIS

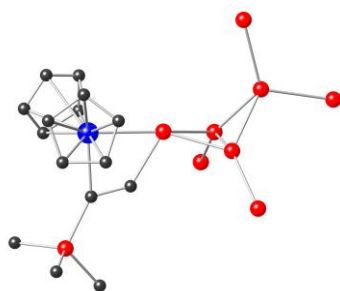
V.Ya. Lee

University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, Japan,
leevoja@chem.tsukuba.ac.jp

In this presentation, we report unique examples of the Schrock-type silylidenes and germylidenes of the group 4 metals, complexes **1**, featuring loosely bound and readily removable Lewis base ligands L (thf, Me₃P, ArNC) (Scheme 1) [1, 2]. Reaction of complexes **1** with unsaturated substrates (alkynes, nitriles, etc.) results in the formation of unprecedented (sila/germa)titanacyclobutenes **2**, as the “frozen” intermediates of the silicon/germanium versions of metathesis process. The structure, bonding nature, specific reactivity of metallacycles **2** will be discussed on the basis of experimental and computational data.



From Schrock-type titanium silylidenes/germylidenes **1** to (sila/germa)titanacyclobutenes **2**.



Crystal structure of **2** (E = Si, R' = SiMe₃, R₃Si = SiMe^tBu₂; H atoms, u^tB and Me groups on the silyl substituents are omitted). Atoms color code: blue – Ti, red – Si, black – C.

1. Lee V. Ya., Sekiguchi, A. Organometallic compounds of low-coordinate Si, Ge, Sn and Pb: from phantom species to stable compounds // Wiley Chichester 2010.

2. Lee V. Ya., Aoki S., Yokoyama T., Horiguchi S., Sekiguchi A., Gornitzka H., Guo J.-D., Nagase S. // J. Am. Chem. Soc. 2013. 135. P. 2987.

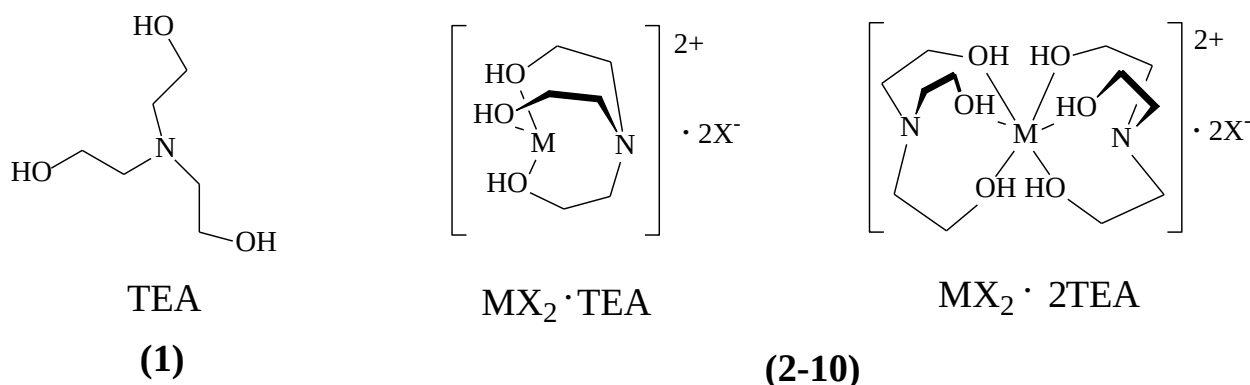
СТРОЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

**В.К. Воронов¹, И.А. Ушаков¹, Д.В. Гришмановский¹,
С.Н. Адамович¹, Р.Г. Мирсков¹, А.Н. Мирсова²**

¹*Иркутский государственный технический университет,
г. Иркутск, Россия*

²*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
г. Иркутск, Россия
voronov@istu.edu.ru*

Нами исследован ряд недавно синтезированных металлизированных алканол-аммониевых ионных жидкостей (МАИЖ), полученных реакцией триэтанолamina (ТЕА) (1) с солями металлов, указанных на приведенной далее схеме.



$\text{M} = \text{Zn, Mg, Cd, Fe, Rh, Co, Ni}$; $\text{X} = \text{Cl}^- , \text{MeCOO}^-$

Среди МАИЖ на основе триэтанолamina ($\text{MX}_2 \cdot \text{ТЭА}$) фармакологические исследования выявили соединения, усиливающие или угнетающие рост растений, защищающие организм животных от отравления этиловым спиртом и СО, обладающие иммуномодулирующими и антипролиферативными свойствами.

Нами записаны и проанализированы спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{111}Cd (растворитель D_2O и CD_3OD). Совместное использование указанных ЯМР-данных позволяет наиболее адек-

² Первым в коллективе авторов указывается докладчик.

ватно отражать особенности строения исследованных нами соединений. Именно эти условия моделируют реальные процессы в живых организмах. Особое внимание уделено проявлению эффектов лигандного обмена и возможности контролирования состава получаемых МАИЖ методами спектроскопии ЯМР.

Спектральные параметры ЯМР для диамагнитных комплексов распадаются на две группы. Для первой группы (Mg, Cd) набор всех спектральных параметров близок к данным ЯМР для ТЭА. Во вторую группу попадают соединения (Zn, Fe, Rh), для которых данные ЯМР существенно отличаются. Сигналы ЯМР ^1H и ^{13}C ацетатных фрагментов не изменяются в процессе мониторинга. Этот факт позволяет предположить, что ацетатные группы выведены из координационной сферы комплекса.

Приняв во внимание наличие в составе МАИЖ специфических групп, способных к обмену, мы предположили, что наблюдаемые особенности спектров ЯМР обусловлены строением и внутримолекулярной динамикой МАИЖ в растворе и провели комплекс исследований по варьированию концентрации ТЭА и температуры образца. Возможность записи спектров ЯМР ^{111}Cd позволила провести ЯМР мониторинг взаимодействия $\text{Cd}(\text{ac})_2$ с ТЭА в D_2O и CD_3OD . В случае парамагнитных комплексов ТЭА с Co и Ni спектральные параметры ЯМР ^1H и ^{13}C позволили подтвердить предполагаемую схему лигандного обмена и показать вхождение растворителя в координационную сферу комплекса.

На основании полученных данных установлено, что исследованные МАИЖ существуют в виде моно-, би- и трициклических структур, которые находятся в равновесии. Сдвиг равновесия зависит от природы металла и отражается на изменении всех параметров в спектрах ЯМР. Этот факт может играть существенную роль для объяснения биологической активности соединений на основе ТЭА, так как по данным РСА в комплексе $\text{Cd}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{ТЭА}$ ТЭА выступает как тетрадентантный лиганд, в комплексе $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{ТЭА}$ имеет тридентантный характер.

ЯМР-РЕЛАКСАЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ИМИДАЗОЛИЯ И ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.И. Чижик, В.В. Матвеев, Д.А. Маркелов, Ю.С. Чернышев

Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, Россия

chizhik@nmr.phys.spbu.ru

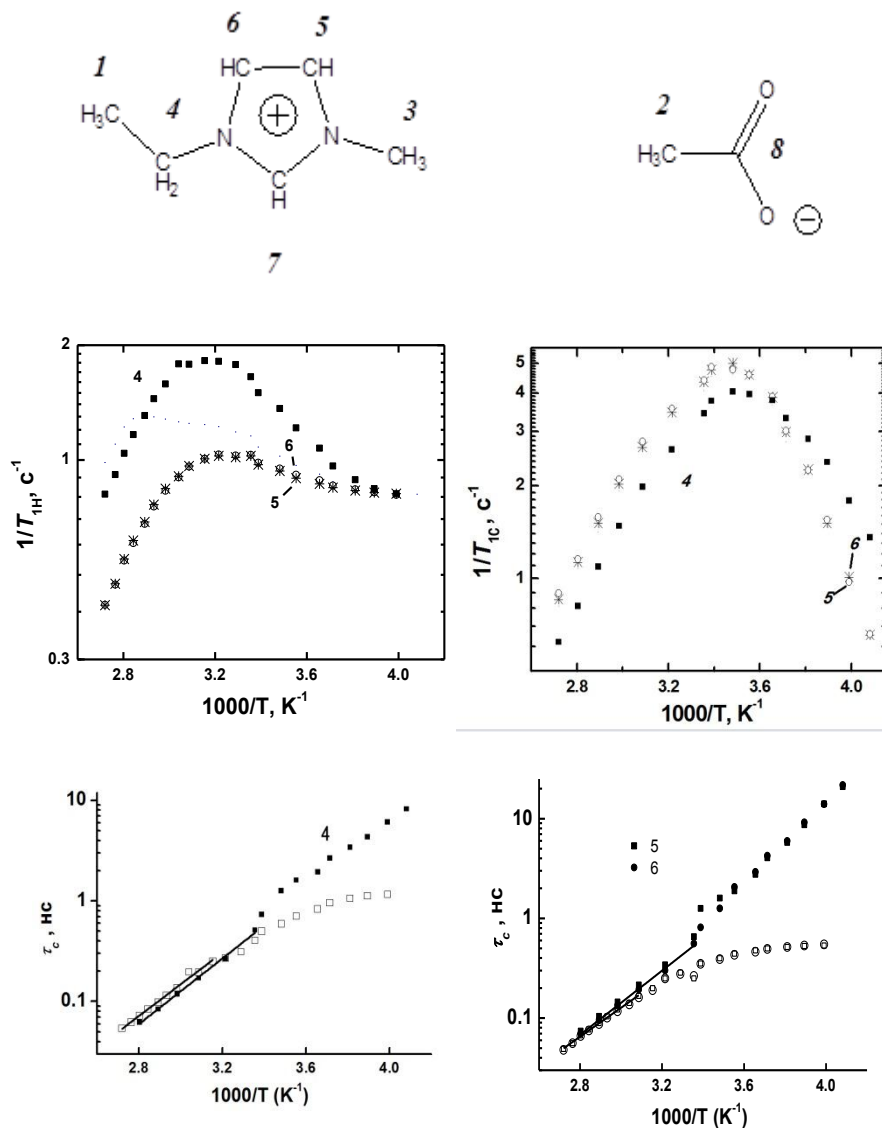
Одним из наиболее эффективных способов при изучении локальной подвижности молекул и/или функциональных групп является метод ЯМР-релаксации.

На основе измерения скорости магнитной релаксации ядер ^1H и ^{13}C получена информация о времени переориентации (τ_c) всех групп катиона в ионной жидкости $[\text{emim}]\text{CH}_3\text{COO}$. При низких температурах процесс спин-диффузии становится преобладающим механизмом ^1H релаксации и не отражает молекулярного движения (см. рисунок).

В течение долгого времени ЯМР-релаксация ^{13}C успешно используется для исследования переориентационной подвижности в жидком состоянии. Тем не менее его применимость к ионным жидкостям недавно была подвергнута сомнению. Так, W.R. Carper с коллегами в серии работ сообщил о немонотонной температурной зависимости τ_c для имидазолия-кольцевых атомов углерода ([1] и ссылки в них). Мы нашли методологическую ошибку в подходе W.R. Carper. На примере $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ продемонстрировано, что при правильной процедуре обработки экспериментальных данных получаются обычные температурные зависимости τ_c для всех атомов углерода катиона.

В растворах в ионной жидкости $[\text{C8mim}]\text{Cl}$ в D_2O происходит обмен $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$ между водородом в положении 7 кольца катиона и дейтронов растворителя. В агрегированном состоянии скорость обмена снижается. Кроме того, вероятно, есть изотопный эффект для этого процесса.

Работа поддержана грантами РФФИ (13-03-01073-а) и Санкт-Петербургского государственного университета (11.0.63.2010).



Примеры температурных зависимостей скоростей релаксации ядер ^1H и ^{13}C в ионной жидкости [emim]CH₃COO (положения 4, 5 и 6), а также рассчитанных τ_c

1. Heimer N.E., Wilkes J.S., Wahlbeck P.G., Carper W.R. // J. PhysChem A. 2006. Vol. 110(3). P. 868.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ЯМР В МАГНИТНОМ ПОЛЕ ЗЕМЛИ

*В.И. Чижик¹, П.А. Куприянов¹, Ю.С. Чернышев¹, А.В. Иевлев¹,
B.Z. Rameev²*

*¹Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия
chizhik@nmr.phys.spbu.ru*

*²Gebze Institute of Technology, Faculty of Science, Department of
Physics, Turkey*

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяется для качественного и количественного анализа. Анализ основывается на регистрации ЯМР-спектров, а также на измерении времен релаксации (T_1 и T_2) и коэффициентов диффузии (D). Весьма привычной и четко выраженной тенденцией в ЯМР-спектроскопии являются эксперименты в сильных магнитных полях. Но даже в самом современном ЯМР-спектрометре инструментальное уширение линий – около 100 мГц, и это значение хуже, чем естественная ширина линий в большинстве жидкостей (по крайней мере, для протонов). В последнее десятилетие внимание ученых было обращено к ЯМР-спектроскопии в слабых полях ([1] и ссылки в ней), особенно в магнитном поле Земли. Напомним, что впервые в мировой практике фурье-преобразование сигнала свободной индукции ядер с целью получения ЯМР-спектра было осуществлено А.А. Морозовым, А.В. Мельниковым и Ф.И. Скриповым [2] в 1958 г. именно в магнитном поле Земли.

Развито много приложений ядерного магнитного резонанса в поле Земли, но долгое время ЯМР в геомагнитном поле использовался в основном в магнитометрии. Сейчас большое значение приобрела проблема безопасности в общественных местах. Обычно для этих целей используют рентгеновские лучи и индукционные датчики. Однако эти методы не могут использоваться для обнаружения жидких взрывчатых и других опасных соединений. Поэтому развитие методов оперативного определения типов жидкостей без повреждения упаковки является насущной задачей. Метод ЯМР в поле Земли позволяет анализировать жидкости как в малых, так и больших ёмкостях, причём даже в тонких диамаг-

нитных металлических банках. Метод может значительно усилить позиции магнитного резонанса в аспекте дистанционного обнаружения запрещенных веществ (в дополнение к ЯКР).

Основным недостатком ЯМР в слабых магнитных полях является низкая чувствительность из-за малости ядерной намагниченности и резонансной частоты (2 кГц). Компенсировать уменьшение интенсивности ЯМР-сигнала в слабых магнитных полях, включая поле Земли, позволяют различные приемы. В самом удобном и универсальном подходе, предложенном в одной из первых работ в этой области [3], используется предварительная поляризация ядер с помощью дополнительного относительно сильного магнитного поля, создаваемого приёмной катушкой датчика ЯМР. Однако создание сильного поляризирующего поля предъявляет жесткие требования к источникам питания. Поэтому очень важно увеличить эффективность методов предварительной поляризации ядер.

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

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

Работа поддержана грантами TÜBİTAK/РФФИ (совместный проект № 212T131/13-03-91372 СТ-а) и Санкт-Петербургского государственного университета (тема 11.0.63.2010).

1. Dalitz F., Cudaj M., Maiwald M., Guthausen G.. // Progr. in Nucl. Magn. Reson. Spectroscopy. 2012. Vol. 60. P. 52–70.
2. Morozov A.A., Mel'nikov A.V., Skripov F.I. // Bull. Acad. Sci. USSR, Physical Series. 1958. Vol. 22. P. 1127–1132.
3. Packard M., Varian R. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1953. Vol. 28. P. 7; Phys. Rev. 1954. Vol. 28. P. 941–745.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР ПОЛИЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.В. Минин, Е.А. Уголкина

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

Последние годы исследования в области координационной химии отличаются устойчивой тенденцией к переносу центра тяжести от мооядерных (вернеровских) соединений к би- и полиядерным комплексам, что обусловлено в первую очередь поиском новых магнитных материалов (молекулярных магнитов) и конструированием каталитических систем, моделирующих работу нативных ферментов. Спектры ЭПР таких систем весьма специфичны. Это так называемые спектры с тонкой структурой, анализ параметров которых позволяет получать уникальную информацию об их электронном строении и магнитных свойствах.

Если полный спин $S \geq 1$ находится в анизотропном окружении, например имеется выделенное направление, нельзя ожидать, что все электронные состояния с различными проекциями M_S на это направление имеют одинаковую энергию. Подобное расщепление называется расщеплением в нулевом поле. Именно оно вызывает характерные изменения в спектре, никогда не наблюдающиеся в спектрах ЭПР комплексов со спином $1/2$. В полиядерных комплексах переходных металлов со спином $1/2$ причиной появления начального расщепления является диполь-дипольное взаимодействие неспаренных электронов на различных центрах и так называемое псевдодипольное или анизотропное взаимодействие.

Весьма перспективными оказались полиядерные координационные соединения переходных металлов с мостиковыми карбоксилатными лигандами. На примере 2 (1), 16- (2) и полимерных (3) комплексах меди(II) с пивалатными лигандами подробно обсуждаются спектры ЭПР и их математическая интерпретация в трех СВЧ-диапазонах: X, Q, W.

Полученные экспериментальные спектры описываются аксиальным спиновым гамильтонианом (СГ) с тонкой структурой, имеющим вид

$$\hat{H} = g_{\perp} \beta (S_x H_x + S_y H_y) + g_z \beta H_z S_z + D(S_z^2 - \frac{1}{3}(S+1) \cdot S), \quad (1)$$

где $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ – оператор полного спина димера $S=1$, S_x , S_y , S_z проекции оператора полного спина на оси x , y , z соответственно; D – начальное расщепление (оператор тонкой структуры); g_z , $g_{\perp}$ – параллельная и перпендикулярная компоненты g -тензора [1].

Вид полученных спектров ЭПР существенно зависит от соотношения между параметром начального расщепления D и квантом СВЧ $h\nu$ (см. таблицу) [2].

Параметры СГ спектров ЭПР полиядерных комплексов Cu(II)

sample	1		2			3		
band	X	W	X	Q [2]	W	X	Q [2]	W
$g_{\parallel}$	2,375	2,370	2,360	2,38	2,355	2,365	2,38	2,355
$g_{\perp}$	2,077	2,070	2,064	2,07	2,050	2,075	2,07	2,060
D (cm ⁻¹)	0,372	0,369	0,351	0,368	0,340	0,337	0,374	0,337

Подробно обсуждаются особенности электронного строения и магнитного поведения димеровоксованадия(IV) с анионами карбоновых кислот, гомо- и гетерометаллических полиядерных соединений марганца(II), железа(III) со структурообразующими фосфонатными анионами.

Магнитно-структурная корреляция демонстрируется на примере новых трехъядерных комплексов меди(II) с анионами триметилуксусной и 1,1-циклогександиуксусной кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 13-03-00703.

1. Ракитин Ю. В., Ларин Г.М., Минин В. В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М., 1993. С. 399.

2. Заузолкова Н. В., Никифорова М. Е., Сидоров А. А., Уголкова Е. А., Минин В.В., Новоторцев В.М., Еременко И. Л. Формирование полиядерных архитектур с атомами меди и анионами 1,1-циклогександиуксусной кислоты // Известия Академии наук. Сер. химическая. 2010. № 6. С. 1161.

ФОТО-, ТЕРМО- И МЕХАНОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЛАНТАНОИДОВ И p-ЭЛЕМЕНТОВ

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

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

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

Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах. Методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии (пикосекундный лазерный спектрофлуориметр FluoTime 200, PicoQuant, $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) исследованы процессы агрегации ряда β -дикетонатов дифторида бора в растворах и кристаллах [1].

Приведены примеры нано- и микроструктурированных функциональных оптических материалов на основе комплексных соединений лантаноидов и бора. Получены антраценсодержащие β -дикетонаты дифторида бора, методами время-разрешенной и стационарной люминесцентной спектроскопии обнаружены реакции твердофазной фотодимеризации в кристаллах и полимерной матрице. В отличие от ранее изученных производных антрацена, для которых реакция проходит под действием УФ света, сопряжение антраценовой группы с β -дикетонатным циклом значительно сдвинуло полосу поглощения антрацена в красную область, что дало возможность проведения реакции $[4\pi+4\pi]$ fotocycloaddition под действием видимого света 400-450 нм. Фоторегистрирующие полимерные композиции могут быть использованы для записи как статических, так и динамических оп-

тических элементов хранения и обработки оптической информации, для голографии, устройств интегральной оптики [2].

Представлены результаты исследования оптических хемосенсорных свойств координационных соединений Eu(III) . Обнаружено, что действие паров аммиака приводит к заметному увеличению интенсивности композиций [3]. Предложен механизм эффекта, связанный с вхождением молекул аммиака в координационную сферу Eu(III) . Полученные данные могут быть использованы при разработке оптических хемосенсорных материалов для детектирования паров химических соединений, включая газы метаболиты, в частности, паров полярных растворителей, аммиака, ацетона и моноциклических ароматических углеводородов.

Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, оптоэлектроники, мониторинга окружающей среды.

1. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Lvov I.B., Vovna V.V., Luminescence of solvate of boron difluoride dibenzoylmethanate with benzene: Aggregation formation // *Spectrochimica Acta A*. 2014. Vol. 120. P. 119–125

2. Zhizhchenko A.Yu., Vitrik O.B., Kulchin Yu.N., Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Guohui Lv., Shalagin A.M., Korolkov V.P. Photoinduced record of waveguide structures in films of polymethylmethacrylate doped with beta-diketonatoboron difluorides // *Optics Communications*. 2013. Vol. 311. P. 364–367

3. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Шишов А.С., Сергеев А.А., Вознесенский С.С. Оптические хемосенсорные свойства трис-бета-дикетонатов европия(III) // *Журнал физической химии*. 2014. Т. 8, № 1. С.120–130

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР МАЛЕНЬКИЕ, НО ОЧЕНЬ ВАЖНЫЕ

Н.М. Сергеев

Лаборатория физико-химических методов анализа строения вещества, Химический факультет МГУ

sergeyev@nmr.chem.msu.ru

Изотопные эффекты (ИЭ) принято считать слабым возмущением для основных параметров химической структуры (геометрическое строение, энергия, скорости реакций). Однако само явление ЯМР является изотопным эффектом, так как не все изотопы данного атома имеют магнитный момент (так, среди стабильных изотопов кислорода ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) только изотоп ^{17}O является магнитным (спин 5/2) и дает спектры ЯМР).

В докладе будут проанализированы основные типы изотопных эффектов (в частности, разделение их на первичные и вторичные). Будут также рассмотрены основные закономерности для ИЭ на константы экранирования и константы спин-спинового взаимодействия. ИЭ для ЯМР-параметров имеют колебательно-вращательную природу. Изотопные сдвиги, как правило, отрицательны (смещение в сильные поля при замещении более тяжелым изотопом). Изотопные эффекты аддитивны [1].

Особая чувствительность ЯМР-параметров к эффектам изотопического замещения делает их важным инструментом исследования тонких структурных эффектов. В докладе это будет продемонстрировано на примере эффектов тяжелых атомов (изотопных замещений $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$, $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ и др.).

ИЭ были использованы нами для визуализации моделей структуры воды и протонного обмена в воде. Нам впервые удалось наблюдать ИЭ дейтерия на химические сдвиги протонов и ядер ^{17}O в воде. Это позволило наблюдать отдельные сигналы ^1H ЯМР для молекул H_2O и HDO (или сигналы HDO и D_2O в спектрах ЯМР ^2H). Кроме того были обнаружены три сигнала в спектрах ЯМР ^{17}O от всех трех форм H_2O , HDO и D_2O . Это позволило впервые определить константы равновесия в классической реакции изотопного обмена и исследовать скорости протонного обмена в растворах воды [2].

Будут рассмотрены следующие аспекты:

1. Изотопные эффекты на спектральные параметры ЯМР являются одним из *наиболее чувствительных индикаторов изменения молекулярной структуры* (спектр кобальта ^{59}Co , зависимость константы $^{13}\text{C-H}$ от расстояния C-H. Изотопомеры метилбромиды (по спектрам ЯМР ^{13}C)

2. Изотопные эффекты регистрируют *замещения тяжелых изотопов* ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$, $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ и др.) (на примере хлористого метилена и всех возможных хлорметанов и бромметанов).

3. Изотопные эффекты *аддитивны и хорошо описываются теорией возмущений*.

4. В последние годы достигнуты серьезные *успехи при расчете химических сдвигов* сложных систем (примеры успехов теории, объяснение изотопных сдвигов для молекулы H_2 , связь изотопных эффектов и температурных градиентов).

5. Изотопическое замещение используется для *визуализации процессов протонного обмена* (например, в воде), для изучения равновесия различных изотопомеров воды, для определения скоростей протонного (и дейтеронного обмена)

6. Кинетические изотопные эффекты приводят к *селективности распределения дейтерия* в органических молекулах. Данные спектров ЯМР ^2H могут быть использованы для установления природы и источников происхождения соединений.

7. Спектроскопия ЯМР на ядрах дейтерия может быть важным *дополнением к спектроскопии ЯМР протонов* при изучении вырожденных молекулярных систем [3].

1. Sergeyev N.M. Isotope Effects on Spin-Spin Coupling : Experimental Evidence // NMR: basic principles and progress. 1990 Vol. 22. P. 31–80.

2. Sergeyev N.M., Sergeyeva N.D. Proton exchange in solutions of water in nitromethane and dioxane // Physical Chemistry – Chemical Physics. 2002, Vol. 4, P. 2994–2999

3. Сергеев Н.М., Гердов С.М., Гришин Ю.К., Рознятовский В.А. Спектроскопия ЯМР ^2H высокого разрешения при природном содержании дейтерия // Вестник МГУ. 2014. № 5. в печати.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С α -АМИНОКИСЛОТАМИ

Н.Н. Буков, Ф.А. Колоколов, В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет

г. Краснодар, Россия

bukov@chem.kubsu.ru

Интерес к комплексным соединениям лантаноидов, содержащим в качестве лигандов природные α -аминокислоты (АК), а также их производные, не ослабевает и в научной литературе [1] имеется огромное количество исследований, посвященных разнообразным по формам и составу аминокислотным комплексам. В начале 1970-х гг. в КубГУ были начаты и до сих пор продолжаются исследования состава и свойств комплексных соединений АК с d- и f-элементами [2].

Строение АК обуславливает возможность образования различных форм комплексных соединений с ионами металлов. Так, только карбоксильная группа может давать восемь форм связывания молекулы АК с ионом металла, наличие α -аминогруппы дает дополнительную возможность образовать цепочные структуры аддуктов или островные хелатные комплексы, а при наличии дополнительных донорных групп (ДДГ) в боковой цепи количество форм ещё больше возрастает. В то же время АК, будучи полидентатными и амфотерными лигандами, ведут себя в реакциях комплексообразования с ионами металлов достаточно закономерно в рамках концепции ЖМКО. С жесткими ионами лантаноидов в основном реализуется комплексообразование за счет атомов кислорода карбоксильных групп. При этом в растворе и в твердом виде образуются комплексы различного состава в зависимости от стехиометрии реакционной смеси. Карбоксильная группа координируется бидентатно с образованием мостиковой или циклической структуры. При тридентантной координации образуется мостиково-циклическая конформация.

При наличии у лиганда ДДГ возможность образования различных хелатных колец определяется их типом. Общая схема комплексообразования ионов лантаноидов с АК полностью отвечает схеме, приведенной Н.А. Костроминой [3] для комплексона-

тов редкоземельных элементов. Молекулярные моно-, бис- и трис-комплексы АК с ионами лантаноидов существуют в растворе и могут быть выделены в индивидуальном (кристаллическом) виде [2–3]. Связано это с их ионным строением, так как в данном случае координация осуществляется посредством атомов кислорода карбоксильных групп, имеющих достаточно большой отрицательный заряд и малую степень ковалентности образующейся донорно-акцепторной связи.

Хелатные комплексы АК «глицинатного типа» с ионами лантаноидов, по-видимому, не образуются в растворе, так как до сих пор не были выделены и изучены в кристаллическом виде. Образование глицинатных и других хелатных колец приводит к сильному искажению симметрии координационного полиэдра иона лантаноида, приводя к образованию димерных, тримерных, и, в общем случае – полимерных структур типа «стекло».

Одновременно следует признать возможность образования глицинатных хелатных колец в случае образования разнолигандных комплексов АК с комплексонами и другими лигандами предохраняющими ионы лантаноидов от гидролиза при $\text{pH} \geq \text{pI}$ [4].

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Ростов н/Д, 2000. С. 354.

2. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. М., 2007. С. 247.

3. Костромина Н.А. Комплексонаты редкоземельных элементов. М., 1980. С. 219.

4. Титова Е.С. Термодинамика реакций смешаннолигандного комплексообразования этилендиаминтетраацетатов церия(III) и самария(III) с аминокарбоксилатными лигандами в водном растворе: дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2005.

SPECTROSCOPY OF TRANSIENT STATES IN SUPRAMOLECULAR COMPOUNDS

Gediminas Jonusauskas

*Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Université Bordeaux,
Talence, France*

g.jonusauskas@loma.u-bordeaux1.fr

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

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

During the conception of novel materials, the efficiencies of functional processes (electron transfer, energy transfer, geometry changes) in most cases are related to their rate:

FAST = EFFICIENT,

since the losses of the population towards concurrent side reactions can reduce significantly the efficiency of desired processes and at the worst can destroy the molecular systems. The ultrafast spectroscopies are one of the best tools to reveal all relaxation pathways from excited states and to propose the solutions to block parasite reactions thus enhance desired functionalities.

The techniques of time resolved fluorescence (TRFLUO) and transient absorption (TRABS) are somehow complementary, though in principle TRABS brings a larger content of information. In fact, while TRFLUO measurements are attainable only with reasonably fluorescent samples ($QY > 0,1\%$), TRABS can be utilized on any system. The only requirement is that a transition from a transient state to other states is allowed and possesses a dipole moment strong enough

to make it observable. This is highly probable if the observation is extended in a wide spectral range (from mid IR to UV).

This lecture will discuss some of applications of time resolved fluorescence and transient absorption spectroscopies and provides examples to illustrate them.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Ф.А. Колоколов

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

Интерес к синтезу новых эффективно люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов не ослабевает, так как они находят широкое применение в современной электронике, фотонике, хемо- и биосенсорике. Так как механизм люминесценции координационных соединений лантаноидов состоит в поглощении света лигандом и передаче энергии через свой триплетный уровень иону лантаноида, который излучает её в виде электромагнитной волны, то молекулярный дизайн люминофоров на основе этих соединений сводится к поиску подходящих пар лиганд-лантаноид, образующих стабильные координационные соединения и обладающих оптимальным триплетным уровнем лиганда для возбуждения соответствующего резонансного уровня иона лантаноида.

Для исследования нами были выбраны ароматические карбоновые кислоты, так как они образуют при возбуждении устойчивые триплетные состояния, энергия которых варьируется при изменении положения и типа заместителя; карбоксилаты лантаноидов имеют хорошие спектральные характеристики, обладают повышенной термической стабильностью, а также устойчивы к влаге и кислороду воздуха, что имеет большое значение при получении и эксплуатации фото- и электролюминесцентных устройств на их основе.

2,5-ДИАРИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЫ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**И.Е. Михайлов^{1,2}, Ю.М. Артюшкина¹, Г.А. Душенко^{2,3},
Ю.В. Ревинский²**

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

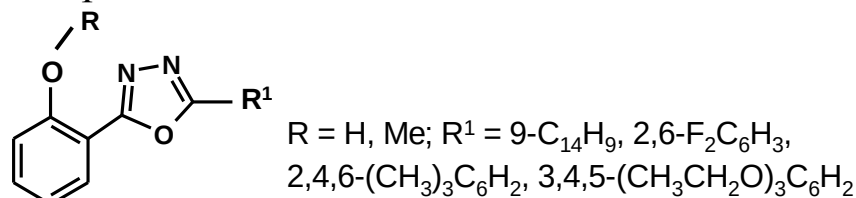
²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

³НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

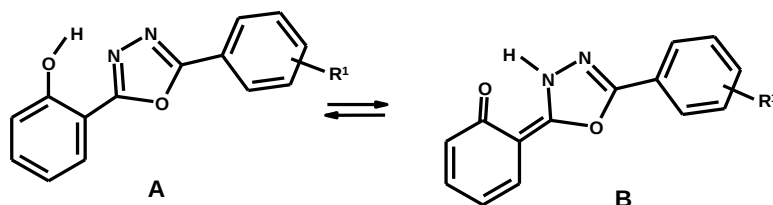
mikhail@ipoc.rsu.ru

В последнее время гетероциклические лигандные системы с =N-(О-фенольным) хелатирующим фрагментом стали привлекать к себе пристальное внимание в связи с их широким использованием при получении излучающих в голубой области спектра органических [1, 2] и металлокомплексных [3, 4] люминофоров, а также электронно-транспортных материалов, улучшающих баланс переноса зарядов и тем самым увеличивающих квантовую эффективность органических светоизлучающих диодов (OLEDs).

Нами были получены 2-гидроксифенил-1,3,4-оксадиазольные лиганды (R = H) и их метоксипроизводные (R = Me). В качестве исходных веществ использовались коммерчески доступные ароматические карбоновые кислоты.



В спектрах поглощения 2-гидроксифенил-1,3,4-оксадиазольных лигандов в толуоле, ацетонитриле или ДМСО максимум длинноволновой полосы лежит в районе 255–389 нм, что указывает на существование в растворах бензоидных структур **A**.



Хиноидные структуры типа **B**, образующиеся при фотоинициированном переносе протона в возбужденном состоянии (ESIPT-процессе) с фенольного гидроксила на атом азота оксадиазола, были зафиксированы в 2-гидроксифенил-1,3,4-оксадиазолах в спектрах их люминесценции, в которых присутствуют две полосы: коротковолновая ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 350\text{--}370$ нм) и длинноволновая ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 385\text{--}498$ нм) с аномально высоким стоксовым сдвигом, отнесенная по спектрам возбуждения флуоресценции к хиноидной форме. Низкий квантовый выход люминесценции оксадиазолов ($\phi < 0,001$) обусловлен безизлучательной дезактивацией их возбужденных состояний по ESIPT-механизму.

В отличие от оксадиазольных лигандов, их метоксипроизводные интенсивно люминесцируют ($\phi = 0,30\text{--}0,98$), причем в их спектрах испускания присутствует только одна полоса, занимающая промежуточное положение между бензоидной и хиноидной структурами ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 352\text{--}486$ нм), что позволяет отнести их к перспективным органическим люминофорам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-274.2014.3).

1. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. // Журнал органической химии. 2013. Т. 49, № 12. С. 1876–1878.
2. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. // Журнал органической химии. 2013. Т. 83, № 11. С. 1882–1891.
3. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. // Журнал органической химии. 2014. Т. 84, № 1. С. 164–166.
4. Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. // Вестник ЮНЦ. 2010. Т. 6, № 4. С. 32–45.
5. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. // Журнал органической химии 2012. Т. 48, № 1. С. 83–87.

ФЛУКТУИРУЮЩЕЕ ПОВЕДЕНИЕ 5-ГАЛОГЕН-1,2,3,4,5-ПЕНТАМЕТОКСИКАРБОНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

Г.А. Душенко¹, И.Е. Михайлов^{1,3}, О.И. Михайлова¹,
В.И. Минкин²

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

²НИИ физической и органической химии

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

³Южный федеральный университет,

г. Ростов-на-Дону, Россия

mikhail@ipoc.rsu.ru

Галогенциклопентадиены являются важным классом прекурсоров циклопентадиенильных соединений и их металлокомплексов [1, 2]. Миграции галогенов по периметру пятичленного кольца приводят к наличию нескольких изомеров для невырожденных систем и могут оказать существенное влияние на направление последующих реакций [3].

Нами при помощи метода динамического ЯМР ¹H, ¹³C были обнаружены внутримолекулярные миграции хлора и брома по периметру колец пентаметоксикарбонил- и алкилтетраметоксикарбонилциклопентадиенов, протекающие с энергетическими барьерами ($\Delta G^\ddagger_{25C}$) 25,7–27,3 (Hal = Cl) и 18,9–22,9 (Hal = Br) ккал/моль.

Флуктуирующее поведение 5-галоген-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов **1** (Hal = F (**1a**), Cl (**1b**), Br (**1c**), I (**1d**)) может быть связано с 1,5- (схема 1), 1,3- (схема 2) сигматропными сдвигами галогенов по периметру пятичленного кольца или с промежуточным образованием тесной ионной пары – катиона галогена и анионациклопентадиена. Для изучения детальных механизмов миграций галогенов в кольце циклопентадиена и выявления влияния природы галогена на барьеры таких процессов нами проведены соответствующие расчеты методами DFT B3LYP/6-311++G(d,p) и B3LYP/Gen, 6-311++G(d,p)/SDD (Hal = Br, I) в газовой фазе.

Согласно расчетам структуры **1a-d** отвечают минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). На ППЭ соединений **1** найдены структуры переходных состояний ПС2

и ПСЗ, соответствующие 1,5- и 1,3-сигматропным сдвигам атомов галогенов по периметру пятичленного кольца.

Расчеты показали, что энергетические барьеры 1,5-сдвигов галогенов, разрешенных по симметрии, через ПС2 (Hal = F, Cl, Br, I, $\Delta E_{ZPE}^\ddagger = 42,9, 26,9, 19,8, 15,4$ ккал/моль соответственно) существенно ниже таковых для 1,3-сдвигов через ПСЗ (Hal = F, Cl, Br, I, $\Delta E_{ZPE}^\ddagger = 65,4, 47,6, 38,1, 34,2$ ккал/моль) и хорошо согласуются с экспериментальными данными. Миграционная способность растет в ряду галогенов F < Cl < Br < I с увеличением атомного радиуса.

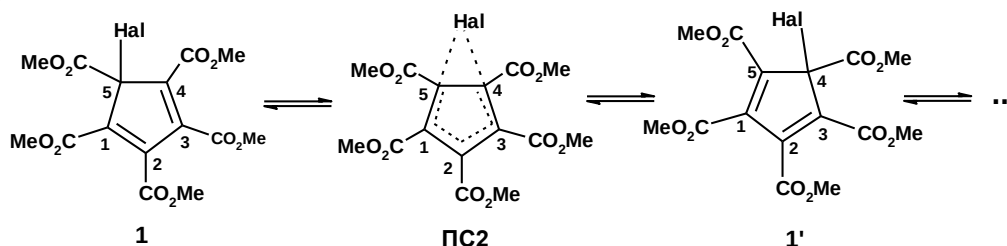


Схема 1

Hal = F, Cl, Br, I

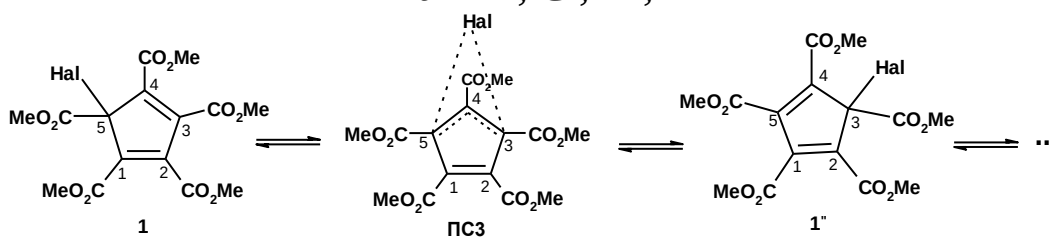


Схема 2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-274.2014.3).

1. Bruce M.I. Some Chemistry of Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadiene, $\text{HC}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5$, and Related Molecules // Australian J. Chem. 1990. Vol. 43. P. 949–995.

2. Field L.D., Lindall C.M., Masters A.F., Clentsmith G.K.B. Penta-arylcyclopentadienyl complexes // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. P. 1733–1790.

3. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. Круговые перегруппировки циклополиенов, содержащих элементцентрированные мигранты // Успехи химии 2003. Т. 72, №10. С. 978–1010.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

М.Е. Соколов, А.А. Петров

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

В настоящее время среди разнообразных функциональных наноматериалов значительный интерес уделяется магнитным нанокompозитным полимерным материалам. В этой области активно изучаются закономерности изменения магнитных свойств нанокompозитного материала в зависимости от методов получения, концентрации и равномерности распределения в объеме полимерной матрицы магнитных нановключений, химического состава полимерной матрицы и т.п. Наилучшие магнитные свойства проявляются в случае, когда частицы распределены максимально равномерно, а их концентрация в полимере превышает определенный порог, называемый порогом перколяции.

В данной работе нами были изучены закономерности формирования наночастиц кобальта в структуре полимерной матриц МФ-4-СК. Наночастицы кобальта получали восстановлением ионов Co^{2+} , предварительно внедренных в указанную полимерную матрицу, боргидридом натрия. Для этого нами была определена ионная емкость полимера МФ-4-СК относительно Co^{2+} (Рис. 1) и получены образцы полимера, содержащие различное количество Co^{2+} . Восстановление полученных образцов полимерных материалов боргидридом натрия, независимо от количества, введенного Co^{2+} , приводит к образованию наночастиц кобальта со средним размером 35–55 нм и эффективной намагниченностью около 75 Э. Однако, степень проникновения наночастиц кобальта в структуру полимерной матрицы значительно отличается. Как видно (Рис. 2), при переходе в область низких концентраций (менее 0,02 моль/л) Co^{2+} в исходном растворе при вымачивании наблюдается увеличение глубины проникновения наночастиц кобальта. Следовательно, для получения равномерно распределенных наночастиц кобальта в структуре полимера следует исполь-

зовать растворы небольших концентраций или полимерные матрицы меньшей толщины.

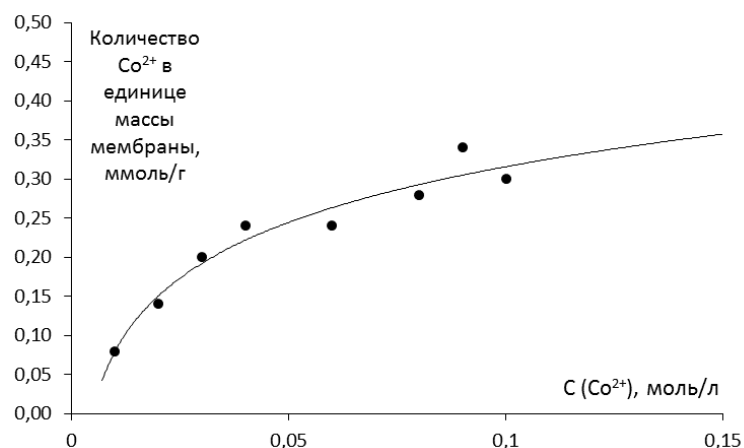


Рис. 1 Зависимость введенного в полимерную матрицу МФ-4-СК иона Co^{2+} от концентрации Co^{2+} в растворе при вымачивании

С другой стороны, низкое значение эффективной намагниченности образцов свидетельствует о том, что концентрация магнитной фазы в полимере недостаточна для преодоления порога перколяции, и материал обладает суперпарамагнитными свойствами. Поэтому необходимо проводить многократную имплантацию и восстановление ионов кобальта.

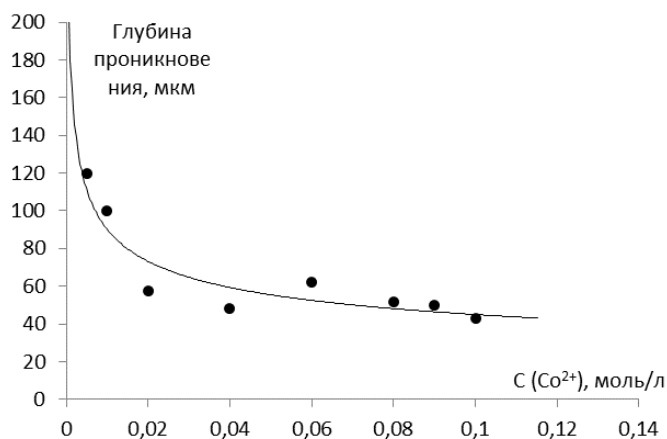


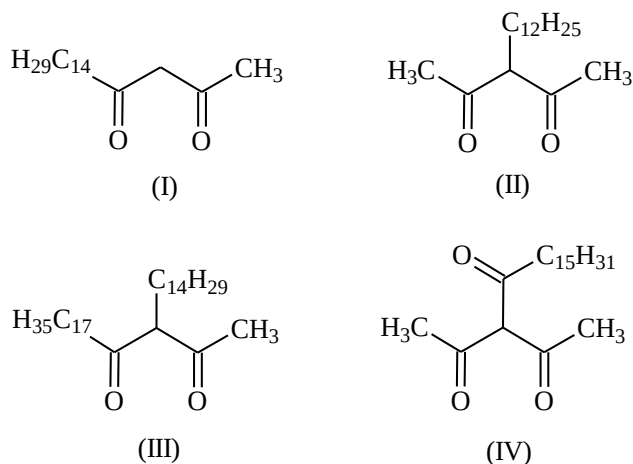
Рис. 2. Глубина проникновения наночастиц кобальта в структуру полимерной матрицы МФ-4-СК в зависимости от концентрации Co^{2+} в исходном растворе при вымачивании.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) СО СЛОЯМИ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНОВ

*М.Е. Соколов, И.Н. Репина, А.А. Мерзлякова, В.С. Трубник,
В.В. Коншин, А.С. Зайцев*

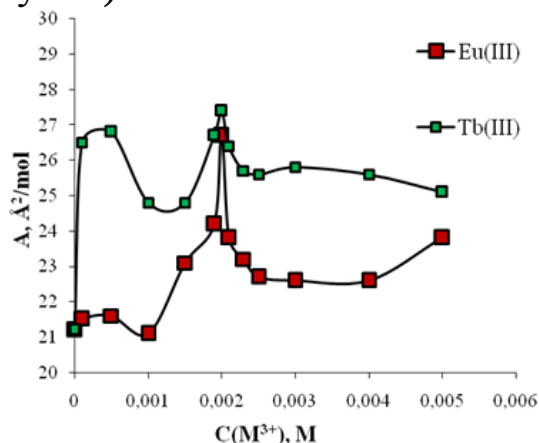
*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
sokolovme@mail.ru*

В настоящее время в области координационной химии активно развиваются исследования по изучению процессов комплексообразования на границе раздела Ленгмюровского слоя лигандов и водной среды, содержащей ионы различных металлов, а также условий получения пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе координационных соединений. Интерес к подобным молекулярным системам связан с возможностью создания на их основе различных молекулярных устройств, например: сенсорных, интегральных элементов электроники, оптоэлектроники и т.п. Одной из перспективных лигандных систем, способных найти широкое применение, являются β -дикетоны и их координационные соединения.



Нами был синтезирован ряд β -дикетонов: I – октодекан-2,4-дион [1], II – 3-додecilпентан-2,4-дион, III – 3-тетрадецилгенэйкозан-2,4-дион, IV – 3-ацетилнонадекан-2,4-дион и др., способных образовывать на поверхности водных растворов устойчивый молекулярный слой, и изучено комплексообразование Ленгмюровских слоев октадекан-2,4-диона с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} [2]. В настоящее время мы проводим исследо-

вания комплексообразования указанных лигандов с ионами лантаноидов. В работе представлены результаты исследования комплексообразования Ленгмюровского слоя октодекан-2,4-диона с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} в зависимости от концентрации иона лантаноида в субфазе (см. рисунок).



Зависимость площади молекулы октодекан-2,4-диона в Ленгмюровском слое от концентрации Eu^{3+} и Tb^{3+} в субфазе при $\text{pH}=5,8$.

Увеличение площади молекулы, наблюдаемое при концентрации иона металла около 0,002 М, можно объяснить образованием комплексного соединения состава 1 : 3, имеющего максимальную площадь, в отличие от комплексных соединений состава 1 : 2 и 1 : 1, образующихся при более высоких концентрациях ионов металла.

Исследования выполняются при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-32008 мол_а и гранта РФФИ 14-03-00830 А

1. Sokolov M.E., Arkhipova I.N., Kolokolov F.A. Synthesis of 3-tetradecylpentane-2,4-dione and investigation of its compression isotherms by the lengmuir-blodgett method // Russian Journal of General Chemistry. 2010. Vol. 80, № 10. P. 1895–1900.

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

ЭЛЕКТРОННОЕ СПИНОВОЕ ЭХО В ГИДРОКСАМАТАХ ВАНАДИЯ(IV) И МЕДИ(II)

А.В. Ротов

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

В рамках векторной модели описываются процессы формирования первичного и стимулированного электронного спинового эха по литературным данным. Основное внимание уделяется изучению огибающей спада электронного спинового эха (ESEEM), которое позволяет анализировать сверхтонкие и квадрупольные взаимодействия неспаренного электрона с ядрами лигандного окружения. В докладе приводятся литературные и оригинальные данные стационарного и импульсного ЭПР замороженных растворов комплексных соединений с N-замещенными гидроксамовыми кислотами общей формулы $[\text{Me}(\text{R}^1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}^2)_2]$, где $\text{Me} = \text{V}=\text{O}, \text{Cu}$, R^1, R^2 – органические заместители. Эти соединения представляют большой интерес поскольку в растворах могут существовать в различных изомерных формах, а также в виде димеров и мономеров. На основе математического моделирования спектров ЭПР определены магниторезонансные параметры и относительные концентрации парамагнитных центров, существующих в замороженных растворах комплексов.

Анализ данных ESEEM позволяет определить параметры спин-гамильтониана недоступные классическими методиками ЭПР и на этой основе получить полную информацию об электронном строении соединений.

1. Deligiannakis Y., Louloudi M., Hadjiliadis N. Electron spin echo envelop modulation (ESEEM) spectroscopy as a tool to investigate the coordination environment of metal center // Coord. Chem. Rev. 2000. Vol. 204. P. 1.

2. Ларин Г.М., Ротов А.В., Дзюба В.И. Изомерия координационных соединений меди с гидроксамовыми кислотами. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 1999. № 4. С. 726.

3. Ротов А.В., Уголкова Е.А., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Димеризация комплекса меди(II) с N-метилбензоил-гидроксамовой кислотой в толуоле по данным ЭПР // Жур. неорг. химии. 2013. Т. 58, №2. С. 222.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВОВ МЕТАЛЛОПЛАКИРУЮЩИХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ «NANO DOCTOR» И «RESTORE» СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

А.С. Кужаров, А.А. Кужаров, Х. Нгуен

Донской государственный технический университет,

г. Ростов-на-Дону, Россия

akuzharov@donstu.ru

Спектральные методы нечасто и не очень эффективно используются в химмотологии при анализе и мониторинге состояния функциональных материалов триботехнического назначения. Особое значение это имеет применительно к материалам, обеспечивающим при их использовании в узлах трения эффект безызносности, наиболее простым способом реализации которого является применение металлоплакирующих смазок, в том числе и с нанодобавками, которые под общим названием реметаллизанты разных брендов широко представлены на рынке современной автохимии. Составы таких продуктов до потребителя не доводятся, а качество не всегда отвечает анонсам производителей. В качестве металлоплакирующих компонентов реметаллизантов используют ультрадисперсные порошки мягких металлов, включая и драгоценные, такие как Ag или Au. Органическая часть такого рода продуктов также не определена однозначно. Хотя смешиваемость товарных продуктов с разными типами автомобильных масел производители всегда гарантируют.

Целью настоящей работы является детальное экспериментальное исследование состава реметаллизантов «Nano Doctor» – Южная Корея и «Restore» – США.

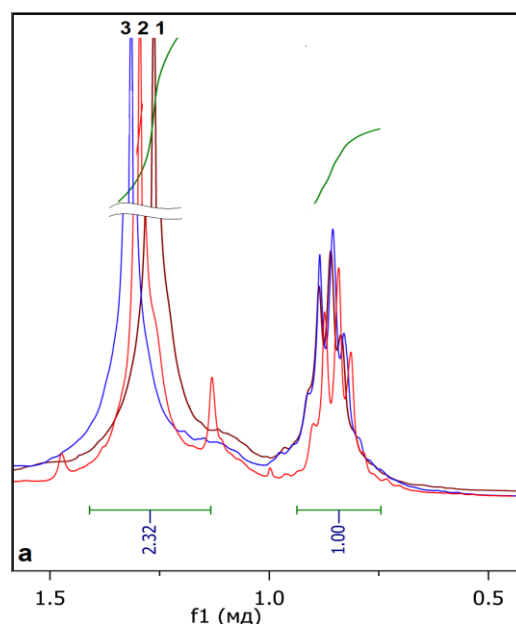
Исследуемые реметаллизанты представляют собой коллоидные системы содержащими в своем составе смесь ультрадисперсных порошков мягких металлов или сплавов (металлоплакирующие компоненты - дисперсная фаза), стабилизированными для обеспечения седиментационной устойчивости в стандартных маслах (дисперсионная среда) различными типами ПАВ.

В работе показано, что использование спектральных методов может быть весьма эффективным для анализа состава ультрадисперсных гетерогенных систем.

Сочетание седиментационного анализа с исследованием химического состава металлоплакирующих компонентов методом рентгенофлуоресцентного анализа показывает, что дисперсная фаза изученных продуктов состоит в основном из ультрадисперсных (менее 100 нм) частиц Cu. В составе «Nano Doctor» присутствует дополнительно Ni, а в «Restore» Pb, хотя Ag, указанное в рецептуре производителя, не обнаруживается даже в следовых количествах.

Химическая природа базовых масел идентифицирована методами ИК и ^1H ЯМР спектроскопии. Анализ полученных ИК-спектров достоверно свидетельствует о том, что основой «Nano Doctor» и «Restore» не может быть синтетическое масло, т.к. в анализируемых спектрах отсутствуют характерные для синтетических масел полосы валентных колебаний карбонильной группы около 1700 см^{-1} . ИК-спектры минерального и полусинтетического масел при этом не различаются.

^1H ЯМР-спектроскопия (см. рисунок) в сочетании с результатами ИК приводит к однозначному выводу об использовании в качестве основы исследованных добавок минерального масла. В ^1H ЯМР-спектрах основ реметаллизантов отсутствуют сателлиты сигнала протонов метиленовой группы около 1,42 и 1,11–1,12 м.д. характерные для спектров полусинтетических и синтетических масел.



^1H ЯМР-спектры «Nano Doctor» (1), полусинтетического (2), минерального масла (3)

Таким образом, исследованные реметаллизанты «Nano Doctor» и «Restore» представляют собой достаточно простые продукты нанотехнологий, полученные путем смешения стабилизированных металлических порошков с минеральным маслом.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА

*Е.В. Лидер^{1,2}, А.И. Смоленцев¹, Л.А. Шелудякова¹,
Л.Г. Лавренова^{1,2}*

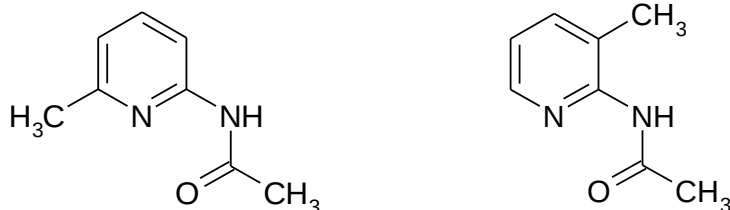
¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

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

lisalider@ngs.ru

Производные пиридина находят широкое практическое применение. Они проявляют себя как эффективные субстраты для создания высокоэффективных регуляторов роста растений, используются в качестве экстрагентов для извлечения металлов из сточных вод. Неизменный интерес к производным пиридина определяется также тем, что среди них найдено много физиологически активных соединений, как синтетических, так и природных, среди которых наибольшее практическое значение имеют алкалоиды никотин, анабазин и препарат кордиамин. Особое место в химии пиридина занимают 2-ациламинопиридины, поскольку проведенные исследования доказали эффективность их действия на рост и деление клеток [1]. Следует подчеркнуть, что именно простейший 2-(N-ацетиламино)пиридин оказался наиболее активным противоопухолевым агентом.

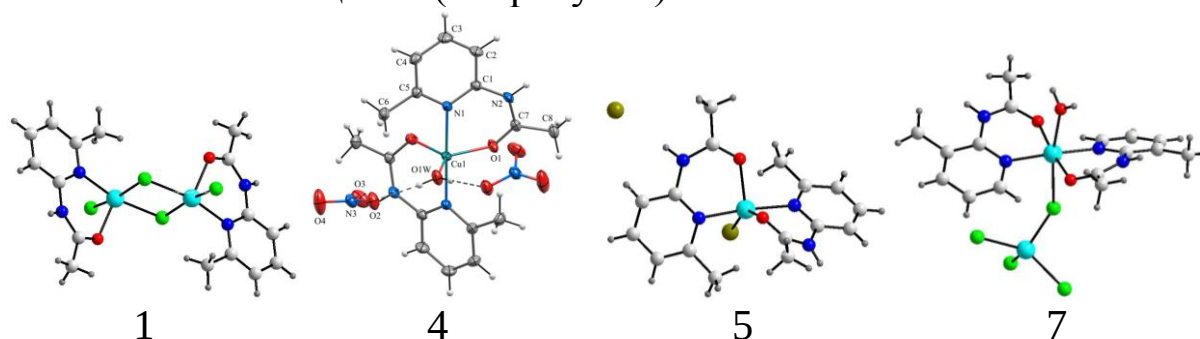
Данная работа посвящена синтезу и изучению комплексов меди(II) с двумя изомерами – 2-(N-ацетиламино)-6-метил-пиридином (L^1) [2] и 2-(N-ацетиламино)-3-метилпиридином (L^2). Отдельное внимание уделено изучению влияния расположения метильной группы и природы аниона на соотношение Cu:L в получаемых соединениях.



Получены комплексные соединения состава: $[Cu_2(L^1)_2Cl_4]$ (1), $[Cu(L^1)(H_2O)Cl_2] \cdot L$ (2), $[Cu(L^1)_2Cl][Cu(L^1)Cl_3] \cdot C_2H_5OH$ (3) [2],

$[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (4), $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Br}]\text{Br}$ (5), $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (6), $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{CuCl}_4]$ (7) и $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2][\text{CuBr}_4]$ (8). Соединения изучены с помощью элементного, термогравиметрического и рентгенофазового анализа, электронной и ИК-спектроскопии, для димерного комплекса 1 исследована зависимость эффективного магнитного момента в диапазоне температур 5–300 К. Методом рентгеноструктурного анализа изучены молекулярные и кристаллические структуры всех комплексов.

Показано, что во всех случаях лиганды координируются к меди(II) по бидентатно-циклическому типу атомом азота пиридинового цикла и атомом кислорода заместителя с образованием шести-членного металлоцикла (см. рисунок).



Строение некоторых полученных соединений

Установлено, что в случае CuCl_2 с L^1 не достигается соотношения $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 2$, которое наиболее характерно для соединений такого типа. Этот факт связан, по-видимому, со стерическими затруднениями при координации L^1 к меди(II).

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

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

2. Smolentsev A.I., Lider E.V., Lavrenova L.G., Sheludyakova L.A., Bogomyakov A.S., Vasilevsky S.F. Steric influence of the 6-methyl group on the molecular and crystal structures of copper(II) chloride complexes with 2-(N-acetylamino)-6-methylpyridine // Polyhedron. 2014. V. 77. P. 81.

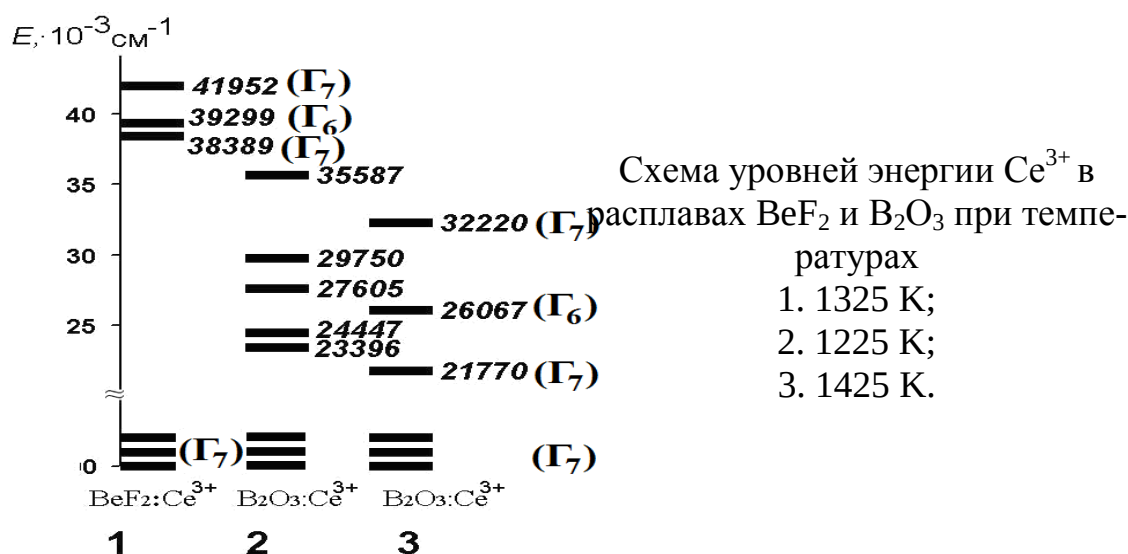
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ЦЕРИЯ(III) В РАСПЛАВАХ BeF_2 И B_2O_3

А.С. Пайвин, А.А. Хохряков, С.А. Истомин, А.В. Иванов
Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия
9221717036@mail.ru

Фторид бериллия и триоксид бора являются стеклообразующими соединениями. В расплавленном состоянии фторид бериллия характеризуется трехмерной сеткой из базовых единиц одного типа $\text{BeF}_{4/2}$, связанных вершинами. Сетка расплавленного триоксида бора состоит из тригональных единиц BO_3 и бороксольных колец $\text{B}_3\text{O}_{4,5}$, соотношение между которыми меняется с температурой. Строение расплавов BeF_2 и B_2O_3 и межчастичные взаимодействия между полиэдрами в них определяет тип формирующихся в этих расплавах комплексных группировок ионов церия (III). Электронные спектры отражения высоковязких расплавов B_2O_3 - Ce_2O_3 зависят от предварительной подготовки компонентов расплавов, в частности механоактивации.

Экстремальные значения электронных полос отражения расплавов BeF_2 - CeF_3 и B_2O_3 - Ce_2O_3 представлены на схеме уровней энергии (см. рисунок). Приведенные на схеме возбужденные конфигурации соответствуют переходу электрона с основного 4 f-уровня (Γ_7) на первые три возбужденных состояния (Γ_7 , Γ_6 , Γ_7) расщепленного d-уровня комплексных группировок CeF_6 и CeO_6 . В отличие от BeF_2 - CeF_3 расплав B_2O_3 - Ce_2O_3 при низких температурах имеет ассиметричные полосы отражения, которые могут быть разложены на гаусовские компоненты. В результате разложения получается двойной набор волновых чисел, который так же был отнесен к низкосимметричным группировкам CeO_6 . Таким образом, в «механоактивированном» расплаве B_2O_3 - Ce_2O_3 при низких температурах существуют два типа комплексных группировок CeO_6 , отличающихся только расстояниями связей Ce-O. Эта неоднородность группировок CeO_6 связана с существованием в расплавленном B_2O_3 нескольких типов структурных единиц: треугольников BO_3 , бороксольных колец $\text{B}_3\text{O}_{4,5}$ и группировок BO_4 , которые могут присутствовать как независимые единицы в тригональной сетке расплава или входить в один из узлов борок-

сольного кольца, переводя его в надструктурную полиборатную группировку. С повышением температуры свыше 1200 К боросольные кольца катастрофически разрушаются. Межчастичные взаимодействия между полиэдрами в борном ангидриде выравниваются. В расплавленном B_2O_3 все группировки CeO_6 взаимодействуют только с группировками одного типа, поэтому полосы отражения становятся симметричными и описываются одной гауссовской кривой.



Механоактивация приводит к равномерному распределению частиц Ce_2O_3 и образованию однородных группировок CeO_6 в расплавленном B_2O_3 . Накопленная при механоактивации избыточная энергия высвобождается при растворении механоактивированных частиц Ce_2O_3 , что способствует обменным процессам и созданию структурной однородности расплавленной смеси B_2O_3 - Ce_2O_3 . Сделано предположение, что введение в систему иона модификатора (Na_2O) позволит достичь структурной однородности без предварительной механоактивации. Для подтверждения этой гипотезы запланирована серия экспериментов с различной концентрацией оксидов щелочных металлов в боратном расплаве, содержащем ионы редкоземельных элементов.

Работа выполнена по программе Президиума РАН №12-П-3-1021 на оборудовании ЦКП «Урал-М».

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ ИТТЕРБИЯ, ДИСПРОЗИЯ И ГОЛЬМИЯ В БОРАТНЫХ РАСПЛАВАХ

А.С. Пайвин, А.А. Хохряков, А.О. Вершинин, А.В. Иванов
Институт Металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
9221717036@mail.ru

Боратные расплавы широко используются как защитные флюсы для получения и выращивания монокристаллов. При введении в борный расплав оксидов редкоземельных элементов происходит микролигирование введенными элементами выращиваемых кристаллов, что позволяет получить специальные физические свойства полупроводников. Полимерные расплавы стекол обладают рядом специфических свойств: высокой вязкостью, низкими скоростями химической реакции и д.р. Введение в боратный расплав оксидов редкоземельных элементов и их механоактивация приводит к изменению этих свойств, в то время как в литературе не достаточно изучен этот процесс. В нашей работе представлены пробные экспериментальные данные по электронным спектрам полимерных расплавов: B_2O_3 - Yb_2O_3 (1% масс) – рис. 1, B_2O_3 - Dy_2O_3 (1% масс) – рис.2, B_2O_3 - Ho_2O_3 (1% масс) – рис.3, подвергнутые механоактивацией.

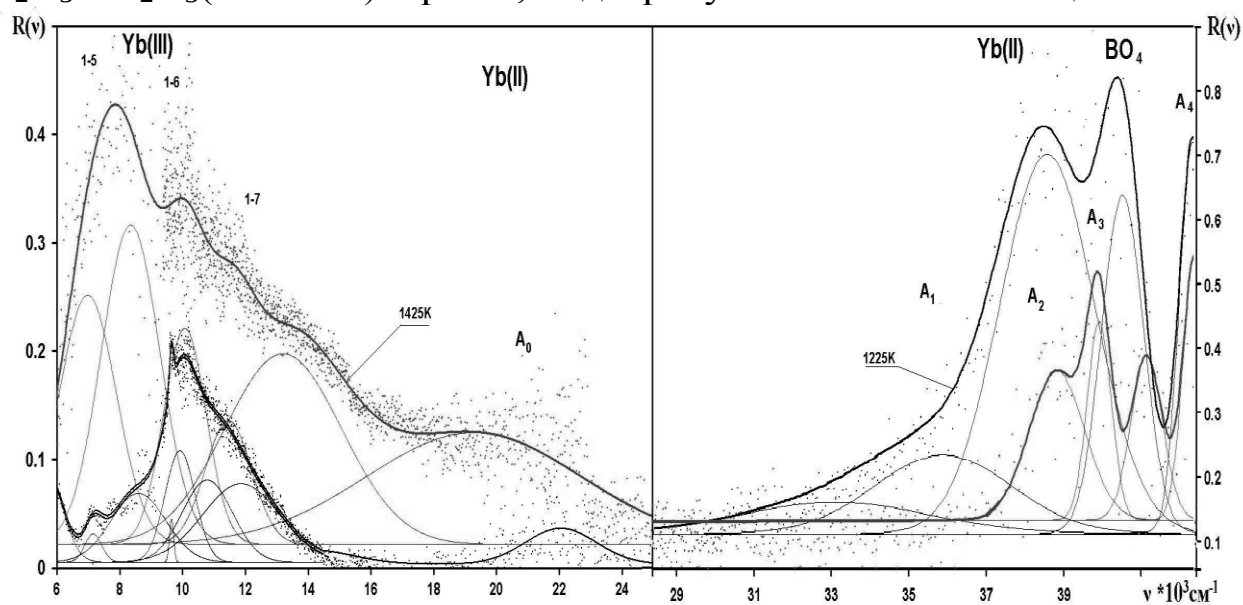


Рис.1. Спектры расплавленной системы B_2O_3 - Yb_2O_3 при температурах: 1. $T = 1225$ K
2. $T = 1425$ K

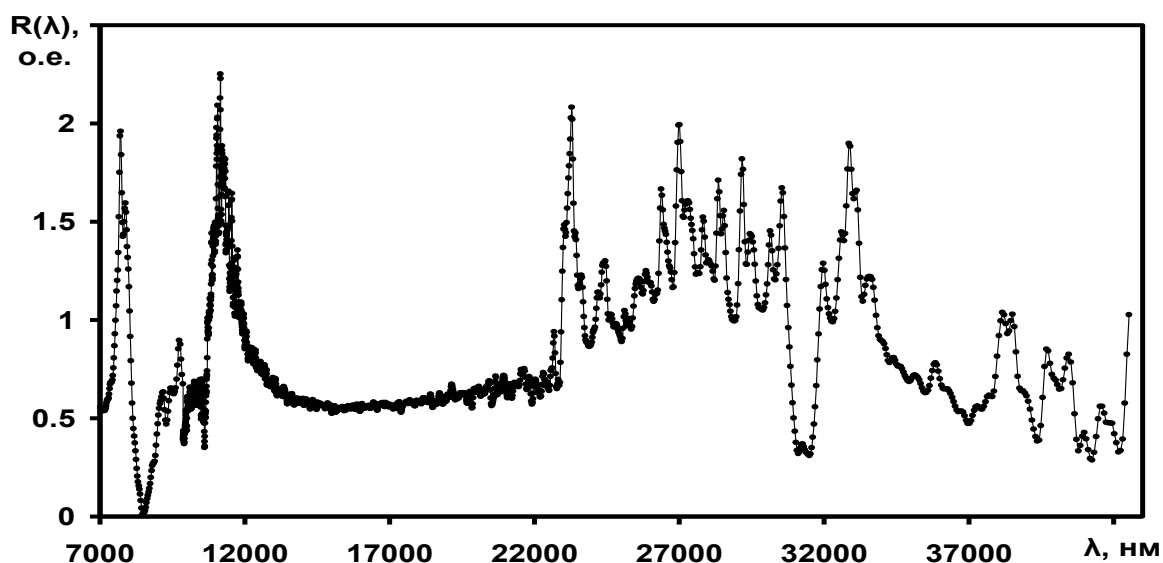


Рис. 2. Электронные спектры отражения расплавленной смеси $B_2O_3-Dy_2O_3(1\%)$ при температуре 1200 К в атмосфере гелия подвергнутых предварительной механоактивации 3 мин

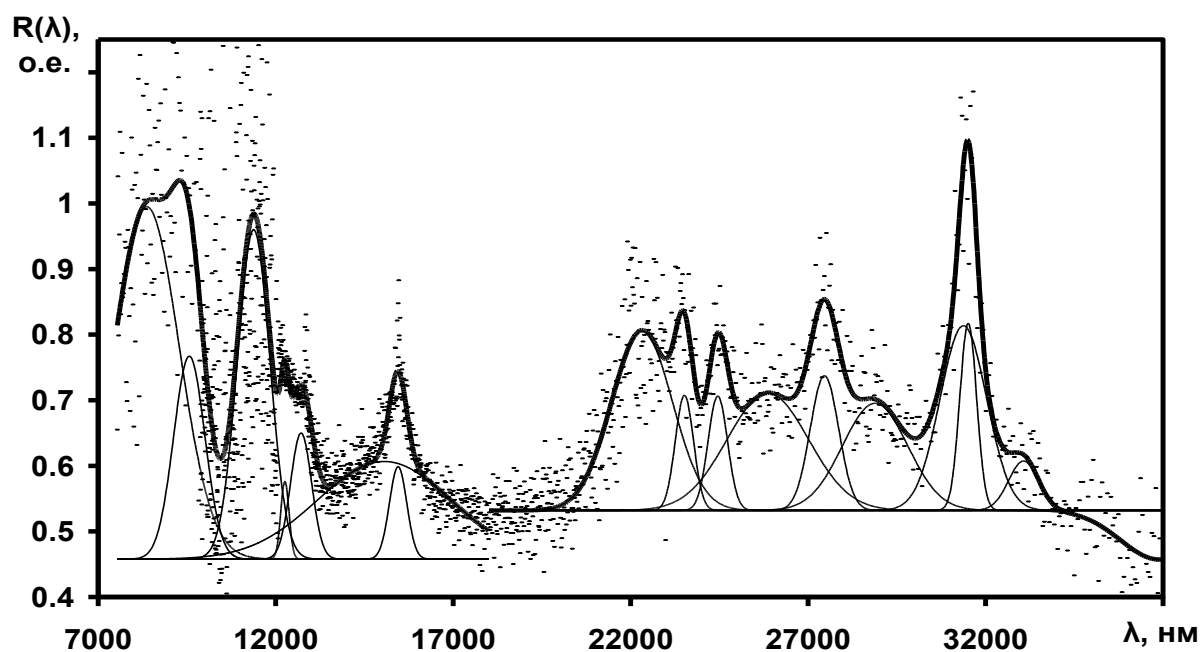


Рис. 3. Электронные спектры отражения расплавленной смеси $B_2O_3-Ho_2O_3(1\%)$ при температуре 1200К в атмосфере гелия подвергнутых предварительной механоактивации 3 мин

Работа выполнена при финансовой поддержке научного проекта № 14-3-НП-197 на оборудовании ЦКП «Урал-М».

2-ГИДРОКСИ-5-ГАЛОГЕНТИОФЕНОЛЫ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III)

А.З. Залов

*Азербайджанский государственный педагогический
университет, г Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru*

При фотометрическом определении железа тайроном мешают Mo(VI), V(IV,V), Ti(IV), Cu(II) и U(VI)[1]. Нами разработан экстракционный вариант этого метода, позволяющий определять железо в присутствии больших количеств указанных элементов. Ранее нами было исследовано взаимодействие некоторые из d-элементов с галогенпроизводными тиофенолов (ГГТФ) и гидрофобными аминами (А) [2-3].

Из ГГТФ использовали 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ) и 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ). В качестве А использован, анилин (Ан) и N, N-диметиланилин (ДАН), которые перед работой отгоняли. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и ионному обмену на анионите ЭДЭ-10П показали на анионный характер комплексов. При введении в систему Ам наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

Для образования и экстракции Fe(III)-ГГТФ-А необходимы (8,8–9,6) 10^{-4} М ГХТФ и 0,25 М Ан (в случае ДАН – 0,33 М) и (0,88–1,0)· 10^{-3} М ГБТФ и 0,28 М Ан (в случае ДАН – 0,35 М) соответственно. Оптимальная кислотность для образования комплексов Fe(III)-ГХТФ-Ан – рН 4,2–5,9 (в случае ДАН – 4,5–6,2) и Fe(III)-ГБТФ-Ан рН 3,8–5,9 (в случае ДАН – 4,0–6,0).

Для комплекса Fe(III)-ГХТФ-Ан $\varepsilon_{560} = 3,8 \cdot 10^4$ (в случае ДАН – $\varepsilon_{558} = 3,6 \cdot 10^4$), для комплекса Fe(III)-ГБТФ-Ан $\varepsilon_{550} = 3,4 \cdot 10^4$ (в случае ДАН – $\varepsilon_{545} = 3,2 \cdot 10^4$).

Для определения состава компонентов в РЛК был применён метод сдвига равновесий и относительного выхода: Fe : ГГТФ : А = 1 : 2 : 2. Комплексообразующим ионом является Fe(OH)²⁺.

В ИК-спектрах комплекса **Fe(III)-ГХТФ-Ан** в области 960–980 см^{-1} появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2600 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ГГТФ и появление в спектрах комплекса полос поглощения, которые смещены в сторону меньших частот, говорит о том, что сульфгидрильные группы участвуют в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3200–3600 см^{-1} с максимумом при 3450 см^{-1} и появление широкой полосы в области 3050–3150 см^{-1} показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизованном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 2400 см^{-1} указывает на наличие протонированного амина.

Закон Бера соблюдается в интервале для ГХТФ - А 0,02–17 мкг/мл и для ГБТФ - А 0,02–18 мкг/мл.

Составлены уравнения градуировочных графиков: **Fe(III)-ГХТФ-Ан** - $y = 0,013x + 0,025$; **Fe(III)-ГХТФ-ДАн** - $y = 0,012x + 0,02$; **Fe(III)-ГБТФ-Ан** - $y = 0,012x + 0,014$; **Fe(III)-ГБТФ-ДАн** - $y = 0,011x + 0,02$.

Фотометрическому определению железа не мешают ионы Ni, Co, Cr(III), Cu(II), V(IV), Mo(VI), W(VI), Zr, Al. Селективность определения в присутствии Ni, Co, Cr можно повысить экстракцией РЛК и маскирующим веществом или же изменением рН среды. Мешающее влияние Cu(II) и Mn(VII) устраняли раствором тиомочевинной.

Большое количество щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ не мешают определению железа. Определению так же не мешают Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

1. Бусев А.И., Рудзит Г.П., Цурика И.А. // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. №11. С. 2151–2154.

2. Залов А.З., Вердизаде Н.А. // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия, Издател. 2012. Т. 3. С. 111–118.

3. Залов А.З., Вердизаде Н.А. // Журн. аналит. химии. 2013. Т.68. №3. С. 230–236.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТИТАНА (IV) С ГИДРОКСИГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ ТИОФЕНОЛА И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

*А.З. Залов, Н.А. Вердизаде, У.Б. Абаскулиева,
Г.С. Сулейманова, Р.А. Мамедова*

*Азербайджанский государственный педагогический
университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru*

Для фотометрического определения микроколичеств титана предложен ряд органических реагентов, однако чувствительность и избирательность большинства из них недостаточна (мешают Nb, Ta, Th, Mo)[1]. Гидроксигалогенопроизводные тиофенолы (ГГТФ) успешно применяют для фотометрического определения многих элементов периодической системы[2–3].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ) и 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ) с титаном (IV) в присутствии гидрофобных аминов (А) и определению титана в сталях различных марок. Из А использованы *о*-, *м*-, *п*-толуидин (*о*-Тол), (*м*-Тол), (*п*-Тол).

Опыты по электромиграции в U-образной трубке и анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10П показали на анионный характер комплексов. При введении в систему А наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). Определены константы диссоциации ГГТФ при $\mu = 0,1$; $t = 20 \pm 1$ °С:

ГХТФ: $pK_1 = 5,10$ ($K_1 = 1,23 \cdot 10^{-6}$); $pK_2 = 10,6$ ($K_2 = 1,09 \cdot 10^{-11}$);

ГБТФ: $pK_1 = 5,05$ ($K_1 = 8,90 \cdot 10^{-6}$); $pK_2 = 10,4$ ($K_2 = 3,98 \cdot 10^{-11}$);

РЛК титана (IV) образуются при pH 1,5–6,4, оптическая плотность не меняется в интервале pH 2,2–4,9. Дальнейшее исследование проводилось при pH 4,0. Молярные коэффициенты поглощения РЛК титана составляют $\epsilon_k = (2,6–3,3) \cdot 10^4$ ($\lambda = 430–445$ нм). Для образования и экстракции РЛК Ti(IV)-ГГТФ-А необходимы концентрации $(1,0–1,2) \cdot 10^{-3}$ М ГГТФ и $(0,8–1,0) \cdot 10^{-3}$ М А. РЛК титана с ГГТФ и аминами полностью образуется через 5 мин. После добавления реагентов оптическая плотность не изменяется в течение 3 суток.

Соотношения компонентов в РЛК установлены методами сдвига равновесия, относительного выхода и прямой линии. Соотношение компонентов в РЛК $\text{Ti(IV)} : \text{ГГТФ} : \text{А} = 1 : 2 : 2$.

ИК-спектры ГГТФ характеризуются полосой поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом около 3450 см^{-1} , относящейся к ν_{OH} . Сильная полоса в области $2580\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ весьма характерная для ν_{SH} . В ИК-спектрах комплексов исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ГГТФ, показывает, что титан связывается через атом серы. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3450 см^{-1} и появление малоинтенсивных полосы в области $3690\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ показывает, что ОН-группа принимают участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии.

При образовании РЛК координирующим ионом является ион TiO^{2+} , который замещает в каждой молекуле ГГТФ по одному протону ($2n = 2$).

Fe(III) , Hg(II) , Cu(II) и Cr(VI) мешают определению титана ввиду того, что их окситиофеноляты в присутствии А извлекаются хлороформом. Но предварительное прибавление раствора тиосульфата натрия, восстанавливающего указанные катионы до низших степеней валентности, устраняет это мешающее влияние. Мешающее влияние молибдена и вольфрама устраняли действием комплексоната цинка и щавелевой кислотой соответственно. Не мешают определению титана также значительные количества щелочных, щелочно земельных элементов и РЗЭ, большие количества F^- , Cl^- , SCN^- , SO_4^{2-} .

1. Долгорев А.В. // Журн. аналит. химии. 1973. Т.28. №6. С. 1093–1099.

2. Залов А. З., Вердизаде Н. А. //Журн. аналит. химии. 2013. Т.68. №3. С. 230–236.

3. Залов А. З., Вердизаде Н. А., Абаскулиева У.Б. // Извест. высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. Иванов. 2012 Т. 55. № 10. С. 23–29.

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА С ФЕНИЛТЕЛЛУРИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЯ

*С.С. Шаповалов, О.Г. Тихонова, И.В. Скабицкий,
А.А. Пасынский*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук, г. Москва, Россия
schss@yandex.ru*

Возможность комбинировать в одном кластере разные переходные и непереходные элементы в строгом заданном соотношении важна с точки зрения использования гетерометаллических комплексов как прекурсоров неорганических материалов.

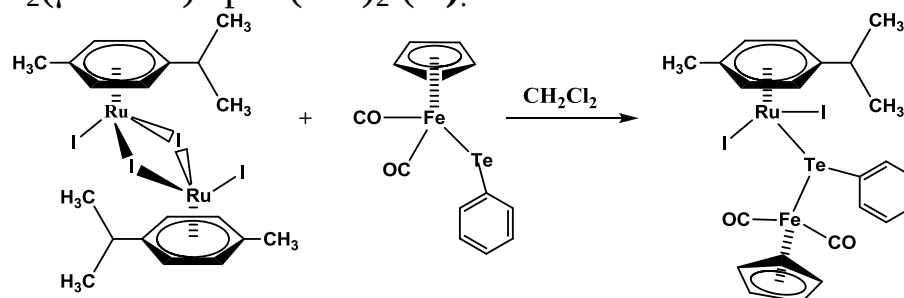
Нагреванием $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**Ia**) с Te_2Ph_2 в бензоле без кипячения получено темно-зеленое масло комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIa**), который при реакции с $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ в MeCN дает коричневые кристаллы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]\text{PF}_6$ (**IIIa**). Также при нагревании $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**Ib**) с Te_2Ph_2 в бензоле без кипячения были получены темно-зеленые кристаллы $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIb**).

Реакцией $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIb**) с PPh_3 в толуоле при кипячении получены коричневые кристаллы комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{TePh}$ (**IV**), который при обработке $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ в MeCN дает $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{TePh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]\text{PF}_6$ (**IIIb**).

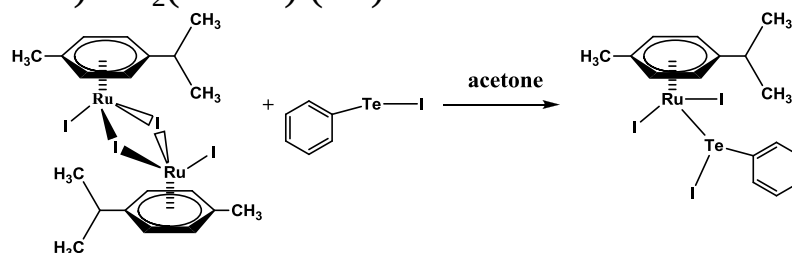
При длительном кипячении **IIa** и **IIb** в гептане, а также при фотохимической реакции соединений **Ia** и **Ib** с Te_2Ph_2 в бензоле были получены комплексы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})\text{TePh}]_2$ (**Va**) и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\text{TePh}]_2$ (**Vb**), которые затем были окислены $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ с образованием соединений $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{TePh}]_2]\text{PF}_6$ (**VIa**) и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{TePh})_2]\text{PF}_6$ (**VIb**).

При окислении $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIb**) гексафторфосфатом и тетрафторборатом феррициния были получены соединения $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{TePh}]\text{PF}_6$ (**VIIa**) и $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{TePh}]\text{BF}_4$ (**VIIb**) соответственно, которые затем при реакции с Me_3NO и еще одним эквивалентом $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIb**) в хлористом метиле дали трехъядерные комплексы $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})](\text{TePh})_2]\text{PF}_6$ (**VIIIa**) и $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})](\text{TePh})_2]\text{BF}_4$ (**VIIIb**).

При взаимодействии $[(\text{сумен})\text{RuCl}_2]_2$ с KI в ацетоне образуется димерный комплекс $[(\text{сумен})\text{RuI}_2]_2$ (**IX**), который легко экстрагируется хлористым метиленом. Дальнейшее добавление раствора комплекса **IIb** в CH_2Cl_2 приводит к образованию комплекса $(\text{сумен})\text{RuI}_2(\mu\text{-TePh})\text{CpFe}(\text{CO})_2$ (**X**).



При обработке **IX** в ацетоне фенилтеллуриодидом, полученного при взаимодействии дифенилдителлура и I_2 , получается комплекс $(\text{сумен})\text{RuI}_2(\text{ITePh})$ (**XI**).



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 12-03-0086, 12-03-33101), Отделения ОХНМ (грант ОХ 1.3), Президиума РАН (грант 8П23).

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИБАФЕРОЛА

М.М. Рахимова², Р. Имомов¹, У.Р. Раджабов¹, И.Р. Рахмонов²

¹*Таджикский государственный медицинский университет,*

²*Таджикский национальный университет, г. Душанбе*

muboshira09@mail.ru

Для нахождения оптимальных условий выделения координационных соединений с заранее заданными физико-химическими и биологическими свойствами и их синтеза обычно используются результаты исследования комплексообразования в растворах. Для синтеза дибаферола, комплекса железа (II) с дибазолом состава $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ (L-дибазол) использованы данные, полученные методом окислительного потенциала. Синтез координационного соединения осуществлялся при концентрационном соотношении дибазола и сульфата железа (II) 1:1. Для предотвращения окисления железа (II) под воздействием кислорода воздуха синтез проводили в закрытой колбе под током азота. Сульфат железа (II) в количестве 0,695 г растворяли в 10 мл дистиллированной воды, а навеску дибазола – 0,611 г в 2 мл 95 % этанола, полученную смесь интенсивно перемешивали и довели объем раствора до 25 мл водой. Реакционный сосуд нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 часов (до появления на поверхности раствора тонкой пленки), раствор постоянно перемешивали под током азота. Закрытую колбу оставляли на ночь. Полученные серовато-желтые кристаллы промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 70–75 °С. Выход дибаферола составил 96–97 % от теоретического. Для определения подлинности синтезированного координационного соединения дибаферола были проведены качественные реакции на дибазол, сульфаты, хлориды, железо (II), а также элементный и количественный анализы.

Для определения функциональных групп и структурных фрагментов веществ, участвующих в процессах комплексообразования, одним из универсальных методов является спектроскопия в ИК-области электромагнитного излучения. ИК-спектры были сняты на приборе марки ИК-спектрофотометр с преобразо-

ванием Фурье фирмы Шимадзу (SHIMADZU CORPORATION KYOTO, JAPAN) FTIR-8400S в таблетках KBr. Таблетки были приготовлены в соотношении дибазол (дибаферол) : KBr = 1,2 : 100 мг в интервале частот от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} . ИК-спектрофотометр был присоединен к персональному компьютеру, который управлял спектрофотометром и обрабатывал результаты. Программное обеспечение "IRsolution" обеспечивало правильное функционирование прибора. Данные обрабатывали с помощью специальных программ.

О наличии в молекулах исследуемых соединений CH_2 -группы свидетельствуют полосы поглощения в следующих областях: 1265,35–1292,35 см^{-1} – веерные и крутильные колебания CH_2 -группы, 2859,56–2886,57 см^{-1} – колебания CH_2 -группы, 3040,88–3050,52 см^{-1} , характеризующие валентные колебания ν_{CH_2} – с двойной связью; ν C-H; ароматических групп.

Наличие в молекуле исследуемых соединений бензольного кольца показывает полоса поглощения при 693,43–698,25 см^{-1} , характерная для неплоских деформационных колебаний монозамещенного бензольного кольца, расположенная при одной и той же длине волны в обоих соединениях. Полосы поглощения при 749,37–752,26 см^{-1} и 1491,02–1493,92 см^{-1} можно также отнести к монозамещенному бензольному кольцу, так как она не сдвигается при образовании координационных соединений и характерна валентным колебаниям бензольного кольца.

Полосы поглощения в области 766,73–769,62 см^{-1} характеризуют неплоские деформационные колебания бензольного кольца, входящего в гетероциклическую систему. Отнести ее к этому кольцу позволяет ее сдвиг при образовании координационного соединения. В отличие от пиридинового атома азота, пирольный атом азота не участвует в образовании координационной связи, что согласуется с литературными данными.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИАЦЕНАМИ

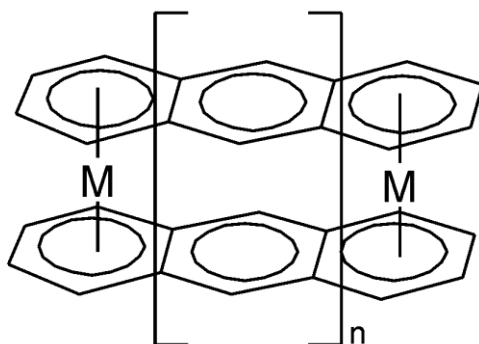
А.Г. Стариков¹, А.А. Милов¹, В.В. Коваль², В.И. Минкин^{1,2}

*¹Южный научный центр Российской академии наук,
г. Ростов-на-Дону, Россия
andr@ipoc.sfedu.ru*

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

Двумерная полиароматическая система графен обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым он используется при разработке новых материалов для молекулярной электроники [1]. Сравнительно недавно было обнаружено, что сэндвичевые производные графена, включающие атомы кальция, обладают сверхпроводящими свойствами. Одномерные аналоги графена – полиацены – являются полупроводниками, их допирование атомами металлов приводит к возникновению проводящих [2] и магнитных свойств, вследствие сокращения энергетической щели ($\Delta E_{\text{homo-lumo}}$) между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями и стабилизации структур с открытой оболочкой.

С целью установления влияния атомов металлов на свойства высших аценов, включающих до восьми аннелированных колец, методом теории функционала плотности (B3LYP/6-311++G(d,p)) были изучены сэндвичевые комплексы. Для оценки $\Delta E_{\text{homo-lumo}}$ структур с открытыми оболочками использовалась энергия первого электронного перехода, вычисляемого методом TD-DFT.



$M = \text{Li, Ca, Ni, Cu, Zn}; n = 3-6$

Проведенные расчеты показали, что стабилизация сэндвичевых структур сопровождается значительным понижением $\Delta E_{\text{homo-lumo}}$ и сокращением разности энергий между синглетным и триплетным состояниями. Увеличение длины полиаценовой цепи приводит к тому, что при $n > 4$ основным состоянием является синглетный бирадикал. Обсуждается роль атомов металлов в формировании сэндвичевых комплексов полиаценов, проявлении ими проводящих свойств и стабилизации спиновых состояний.

1. Foa Torres L.E.F., Roche S., Charlier J.-C. Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport // Cambridge: Cambridge University Press. 2014.

2. Стариков А.Г., Миняев Р.М., Минкин В.И. Структура и электронное строение сэндвичевых комплексов лития $[(\text{oligocene})_2]_{n+1}\text{Li}_{n+1}$: Квантово-химическое исследование // ДАН. 2006. Т. 409, № 2.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

О.А. Райтман

*Институт физической химии и электрохимии РАН,
г. Москва, Россия
pcss_lab@mail.ru*

Проблеме молекулярного дизайна, синтеза и изучения комплексообразующих свойств функциональных молекул, способных связывать катионы токсичных металлов из водных сред, уделяется значительное внимание. Интерес к таким системам обусловлен потребностью в разработке химических сенсоров для анализа состава различных сред, а также фильтрационных систем для очистки вод от вредных веществ. Однако для исследования и использования таких систем требуется создание новых методов анализа, отличающихся низким пределом обнаружения, высокой селективностью и экспрессностью, возможностью использования их "вне лаборатории" (on-site и on-line системы). Одним из новых

методов для изучения комплексообразования на границе раздела твердое тело/жидкость является спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обладающая несомненными преимуществами перед громоздкими и сложными спектрометрами, проведение одного эксперимента на которых занимает довольно продолжительное время.

В докладе проводится анализ возможности спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса *in situ* оценивать оптические константы, геометрию тонких пленок и некоторые другие физическо-химические характеристики иммобилизованных на поверхности веществ. Показано использование этого метода в качестве средства контроля за механическими и информационными функциями молекулярных машин. Рассмотрено сочетание поверхностного плазмонного резонанса с электрохимическими методами исследования. При такой комбинации открываются широкие возможности для изучения биоэлектрокаталитических свойств энзиматических электродов и создания новых оптических биосенсоров на их основе. Кроме того, показана возможность использования спектроскопии ППР для создания оптических сенсоров на основе молекулярно импринтированных полимеров. Особое внимание будет уделено вопросам применения метода поверхностного плазмонного резонанса для изучения изменения оптических, электрохимических и других физико-химических свойств краунированных и макроциклических соединений при взаимодействии с катионами тяжелых металлов.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И АТОМНОГО СТРОЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Кремнийорганические соединения (КОС) и полимерные материалы на их основе, обладающие многими ценными свойствами, входят в составы различных масел, смол, клеев-герметиков, пластмасс, термостойких, гидрофобных и антикоррозионных покрытий, светоизлучающих пленок и др., востребованных современной экономикой. Постоянное расширение сферы применения КОС вызывает большой научный интерес к исследованиям их электронного и атомного строения, которое определяет практические характеристики КОС. Такие работы важны в целях определения механизмов формирования уникальных свойств и прогнозирования направлений дальнейшего инновационного поиска.

Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии позволяет исследовать систему электронных уровней соединения, а также оценить степень участия валентных АО в МО исследуемых объектов. Так, в частности, Si K_{β} -спектр многоатомного КОС возникает в результате электронных переходов с валентных уровней, МО которых содержат примесь Si 3p АО, на предварительно ионизированный Si 1s-уровень. При этом интегральные интенсивности компонентов Si K_{β} -спектра пропорциональны Si 3p-заселенностям МО соединения, а его энергетическая структура отражает структуру молекулярных уровней, обеспечивающих связи кремний-лиганд [1].

В настоящей работе исследованы структуры валентных полос и состав МО ряда КОС (силаны, силоксаны и силазаны) по рентгеновским Si K_{β} -спектрам и расчетам, выполненным методом теории функционала плотности (ТФП), с использованием функционала B3LYP и расширенного валентно-расщепленного базиса 6-311G** при помощи программного комплекса Gaussian-03.

Для интерпретации тонкой структуры экспериментальных Si K_{β} -спектров протяженностью 20–30 эВ, построены теоретические распределения плотностей электронных состояний Si и координированных с ним атомов (C, N, O). Проанализированы пространственные распределения МО, что позволило классифицировать основные типы химических связей, степени делокализации МО, а также выявить дополнительные межатомные взаимодействия. Построены корреляционные диаграммы энергетических уровней исследованных соединений и их фрагментов, позволяющие проследить генеалогию происхождения электронных уровней КОС. В результате оптимизации геометрии молекул уточнены длины связей кремний–лиганд и валентные углы. Определены зарядовые состояния атомов кремния и лигандов [2–5].

1. Шуваев А. Т., Татевосян М.М., Копылов В.М., Харабаев Н. Н. Рентгеновский Si K_{β} -спектр и электронное строение тетраметилсилана // Теор. и экспер. химия. 1984. Т. 20, № 3.

2. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. Исследование электронного строения фенилсиланов методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов // Журнал структурной химии. 2012. Т. 53, № 5.

3. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. Рентгеноспектральное и теоретическое исследование электронного строения фенилциклосиланов $(SiPh_2)_n$ $n = 4–6$ // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, № 12.

4. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. Квантово-химические расчеты электронного строения метилсилазанов // Изв. РАН, сер. физ. 2014. Т. 78, № 4.

5. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. Исследование электронного строения $(Me_2SiO)_4$ методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов // Сборник тезисов X Международная конф. Спектроскопия координационных соединений. 2013. г. Туапсе.

МЕХАНИЗМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО ДЕЙСТВИЯ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

**Ф.Ф. Чаусов¹, Е.А. Наймушина¹, И.Н. Шабанова²,
С.М. Решетников¹**

¹Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

²Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, Россия
chaus@uni.udm.ru

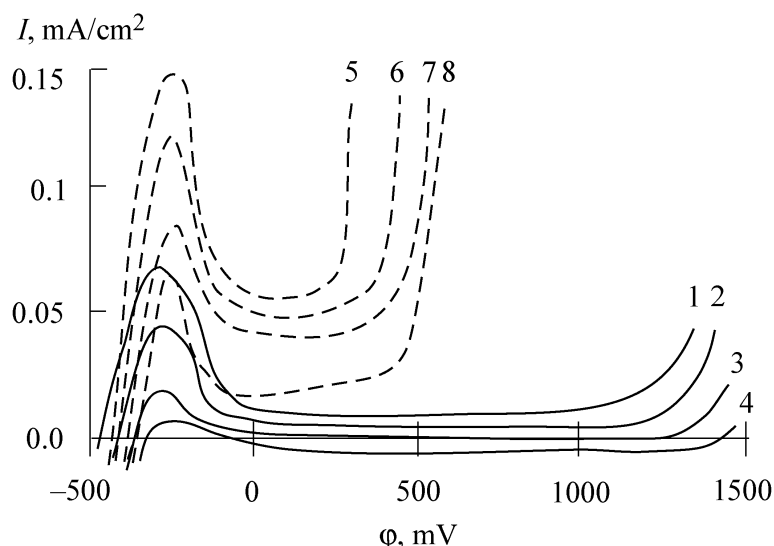
Селективный синтез комплексов Zn с нитрилотрисметилен-фосфоновой кислотой $N(CH_2PO_3)_3H_6$ (**NTP**) с разной структурой – $[Zn(H_2O)_3 \mu-N(CH_2PO_3)_3H_4]$ (**I**) и $[Zn N(CH_2PO_3)_3] Na_4 \cdot 13H_2O$ (**II**) [1] – позволил исследовать и сравнить их защитные свойства. Структура синтезированных комплексов идентифицирована методом РСА. Комплексы (**I**) и (**II**) показывают различную эффективность ингибирования кислородной коррозии стали 20 в водной среде. Равновесные потенциалы приведены в таблице.

Равновесные потенциалы стали в средах с разными
ингибиторами (концентрация ингибиторов 500 мг/л)

Среда	Ингибитор	Потенциал, мВ
Боратный буферный раствор, pH = 7,4	–	$-0,48 \pm 0,01$
То же	NTP	$-0,76 \pm 0,01$
То же	(I)	$-0,46 \pm 0,01$
То же	(II)	$-0,41 \pm 0,01$
То же + 0,01 моль/л NaCl	–	$-0,51 \pm 0,01$
То же + 0,01 моль/л NaCl	NTP	$-0,77 \pm 0,01$
То же + 0,01 моль/л NaCl	(I)	$-0,53 \pm 0,01$
То же + 0,01 моль/л NaCl	(II)	$-0,49 \pm 0,01$

Различная величина и знак смещения равновесного потенциала указывают на существенное различие в механизме ингибирующего действия комплексов (**I**) и (**II**).

Анодные поляризационные кривые (см. рисунок) показывают различную эффективность защитного действия на всех участках анодной поляризационной кривой.



Анодные поляризационные кривые стали в средах с ингибиторами (концентрация ингибиторов 500 мг/л): 1–4 – боратный буферный раствор pH = 7,4; 5–8 – то же с добавкой 0,01 моль/л NaCl; 1, 5 – без ингибитора; 2, 6 – **NTP**; 3, 7 – **(I)**; 4, 8 – **(II)**.

Структура поверхностных слоёв, образованных комплексами **(I)** и **(II)**, была исследована методом ЭСХА. Соединение **(I)**, в котором Zn октаэдрически координирован атомами кислорода, образует с Fe низкоспиновые поверхностные комплексы, близкие по структуре к комплексам, образуемым **NTP**. Соединение **(II)**, в котором Zn координирован в конфигурации тригональной бипирамиды, содержащей атом азота и четыре атома кислорода, образует поверхностные комплексы, содержащие Fe в высокоспиновом состоянии. Повышение числа нескомпенсированных электронов на 3d-подуровне атома Fe в поверхностных комплексах с соединением **(II)** приводит к образованию прочных ковалентных связей в поверхностном слое стали. Это определяет более высокую эффективность соединения **(II)** как ингибитора коррозии. Определены параметры электронных спектров, коррелирующие с защитными свойствами ингибиторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Удмуртской Республики (совместный проект 13-02-96007).

1. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2013. Т. 58, № 5. С. 686–690.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И ЦИНКА НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ И КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ УПАКОВКУ

Ф.Ф. Чаусов¹, Н.В. Сомов², Е.А. Наймушина¹, И.Н. Шабанова³

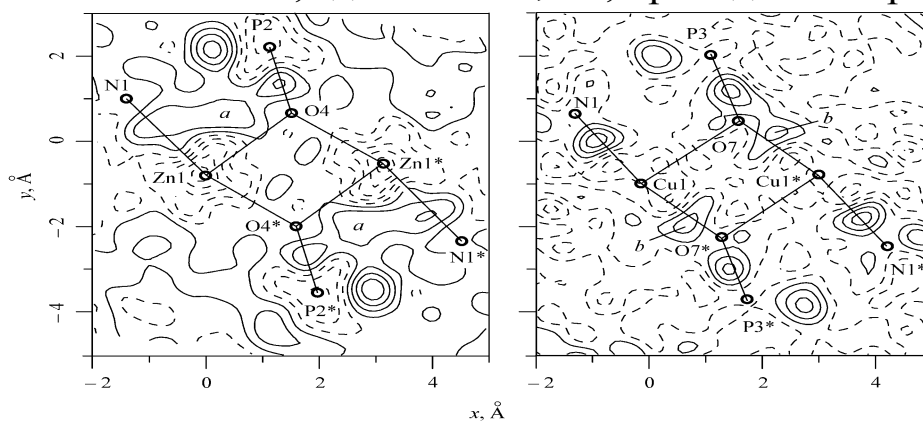
¹Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

²Нижегородский государственный университет

³Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, Россия
chaus@uni.udm.ru

Синтезирован и выделен в чистом виде комплекс Cu^{2+} с нитрилотрисметиленфосфоновой кислотой $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_6$ (**НТР**) $\text{Na}_8[\text{Cu N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (**I**) и определена его молекулярная и кристаллическая структура. Неожиданно оказалось, что устойчивость медного комплекса значительно меньше, чем ранее изученного цинкового $[\text{Zn N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \text{Na}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**II**) [1]. Исследование комплексов (**I**) и (**II**) методами РСА и ЭСХА позволило выяснить влияние их электронного строения на устойчивость.

Карты разностной электронной плотности (**I**) и (**II**) в плоскости цикла $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Zn}$, приведены на рисунке.



Карты разностной электронной плотности комплексов (**I**) и (**II**)

В (**II**) прослеживается повышенная электронная плотность в области связей $\text{N}-\text{O}$, $\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{P}$, образующие общую область повышенной электронной плотности *a*, распределённую по хелатному циклу. В (**I**) области повышенной электронной плотности *b* локализованы на линиях димерных связей $\text{Cu}-\text{O}$, а в области внутримолекулярной связи $\text{Cu}-\text{O}$ избыточная электронная

плотность отсутствует, что обуславливает аномально низкую стойкость комплекса **(I)**. Вместе с тем различная прочность димерных связей обуславливает различия в симметрии и упаковке кристаллов **(I)** и **(II)**.

Отмеченная особенность строения подтверждается анализом колебательных спектров ИК и КР и УФ-спектров поглощения комплексов **(I)** и **(II)**.

Различие строения и свойств объясняется особенностями электронно-энергетической структуры тригонально-бипирамидальных комплексов $\text{Cu}^{2+} (d^9)$ и $\text{Zn}^{2+} (d^{10})$. ЭСХА валентной плотности комплексов **(I)** и **(II)** показывают различия в энергетическом уровне $3d$ -состояний Cu^{2+} и Zn^{2+} . $\text{Zn}3d$ -подуровень, лежащий при $E_B = 9\text{--}11$ эВ, вносит относительно малый вклад в $\text{Zn}4sp$ -гибридную электронную систему, имеющую максимумы плотности около 1 и 5 эВ. $\text{Cu}3d$ -подуровень сильно расщеплён в поле тригонально-бипирамидального окружения, причём максимум плотности $\text{Cu}3d_{z^2}$ -состояний ($E_B = 1\text{--}3$ эВ) накладывается на энергетический уровень $\text{Cu}4sp$ -состояний. Это приводит к избытку электронной плотности в области перекрытия $\text{Cu}3d4sp$ -гибридных состояний с электронными оболочками атомов N1 и O7*. В то же время низкая электронная плотность $\text{Cu}3d4sp$ -гибридных состояний, перекрывающихся с sp^2 -состояниями кислорода, обуславливает низкую прочность внутримолекулярных связей с экваториальными атомами кислорода.

Лабильность структуры комплекса **(I)** обуславливает его невысокие противокоррозионные свойства в сравнении с **(II)**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Удмуртской Республики (совместный проект 13-02-96007).

1. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2013. Т. 58, № 5, С. 686–690.

1D И 2D ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА В ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

С.П. Бабайлов

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

Процессы фото-индуцированного химического обмена (ФИХО) играют важную роль в живой природе, наукоемких технологиях и современной технике. Так в живой природе к ФИХО можно отнести фотохимические процессы, которые сопровождают фотосинтез в растениях, защитные химические реакции от солнечного УФ излучения в покровах животных и человека, а также фотопроцессы, обеспечивающие восприятие световой информации в сетчатке глаза человека и животных. Спектроскопия ЯМР широко используется для изучения необратимых фотопроцессов, однако мало примеров применения для анализа кинетики ФИХО [1]. Представлены несколько разновидностей методик ЯМР (фото-индуцированного бирезонансного переноса инверсной локальной ядерной спиновой заселенности, переноса спинового насыщения, анализа формы сигнала ЯМР и 2D EXSY) по экспериментальному определению эффективные константы скоростей и квантового выхода ФИХО процессов. Доклад проиллюстрирован рядом экспериментальных примеров применения этих методик для ФИХО и парамагнитных систем в темновых условиях. Шкала времени разрабатываемых методик ДЯМР позволяет определять значения эффективных констант реакций первого порядка для ФИХО в стационарных условиях в пределах от 0.001 до 100 1/с. В докладе в качестве иллюстраций приведены несколько примеров экспериментального применения обсуждаемых методик, рассмотрены перспективы их развития и использования в биологии и медицине.

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

1. Babailov S.P. // Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2009. V.54, № 3–4. P. 183–194.

НОВЫЕ ДИКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С КАТИОНАМИ VO^{2+} И Na^+ : СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ЭПР

*Е.С. Бажина, Г.Г. Александров, М.А. Кискин, Н.Н. Ефимов,
Е.А. Уголкина, В.В. Минин, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев,
И.Л. Ерёмченко*

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

evgenia-VO@mail.ru

Взаимодействием водных растворов сульфата ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, замещённых аналогов малоновой кислоты, диметилмалоновой ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal} = \text{C}_3\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_2$), бутилмалоновой ($\text{H}_2\text{Bumal} = \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{CO}_2\text{H})_2$), циклобутан-1,1-дикарбоновой ($\text{H}_2\text{Cbdc} = \text{C}_4\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_2$) и Na_2CO_3 при $\text{pH} \sim 4$ получены кристаллы соединений $[\text{Na}_4(\text{VO})_2(\text{Me}_2\text{mal})_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1), $\{[\text{Na}_6(\text{VO})_3(\text{Bumal})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) и $[\text{Na}_2(\text{VO})(\text{Cbdc})_2(\text{H}_2\text{Cbdc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (3).

Строение 1–3 установлено методом РСА. В кристаллах наблюдается формирование 3D (для 1) (рис. 1) и 2D (для 2 и 3) полимерных сеток, которые образованы моноядерными бисхелатными дианионными фрагментами $[\text{VOL}_2]^{2-}$ (где L – дианион соответствующей дикарбоновой кислоты), связанными между собой атомами Na. Структура и размерность кристаллической решетки в ряду полученных соединений 1–3 зависит от природы заместителя в малонатном дианионе.

Исследование магнитных характеристик полимерных соединений 1 и 3 показало изолированность парамагнитных центров в кристаллической решетке, однако при гелиевых температурах в исследуемых образцах комплексов 1 и 3 детектируется появление обменных взаимодействий антиферромагнитного типа.

Спектры ЭПР соединений 1–3 при комнатной температуре в кристаллическом состоянии представляют собой широкие линии с неразрешённой сверхтонкой структурой, однако в спектре соединения 1 в «половинном» поле наблюдается «запрещенный» переход (рис. 2), что позволяет предположить в 1 реализацию межмолекулярных (межфрагментных) обменных взаимодействий.

Спектры ЭПР соединений **1–3** при комнатной температуре в растворах этанола и метанола, состоящие из восьми линий, характерны для мооядерных комплексов ванадила, что свидетельствует о наличии бисхелатных дианионов $[\text{VOL}_2]^{2-}$ в растворе, возможно, слабосвязанных между собой или ионами натрия и не проявляющих обменных взаимодействий.

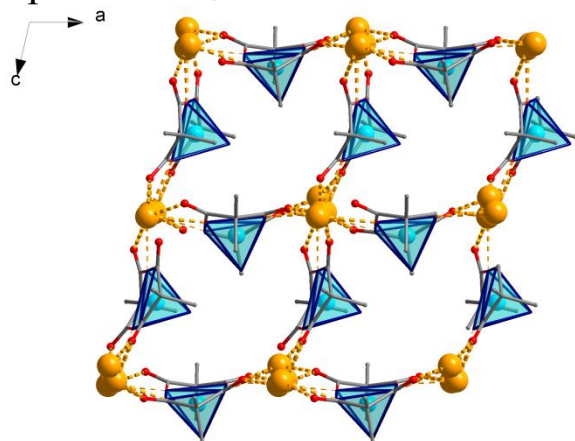


Рис. 1. Фрагмент каркасной структуры соединения **1**. Атомы ванадия показаны в полиэдрах

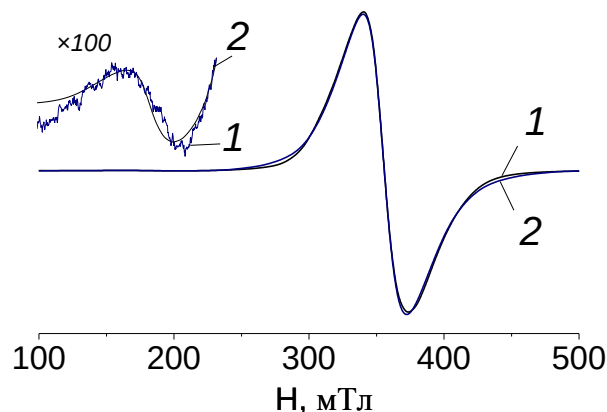


Рис. 2. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР поликристаллического образца **1** при $T = 293$ К

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 13-03-00703, 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-31292), Президиума Российской академии наук и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3 и НШ-4773.2014.3).

О СПЕКТРОРАДИОМЕТРИИ ЖИДКИХ И ВЯЗКИХ СРЕД

В.В. Белозеров, В.А. Бойко, А.Н. Голубов, В.А. Коган, Ю.В. Прус
Донской государственный технический университет,
г. Ростов-на-Дону, Россия
octaedr@list.ru

Для устранения погрешностей идентификации изменений химического состава образцов жидких и вязких сред (ЖВС) при их термическом анализе, по аналогии с исследованиями образцов твердых тел [1], планируется в отечественном дериватографе «ОКТАЭДР» [2] реализовать подсистему ИК фурье-спектроскопии на базе спектрометра (СРМ) «НПП Геофизика-Космос» в рабочем объеме термостата,

что позволяет осуществить синхронную регистрацию изменений физических параметров исследуемых образцов (массы, размеров, теплоемкости и т.д.) с химическими процессами (сублимации, испарения, пиролиза и т.д.) через каждые 10 мс [1].

Планируемая доработка оказалось возможной после того, как был разработан тигель термо-электродилатометр на термоакустическом шток-волноводе (ТЭД ТАШВ) «поплавковой» конструкции (рис. 1).

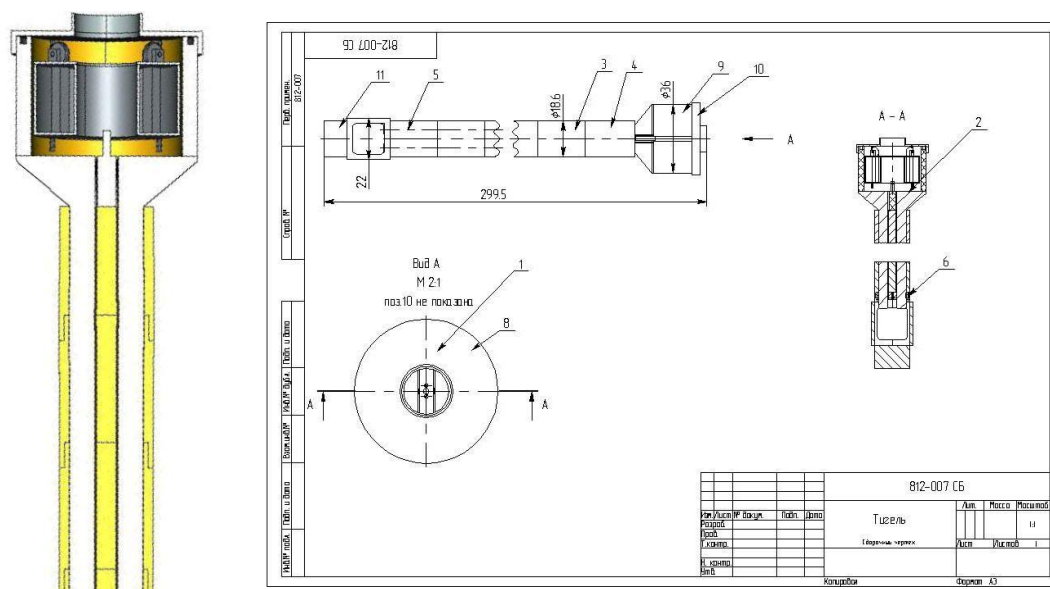


Рис. 1. Модификация ТЭД ТАШВ для ЖВС

Основным ограничением при этом послужил предел (200 г) измерения веса системы «ТЭД-образец-ТАШВ», чтобы вес и объемы ТЭД и «поплавка» в нём с ТАШВ и датчиками не должны были превышать в сумме 150 г.

В связи с тем что «поплавок» будет погружаться в ЖВС в соответствии с законом Архимеда, был рассчитан предельный объемы навески ЖВС и конструкция «поплавка» так, чтобы вытесняемая ЖВС не «доставаала» до его поверхности.

Эквивалентные схемы (рис. 2, 3), как это следует из конструкции ТЭД ТАШВ (рис. 1), изменились «добавлением» ёмкости/сопротивления 2-го волновода:

$$\begin{cases} l = h_{ЖВС} + 0,18S_C \cdot \varepsilon_{ЖВС} / (C_{C1} + C_{C2}) \\ \varepsilon_{ЖВС} = 1 - i \cdot \operatorname{tg} \delta_{ЖВС} \\ l_K = h_{ЖВС} + 0,09S_{BO} \cdot \varepsilon_B / C_K \\ \varepsilon_B = 1 - i \cdot \operatorname{tg} \delta_B \\ h_{ЖВС} = h_{ЖВС0} + 0,923(h_{II} - h_{IIO}) \end{cases} \quad (1)$$

Рис. 2. Эквивалентная схема и алгоритм для диэлектриков

На рис. 2, в системе уравнений (1) ℓ – глубина ЖВС под поплавком в ТЭД; S_C – площадь сегмента АЭ волновода-проводника; $\epsilon_{ЖВС}$ – диэлектрическая проницаемость ЖВС; $C_{C1} = C_{C2}$ – емкости между сегментами ТАШВ и дном «поплавка»; i – мнимая единица; $tg\delta_{ЖВС}$ – тангенс угла потерь ЖВС; ℓ_k – расстояние от верхней поверхности поплавка до крышки; C_k – емкость между верхней поверхностью поплавка и крышкой; ϵ_B – диэлектрическая проницаемость воздуха/вакуума; $tg\delta_k$ – тангенс угла потерь воздуха/вакуума.

Для электролитов эквивалентная схема другая (рис.3). Вместо ёмкости с образцом измеряется его проводимость G , активное сопротивление R , реактивное сопротивление X , модуль комплексного сопротивления Z и угол фазового сдвига комплексного сопротивления φ , и система уравнений принимает следующий вид:

$$\begin{cases} l = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} S_{ТЭД} / \rho_{ЖВС} \\ l_K = h_{ЖВС} + 0,09 \cdot S_{ВО} \cdot \epsilon_B / C_K \\ \epsilon_B = 1 - i \cdot tg \delta_B \\ h_{ЖВС} = h_{ЖВС0} + 0,923(h_{II} - h_{II0}) \end{cases} \quad (2)$$

Рис. 3. Эквивалентная схема и алгоритм для электролитов

На рис. 3, в системе уравнений (2) $R_1 = R_2$ – активное сопротивление электролита; $S_{ТЭД}$ – площадь горизонтального сечения ЖВС (тигля); ρ – удельное сопротивление ЖВС, остальные обозначения такие же, как в формулах (1).

Возможность измерителя иммитанса Е7-20 программно изменять частоты измерений параметров ЖВС в ТЭД (G , Z , φ , C и $tg\delta$) в широком диапазоне обеспечивает определение двумерных зависимостей магнитной проницаемости μ образца от температуры T и частоты ω решением уравнений импеданса:

$$\text{для электролитов} \quad \mu = Z^2 \cdot 2\ell / S_{ТЭД} \cdot G(1+i)^2 \mu_0 \cdot \omega \quad (3)$$

$$\text{для диэлектриков} \quad \mu = Z^2(1-itg\delta), \quad (4)$$

где Z – измеренное значение комплексного сопротивления; G – измеренное значение проводимости; μ_0 – магнитная постоянная; ω – частота

измерения, остальные обозначения такие же, как в предыдущих формулах.

Циклическое измерение электромагнитных параметров ЖВС дает возможность вычисления следующих критериев подобия:

$$\text{электродинамического} \quad \text{Но}_1 = \omega t; \quad (5)$$

$$\text{электромагнитного} \quad \text{Но}_2 = \mu \ell^2 / \rho t; \quad (6)$$

$$\text{диэлектрического)} \quad \text{Но}_3 = \varepsilon \rho / t; \quad (7)$$

$$\text{электроиндуктивного} \quad \text{Но}_4 = L/Rt; \quad (8)$$

$$\text{электроемкостного} \quad \text{Но}_5 = C/Gt, \quad (9)$$

где t – время; L – измеренное значение индуктивности; остальные обозначения такие же, как в предыдущих формулах.

По взаимной корреляции критериев подобия с предыдущими параметрами, будет осуществляться идентификация микро- и макроструктурных изменений в ЖВС (поляризация, полиморфные превращения и т.д.), а синхронная спектро радиа метрия позволит найти корреляцию при процессах сублимации.

Существенным достоинством «поплавковой конструкции» ТЭД является то, что появляется возможность мониторинга процессов в «расплавах» твердых тел, которых была лишена предыдущая конструкция.

1. Белозеров В.В., Бойко В.А., Коган В.А., Прус Ю.В. О применении спектро радиометра в установках термического анализа // Спектроскопия координационных соединений: материалы X Междунар. конф. Краснодар: КубГУ, 2013. С. 145–146.

2. Белозеров В.В., Босый С.И., Буйло С.И., Крыжановский В.М. ОКТАЭДР: оптико-электронный тепло-акусто-электрометрический дериватограф // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники: сб. тр. V Российско-японского семинара: под ред. проф. Л.В. Кожитова: в 2 т. М., 2007. Т. 2. С. 860–874.

AB INITIO КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЯДЕРНОЙ КВАДРУПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА ПРИМЕРЕ ВОДНОГО РАСТВОРА LiBF_4

А.В. Егоров, М.И. Егорова, В.И. Чижик

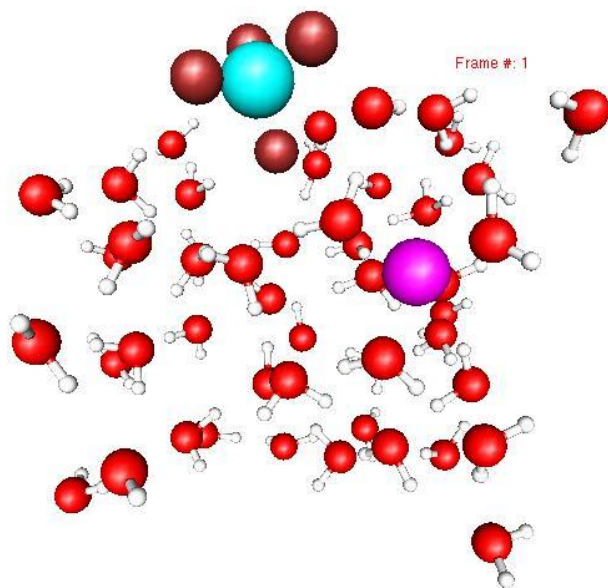
Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, Россия

egorov@nmr.phys.spbu.ru

Методом молекулярной динамики Кар-Парринелло (МДКП – CPMD, Car-Parrinello Molecular Dynamics) [1] с использованием программного пакета CPMD Version 3.13.2 [2] была смоделирована система, состоящая из катиона Li^+ , аниона BF_4^- и 48 молекул воды в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Моделирование проводилось в каноническом ансамбле при температуре 300 К. В расчетах использовался функционал электронной плотности BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) [3] и базис плоских волн. Для всех атомов вводились псевдопотенциалы, разработанные по методике, предложенной Трулье и Мартинсом [4]. Энергия отсечения для базиса плоских волн составляла 70 Ридберг, фиктивная масса электрона была равна 500 а.е., шаг моделирования – 0.1 фс. Время уравнивания системы составило 30 пс, длительность рассчитанной фазовой траектории – 63 пс.

Для выбранного набора молекулярных структур ближайшего окружения катиона Li^+ , полученных в процессе компьютерного моделирования (см. рисунок), с использованием квантово-химических методов были рассчитаны компоненты тензора градиента электрического поля в месте расположения катиона и оценена скорость квадрупольной релаксации ядра ^7Li . Предложенная методика позволяет описывать особенности процессов квадрупольной релаксации в растворах простых электролитов на молекулярном уровне.



Пример молекулярной структуры, полученной методом МДКП

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-01073) и гранта СПбГУ 11.0.63.2010.

1. Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // Physical Review Letters. 1985. Vol. 55. P. 2471.
2. CPMD, <http://www.cpmd.org>, Copyright IBM Corp. 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart, 1997–2001.
3. Sprik M., Hutter J., Parrinello M. Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison three gradient-corrected density functionals // Journal of Chemical Physics. 1996. Vol. 105. P. 1142.
4. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // Physical Review B. 1991. Vol. 43. P. 1993.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТИАКАЛИКСАРЕНОВ И КАЛИКСАРЕНОВ МЕТОДАМИ РЭС, РФЭС И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Н.А. Крючкова, Л.Н. Мазалов, Г.А. Костин, В.Г. Торгов

Институт неорганической химии СО РАН,

г. Новосибирск, Россия

knatali@ngs.ru

Существенные отличия комплексообразующих и экстракционных свойств тиакаликсаренов (ТКА) от классических каликсаренов обусловлены наличием мостиковых атомов серы [1], влияющих на электронное строение ароматического ядра в целом и способных выступать в качестве дополнительных донорных центров [2]. Варьирование конформаций макроцикла и природы донорных атомов в структуре тиакаликсарена дает возможность направленно менять селективность и эффективность комплексообразования.

В работе проведено комплексное рентгеноэлектронное, рентгеноспектральное и квантово-химическое изучение характера распределения электронной плотности ряда тиакаликсаренов в различной конформации и их ациклических аналогов. Также в работе проведено изучение характера распределения электронной плотности каликсаренов и комплексов Pd на их основе.

Рентгеноэлектронные C1s, O1s, N1s, S2p_{3/2, 1/2}, P2p_{3/2, 1/2} спектры атомов, входящих в состав изучаемых тиакаликсаренов, были получены на электронном спектрометре ESCA-Specs с использованием немонахроматизированного излучения AlK α ($h\nu = 1486.6$ эВ). В данной работе также были получены мягкие рентгеновские эмиссионные K α -спектры атомов кислорода и азота (переход 1s $\rightarrow$ 2p), K β -спектры атомов серы (переход 1s $\rightarrow$ 3p), а также L $\beta_{2,15}$ - спектры атомов палладия (переход 3p $\rightarrow$ 4d), несущие информацию о занятых валентных электронных состояниях изучаемых соединений.

Для интерпретации рентгеноэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров проведены квантово-химические расчеты электронной структуры, зарядовой плотности соответствующих тиакаликсаренов, каликсаренов и комплексов палладия на их основе. Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с

гибридным функционалом B3LYP (базис M6-31G(TM)+*), программный комплекс Jaguar 7.5, Schrodinger Inc.

С применением рентгеновской спектроскопии и квантово-химических методов показано, что влияние заместителей в верхнем или нижнем ободе тиакаликсаренов на электронные характеристики мостиковых атомов серы существенно меньше, чем влияние конформационных изменений и находится в пределах погрешности рентгеноспектральных методов. При окислении мостиковых группировок до сульфоновых происходит закономерное снижение электронной плотности на атоме серы, что отражается в смещении полос в РЭС и РФЭС спектрах. В комплексах каликсаренов с палладием электронная плотность на атомах серы увеличивается вследствие их координации к палладию. Сопоставление ТКА и их ациклических аналогов показывает, что особенности РЭС спектров ТКА обусловлены образованием единой циклической π -системы с участием АО серы, что приводит к понижению энергии орбиталей, включающих р- π взаимодействия мостиковых атомов серы и ароматических фрагментов.

1. Morohashi N., Narumi F., Iki N., Hattori N., Miyano S. «Thiacalixarenes»// Chem. Rev. 2006. № 106. P. 5291–5316.
2. Y.K.Agrawal, J.P.Pancholi «Analytical applications of thiacalixarenes: A review»// Ind. J. Chem., 2007. № 46A. P.1373–1382.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

А.Н. Махиня, М.А. Ильин, С.В. Ткачёв

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
sas.fen@mail.ru*

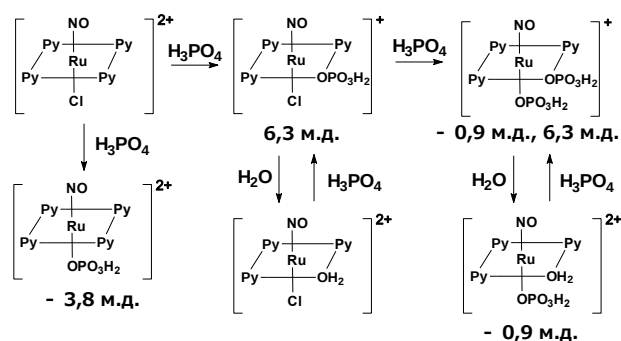
Нитрозокомплексы рутения не только являются перспективным источником дополнительного количества NO в организме человека, но также принимают участие в регуляции локальных концентраций монооксида азота. Открытие роли NO во многих физиологических процессах поставило перед исследователями задачу синтеза и изу-

чения свойств соединений, способных выступать в качестве доноров NO в биологических системах [1]. В литературе имеются сведения о комплексообразовании нитрозосоединений рутения с молекулой ДНК [2], поэтому особый интерес, с точки зрения биохимии, вызывают нитрозокомплексы с координированными фосфат-ионами, исследованию таких объектов посвящена данная работа.

Методом ^{31}P ЯМР спектроскопии были изучены процессы замещения лигандов в *транс*-тетрааминокомплексах $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4(\text{OH})]^{2+}$, происходящие в растворах фосфорной кислоты различной концентрации.

При нагревании раствора *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Py})_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ в разбавленной ортофосфорной кислоте (1,5 М) при 92°C происходит замещение одной молекулы пиридина, при этом в спектре ЯМР ^{31}P появляется сигнал координированного дигидрофосфат-иона в *цис*-положении к нитрозогруппе при 5,9 м.д.. Таким образом, пиридиновый гидроксокомплекс проявляет устойчивость по отношению к замещению в *транс*-положение в отличие от своего аммиачного аналога [3], это объясняется более высоким значением K_a соответствующего аквакомплекса *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Py})_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ и, как следствие, низкой концентрацией этой формы в разбавленном растворе ортофосфорной кислоты.

В аналогичных условиях хлорокомплекс *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4\text{Cl}]^{2+}$ в основном претерпевает замещение в *транс*-положение к нитрозогруппе, что сопровождается появлением в спектре соответствующего сигнала в более сильном поле при -3,8 м.д., замещение пиридина также происходит, но в меньшей степени (см. рисунок).



Превращения $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Py})_4\text{Cl}]^{2+}$ в 1,5 М H_3PO_4 .

Образующийся *транс*-[Ru(NO)(Py)₄(H₂PO₄)]²⁺ инертен в условиях эксперимента, а *цис*-фосфатоккомплекс подвержен дальнейшему замещению хлорид-иона и способен к обратимому гидролизу в разбавленном растворе H₃PO₄ (Рис.1). Таким образом, по завершении реакции в ЯМР спектре на ядрах ³¹P наблюдаются 3 сигнала координированных фосфат-ионов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0141.

1. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A. et al. Biological activity of ruthenium nitrosyl complexes // Nitric Oxide. 2012. Vol. 26, № 1.

2. Karidi K., Garoufis A., Tsipis A., Hadjiliadis N., Dulk H., Reedijk J. Synthesis, characterization, *in vitro* antitumor activity, DNA-binding properties and electronic structure (DFT) of the new complex *cis*-(Cl,Cl)[Ru^{II}Cl₂(NO⁺)(terpy)]Cl // Dalton Trans. 2005. № 7.

3. Махиня А.Н., Ильин М.А., Ткачёв С.В. Превращения аминоккомплексов нитрозорутения в фосфорнокислых растворах // Тез. докл. X Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе. 2013.

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ: СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

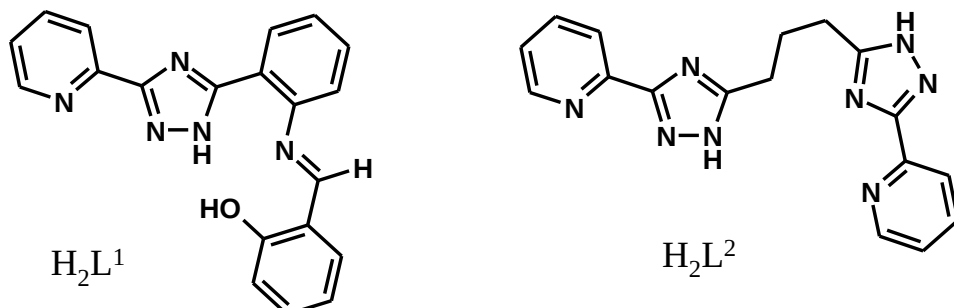
***Н.Н. Ефимов, А.Н. Гусев, Е.А. Уголькова, Г.Г. Александров,
В.Ф. Шульгин, В.В. Минин***

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия*

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

Биядерные координационные соединения меди(II) являются удобными объектами при исследовании обменных взаимодействий между парамагнитными ионами. Интересны соединения данного типа также в качестве структурных и функциональных моделей природных медьсодержащих ферментов.

Исследованы структуры и магнитные свойства непланарных биядерных комплексов меди(II), синтезированных на основе функционализированных производных 1,2,4-триазола: $[\text{Cu}_2\text{L}_2^1] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (комплекс **1**) и $[\text{Cu}_2\text{L}_2^2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (комплекс **2**), где



Координационные полиэдры двух эквивалентных катионов меди комплекса **1** образованы феноксидными атомами кислорода и атомами азота двух триазольных гетероциклов. Геометрия координационного полиэдра является промежуточной между тригональной бипирамидой и квадратной пирамидой. Координация фенольного атома кислорода приводит к искажению шестичленного металлоцикла, который принимает конформацию «ванна».

Комплекс **2** также имеет биядерную структуру, в которой катионы металла связаны атомами азота двух триазольных циклов, входящих в состав двух однократно депротонированных спейсерированных лигандов. Центральный металлоцикл имеет конформацию «ванны».

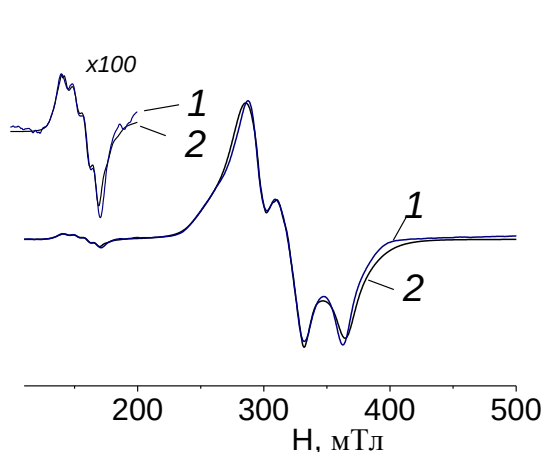


Рис. 1. Спектр ЭПР раствора **2** в метаноле при $T = 80 \text{ K}$ (1 – эксперимент; 2 – теория)

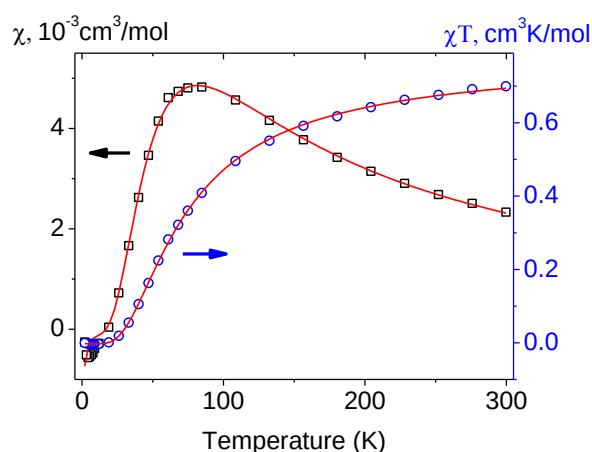


Рис. 2. Зависимость $\chi T(T)$ комплекса **2** (сплошная линия – теоретическая кривая)

Спектр ЭПР замороженного раствора комплекса **2** в метаноле характерен для систем с ромбической симметрией (рис. 1). В половинном поле наблюдаются «запрещенный переход», что свиде-

тельствует о реализации обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплексов **1** и **2** (рис. 2) хорошо воспроизводится уравнением Блинни – Бауэrsa [1]. Параметры наилучшего приближения для комплекса **1** составляют $g = 2,03$ и $-2J = 74 \text{ см}^{-1}$; для комплекса **2** $g = 2,07$ и $-2J = 95 \text{ см}^{-1}$.

Существенным фактором, влияющим на интенсивность обмена, является отклонение угла $N_{\text{tz}}\text{--Cu--}N_{\text{tz}}$ от 90° . Это может быть связано со степенью перекрывания магнитных $d_{x^2-y^2}$ – орбиталей катионов меди с орбиталями мостикового триазольного гетероцикла при реализации механизма сверхобмена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 13-03-00703 и Президиума Российской академии наук (программа фундаментальных исследований № 9).

ОПТИЧЕСКИЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu(III) И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Н.В. Петроченкова^{1,2}, А.Г. Мирочник¹, А.С. Шишов¹

¹*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*

²*Морской государственный университет*

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

nvpetrochenkova@mail.ru

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов обладающих оптическими хемосенсорными свойствами. Потребность в сенсорах, контролирующих наличие экологически вредных паров летучих органических соединений, диктуется необходимостью постоянного мониторинга окружающей среды.

Перспективными соединениями для получения оптических хемосенсоров являются соединения металлов, в частности лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами, а также некоторые органические соединения, обладающие яркой люминесценцией.

Исследованы хемосенсорные оптические свойства трис- β -дикетонатов Eu(III) ($\text{Eu}(\beta)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и антраниловой кислоты (HAnt). В качестве матрицы для иммобилизации соединений были использованы пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы Sorbfil. Также были приготовлены полимерные сенсорные композиции с различным содержанием люминофоров в полиметилметакрилате и полиэтилене в качестве полимерных матриц.

При действии паров аммиака или алифатических аминов на комплексные соединения состава ($\text{Eu}(\beta)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) наблюдается отчетливый оптический отклик: существенное увеличение интенсивности люминесценции Eu(III) . Процесс детектирования паров аммиака полностью обратим: после удаления паров аммиака первоначальная люминесценция Eu(III) восстанавливается.

Одним из возможных механизмов сенсibilизации люминесценции Eu(III) при воздействии паров аналита является вхождение молекул аналита в координационную сферу Eu(III) с частичным вытеснением молекул воды.

Для разработки оптических хемосенсоров может быть использована также антраниловая кислота. При обработке образцов, содержащих различное количество антраниловой кислоты парами ароматических углеводородов, наблюдается увеличение интенсивности голубой люминесценции кислоты.

Полученные данные могут быть использованы для разработки сенсорных материалов обладающих селективной оптической чувствительностью к парам экологически вредных органических соединений.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПО ТИПУ «ХОЗЯИН – ГОСТЬ» В СИСТЕМАХ С β -ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

*И.Г. Конкина¹, О.В. Шитикова¹, А.Н. Лобов¹,
Ю.И. Муринов¹, С.О. Бачурин²*

¹*Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа, Россия
irkonk@anrb.ru*

²*Институт физиологически активных веществ РАН,
г. Черноголовка, Россия
bachurin@ipac.ac.ru*

Модификация биологически активных соединений (BAS) методом молекулярного инкапсулирования получает все более широкое распространение, поскольку в ряде случаев позволяет не только существенно улучшить такие важнейшие характеристики как токсичность, растворимость, биодоступность BAS, но и расширить спектр их действия на живые организмы. В этом отношении в качестве молекулы «хозяина» высокорезультативным оказался тритерпеновый гликозид β -глицирризиновая кислота (GA) [1]. Однако исследование супрамолекулярных комплексов встречает некоторые трудности, связанные с доказательством строения синтезированных соединений. В частности, при изучении комплексов GA с некоторыми фармаконами было высказано мнение о малой информативности метода ЯМР спектроскопии [2]. В настоящей работе показано, что использование данного метода может служить основой для представления реального строения изучаемой супрамолекулярной структуры. Достоверность небольших изменений химических сдвигов, обусловленных образованием соединений по типу «хозяин-гость», обеспечивается не только использованием оборудования, позволяющего проводить измерения с высокой точностью, но и выполнением полного отнесения сигналов атомов, как для исходных соединений и синтезированного продукта, так и для молекул в нескольких вариантах реакционных смесей с различным мольным соотношением компонентов, с целью поиска закономерностей в изменениях химических сдвигов.

Данный подход был применен нами при исследовании взаимодействия ГА с некоторыми биологически активными соединениями – с производными урацила, йодбензойными кислотами, действующим веществом препарата «Димебон» (Dim). В частности, для Dim было выяснено, что это соединение, производное пиридилкарболина, образует устойчивый комплекс с двумя димерами ГА, причем с одним из димеров Dim преимущественно взаимодействует по кислотно-основному механизму с участием атома азота тетрагидропиридинового цикла и π - π механизму через ароматическую систему его индольного фрагмента а со вторым димером – преимущественно через ароматическую систему пиридинового цикла.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N были записаны на ЯМР-спектрометре «Bruker» Avance III с рабочей частотой 500,13 МГц для ядер ^1H , 125,47 МГц для ядер ^{13}C и 50,67 для ядер ^{15}N с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом PABBO при постоянной температуре образца 298К. Двумерные спектры гомо- (^1H - ^1H COSY) и гетероядерной (^1H - ^{13}C HSQC, HMBC) корреляции, зарегистрированные в стандартных режимах многоимпульсных последовательностей программного обеспечения прибора, позволили провести полное отнесение сигналов атомов молекул исследуемых систем.

Выражаем благодарность ЦКП «Химия» ИОХ УНЦ РАН за предоставленную возможность использования оборудования для регистрации спектров ЯМР.

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. Вавилин В.А., Салахутдинов Н.Ф., Рагино Ю.И., Поляков Н.Э., Тарабан М.Б., Лешина Т.В., Стахнева Е.М., Ляхович В.В., Никитин Ю.П., Толстиков Г.А. Гипохолестеринемические свойства комплексного соединения симвастатина с глицирризиновой кислотой (симваглизина) в экспериментальных моделях // Биомедицинская химия. 2008. Т. 54, № 3. С. 301–313.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ β -ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ(III)

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

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

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

β -дикетонатные комплексы лантаноидов(III) являются перспективными материалами для оптоэлектронных устройств, поскольку обладают интенсивной монохроматической люминесценцией. Низкая фотостабильность под действием УФ-света препятствует их широкому использованию. Поэтому для практического применения актуальна задача повышения фотостабильности.

В работе исследуется влияние структуры образцов, приготовленных из синтезированного по оригинальной методике β -дикетонатного комплекса Tb(CPDK₃₋₇)₃phen [CPDK₃₋₇ – 1-(4-(4-пропилциклогексил(фенил)декан-1,3-дион, phen – 1,10-фенантролин)], на люминесцентные свойства. С этой целью приготовлены следующие образцы: 1) спрессованная таблетка (диаметр – 7 мм, толщина ~ 200 мкм), полученная путем прессования измельченного поликристаллического порошка комплекса, смешанного с KBr (1 мг комплекса на 100 мг KBr); 2) пленка (~ 200 нм) полученная путем нанесения раствора комплекса в толуоле ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) на кварцевую подложку, вращающуюся со скоростью 1000 об/мин; 3) тонкая застеклованная пленка (~ 8 мкм), полученная путем нагревания порошка комплекса между двумя кварцевыми подложками до температуры изотропного расплава (~ 380 К) и последующего его охлаждения до комнатной температуры; 4) толстая застеклованная пленка (20 мкм), полученная аналогично тонкой застеклованной пленке.

Все образцы характеризуются узкими эмиссионными полосами, соответствующими переходам с нижнего эмиссионного 5D_4 -уровня на подуровни основного терма 7F_J ($J=6-0$) иона Tb^{3+} . Наиболее интенсивная полоса с максимумом на 545 нм соответствует переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

В работе проведена серия экспериментов по изучению фотостабильности при облучении лазером на длине волны 337 нм. Показано, что в бескислородной атмосфере лазерное облучение не приводит к изменению люминесцентных свойств образцов 1 и 2. В присутствии кислорода образцы 1 и 2 в процессе облучения демонстрируют сначала нарастание интенсивности люминесценции, затем затухание.

Образцы 3 и 4 закрыты от воздействия атмосферы кварцевыми подложками. Эксперименты показали, что в процессе УФ-облучения в образце 3 наблюдается затухание люминесценции, а в образце 4 увеличение интенсивности люминесценции без дальнейшей фотодеградации. Важным наблюдением является факт восстановления первоначальных люминесцентных свойств образца 4 при нагревании до температуры, близкой к температуре плавления (~ 353 К), и последующем охлаждении.

Проведены спектроскопические исследования фотофизических свойств образцов до и после лазерного УФ-облучения (спектры люминесценции, возбуждения, поглощения, кинетика люминесценции) и сделаны предварительные выводы о механизмах влияния структуры образцов на люминесцентные свойства и механизмах изменения структуры под действием лазерного УФ облучения. В работе оценивается возможность применения нового комплекса тербия для производства оптических материалов с управляемыми люминесцентными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, №12-07-97017 р_поволжье_а и 14-03-00136-а.

СВЕТОТРАНСФОРМИРУЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ И ФОТОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

И.В. Калиновская¹, А.Н. Задорожная², А.Г. Мирочник¹

*¹Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук, г. Владивосток, Россия*

*²Владивостокский государственный медицинский
университет, г. Владивосток, Россия*

kalinovskaya@ich.dvo.ru

В последнее время актуальна проблема получения и исследования фотохимических свойств люминесцирующих полимерных материалов в связи с возможностью применения их в сельском хозяйстве и медицине. Для расширения спектрального диапазона поглощения и эмиссии, увеличения антенного эффекта перспективно создание полимерных светотрансформирующих материалов с композициями люминофоров.

Получены полимерные материалы на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), поливинилхлорида (ПВХ) и полиметилметакрилата (ПММА), активированные как индивидуальными разнолигандными карбоксилатами европия $\text{Eu(L)}_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, так и композициями $\text{Eu(L)}_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$, где L – анион трифторуксусной, коричной, толуиловой кислот; D – 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил, трифенилфосфиноксид, АНТ – антраниловая кислота. Определено оптимальное мольное соотношение люминесцирующих компонент.

Методами флуоресцентной спектроскопии обнаружен гетерофазный характер распределения частиц люминофоров в пленках. Показано, что люминесцирующие частицы соединений в полиэтилене высокого давления (ПЭВД) распределяются отдельно, имеют средний размер 5–30 мкм, находятся в виде глобул.

Спектры полимеров, активированных карбоксилатами европия и антраниловой кислотой, представляют собой суперпозицию линий люминесценции соединений. Спектры люминесценции полимерных композиций состоят из широкой полосы, относящейся к π - π -переходу антраниловой кислоты, с максимумом

430 нм и отдельных полос магнитодипольного 5D_0 - 7F_1 и электродипольного 5D_0 - 7F_2 переходов европия(III) с максимумом 595 и 615 нм соответственно.

Впервые обнаружено фотоиндуцированное разгорание люминесценции как иона европия (III), так и антраниловой кислоты в полученных композициях. На основании данных ЭПР-спектроскопии установлено, что разгорание интенсивности люминесценции иона европия (III) симбатно увеличению содержания анион-радикала 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина. Анализ спектров возбуждения люминесценции полимерных композиций свидетельствует об эффективной сенсibilизации люминесценции антраниловой кислоты молекулами 1,10-фенантролина комплекса Eu(III).

Проведенное сравнительное исследование полимерных материалов выявило их высокие эксплуатационные свойства (высокую интенсивность люминесценции, фотостабильность). Изучена кинетика фотораспада соединений европия с β -дикетонами, карбоновыми кислотами в поливинилхлориде.

Впервые обнаружено фотостабилизирующее действие хинальдиновой, коричной кислот, хлорида европия с 1,10-фенантролином на люминесценцию европия(III) при фотоллизе его комплексов в поливинилхлориде.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЬ(III) С КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕН ТЕТРАДИКЕТОНОМ

*Г.М. Сафиуллин¹, В.Г. Никифоров¹, А.Р. Мустафина²,
В.С. Лобков¹, Д.В. Лапаев¹, Н.А. Шамсутдинова²,
С.Н. Подъячев², С.Н. Судакова²*

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

²*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанский научный центр РАН, г. Казань, Россия
gsafiullin@mail.ru*

В настоящее время активно развивается метод биоактивных люминесцентных комплексов лантаноидов. Высокая чувствительность и быстрое время получения оптических изображений является их отличительным качеством при детектировании образцов с низкой концентрацией. В нашей работе приведены результаты исследований люминесцентных свойств нового комплекса Tb(III) с каликс[4]резорцинарен тетрадикетоном в растворителе ДМФА.

Показано, что спектр люминесценции комплекса образуется при излучательной релаксации возбужденного уровня 5D_4 иона Tb(III) на подуровни основного терма 7F_J ($J = 0, 1 \dots 6$). При этом наиболее интенсивная линия 544 нм соответствует переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Важно отметить, что люминесценция с уровня 5D_4 иона Tb(III) этих комплексов происходит в результате внутримолекулярного переноса энергии с лигандного окружения, выполняющего роль антенны. Спектры поглощения и возбуждения показывают, что в качестве антенн лигандов выступают два возбужденных синглетных уровня в областях 300 и 340 нм.

Необходимо отметить, что процесс разгорания люминесценции проходит длительное время (до нескольких часов) после сливания основных компонент, содержащих РЗ соль тербия(III), каликс[4]резорцинарен тетрадикетона и четырехкратного избытка триэтиламина в ДФМА.

Этот эффект, а именно изменение фотофизических характеристик растворов с течением времени, объясняется, прежде всего,

низкой скоростью кето-енольного перехода, который в свою очередь приводит к образованию кинетически и термодинамически благоприятных комплексов за счет различной координации ионов тербия дикетонатными группами макроцикла. По данным ЯМР, УФ спектроскопии и масс-спектрометрии, предложена наиболее вероятная модель структурной перестройки комплексов во времени.

Для определения путей переноса энергии и соответствующих констант скорости проведены эксперименты по регистрации кинетики люминесценции иона тербия(III) на длине волны 544 нм при лазерном возбуждении хромофора лигандного окружения на длине волны 337 нм.

Для определения положений триплетных уровней был синтезирован комплекс с гадолинием(III). Нами определены также положения уровней энергии иона тербия(III). Путем моделирования кинетики люминесценции установлены основные каналы и константы скоростей переноса энергии. Исходя из сложного характера кинетики, имеющего два максимума в кривой нарастания, нами обнаружены несколько каналов переноса энергии на излучающий уровень 5D_4 .

Наличие двух полос в спектре возбуждения комплексов мы связываем с различными конформационными состояниями лигандного окружения иона тербия(III).

Значительное возрастание интенсивности люминесценции после синтеза образца позволяет считать этот материал перспективным для использования его в качестве биометок, химических сенсоров и материалов оптоэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, №12-07-97017 р_поволжье_а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Sc, Y, La МЕТОДАМИ X-RAY-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В.В. Короченцев¹, В.И. Вовна¹, А.Г. Мирочник²

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

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

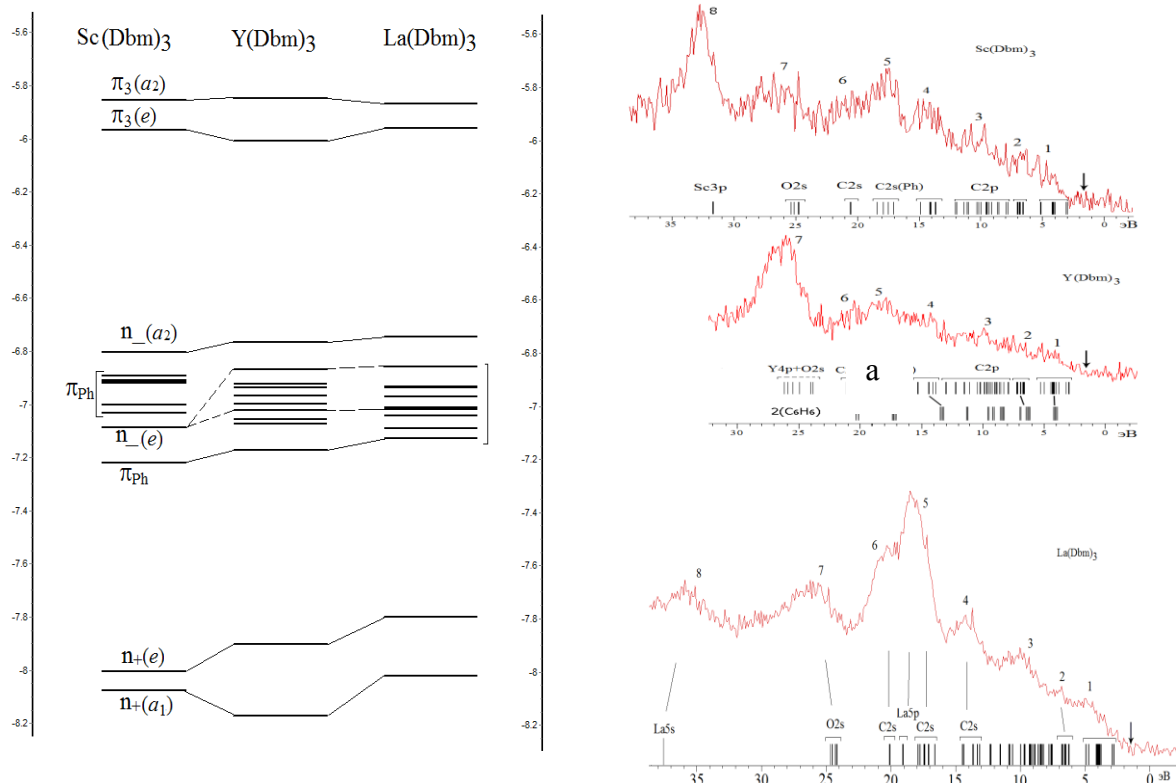
Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии исследованы люминисцирующие соединения (трис-дibenзоилметанаты Sc, Y и La). Получена новая информация об электронном строении комплексов – рассчитаны геометрическая структура и электронное строение соединений, установлена природа химической связи данных соединений, проведена идентификация полос в рентгеноэлектронных спектрах валентной и подвалентной областей.

На рисунке (а) представлена последовательность МО соединений, полученная квантовохимическими методами (DFT, базис def2-SVP [1]). Распределение валентных уровней лигандов р- и s-типа трех комплексов приведено под рентгеновскими спектрами их валентных областей (см. рисунок, б).

Рассмотренные закономерности в электронной структуре модельных комплексов $M(\text{dbm})_3$ хорошо согласуются с распределением интенсивности в спектрах валентных электронов. Наблюдаемые в спектрах максимумы и перегибы вызваны распределением плотности состояний и сечениями ионизации электронных уровней.

Замещение металла незначительно влияет на энергию и плотность состояний лигандных уровней, заметные изменения в структуре полос вызваны изменениями энергий подвалентных прб-уровней. В спектре $\text{Sc}(\text{Dbm})_3$ полоса 8 при 32,7 эВ обусловлена ионизацией $\text{Sc}3p$ уровня, в спектре $\text{Y}(\text{Dbm})_3$ аналогичная полоса при 26,3 эВ перекрылась с полосой $\text{O}2s$ -электронов. Ширина полосы на полувысоте 3,0 эВ обусловлена наложением спин-орбитального расщепления и структурой молекулярных уровней вследствие $\text{Y}4p - \text{O}2s$ -гибридизации. Две полосы спин-

орбитального дублета La5p дублета (18.3: 20.7 эВ) перекрылись с двумя группами лигандных C2s-уровней. В отличие от комплекса иттрия не наблюдается заметного смешивания La5p и O2s.



а) – Последовательность МО $M(\text{Dbm})_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$),
 б) – валентная область $M(\text{Dbm})_3$ $M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$

Первая низкоинтенсивная полоса обусловлена ионизацией лигандных уровней от ВЗМО по n_+ , представленных на рисунке (а), а вторая соответствует группе близких по энергии МО шести C_6H_5 , коррелирующих с МО бензола $2e_{2g}(\sigma)$, $1a_{2u}(\pi_1)$ и π_2 -МО хелатных циклов. Участок спектра от 7 до 12 эВ соответствует σ -орбиталям р-типа фенильных и хелатных циклов. Более интенсивная полоса 4 в спектрах трех комплексов отнесена группе уровней, коррелирующих с МО бензола $1e_{2g}(2s)$. Широкая полоса 7 в области 23–28 эВ соответствует O2s электронам карбонильных групп и H_2O (20–30%).

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

1. Basis Set Exchange. Version 1.2.2: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЗОВАННЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК СОПРЯЖЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

С.Л. Селектор, В.В. Арсланов

Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина, РАН, г. Москва, Россия

pcss_lab@mail.ru

Как известно, основными факторами внешнего управляющего воздействия на структуру и структурно зависимые свойства монослоев Ленгмюра и получаемых из них пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) являются состав субфазы, поверхностное давление и сопряженная с ним поверхностная плотность монослоя. Работа посвящена применению спектральных методов исследования для изучения роли этих факторов в изменении состояния функциональных молекул в монослое Ленгмюра в результате процессов молекулярной агрегации и(или) редокс изомеризации. Исследования проведены для планарных систем на основе трех различных типов π -сопряженных органических соединений: дифильные хромо- и флуоро-ионофоры, фоточувствительные олигомерные органические проводники и электрохимически мультстабильные жесткие макроциклические соединения. Продемонстрированы возможности и информативность различных методик спектральных измерений для регистрации межмолекулярных взаимодействий и внутримолекулярных превращений в ультратонких пленках на основе соединений указанных типов.

Показано, что молекулы сопряженных соединений в монослоях Ленгмюра способны к обратимым переключениям между мономерным и агрегированным (эксимеры, H- и J-агрегаты) состояниями. Выявлено влияние различных типов агрегации на флуоресцентные характеристики монослоев и ПЛБ. Впервые обнаружено индуцируемое латеральным давлением обратимое формирование эксимеров в монослоях дифильных гемицианиновых красителей при циклическом сжатии-растяжении на катион-содержащей субфазе. Зарегистрирован безызлучательный перенос энергии между молекулами двух дифильных нафталимидных флуорофоров в смешанных монослоях Ленгмюра и ПЛБ и рассмотрены условия реализации этого процесса в планарных системах. Обнаружено, что в многослойной

пленке с разделенными монослоями донорного и акцепторного флуорофоров зависимость эффективности безызлучательного переноса энергии от толщины разделяющего слоя носит экстремальный характер, и наиболее эффективный перенос наблюдается при толщине около 7 нм. Показано, что при расстояниях больше 7 нм безызлучательный перенос энергии осуществляется по механизму Ферстера для диполь-дипольных взаимодействий в разделенных планарных системах. Продемонстрирована возможность использования ПЛБ с переносом энергии в сенсорных устройствах.

В монослоях Ленгмюра двухпалубных краун-фталоцианинатов лантанидов ($\text{Ln}(\text{R}_4\text{Pc})_2$) впервые обнаружено явление редокс изомерии, индуцируемой ориентацией сэндвичевых комплексов. Это новое физическое явление обсуждается на основании анализа UV-Vis спектров монослоев и ПЛБ и результатов спектроэлектрохимических исследований растворов и ПЛБ $\text{Ln}(\text{R}_4\text{Pc})_2$ для нескольких представителей ряда лантанидов.

Установлено, что изменение катионного состава субфазы, изменение состава смешанного монослоя, а также изменение молекулярной структуры сопряженных соединений позволяет направленно влиять на тип и степень агрегации молекул в монослоях, а тем самым и на фотофизические и электрохимические свойства ПЛБ и их способность к взаимодействиям с компонентами водных растворов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-03-00677_аи 13-03-12473_офи_м2) и Президиума РАН (Программа П8(5))

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОАЛМАЗОВ И СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА(III)

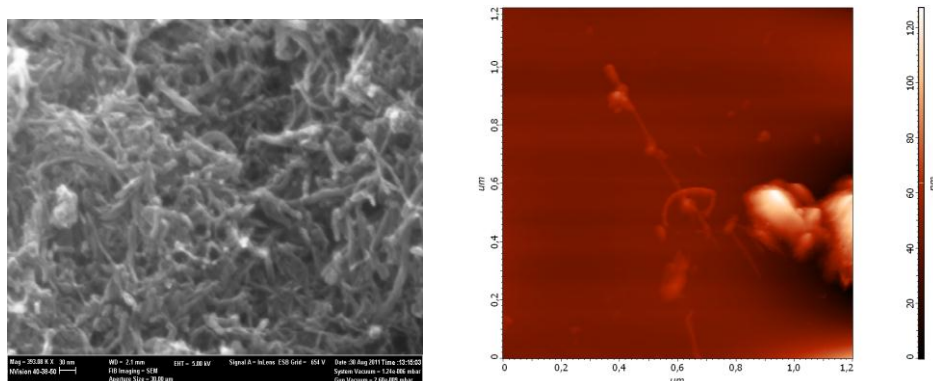
*Е.Ф. Жарикова, Л.И. Очертянова, Ю.В. Максимов,
А.С. Богомяков, Н.Н. Ефимов, М.А. Кискин, И.Л. Еременко
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
г. Москва, Россия
EvgeniyaZharikova@yandex.ru*

Создание систем, сочетающих магнитные ионы каким-либо образом связанные с углеродными наноматериалами (например, нанотрубками и наноалмазами), представляет собой определенный путь к получению магнитных материалов нового типа. В этом случае наиболее перспективными могут быть архитектуры, проявляющие эффекты магнитного упорядочения, которые, в конечном счете, можно считать своеобразными молекулярными магнетиками, особенно, если источником магнетизма в них будут полиядерные фрагменты, содержащие высокоспиновые атомы металлов. Для достижения этой цели перспективно использование магнитных ионов переходных элементов, содержащих большое число неспаренных электронов, например, атомов железа(III) ($S = 5/2$) в октаэдрическом или близком к нему окружении лигандов слабого поля, донорными атомами в которых являются атомы O, N, галогенов и т.п.

В данной работе представлены исследования полученных магнитоактивных продуктов взаимодействия модифицированных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ): МУНТ–CO–L ($L = -3-NH-CH_2-C_5H_4N$), и соединений, содержащих атомы Fe(III), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (в том числе с изотопами ^{57}Fe) и гетерометаллического комплекса $Fe_2NiO(Piv)_6(HPiv)_3$ ($HPiv = HO_2CCMe_3$) и наноалмазов (НА): НА–COOH с $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Новые вещества охарактеризованы методами термогравиметрии, совмещенной с масс-спектральным анализом, мессбауэровской спектроскопией, атомно-абсорбционной спектрофотометрией, электронной микроскопией (СЭМ, ТЭМ и АСМ) (см. рисунок) и магнитными измерениями. На основании данных мессбауэровской спектроскопии и результатов магнитных исследо-

ваний предположено, что в синтезированных $\{Fe\}@MUNT-CO-L$. Поверхность углеродных нанотрубок содержит наночастицы полиядерных производных железа(III)



Микрофотографии (данные СЭМ и АСМ) образца $\{^{57}Fe\}@MUNT-CO-L$

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН и Совета по грантам при Президенте РФ (грант НШ-4773.2014.3)

1. Е.Ф. Жарикова, Л.И. Очертянова, И.В. Василенко, Ж.В. Доброхотова, А.С. Богомяков, В.К. Имшенник, Ю.В. Максимов, М.А. Кискин, В.К. Иванов, Д.И. Кирдянкин, Б.Р. Шуб, М.В. Гришин, А.К. Гатин, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Новый магнитный материал на основе модифицированных многослойных углеродных нанотрубок и производных железа(III) // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 645.

МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ СПЕКТРАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ИЗУЧЕНИЮ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ d- И f- ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВАХ

А.О. Вершинин, А.С. Пайвин, А.А. Хохряков
Институт металлургии УрО РАН, Россия

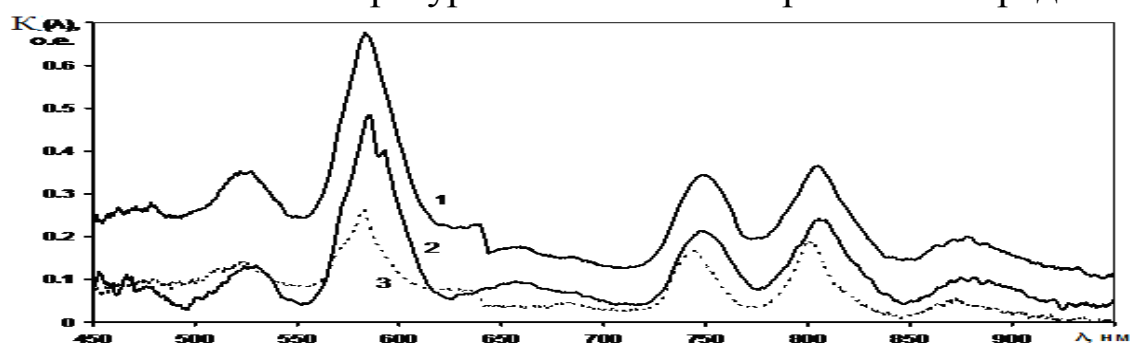
Спектроскопические методы очень хорошо подходят для изучения молекулярной структуры и некоторых физико-химических свойств координационных соединений, например, их растворимости [1]. Среди спектральных методов исследования электронная спектроскопия занимает ключевую позицию, но ее применение в классическом варианте осложнено по следующей причине: в качестве оптических окон высокотемпературных кювет обычно используют кварц и сапфир, которые взаимодействуют с расплавом при прямом контакте с ними. Это приводит к изменению состава исследуемого расплава и разрушению кюветы.

Указанная проблема устраняется в методах отражательно-абсорбционной электронной спектроскопии и электронной спектроскопии отражения. Применение этих методов стало возможным благодаря спектрально-аналитическому комплексу производства ООО «СОЛ-инструментс» (г. Минск, Беларусь) [2]. Внесенные в конструкцию изменения позволили существенно расширить диапазон работы комплекса по длине волны и температуре, а также улучшить согласование печи-ячейки и измеряющего устройства, что существенно расширило возможности прибора по исследованию различных высокотемпературных расплавов. Комплекс работает в диапазоне 230–1650 нм в регулируемой газовой атмосфере до температур 1650 К.

Методом отражательно-адсорбционной электронной спектроскопии были зарегистрированы электронные спектры ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в расплавленных фторидах щелочных металлов (см. рисунок). Ранее методом комбинационного рассеяния света было показано, что в этих расплавах ионы редкоземельных элементов имеют координационное число 6 [3]. Это позволило отнести наблюдаемые электронные спектры поглощения к октаэдрической группе симметрии.

Было установлено, максимумы полос поглощения низших возбужденных состояний ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} практически одинаковы для всех фторидных типов растворителей. Положение меняется только для высоковозбужденных состояний. Это происходит из-за экранирования f-электронов внешними электронными оболочками $5s^2 5p^6$. Установлено, что максимумы полос поглощения ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} смещаются в длинноволновую область в ряду расплавов от LiF до KF (см. рисунок, спектры 1 и 3), что объясняется уменьшением межэлектронных взаимодействий в комплексах на основе ионов РЗМ.

Таким образом, модернизированный спектрально-аналитический комплекс позволяет получать новые сведения о поведении ионов d- и f-элементов и их возможности комплексообразования в высокотемпературных химически агрессивных средах.



Электронные спектры NdF_3 во фторидах щелочных металлов:

- 1 – $\text{NdF}_3\text{-NaF}$ $T=1300\text{K}$, $[\text{NdF}_3]=5,1\%$ масс;
- 2 – $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ $T=1100\text{K}$, $[\text{NdF}_3]=5,1\%$ масс;
- 3 – $\text{NdF}_3\text{-NaF-LiF-KF}$, $T=1100\text{K}$, $[\text{NdF}_3]=5,1\%$ масс

1. Норицын С.И., Осипенко А.Г., Лукиных А.Н., Пайвин А.С., Хохряков А.А. Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды XI Российского семинара. Курган, 2012. С. 63.

2. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицын С.И. // Расплавы. 2013. № 5.

3. Dracopoulus V., Gilbert B., Papatheodorou G.N. // J Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. № 94(17). P. 2601–2604.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Sb И Bi (V) МЕТОДАМИ ЯМР, ИК И РСА

*О.С. Калистратова, П.В. Андреев, А.В. Гуцин,
Ю.Б. Малышева*

*Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия
Olga.Kalistratova@yandex.ru*

Пятивалентные производные трифенилсурьмы и трифенилвисмута с неопределёнными карбоновыми кислотами являются важным и интересным классом металлоорганических соединений. Они находят применение в качестве добавок в полимерные стекла (полистирол и полиметилметакрилат), используемые в качестве сцинтилляторов в детекторах элементарных частиц высокой энергии. Добавки тяжелых металлов улучшают сцинтилляционные качества таких материалов, а также повышают их термоокислительную стабильность и рентгенозащитные свойства.

Известен целый ряд металлоорганических соединений Sb и Bi(V) типа Ph_3MX_2 , получаемых с высокими выходами методом окислительного присоединения по реакции



где $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{H}, t\text{-Bu}$.

Продукты хорошо растворяются в органических растворителях, устойчивы на воздухе.

Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР, ИК-спектроскопии и РСА.

В спектрах ^1H ЯМР данного ряда имеются мультиплеты орто-протонов фенильных групп в области 8,03–8,20 м.д., мета- и пара-протонов в области 7,33–7,59 м.д. Сигналы протонов $\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)\text{-H}$ связей наблюдаются в области 5,72–6,34 м.д., $\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)\text{-H}$ – в области 5,29–7,32 м.д.

ИК-спектроскопия позволяет зафиксировать образование связей M-O в исследуемых соединениях в области 464 см^{-1} . Также в ИК-спектре наблюдаются характеристические полосы

поглощения антисимметричных валентных колебаний *COOM* группы в области 1559–1609 см⁻¹, что значительно ниже, чем для соответствующих кислот RCOOH (1697–1706 см⁻¹). В отличие от этого полосы поглощения симметричных валентных *COOM* группы расположены в области 1310–1362 см⁻¹, что выше, чем для соответствующих кислот RCOOH (1206–1296 см⁻¹).

РСА полученных соединений показал, что атом металла имеет тригонально-бипирамидальную координацию, типичную для соединений типа Ph₃MX₂ [1]. Ацилатные группы расположены в аксиальных положениях; аксиальный угол O¹-M-O² близок к идеальному значению в 180°. Фенильные лиганды расположены в экваториальной плоскости; сумма углов в экваториальной плоскости также близка к идеальному значению 360°. Во всех соединениях только два бензольных кольца расположены планарно, а третье кольцо развернуто под углом около 90°.

Также показано, что строение радикалов R¹ и R² оказывает существенное влияние на взаимное расположение C=C фрагментов карбоксилатных остатков соседних молекул в кристалле. В случае соединений с терминальными двойными связями молекулы в кристалле расположены так, что эти связи находятся друг под другом на достаточно близком расстоянии, что способствует гомополимеризации таких веществ.

Таким образом, проведен сравнительный анализ строения целого ряда органических соединений сурьмы и висмута на основе спектральных методов ЯМР, ИК, РСА. Показано, что строение соединений оказывает влияние на их физико-химические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, соглашение №14-03-31625\14 мол_а.

1. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Панова Л.П., Бельский В.К. // ЖОХ. 1997. Т. 67, № 9. С.1531.

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

***Т.Б. Касаткина, А.С. Левашов, Д.О. Новиков, Р.В. Горохов,
Н.Н. Буков***

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

Материалы, которыми пользовался человек в своей деятельности, всегда играли важную роль в его развитии. На данный момент круг материалов, созданных и используемых в быту и технике чрезвычайно широк. Основной причиной проведения исследовательских работ в области композиционных материалов является реальная возможность замены ими других конструкционных материалов.

Модификация минеральных наполнителей широко используется при производстве композитных и лакокрасочных материалов с целью увеличения смачиваемости, адгезии, а также создания химической связи между полимером и наполнителем [1].

Наиболее часто для модификации минеральных поверхностей применяются кремнийорганические реагенты [2]. При этом концентрация закрепленного модификатора оказывает существенное влияние на свойства получаемого композита.

Определение концентрации аминогрупп на поверхности модифицированных алюмосиликатных наполнителей методом кислотно-основного титрования невозможно из-за протекающего взаимодействия кислоты с основными оксидами, входящими в состав алюмосиликатов. При этом, как показали наши исследования, расход соляной кислоты на основные оксиды в холостом опыте может быть гораздо больше, чем при титровании модифицированного наполнителя.

Известны способы определения концентрации привитых аминогрупп на поверхности минеральных наполнителей методами элементного анализа или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией [3], однако они сложны в исполнении и требуют применения специального оборудования.

Нами разработана альтернативная методика титрования, позволяющая определить концентрацию аминогрупп на поверхности

алюмосиликатов. Установлено, что данный способ определения возможен после проведения ацетилирования исследуемых образцов. Показано, что при использовании низких концентраций ацетилирующего раствора процесс ацетилирования протекает количественно в смешанном растворителе дихлорэтан – пиридин. Также выявлено, что хлорная кислота, являющаяся катализатором, с концентрацией 0,025 моль/л позволяет проводить процесс ацетилирования количественно.

Результаты определения концентрации привитых аминогрупп, полученные по методу титрования, сравнивались с результатами термогравиметрического исследования

Результаты анализа модифицированных минеральных наполнителей

Модифицированный наполнитель	Концентрация HClO_4 , (моль/л)	Введено амино-групп, (ммоль/г)	Найдено амино-групп, (ммоль/г)
Силикагель	0,025	$1,40 \pm 0,03$	$1,42 \pm 0,03$
Микрослюда	0,025	$0,28 \pm 0,03^*$	$0,29 \pm 0,03$
Базальтовый микропластинчатый наполнитель	0,025	$0,18 \pm 0,03^*$	$0,17 \pm 0,03$

*- Концентрация амино-групп по результатам ТГ-анализа.

Из приведенных данных видно, что разработанная нами методика позволяет получить достоверные результаты.

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

1. Fraser W.A., Ancker F.H., Dibenedetto A.T. // Elbirly B. Polymer composites. 1983. Vol. 4, № 4. P. 238–248.
2. Walker P. // J. of adhesion science and technology. 1991. Vol. 5, № 4. P. 299–375.
3. Liu Y.-H., Lin H.-P., Mou C.-Y. // Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids. 2004. Vol. 20, № 8. P. 3231–3239

ИЗУЧЕНИЕ ЭПОКСИДНО-ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Т.В. Коваль, Р.В. Горохов, Н.Н. Буков, Н.Н. Петров

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
agafina20@gmail.com*

Исходя из современных требований к безопасности, необходимо качественно новым образом решать проблему предотвращения образования коррозии металлических сооружений. Более высокие требования к противокоррозионной защите металлических конструкций и сооружений объясняют повышение интереса к созданию новых интеллектуальных материалов, способных реагировать на изменение внешней среды.

Нами разработаны новые чувствительные к водно-солевому электролиту композиционные материалы на основе эпоксидно-полиэлектролитных систем.

Для изучения данных покрытий использовали метод электрохимического импеданса. Метод импедансной спектроскопии, в ряде случаев позволяющий разделить и определить вклады от различных элементов микроструктуры в полную проводимость образца, широко применяется как в прикладных, так и в фундаментальных исследованиях.

В настоящей работе изучали зависимость электроперколяционных свойств данных материалов и их зависимость от различных факторов. Установлено что с увеличением содержания наполнителя, прямолинейный участок зависимости является более «крутым», что связано с увеличением содержания проводящей фазы. Причем композиционные материалы с модифицированным наполнителем имеют некоторое «замедление» перколяции. Также было рассчитан период, через который композиты переходят в проводящее состояние. Для изучаемых композитов время срабатывания находится в диапазоне 4–37 суток. С увеличением количества наполнителя время срабатывания уменьшается, причём для композитов, содержащих модифицированный наполнитель, оно несколько выше, чем для композитов, содержащих нативный ионит.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать следующий вывод: изучаемые материалы в состоянии ненарушенной сплошности, могут являться изоляторами, препятствуя проникновению коррозионных агентов на поверхность металлов, обладая высоким сопротивлением, а при воздействии электролита переходить в проводящее состояние.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ(III) И ЕВРОПИЯ(III) С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ

А.А. Николаев, Ф.А. Колоколов

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

В настоящее время не угасает интерес к задаче поиска новых эффективных источников света, а также менее энергоемких средств отображения информации. Примером таких устройств могут служить органические светоизлучающие диоды на основе комплексных соединений лантаноидов (OLED – organic light emitting diode).

OLED представляет собой многослойную структуру, получение которой является достаточно сложной задачей. Это сильно осложняет изучение электролюминесценции и стабильности комплексов лантаноидов, используемых в качестве ЭЛ материала.

По нашим предположениям, эту задачу можно решить, получая методом spin coating так называемые однослойные OLED вида *катод/ЭЛС/анод* (ЭЛС – электролюминесцентный слой), описанные в работе [1]. Однако для получения тонких пленок методом spin coating применяемые вещества должны обладать достаточно высокой растворимостью (порядка 5–6 мг/мл) в каком-либо легколетучем растворителе.

Для исследования нами были отобраны соединения тербия(III) и европия(III) с ацетилбензойной, ацетилсалициловой, пара- и ортоэтилоксибензойной, 3,4- и 3,5-пиридиндикарбоновой кислотами. Для всех комплексов была проверена их растворимость в различных легколетучих растворителях (толуоле, гексане, этиловом спирте, хлороформе).

Были получены простейшие OLED вида *ITO/PVC:KC/Al* (PVC – поли(N-винлкарбазол), ITO – оксид индия олова, KC – комплексное соединение европия(III) или тербия(III) с параэтил-оксibenзойной кислотой).

Установлена толщина и однородность ЭЛ слоев. Для полученных диодов изучена их фотолюминесценция, получены вольт-амперные кривые, по которым установлены напряжение открытия диода и напряжение, при котором происходит пробой.

К сожалению, полученные OLED обладали крайне слабой электролюминесценцией, а также малым (порядка нескольких секунд) временем жизни. Для указанных проблем были предложены возможные пути их решения.

1. D.L. Tao , Y.Z. Xu, F.S. Zhou, B.G. Huang, N. Duan, T. Zhang, H. Shen, Z.H. Xu, Z. Xu, J.J. Wang, X.Q. Zhang, F.X. Guo, X.X Liu, D.F. Xu, J.G. Wu, S.R. Xu. Spectroscopic and TEM studies on poly vinyl carbazole/terbium complex and fabrication of organic electroluminescent device // Thin Solid Films. 2003. Vol. 436. P. 281–285.

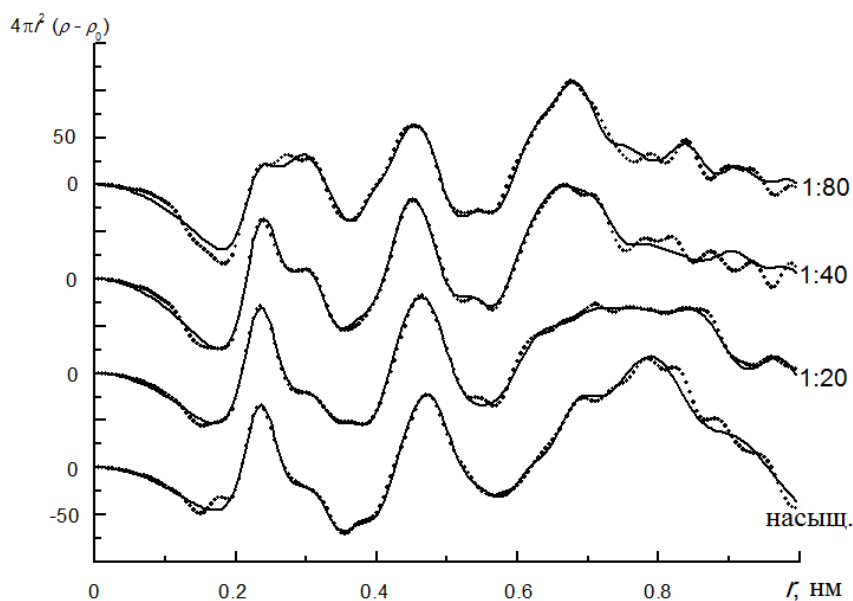
СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЛЮТЕЦИЯ ИЗ ДАННЫХ ПО ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

И.Л. Критский¹, П.Р. Смирнов², О.В. Гречин¹

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

² *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, Россия*
axon92@list.ru

Актуальной задачей физической химии на современном уровне является изучение структуры растворов электролитов и её зависимости от различных параметров, таких, например, как концентрация. Предлагаемая работа, являясь составной частью системного исследования структурных параметров растворов солей лантаноидов, посвящена определению влияния концентрации на структуру ближнего окружения ионов в водном растворе хлорида лютеция.



Экспериментальные функции радиального распределения (точки) водных растворов хлорида лютеция мольных соотношений 1 : 13,4 (насыщ.), 1 : 20, 1 : 40, 1 : 80 и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей

Соединения лантанид-ионов уже нашли свое применение в катализе, молекулярной терапии и других сферах деятельности. Являясь наиболее тяжелым в серии ионов лантаноидов, ион Lu^{3+} имеет наименьший размер и заполненный f -подуровень. Все это вызывает большой научный интерес к его поведению в растворах.

В докладе проанализированы полученные методом дифракции рентгеновских лучей функции радиального распределения (ФРР) водных растворов хлорида лютеция в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях. Для получения количественных значений структурных параметров использован модельный подход.

Установлено, что в насыщенном и концентрированном (1:20) растворах ион Lu^{3+} координирует приблизительно шесть молекул воды на расстоянии 0,232 нм. Из-за сильного дефицита растворителя вторая гидратная сфера катиона и окружение хлорид-иона сформированы не полностью. В растворе присутствуют неконтактные ионные ассоциаты.

В растворах мольного соотношения 1 : 40 и 1 : 80 ион Lu^{3+} координирует восемь молекул воды: шесть из которых расположены на расстоянии $r = 0,232$ нм и еще две находятся на более дальнем расстоянии ($r = 0,261$ нм), подтверждением чего служит разделение первого пика на ФРР. Количество молекул воды во второй координационной сфере катиона увеличивается с разбавлением до 14,9 (раствор 1:80). Гидратная сфера аниона формируется полностью, включая шесть молекул растворителя, расположенных на среднем расстоянии 0,313 нм.

В результате установлено, что координационное число катиона в водных растворах хлорида лютеция увеличивается с разбавлением от шести до восьми. Количество молекул воды во второй координационной сфере иона Lu^{3+} и в гидратной сфере хлорид-иона также возрастает. Количество ионов хлора в ионном ассоциате с разбавлением уменьшается.

В дальнейшем планируется исследовать влияние концентрации и температуры на структуру других ионов ряда лантаноидов, а также влияние противоионов на структуру ближнего окружения лантанид-ионов.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНОЙ
ДИССОЦИАЦИИ
БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТАНАТОВ) *d*-МЕТАЛЛОВ**

А.А. Ксенофонтов, Г.Б. Гусева, Е.В. Антина

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской
Академии наук, г. Иваново, Россия
ivalex.09@mail.ru*

Для разработки на основе дипирриновых красителей новых материалов для оптических устройств, наряду со спектрально-люминесцентными характеристиками, необходимы представления о стабильности комплексов в кислых средах. Первые данные по кинетической устойчивости биядерных гомолептических комплексов *бис*(дипирролилметенов) $[H_2L]$ с *d*-металлами состава $[M_2L_2]$ в среде $CH_3COOH - C_6H_6$ (298,15 – 318,15 К) получены совсем недавно [1]. Результаты исследований показали, что в условиях избытка уксусной кислоты диссоциация геликатов $Co^{(II)}$, $Ni^{(II)}$, $Cu^{(II)}$, $Zn^{(II)}$, $Cd^{(II)}$ и $Hg^{(II)}$ с *бис*(2,4,7,8,9-пентаметилдипирролилметен-3-ил)метаном протекает с образованием спектрально регистрируемой двукратно протонированной формы лиганда $H_2L \cdot 2AcOH$. Независимо от природы комплексообразователя скорость процесса диссоциации комплексов выражается уравнением реакции третьего суммарного порядка – первого по комплексу и второго по кислоте.

К сожалению, спектрофотометрические исследования не дают представлений о механизме реакции кислотной диссоциации комплексов. В связи с этим была проведена интерпретация экспериментальных данных протолитической диссоциации *бис*(дипирролилметенатов) $[M_2L_2]$ с применением квантово-химического анализа (DFT/B3LYP/6-31G(d,p), программный пакет PC GAMESS v.11. Квантово-химическое моделирование показало, что основной вклад в общую скорость реакции диссоциации вносит лимитирующая стадия атаки второй молекулой уксусной кислоты атома азота одного из координационных узлов геликата, приводящая к образованию активированного комплекса. В дальнейшем протекают быстрые стадии последовательного

присоединения еще двух молекул кислоты по второму координационному центру и диссоциации комплекса до молекулярного лиганда и ацетата цинка. Последующее протонирование лиганда до дигидроацетата $H_2L \cdot 2AcOH$ также протекает мгновенно.

Анализ полученных результатов показал, что экспериментально найденный ряд увеличения лабильности согласуется с последовательностью изменения энергии активации лимитирующей стадии процесса (E_2):

	$[Cd_2L_2]$	$[Hg_2L_2]$	$[Cu_2L_2]$	$[Ni_2L_2]$	$[Zn_2L_2]$	$[Co_2L_2]$
k_v^T , $л^2/(моль^2 \cdot с^1)$	–	–	$5.85 \cdot 10^{-3}$	$2.05 \cdot 10^{-5}$	$1.57 \cdot 10^{-5}$	$6.00 \cdot 10^{-6}$
E_2 , кДж/моль	47.3	49.0	55.6	60.5	98.0	114.1

k_v^T – истинные константы скорости

Таким образом, на основании результатов компьютерного моделирования впервые предложены механизм и кинетическая модель протекания реакции протолитической диссоциации биядерных гомолептических *бис*(дипирролилметенатов) *d*-металлов состава $[M_2L_2]$, удовлетворительно объясняющие закономерности, полученные по результатам спектрофотометрического исследования кинетики реакций диссоциации геликатов $[M_2L_2]$ в протонодонорном растворителе $CH_3COOH - C_6H_6$. Хорошая корреляция экспериментально определенных кинетических характеристик с расчетными значениями энергии активации лимитирующей стадии процесса, позволяет использовать последние для предсказания лабильности других геликатов данного класса.

Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97510-р_центр_а).

1. Антина Л.А., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И., Антина Е.В. // ЖОХ. 2012. Т. 82, № 7. С. 1195–1200.

СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИПИРРИНАТОВ И АЗА-ДИПИРРИНАТА ЦИНКА(II)

А.Ю. Никонова, Е.В. Антина, Н.А. Дудина, Д.И. Созонов

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова

Российской академии наук, г. Иваново, Россия

Rediska93@inbox.ru

На сегодняшний день предметом особого интереса ученых является поиск новых координационных соединений, обладающих интенсивными поглощением и флуоресценцией, предпочтительно в области фототерапевтического окна. Цель исследований заключается в поиске способов воздействия и подстройки под конкретные практические и теоретические задачи спектрально-люминесцентных характеристик (волнового диапазона поглощения, испускания, времени жизни, квантового выхода флуоресценции). Наиболее эффективными способами влияния на спектральные свойства дипирриновых хромофоров являются варьирование молекулярной структуры дипирринового лиганда и свойств сольватирующей среды.

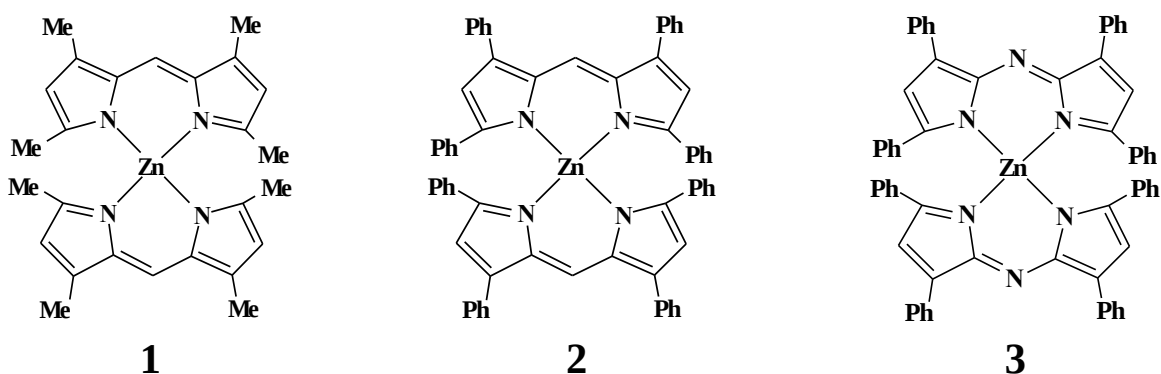


Рис. 1. Структуры хромофоров: **1** – 3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипирринат цинка(II), **2** – 3,3',5,5'-тетрафенил-2,2'-дипирринат цинка(II), **3** – 3,3',5,5'-тетрафенил-*ms*-аза-2,2'-дипирринат цинка(II)

Дипирринаты цинка(II) **1** и **2** характеризуются интенсивной (до 33 %) флуоресценцией в растворах в неполярных и слабополярных органических растворителях. Их спектры флуоресценции имеют одну полосу с максимумом при 497–503 нм (соединение **1**)

и 607–614 нм (соединение **2**), зеркально отражающую интенсивную полосу в спектре поглощения.

Максимальное значение квантового выхода флуоресценции ($\gamma^{\text{фл}} = 0.33$) для дипиррината **2** наблюдается в циклогексане. В этих же условиях среды значение $\gamma^{\text{фл}}$ для метилзамещенного комплекса **1** в 14 раз меньше. У аза-дипиррината **3** способность к флуоресценции полностью отсутствует вне зависимости от природы растворителя.

Отмечена высокая селективность флуоресценции комплексов к природе растворителя: при увеличении полярности среды величина $\gamma^{\text{фл}}$ понижается практически до нуля (рис. 2).

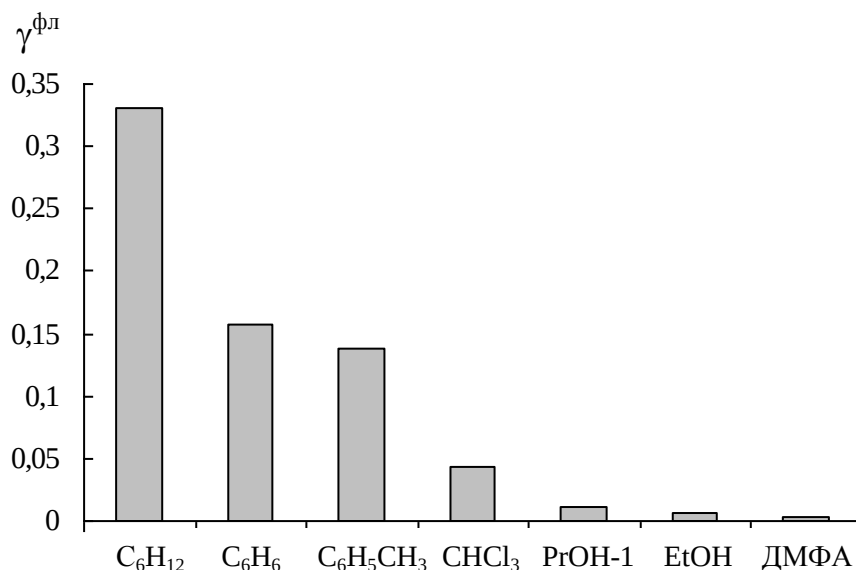


Рис. 2. Диаграмма зависимости квантового выхода флуоресценции дипиррината **2** от природы растворителя

Высокая селективность флуоресценции к полярности среды отличает [ZnL₂] от большинства BODIPY [1] и представляет интерес для флуоресцентного анализа свойств сольватирующей среды.

1. Loudet A., Burgess K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties // Chem. Rev. 2007. Vol. 107.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПАРАДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ И ПАРАОКТАДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ И ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТЕРБИЕМ

А.М. Селиверстов, А.Н. Кулясов, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
seliverstov_93@mail.ru*

Как известно, комплексы европия(III) и тербия(III) с ароматическими карбоновыми кислотами обладают высокой эффективностью люминесценции, а также высокой термической и окислительной стабильностью. Однако эти соединения трудно растворимы и в дальнейшем с ними работать очень сложно. Введение алкильного заместителя с количеством атомов углерода больше восьми в бензольное кольцо должно привести к увеличению их растворимости в органических растворителях. Ранее были получены и исследованы комплексы европия, гадолиния и тербия с пара-октилоксибензойной кислотой [1]. В связи с этим, нами были выбраны заместители с числом атомов углерода равным двенадцати и восемнадцати для наглядности различия их свойств.

Нами впервые были получены пара-додецилоксибензойная и пара-октадецилоксибензойная кислоты и их комплексных соединений с тербием. По данным ЯМР ^1H спектр доказали образование этих кислот и установили их чистоту.

Также по данным ИК спектров было выявлено, что пара-додецилоксибензойной и пара-октадецилоксибензойной кислоты имеют бидентатную координацию с ионом тербия(III). Установили, что полученные комплексные соединения тербия(III) с данными кислотами способны люминесцировать и хорошо растворимы в органических растворителях.

1. Прудченко А.А., Харичкина Т.А., Николаев А.А., Колоколов Ф.А., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. // Спектроскопия координационных соединений. 2013. С. 56–57.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ФОТО- И ТЕРМО- СТАБИЛЬНОСТЬ МОНОИОД- И ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРИНАТОВ ЦИНКА(II) И БОРА(III)

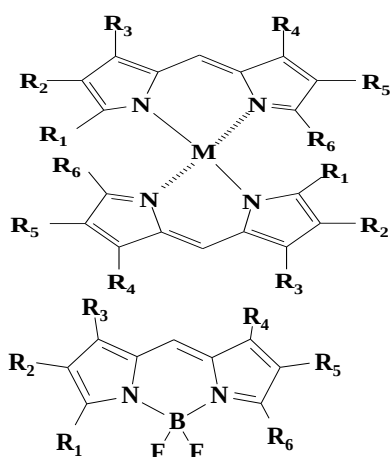
Е.Н. Нуранеева, Г.Б. Гусева, Е.В. Антипа

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова

Российской академии наук, г. Иваново, Россия

vhk-90@bk.ru

В настоящее время одной из важнейших задач в области фотоники является изучение эффекта «тяжелых» атомов, введение которых в состав молекулы красителя является важным инструментом изменения соотношения эффективностей флуоресценции и фосфоресценции. Для дипирриновых красителей этот эффект только начинает изучаться, причем опубликованные работы касаются только борфторидных дипирринов *Bodipy*. Для металлокомплексов дипирринов этот эффект, как и их флуоресценция, практически не изучены. В связи с этим целью работы стал синтез и сравнительный анализ спектрально-люминесцентных свойств, фото- и термостабильности моноиод- и дибромзамещенных дипирринов цинка(II) и бора(III) в зависимости от особенностей галогенирования лиганда дипиррина, природы комплексообразователя и природы среды.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
[Zn(L ^I) ₂]	Me	Et	Me	Me	I	Me
[Zn(L ^{II}) ₂]	Br	Me	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	Me	Br
[Zn(L ^{III}) ₂]	Me	Br	Me	Me	Br	Me

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
[BF ₂ L ^I]	Me	Et	Me	Me	I	Me
[BF ₂ L ^{II}]	Br	Me	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	Me	Br
[BF ₂ L ^{III}]	Me	Br	Me	Me	Br	Me

В работе рассматриваются особенности методик синтеза комплексов цинка(II) и бора(III) с моноиод- и дибромзамещенными по четвертым и пятым позициям пиррольных ядер 2,2'-дипирринами (HL). С использованием методов РСА, ЯМР¹H, ИК, масс-спектрометрии, элементного анализа, спектрофото- и спек-

трофлуориметрии, квантово-химического моделирования подтверждены состав $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$ и установлены особенности молекулярной структуры соединений.

По результатам спектрально-люминесцентных исследований свойств хелатов в различных по природе растворителях установлено, что синтезированные красители имеют типичные для дипирринов спектры поглощения в диапазоне 340–550 нм с высокоинтенсивной длинноволновой полосой ($\lg \varepsilon \sim 4,45\text{--}5,13$, $\lambda \approx 502\text{--}546$ нм). Установлено, что дипирриновы $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$ флуоресцируют в растворах органических растворителей с квантовым выходом от 0.001 до 0.562 в зависимости от их молекулярной структуры и свойств среды. Обнаружена высокая селективность флуоресценции комплексов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$, что отличает их от синтезированных и других Bodipy. Квантовый выход флуоресценции дипирринов цинка(II) максимален в растворах предельных углеводородов, в ароматических растворителях понижается в $\sim 2\text{--}5$ раз, а в полярных электронодонорных – почти до нуля. Впервые установлено, что в сравнении с 4,4'-дибром- и 4-моноиодзамещенными хелатами, бромирование 5,5'-позиций хромофорных лигандов дипирринов $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{I-III}})_2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$ вызывает существенное понижение их квантового выхода флуоресценции, фото- и термостабильности.

По результатам исследования фотостабильности красителей в бензоле под УФ-облучением установлено, что фотостабильность дипирриновых хромофорных систем в составе комплексов бора $[\text{BF}_2\text{L}^{\text{I-III}}]$ в 1,5–3 раза выше и менее чувствительна к особенностям галогенирования, чем в дипирринах цинка(II) с аналогичными лигандами.

Экспериментально обоснованы начальные стадии термодеструкции в аргоне и причины пониженной термостабильности синтезированных галогензамещенных красителей, обусловленные внутримолекулярными red-ox-реакциями с участием атомов галогенов и иона комплексообразователя.

Полученные результаты представляют значительный интерес при разработке флуоресцентных сенсоров полярности среды и датчиков кислорода.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОНОИОДО-ВODIPY

Е.Н. Нуранеева, Г.Б. Гусева, Е.В. Антина

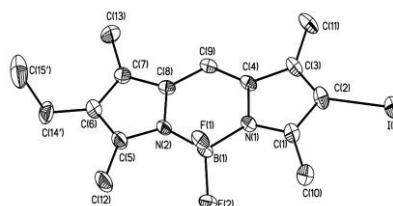
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова

Российской академии наук, г. Иваново, Россия

vhk-90@bk.ru

В настоящее время исследователи уделяют особое внимание флуорофорам на основе открытоцепных олигопирролов, особенно координационным соединениям В(III). К одной из основных задач фотоники координационных соединений дипирринов относится поиск способов воздействия на их фотонику за счет введения «тяжелых» атомов. Высокий потенциал практического применения недавно исследованных галогензамещенных BODIPY инициировал поиск новых галогенированных дипирриновых люминофоров, наделенных улучшенными свойствами. С целью системного анализа влияния эффекта «тяжелого» атома и свойств среды на спектральные характеристики дипирринатов бора нами впервые получен моноиодзамещенный комплекс BODIPY, определена его кристаллическая структура и изучены спектрально-люминесцентные свойства.

По данным РСА в структуре комплекса В(III) с лигандом 3,3',5,5'-тетраметил-4-этил-4'-иод-2,2'-дипирролилметеном, два пиррольных кольца и центральное шестичленное кольцо, содержащее атом бора, находятся в одной плоскости. Плоскость, проходящая через атомы группы F–B–F, перпендикулярна плоскости органического ядра молекулы моноиодо-BODIPY. Длины связей B–N, C–C, N–C лежат в диапазонах 1,555(4)–1,559(4) Å, 1,374(4)–1,498(4), 1,336(4)–1,407(3) Å соответственно. Показано, что введение атома йода вызывает небольшие различия в длинах прилежащих к заместителю связей C–C и C–N в сравнении с незамещенным. Межатомные углы C(8)–C(9)–C(4) и F(2)–B(1)–F(1) составляют 122,1(2)° и 109,0(2)°, соответственно. Кристаллическая упаковка комплекса йодо-



BODIPY формируется за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Вид электронных спектров поглощения растворов моноиодо-BODIPY подобен таковому для других известных галогензамещенных дипирролилметенатов [1, 2]. В зависимости от природы растворителя наиболее интенсивная полоса, соответствующая $S_0 \rightarrow S_1$ переходу, находится в диапазоне 527–535 нм. Вторая низкоинтенсивная лежит в области 373–380 нм и соответствует S_0-S_2 переходу. Свойства растворителя проявляются в небольшом (до 8 нм) батохромном сдвиге максимумов интенсивных полос поглощения в ЭСП комплекса в неполярных и слабополярных растворителях (циклогексан, бензол, толуол) по сравнению с полярными средами (1-PrOH, $CHCl_3$ и ДМФА). Наряду с интенсивными хромоформными свойствами, синтезированный моноиодо-BODIPY является достаточно сильным флуорофором. Так, в неполярных растворителях квантовый выход достигает ~0.283. Значение Стоксова сдвига ($\Delta\nu_{ст}$) для моноиодо-BODIPY в изученных растворителях колеблется в интервале 8–21 нм. Величина $\Delta\nu_{ст}$ уменьшается в неполярных растворителях по сравнению с более полярными средами. Данная особенность указывает на усиление взаимодействия возбужденных молекул с полярным растворителем по сравнению с неполярными. Кроме того, замена неполярных растворителей на полярные приводит к почти двукратному уменьшению квантового выхода флуоресценции.

1. Lijuan Jiao, Weidong Pang, Jinyuan Zhou, et. al. // J. of Org. Chem. 2011. 76. P. 9988–9996.

2. Lakshmi V., Ravikanth M. // Dalton Trans. 2012. № 41. P. 5903–5911.

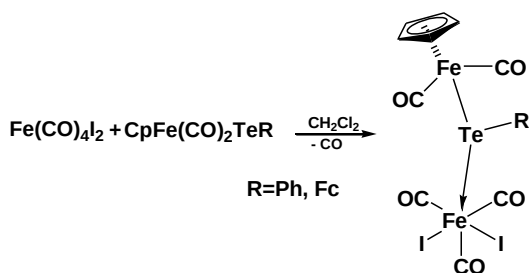
СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ОРГАНОХАЛЬКОГАЛОГЕНИДОВ И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.В. Павлова, Ю.В. Торубаев

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

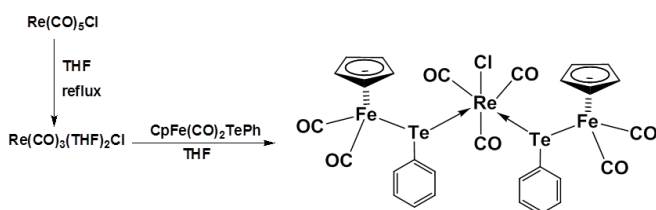
Настоящее исследование относится к проблеме направленного синтеза карбонил-халькогенидных комплексов переходных металлов – прекурсоров неорганических материалов сложного состава.

В ходе исследований нами было установлено, что в качестве лигандов также могут выступать металлоорганические халькогенидные комплексы, что и было показано на основе следующих реакций.



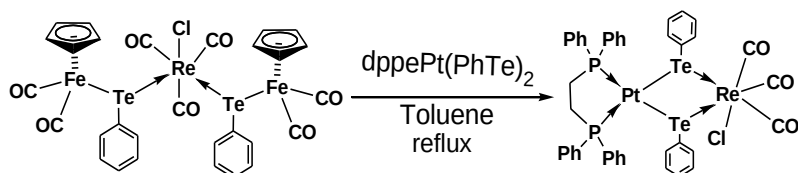
При взаимодействии $\text{Fe(CO)}_4\text{I}_2$ с $\text{CpFe(CO)}_2\text{TeR}$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Fc}$) образуются новые соединения, в которых трикарбонилжелезодийодидный

фрагмент координирует молекулу $\text{CpFe(CO)}_2\text{TeR}$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Fc}$). Особенности координации заключаются в том, что расстояния $\text{Fe}\dots\text{Te}$ (2,617 Å) ($\text{R}=\text{Ph}$) и (2,623 Å) ($\text{R}=\text{Fc}$) укорочены по сравнению с суммой соответствующих ковалентных радиусов (2,7 Å) [1], а расстояния $\text{Fe}\dots\text{Te}$ в лигандах изменяются незначительно (2,569 Å) ($\text{R}=\text{Ph}$) и (2,551 Å) ($\text{R}=\text{Fc}$) относительно расстояния $\text{Fe}\dots\text{Te}$ в исходной молекуле $\text{CpFe(CO)}_2\text{TePh}$ (2,617 Å) [2] и $\text{CpFe(CO)}_2\text{TeFc}$ (2,589) соответственно. Такое укорочение расстояния $\text{Fe}\dots\text{Te}$ происходит за счет обратного донирования электронов с атома Fe на d орбитали Te.



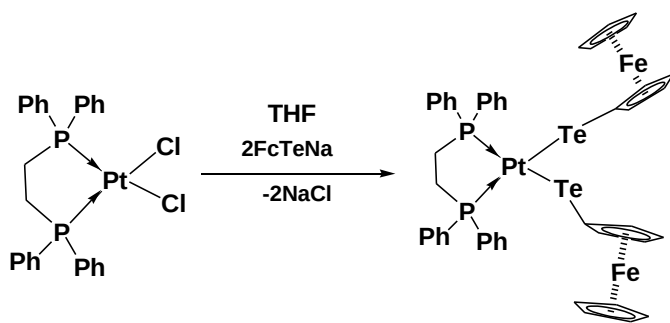
В аналогичной реакции взаимодействия $\text{Re(CO)}_3(\text{THF})_2\text{Cl}$ с $\text{CpFe(CO)}_2\text{TePh}$ образуется

гетероядерный комплекс, в котором трикарбонилренийхлоридный фрагмент координирует уже две молекулы $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$. Особенности координации такие же, как в выше описанном железном комплексе: $\text{Te}\dots\text{Re}$ укорочено ($2,816 \text{ \AA}$) ($r(\text{Re}/\text{Te}) = 2,89 \text{ \AA}$), $\text{Te}\dots\text{Fe}$ ($2,571 \text{ \AA}$)



При взаимодействии вышеописанного рениевого комплекса

с dppePtCl_2 происходит отщепление $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ и образуется хелатный платино-рениевый комплекс с двумя теллурофенильными мостиками. Расстояние $\text{Te}\dots\text{Re}$ укорочено ($2,784 \text{ \AA}$) по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($r(\text{Re}/\text{Te}) = 2,89 \text{ \AA}$), расстояние $\text{Te}\dots\text{Pt}$ также укорочено ($2,632 \text{ \AA}$) ($r(\text{Pt}/\text{Te}) = 2,74 \text{ \AA}$).



Также в качестве лиганда в нашей работе мы использовали FcTeNa . Нами было установлено, что при взаимодействии двух молей FcTeNa с dppePtCl_2 происходит

замещение двух атомов хлора на теллуроферроценильные группы, а хлоры уходят в виде NaCl и образуется новый хелатный платиновый комплекс с двумя теллуроферроценилами. При этом расстояние $\text{Pt}\dots\text{Te}$ ($2,625 - 2,608 \text{ \AA}$) укорочено по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($r(\text{Pt}/\text{Te}) = 2,74 \text{ \AA}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФИ 12-03-33101, 13-03-392691, МД-7122.2012.3

1. B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Revres, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan and S. Alvarez // Dalton Trans., 2008. P. 2832–2838.
2. Torubaev Yu.V., Pasynskii A.A., Skabitskii I.V. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2009. Vol. 35, № 5. P. 341-346.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ β -ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

Г.О. Третьякова^{1,2}, Е.В. Федоренко¹, А.Г. Мирочник¹

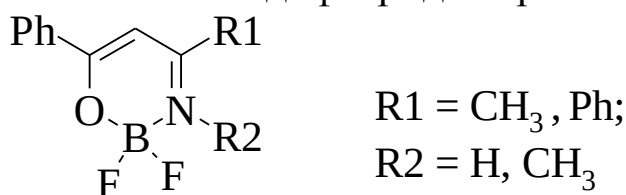
¹*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

²*Дальневосточный федеральный университет,*

г Владивосток, Россия

tretyakova_galin@list.ru

β -Дикетонаты дифторида бора являются достаточно известным классом соединений, обладающих интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах [1]. Люминесцентные свойства азотсодержащих аналогов β -дикетонатов дифторида бора практически не исследованы. На примере енаминбензоилметанатов и енаминдибензоилметанатов дифторида бора изучена взаимосвязь спектрально-люминесцентных свойств и кристаллического строения кетоиминатов дифторида бора.



Методами стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии исследованы свойства растворов и кристаллов кетоиминатов дифторида бора. Показано, что люминесценция кристаллов имеет эксимерную природу. Выявлено влияние заместителя при атоме азота на эффективность стекинг-взаимодействия в кристалле. Обнаружена интенсивная замедленная люминесценция енаминдибензоилметаната дифторида бора. Наличие замедленной люминесценции связано с нарушением планарного строения молекулы под действием заместителя у атома азота.

1. Мирочник А.Г., Гухман Е.В., Карасев В.Е., Жихарева П.А. // Известия АН. Сер. хим. 2000. № 6. С. 1030.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОМПЛЕКСОВ Tb(III) С АМИНО- И ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

П.Г. Дога

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН
Украины, г. Одесса, Украина
Paveldoga@rambler.ru*

Среда оказывает значительное влияние не только на условия комплексообразования, но и на люминесцентные характеристики комплексов лантанидов (Ln), благодаря которым они находят широкое практическое применение. Обычно определение оптимальных условий комплексообразования ионов лантанидов с большинством органических реагентов и изучение их люминесцентных свойств проводится или в водном растворе, или в различных органических растворителях. Можно также использовать и другие среды, например, различные органические или неорганические матрицы, сорбенты, пленки, стекла. В данной работе в качестве среды были использованы водорастворимые полимеры (ВРП), что дает возможность изучать люминесцентные свойства комплексов Tb(III) как в растворе полимера разной вязкости, так и введенными в полимерную пленку.

С использованием характеристической 4f-люминесценции были установлены оптимальные условия комплексообразования ионов Tb(III) с amino- и гидроксипроизводными бензойной кислоты в водной среде, а затем было изучено, как добавление различных концентраций ВРП влияет на интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) комплекса. Из водорастворимых полимеров были выбраны: поливиниловый спирт (ПВС), метилцеллюлоза (МЦ), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и камедь ксантана (КК).

В большинстве случаев добавление ВРП к растворам комплексов Tb(III) приводит к снижению их интенсивности люминесценции. Это связано с дополнительной координацией иона Ln(III) с функциональными группами ВРП и передачей энергии возбуждения комплекса на цепь полимера. При этом $I_{\text{люм}}$ комплекса в растворе ВРП резко снижается даже при минимальной

концентрации ВРП. Если взаимодействие между Ln(III) и ВРП слабое, наблюдается плавное снижение $I_{\text{люм}}$ комплекса в растворе ВРП за счет экранирования комплекса высокой оптической плотностью раствора полимера. В тех случаях, когда ВРП флуоресцирует, происходит дополнительный перенос энергии возбуждения от полимера к иону Ln(III) , что приводит к увеличению $I_{\text{люм}}$ некоторых комплексов Tb(III) в растворе ВРП относительно их водных растворов. По этой же причине увеличивается $I_{\text{люм}}$ акваиона лантанида в растворе ВРП.

При переходе от водного раствора комплекса к раствору ВРП время жизни возбужденного состояния Tb(III) в разных комплексах изменяется в зависимости от вида полимера и практически одинаково как для разных комплексов между собой, так и для акваиона тербия в растворе полимера. Это свидетельствует об образовании одного и того же центра люминесценции как комплекса, так и акваиона Tb(III) в растворе ВРП.

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

Полимерные пленки были получены при высушивании растворов полимеров с введенными в них комплексами Tb(III) . Интенсивность люминесценции комплексов Tb(III) в пленках разных ВРП отличается и располагается в ряд по возрастанию: КМЦ < МЦ < ПВС < КК. Но, несмотря на то, что интенсивность люминесценции комплексов Tb(III) в пленках ВРП выше, чем в растворах ВРП (за счет удаления молекул воды, тушащих люминесценцию ионов лантанидов), она ниже, чем у индивидуального комплекса в твердом виде.

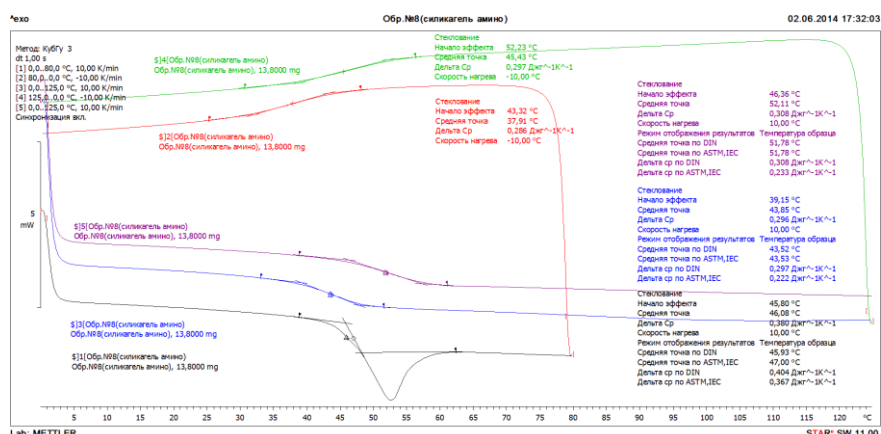
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ НА СТЕКЛОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

*А.С. Левашов, Т.Б. Касаткина, Д.О. Новиков, Д.С. Бурый,
Н.Н. Буков*

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

Структура композиционных материалов, обусловленная пространственными сшивками полимеров и их взаимодействием с наполнителями, оказывает большое влияние на свойства композитов. При этом характер межмолекулярных взаимодействий и размер вводимого наполнителя отражается на температуре стеклования получаемых материалов [1].

Нами изучено влияние химической модификации силикагелей на температуру стеклования композитных материалов на их основе. Типичная диаграмма ДСК для полученных материалов представлена на рисунке.



Данные ДСК полимерной основы с силикагелем

Установлено, что модификация наполнителя приводит к снижению температуры стеклования эпоксидных материалов. При этом увеличение степени взаимодействия полимера с наполнителем приводит к большему снижению Tg.

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

1. Yangyang Sun, etc.// Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2004. Vol. 42, 3849–3858.

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ(III) С СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Е.В. Чевникова, Ф.А. Колоколов, А.А. Николаев,
С.А. Войцеховская, А.М. Селиверстов*

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

Одним из способов повышения эффективности кремниевых солнечных батарей может быть переизлучение неиспользуемого ими света из области 300–600 нм в эффективную для них красную и ближнюю ИК область. Эту задачу можно решить при помощи светопреобразующих покрытий, в качестве которых можно использовать лантаноидсодержащие полимерные материалы, сочетающие в себе светопреобразующие свойства, высокую климатическую устойчивость и прозрачность в видимой и ближней ИК области.

Ранее в Кубанском государственном университете был разработан лак АКГ–1,2 для защиты элементов конструкций от ионизирующих излучений, который представляет собой раствор в толуоле макромолекулярного комплексного соединения сополимера акриловой кислоты (АК) и этилметакрилата (ЭМА) с ацетилацетонатом гольмия. Нами была применена технология изготовления этого лака, только в качестве модификатора был использован люминесцирующий в красной области ацетилацетонат европия.

Получена серия растворов сополимеров с соотношением мономеров АК : ЭМА = 1 : 100 и 1 : 10, допированных ацетилацетонатом европия(III) с различным соотношением $\nu(\text{Eu}^{3+}) : \nu(\text{COO}^-)$. По вискозиметрическим данным установлено, что полное связывание $\text{Eu}(\text{AcAc})_3$ с сополимером АК : ЭМА = 1 : 100 происходит при соотношении $\nu(\text{Eu}^{3+}) : \nu(\text{COO}^-) = 1 : 2$. По спектрам люминесценции пленок лантаноидсодержащих полимеров установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает сополимер АК : ЭМА=1 : 100, допированный $\text{Eu}(\text{AcAc})_3$ с соотношением $\nu(\text{Eu}^{3+}) : \nu(\text{COO}^-) = 1 : 1$.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА

*Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, Л.В. Меркулова,
Н.В. Ткачев*

*Кубанский государственный университет, г.Краснодар, Россия
const-91@mail.ru*

Широко известно, что разнолигандные соединения биометаллов не только являются моделями природных систем, но во многих случаях проявляют значительную биологическую активность, в том числе могут являться эффективными лекарственными препаратами [1].

С целью оптимизации синтеза подобных соединений нами была изучена возможность получения разнолигандных соединений меди и цинка путем электрохимического синтеза.

В качестве лигандов использовались карбоновые кислоты и азотсодержащие органические основания. Контроль процесса электрохимического синтеза проводили спектрофотометрически, что позволило определить оптимальные условия синтеза.

Полученные соединения представляли собой порошки, окраска которых зависела как от используемого металла, так и от комбинации лигандов.

Для анализа синтезированных соединений на содержание лиганда была разработана специальная спектрофотометрическая методика. Исследование полученных соединений методами ИК спектроскопии и термографии позволило сделать заключение об их предполагаемой структуре.

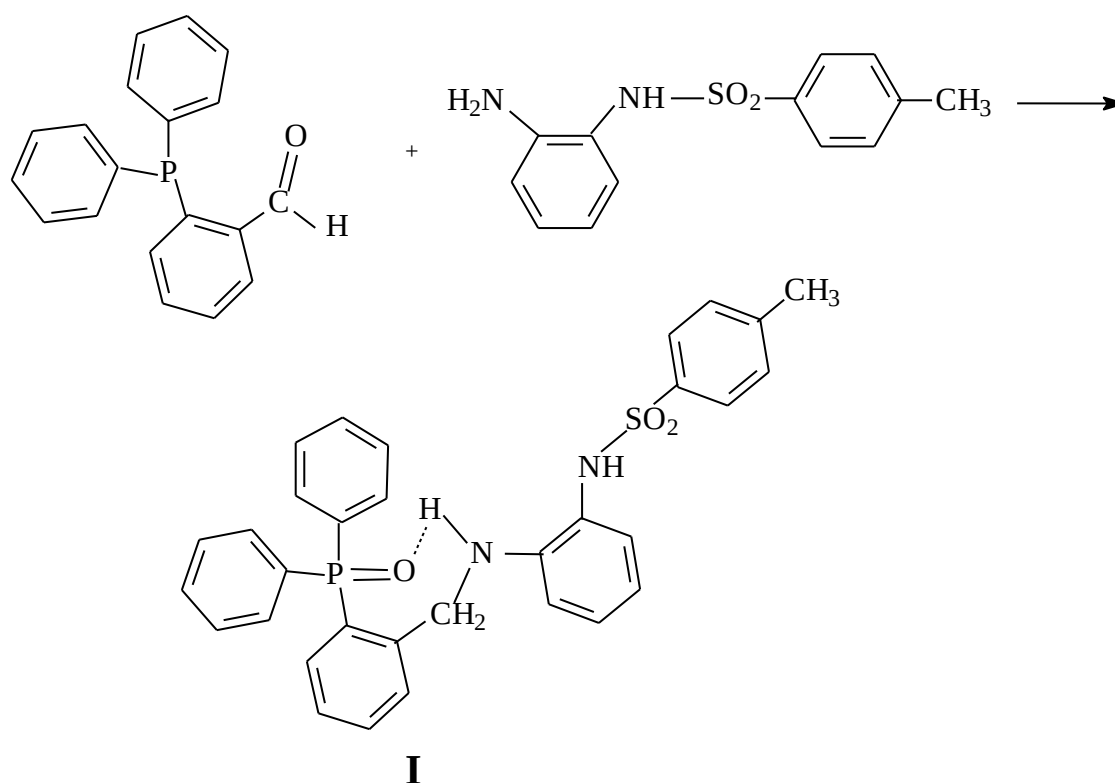
1. Патент РФ № 2190616 от 10.10.2002

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЫ – ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ О-ДИФЕНИЛФОСФИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА И N-ТОЗИЛ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

*С.А. Бородкин, Л.Д. Попов, И.Н. Щербаков, Н.И. Викрищук,
П.Г. Морозов, В.А. Коган*

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
saborod@list.ru*

Комплексы металлов с фосфорсодержащими лигандами представляют интерес в качестве катализаторов различных химических процессов. С целью расширения такого класса соединений нами была предпринята попытка получения основания Шиффа в результате реакции о-дифенилфосфинобензальдегида и N-тозил-о-фенилендиамин. Однако данные ЯМР-спектроскопии указывают на образование в ходе реакции продукта другого строения.



В ЯМР ^1H спектре соединения **I** в CDCl_3 об этом свидетельствуют наличие дублета от двух протонов в области 4,2 м.д. (группа CH_2), уширенный триплет в области 5,0 м.д. (NH-протон, связанный с группой CH_2) и широкий синглет в области 7,8 м.д. (NH-протон, связанный с группой SO_2). В ЯМР ^{13}C спектре соединения **I** в DMSO-d^6 в области сильных полей кроме сигнала группы CH_3 (21,5 м.д.) присутствует сигнал от группы CH_2 (45,2 м.д.). В ИК-спектре соединения **I** наиболее значимыми являются полосы поглощения NH-групп в области 3455 см^{-1} и 3610 см^{-1} , а также очень интенсивная полоса поглощения в области 1165 см^{-1} , соответствующая колебаниям группы P=O .

Соединение **I** при кипячении в метанольном растворе с ацетатами палладия(II), никеля(II) и кадмия(II) образует комплексные соединения состава металл : лиганд = 1 : 2. При этом в ИК-спектрах комплексных соединений происходит исчезновение одной полосы поглощения NH-группы и смещения второй полосы поглощения в область более низких частот на $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ по сравнению с соединением **I**. Полоса поглощения группы P=O при комплексообразовании смещается в область более высоких частот на $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о неучастии группы P=O , в координации к атому металла. ЯМР ^1H спектр комплексного соединения с кадмием(II) подтверждает исчезновение одного NH-протона, в то время как мультиплетность и химический сдвиг второго NH-протона, связанного водородной связью с группой P=O , практически не меняется (уширенный триплет в области 5,5 м.д.).

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КЛАТРОХЕЛАТА ЖЕЛЕЗА(II), СОДЕРЖАЩЕГО ДИМЕТИЛХИНОКСАЛИНОВЫЙ РЕДОКС-АКТИВНЫЙ АННЕЛИРОВАННЫЙ РЕБЕРНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ

**А.Б. Бурдуков¹, Р. Шипов², И.В. Ельцов³, Н.В. Первухина¹,
Е.Г. Богуславский¹, Д.Б. Кальный¹, С.Л. Селектор⁴,
А.В. Шокуров⁴**

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

²*Словацкий технический университет, г. Братислава, Россия*

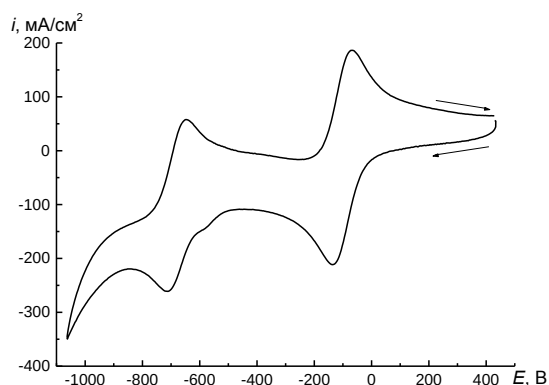
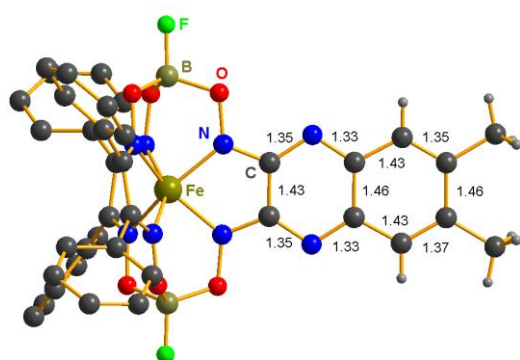
³*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия*

⁴*Институт физической химии и электрохимии
им. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия
lsc@niic.nsc.ru*

Бор-сшитые трис-диоксиматные клатрохелаты металлов представляют собой специфический класс координационных соединений, сочетающих в себе высокую стабильность псевдоароматического координационного узла со способностью координированных диоксиматных лигандов к дальнейшей модификации с помощью реакций нуклеофильного и свободно-радикального замещения и электрофильного присоединения. Это делает трис-диоксиматные клатрохелаты металлов перспективной платформой для дизайна полифункциональных молекул.

Особенностью этого класса клеточных координационных соединений является сильная стабилизация степени окисления центрального атома +2; как следствие, обратимые редокс-превращения известны только для клатрохелатов кобальта. С целью «обогащения» электрохимии этих комплексов нами начаты исследования по синтезу соединений, содержащих редокс-активные аннелированные реберные заместители. Недавно нами сообщалось о получении клатрохелата железа(II), содержащего хиноксалиновый реберный фрагмент [1]. Было продемонстрировано, что это соединение способно к обратимому лиганд-

центрированному двухэлектронному восстановлению, сопровождающемуся электрохромизмом. В развитие этих исследований нами было синтезировано и изучено аналогичное соединение, имеющее в своем составе диметилхиноксалиновый заместитель.



Строение клатрохелата по данным РСА (слева);
обратимое двухэлектронное восстановление клатрохелата в растворе
(ЦВА, MeCN, относительно НКЭ) (справа)

Строение комплекса в твердой фазе установлено методом РСА, строение в растворе определено с применением различных методик одно- и двумерной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B , ^{15}N . Химические превращения с участием клатрохелата исследованы с применением электрохимических методов, электронной спектроскопии и ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 13-03-00702 и 13-03-90907. Авторы признательны Я.З. Волошину (ИНЭОС РАН) за предоставление образца исходного клатрохелата.

1. Burdukov A.B., Vershinin M.A., Pervukhina N.V. et al. Towards the clathrochelate-based electrochromic materials: The case study of the first iron(II) cage complex with an annelated quinoxaline fragment // *Inorg. Chem. Comm.* 2014. № 44. P. 183–187.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АЗОМЕТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА И МЕДИ

*А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Е.И. Мальцев³, А.В. Дмитриев³,
Д.А. Лыпенко³, Д.А. Гарновский^{1,4}, С.А. Николаевский⁵,
М.А. Кискин⁵, А.И. Ураев¹, Г.С. Бородин¹*

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

²НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

⁵Институт общей и неорганической химии им.Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

С целью поиска новых комплексов переходных металлов азометиновых лигандов, пригодных для изготовления электролюминесцентных устройств (ЭЛУ) в качестве активных слоев получены новые комплексы 2-(N-тозиламинобензаль)-2,4-дифторанилина (I) и 2-(N-тозиламинобензаль)-2,3,4,5,6-пентафторанилина (II). Предполагалось, что введение атомов фтора в молекулы азометинов приведет к увеличению летучести таких комплексов в условиях вакуумного напыления.

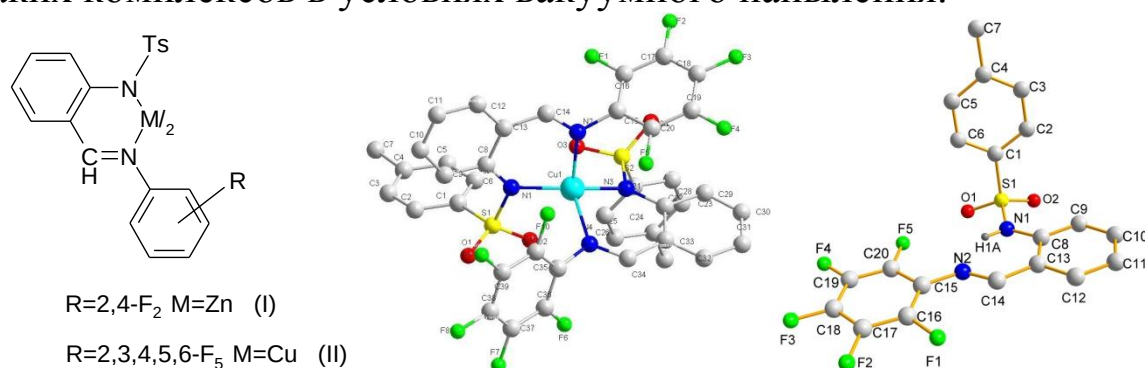


Рис. 1. Структура комплекса II и его лиганда

Строение (I) и (II) изучено методами элементного анализа ИК-, ¹H ЯМР, УФ-, рентгеновской спектроскопии поглощения. Структуры комплекса II и его лиганда установлены методом РСА (рис. 1).

В электронном спектре поглощения (ЭСП) I наблюдаются две основные полосы поглощения при $\lambda_{\text{abs}} = 306$ нм (плечо $\lambda_{\text{abs}} = 322$ нм) и $\lambda_{\text{abs}} = 374$ нм. При возбуждении I спектр фотолуминесценции (ФЛ) имел максимум при $\lambda_{\text{ФЛ}} = 480$ нм.

Для комплекса I получено ЭЛУ со структурой Meo-TPD(33nm)/комплекс I (27nm)/Bphen(23nm)/LiF/Al, излучающее в желтой области спектра. Диаграмма цветности (CIE ($x = 0,402$, $y = 0,450$)) и спектр ЭЛ приведены на рис. 2.

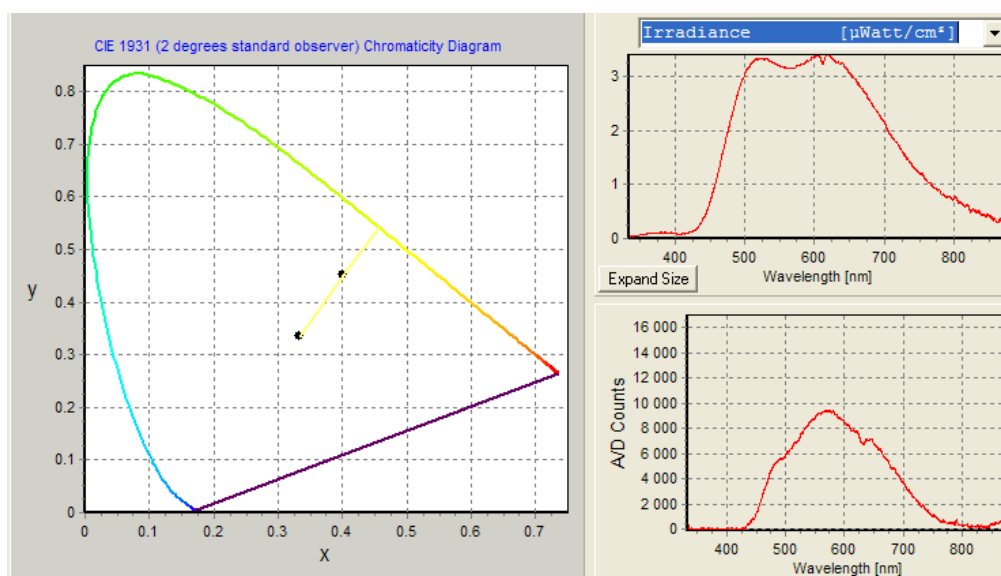


Рис. 2. Цветовая диаграмма CIE и спектры ЭЛУ с эмиссионным слоем I

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (12-03-00462a, 13-03-00171a). ИК- и ЯМР-экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

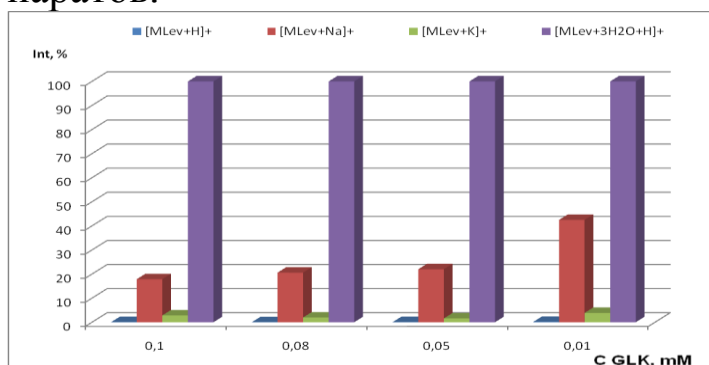
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ САМОАССОЦИИИ СИМВАСТАТИНА И ЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИРРЕТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Е.В. Ветрова¹, А.В. Лекарь¹, О.В. Филонова¹,
Е.В. Максименко¹, С.Н. Борисенко¹, С.Н. Сушкова²,
Н.И. Борисенко²*

¹*НИИ физической и органической химии южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

²*НИИ биологии южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
boni@ipoc.rsu.ru*

Масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем используется для изучения самоассоциации симвастати́на и его комплексобразования с глицирретиновой кислотой (ГК) с целью развития физико-химических основ создания биологически активных препаратов с использованием тритерпеновых пентациклических гликозидов и широко распространенных фармацевтических препаратов.



Сравнительная характеристика интенсивности пиков протонированных ионов КС в зависимости от концентрации ГК

Более эффективно ионизируются в условиях электроспрея с образованием катиона, чем аниона, поэтому масс-спектры положительных ионов симвастати́на дают более полную картину по многообразному строению и соотношению образованных ионов. Установлено, что самоассоциация симвастати́на протекает только с участием молекул воды. Структуры без стабилизации комплексов симвастати́на молекулами растворителя не зарегистрированы в масс-спектрах.

В результате анализа масс-спектров [1] отрицательных и положительных ионов установлено, что симвасти́н образует самоассоциаты от 2 до 5 молекул. Благодаря химическим свойствам симвастати́на самоассоциаты эффективнее

Для исследования процессов включения симвастатина молекулами агликона пентациклического тритерпенового гликозида (глицирретиновой кислотой) получены комплексы, как с использованием традиционных органических растворителей, так и в условиях субкритической воды. Показано, что способ получения комплексов влияет на состав и соотношение синтезированных комплексов.

С использованием масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем зарегистрированы комплексы глицирретиновой кислоты с симвастатином в соотношении «хозяин:гость» 1:1, 2:1, 3:1. Показано, что комплексы глицирретиновой кислоты и симвастатина образуются как с участием молекул растворителя, так и без. Установлено, что только в условиях субкритической воды эффективно образуются комплексы глицирретиновой кислоты с симвастатином с участием молекул воды, при использовании органических растворителей образуются комплексы с метанолом. Замена молекулы воды на метанол в структуре комплекса «хозяин:гость» приводит к образованию структуры, сопоставимой по устойчивости.

Полученные результаты демонстрируют возможности метода масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением в определении строения самоассоциатов симвастатина, их соотношения в образцах, а также изучения комплексообразования глицирретиновой кислотой. Полученные результаты необходимо учитывать при синтезе супрамолекулярных комплексов и исследовании биологической активности синтезированных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-01318а и 13-03-12271 -офи-м.

1. Borisenko S.N. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 3 (8). P. 1131–1133.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ГЛИЦИРРЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЛЕВОМИЦЕТИНОМ

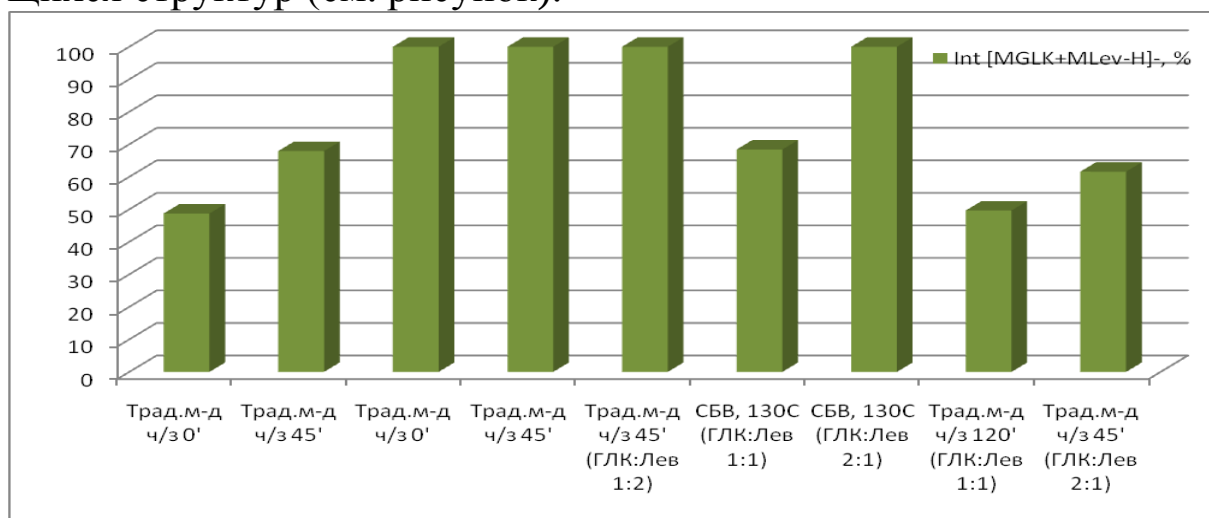
*Е.В. Ветрова¹, А.В. Лекарь¹, О.В. Филонова¹,
Е.В. Максименко¹, С.Н. Борисенко¹, С.Н.Сушкова²,
Н.И. Борисенко¹*

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

²НИИ биологии южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
boni@ipoc.rsu.ru

С применением метода ESI-МС исследован качественный состав супрамолекулярных комплексов глицирретиновой кислоты и левомецитина, полученных в среде субкритической воды, водно-метанольном и метанольном растворителе. В образцах, полученных в условиях субкритической воды [1] и традиционным способом смешивания в водно-метанольном или метанольном растворе, зафиксировано формирование разнообразных по составу комплексов, состоящих от 1 до 5 молекул ГЛК и от 1 до 2 молекул левомецитина.

Показано, что среда, в которой формируются комплексы, не влияет существенным образом на качественный состав образующихся структур (см. рисунок).



Сравнительная характеристика интенсивности пиков протонированных ионов КС в зависимости от концентрации ГЛК.

Наиболее эффективно происходит формирование комплексов с соотношением «хозяин гость» 1:1. Агрегаты молекул ГЛК (диммеры и триммеры) связывают 1 или 2 молекулы левомецетина с образованием одно- и двузарядных катионизированных комплексов. Комплексы с двумя молекулами левомецетина малоустойчивы. Результаты масс спектрометрического анализа демонстрируют большую реакционную способность ГЛК в отношении антибиотика левомецетина по сравнению с соответствующим сапонином ГК [2]. На основании сравнения молекулярного строения ГК (сапонины) и ГЛК (агликоны) установлено, что в случае ГЛК в формировании самоассоциатов и комплексов с левомецетином существенную роль играет реакционный центр гидроксильной группы.

ESI-МС обеспечивает прямой мониторинг состава самоорганизующихся систем; применение метода позволяет получить качественную картину диапазона присутствующих супрамолекулярных видов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-01318а и 13-03-12271 -офи-м.

1. Borisenko S.N. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 3 (8). P. 1131–1133.

2. Lekar A.V. et al. // Advances in Biological Chemistry. 2013. Vol. 8. P. 1–9.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛХЕЛАТОВ БЕРИЛЛИЯ(II) И МЕДИ(II) С БЕНЗТИАЗОЛТРИАЗОЛОМ

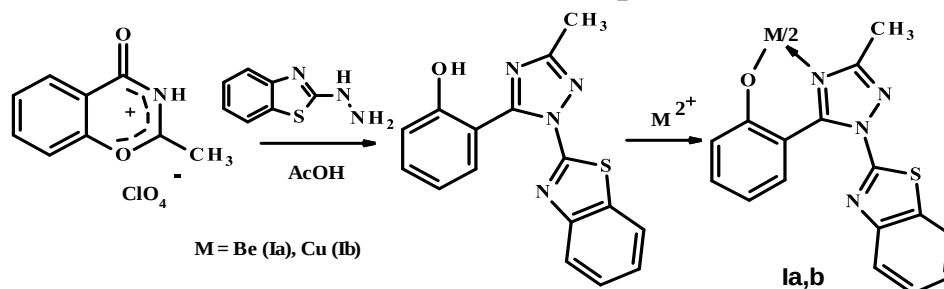
***Н.И. Викрищук¹, Л.Д. Попов¹, И.Е. Михайлов²,
А.Д. Белдовская², Ю.В. Ревинский², Г.А. Душенко²***

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

²*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону
natvi2004@mail.ru*

С целью изучения спектрально-люминесцентных свойств металлокомплексов бериллия(II) и меди(II) для последующего их использования в OLED's устройствах [1] нами синтезированы металлхелаты с бензтиазольным лигандом типа I. Исходный бензтиазолтриазол получен рециклизацией перхлората

бензоксазиния действием бензтиазолгидразина [2].



Строение комплексов **I** установлено с помощью данных элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК, ЯМР, электронной спектроскопии и флуоресцентного анализа.

Синтезированный комплекс Be (II) **Ia** состава $L_2\text{Be}$ с жесткой тетраэдрической конфигурацией, препятствующей безизлучательной дезактивации его возбужденного состояния, интенсивно люминесцирует ($\phi = 0,12\text{--}0,31$) в синей области ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 457\text{--}465$ нм) видимого спектра, что позволяет отнести его к эффективным металлокомплексным люминофорам, имеющим перспективу использования в качестве светоизлучающих материалов в OLEDs.

Хотя поглощение бензтиазолилтриазольного комплекса меди (II) **Ib** претерпевает батохромный сдвиг ($\sim$ на 30 нм) по сравнению с бериллиевым комплексом **Ia**, он люминесцирует в более коротковолновой области ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 446$ нм). Низкий квантовый выход люминесценции комплекса меди (II) **Ib** ($\phi = 0.005$) обусловлен его парамагнитными свойствами, о чем свидетельствуют значение его эффективного магнитного момента при 298 К ($\mu_{\text{эфф}} = 2,21\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора, равный $927,4009 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл), а также уширенный интенсивный сигнал в спектре ЭПР ($g_{\parallel} = 2,073$, $g_{\perp} = 2,019$).

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

2. Викрищук А.Д., Попов Л.Д., Викрищук Н.И., Морозов П.Г., Михайлов И.Е. Синтез 5-орто-гидроксифенил-1-бензтиазолил-1,2,4-триазолов // Журнал органической химии. 2011. Т. 81, № 1. С. 135.

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА ОСНОВАНИЙ ШИФФА 2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДА И АМИНОСПИРТОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

*В.Г. Власенко¹, А.С. Бурлов², Е.И. Мальцев³, А.В. Дмитриев³,
Д.А. Лыпенко³, Д.А. Гарновский^{2,4}, А.И. Ураев²*

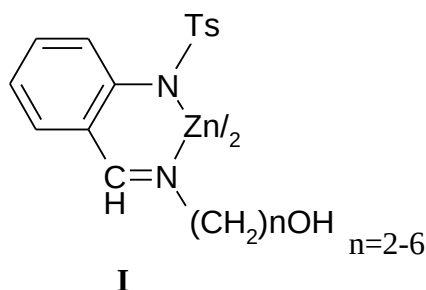
*¹НИИ физики южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

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

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

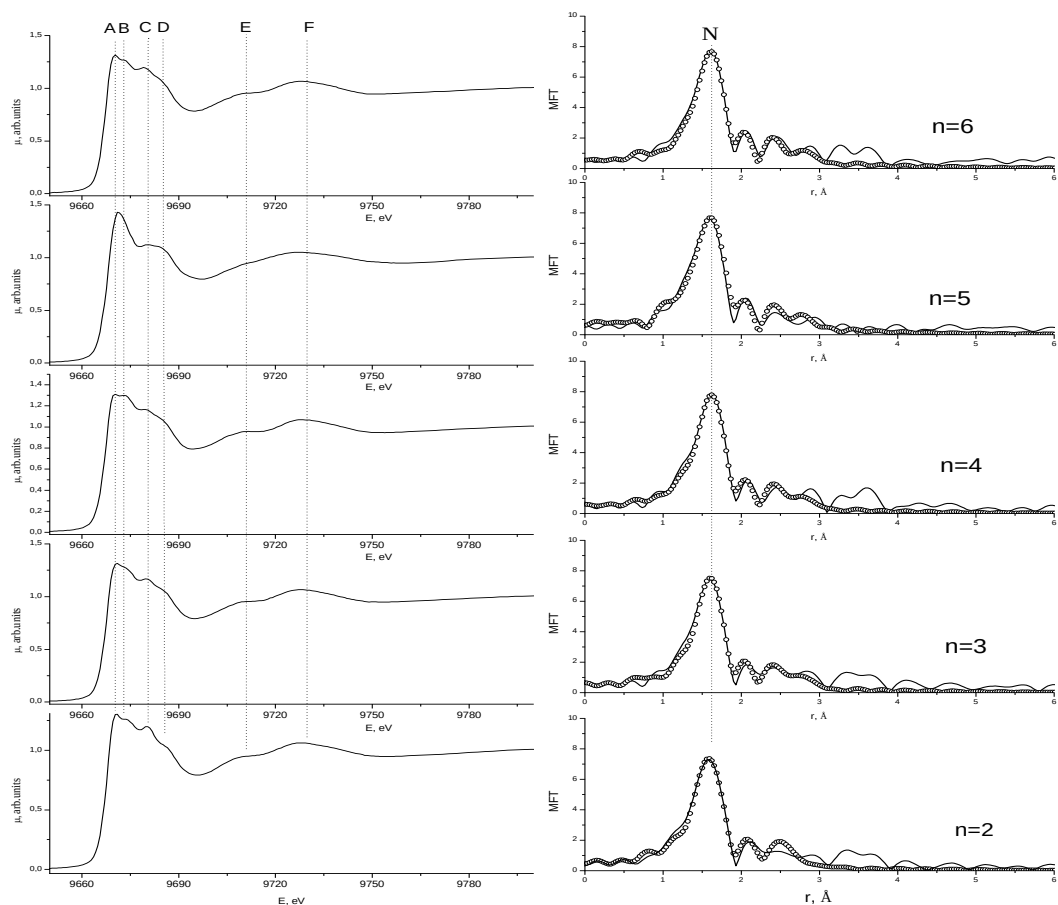
*⁴Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия
v_vlasenko@rambler.ru*

Методами химического и электрохимического синтезов получены комплексы цинка оснований Шиффа 2-(N-тозиламино)бензальдегида и аминспиртов с длиной алкильного радикала от 2 до 6 (I).



Строение лигандов и комплексов (I) изучено методами элементного анализа, ИК-, ¹H ЯМР, УФ-спектроскопии. Параметры атомной локальной структуры комплексов I установлены методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ XANES и EXAFS, см. рисунок).

Показано, что во всех комплексах (I) ион цинка находится в тетраэдрическом лигандном окружении с координационным узлом ZnN₄. Средняя длина связи Zn...N во всех комплексах (I) оказалась равна 2.03 Å с точностью до ошибки рентгеноспектрального эксперимента. Таким образом, вне зависимости от длины алкильного заместителя, комплексы имеют состав ZnL₂, и гидроксигруппа спиртового фрагмента не участвует в координации к металлу.



XANES ZnK-краев (левая панель) и модули Фурье-трансформант EXAFS (правая панель) комплексов (I)

В электронных спектрах поглощения всех комплексов наблюдались две полосы поглощения при $\lambda_{\text{abs}} = 274$ нм и $\lambda_{\text{abs}} = 355$ нм.

Проведено исследование фотолюминесцентных (ФЛ) свойств комплексов (I). Все комплексы показали максимум полос ФЛ в области 427–431 нм. Квантовые выходы флуоресценции составили 3–9 %. Попытки создания электролюминесцентных устройств на основе комплексов (I) оказались неудачными, в связи с их неустойчивостью в условиях вакуумного напыления.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (12-03-00462а, 13-03-00171а).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) С АНИОНАМИ 1,1-ЦИКЛОГЕКСАНДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

*Н.В. Гоголева, М.А. Кискин, Г.Г. Александров, Н.Н. Ефимов,
Е.А. Уголкина, В.В. Минин, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев,
И.Л. Еременко*

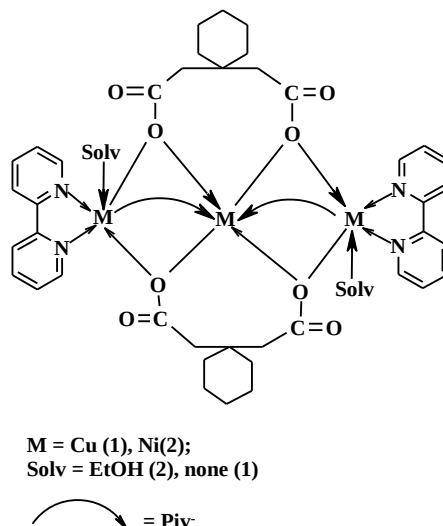
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
г. Москва, Россия
gogolevanv@inbox.ru*

Известно, что карбоновые кислоты, являясь проводниками магнитных взаимодействий, широко используются в качестве лигандов в синтезе координационных соединений, обладающих перспективными физико-химическими свойствами. Анионы 1,1-циклогександиуксусной кислоты (H_2Chda), замещенной глутаровой кислоты, проявляют тенденцию к мостиковой координации. Было показано, что при взаимодействии $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и тетрабутиламмонийной соли H_2Chda в этаноле кристаллизуется полимер $\{[(EtOH)_2Cu_2(Chda)_2] \cdot EtOH\}_n$, взаимодействием которого с пиридином был выделен островной комплекс $[K_2(H_2O)_6(Py)_8Cu_{16}(OH)_2(Chda)_{16}] \cdot EtOH \cdot MeCN \cdot 3H_2O$. Комплексы построены из биядерных фрагментов $\{Cu_2(Chda)_4\}$ строения типа «китайского фонарика» и по данным ЭПР-спектроскопии взаимодействия между атомами меди наблюдаются только внутри димеров, g-фактор находится в пределах 2,16 и 2,15 для полимера и молекулярного комплекса соответственно. Данные магнетохимических измерений свидетельствуют о наличии в обоих комплексах антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Однако при блокировании металлоцентра молекулой хелатирующего лиганда удается закристаллизовать островные комплексы сходного строения $[Cu_3(Chda)_2(Piv)_2(bpy)_2] \cdot 2(EtOH)$ (1), $[Ni_3(Chda)_2(Piv)_2(bpy)_2(EtOH)_2]$ (2) (см. рисунок).

По данным спектроскопии ЭПР, между металлоцентрами в линейном металлоостове **1** наблюдаются взаимодействия, причем спектр моделировался как сумма трех комплексов, два из которых

имеют спин 1/2 и один – спин 3/2. Магнетохимические измерения позволяют обнаружить ферромагнитные взаимодействия между соседними ионами меди(II). При этом g-фактор варьируется от 2,24(1) до 2,25, по данным магнетохимии и ЭПР соответственно.



Строение комплексов 1 и 2

Выделенные комплексы исследованы методами РСА, ИК- и ЭПР-спектроскопии, магнетохимии, выполнен CHN-анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-01116, 14-03-31292, 13-03-12430, 13-03-00682, 14-03-90423, 14-03-31580), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3) и Президиума Российской академии наук.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ (Ph₂SiO)₃ И (Ph₂SiO)₄ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Т.Н. Даниленко, В.Г. Власенко, М.М. Татевосян

*Научно-исследовательский институт физики Южного
федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
tdanil1982@yandex.ru*

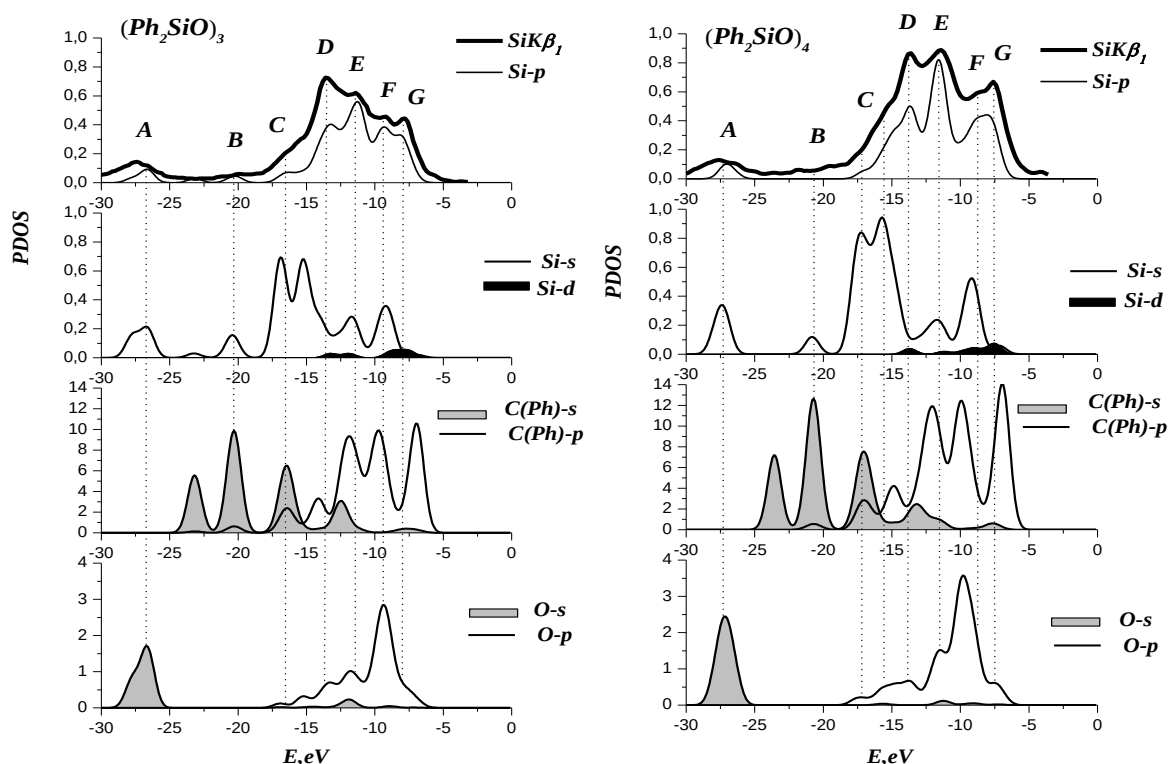
Исследование электронного и атомного строения кремнийорганических циклических соединений (Ph₂SiO)₃ и (Ph₂SiO)₄ выполнено методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и

квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности.

Si $K\beta_1$ -спектр кремния формируется в результате электронных переходов с валентных 3p-уровней Si на предварительно ионизованный 1s-уровень кремния. Интегральные интенсивности компонентов $K\beta_1$ -спектра пропорциональны 3p-заселенностям МО соединения, что позволяет определить степень участия атома кремния в химических взаимодействиях с лигандами по характеристикам Si $K\beta_1$ -спектров.

Квантово-химические расчеты проводились методом теории функционала плотности с использованием программного комплекса Gaussian-03. Оптимизация геометрии молекул и расчет плотностей электронных состояний различной симметрии атомов проводились с использованием гибридного трехпараметрического функционала B3LYP с корреляционной частью в форме Ли-Янга-Пара и обменной частью Бекке. Для атомов C, O, H использовался базис 6-311G*, а для Si – базис TZVP. Рентгеновские эмиссионные Si $K\beta_1$ -спектры исследованных соединений получены на спектрографе ДРС-2М.

На рисунке представлены экспериментальные эмиссионные рентгеновские Si $K\beta_1$ -спектры, а также теоретические распределения плотностей электронных состояний (ППЭС) Si(p,s,d), C(s,p), O(s,p) в исследуемых соединениях. Как видно из рисунка, расчет ППЭС 3p Si с высокой точностью (менее 0,2 эВ) воспроизводит энергетическую структуру Si $K\beta_1$ -спектров обеих молекул, что позволяет с большой достоверностью провести интерпретацию этих спектров.



Экспериментальные рентгеновские эмиссионные Si $K\beta_1$ -спектры и РПЭС Si(p,s,d), C(s,p) O(s,p) для $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ (левая панель) и $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ (правая панель)

Из совместного анализа Si $K\beta_1$ -спектров и результатов расчета определены характеристики химических взаимодействий атома кремния и классифицированы основные типы химических взаимодействий в исследуемых кремнийорганических циклических соединениях $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ и $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$.

1. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. Рентгеноспектральное и теоретическое исследование электронного строения фенилциclosиланов $(\text{SiPh}_2)_n$ $n = 4-6$ // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, № 12.

2. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. Квантово-химические расчеты электронного строения метилсилазанов // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78, № 4.

ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $[\text{OsX}_2(\text{dmsO})_4]$

*Е.В. Доброхотова¹, О.В. Рудницкая¹, Е.К. Култышкина¹,
О.Н. Шишилов²*

¹Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

²Московский институт тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

orion379@mail.ru

Диметилсульфоксидным комплексам платиновых металлов уделяется особое внимание благодаря их биологической и каталитической активности. В их составе ДМСО проявляет амбидентные свойства, образуя геометрические и связевые изомеры.

Известны изомерные галогенодиметилсульфоксидные комплексы осмия(II) состава $[\text{OsX}_2(\text{dmsO})_4]$: *trans*- $[\text{OsX}_2(\text{dmsO-S})_4]$ (**a**), *cis, fac*- $[\text{OsX}_2(\text{dmsO-S})_3(\text{dmsO-O})]$ (**b**), *cis*- $[\text{OsX}_2(\text{dmsO-S})_4]$ (**c**), где X = Cl (**1**), Br (**2**); dmsO-S, dmsO-O – ДМСО, координированный через атомы серы и кислорода, соответственно; для всех комплексов кроме **2c** строение подтверждено методом РСА [1].

В данной работе исследовались изомерные превращения комплексов $[\text{OsX}_2(\text{dmsO})_4]$ в растворах ДМСО (методом электронной абсорбционной спектроскопии) и CDCl_3 (ЯМР ^1H).

При нагревании в ДМСО *trans*-изомеры **1a** и **2a** количественно переходят в **1b** ($\lambda_{\text{max}} = 292$ нм) и **2b** ($\lambda_{\text{max}} = 304$ нм). Выдерживание растворов **1b** и **2b** при комнатной температуре в темноте не приводит к изменению их ЭСП; на свету происходит уменьшение интенсивности полос поглощения **1b** и **2b** и медленное выделение в твердую фазу **1a** и **2a** (рис. 1).

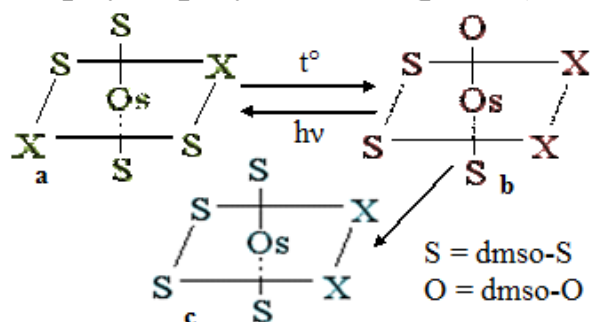


Рис. 1. Схема изомерных превращений $[\text{OsX}_2(\text{dmso})_4]$

Для измерения спектров ЯМР ^1H образцы растворяли в инертной атмосфере в отсутствие света. Интенсивность сигналов определяли относительно сигнала силиконовой смазки $\delta = 0,07$ м.д.

Методом ЯМР ^1H показано, что комплексы **1a** и **2a** стабильны в растворах CDCl_3 , в спектрах наблюдаются синглеты 3,45 и 3,59 м.д. соответственно, интенсивность которых в течение 12 ч практически не меняется. В свежеприготовленных растворах **1b** и **2b** кроме сигналов исходных комплексов (3,57, 3,54, 3,42, 2,76 м.д. и 3,73, 3,65, 3,47, 2,75 м.д.) наблюдаются слабые сигналы *cis*-изомеров **1c** (3,66, 3,49 м.д.) и **2c** (3,75, 3,68 м.д.). С течением времени происходит уменьшение интенсивности сигналов исходных комплексов и рост сигналов *cis*-изомеров, переход **b**→**c** для бромокомплексов проходит быстрее. Помимо этих сигналов в спектрах обоих соединений появляются и растут по интенсивности сигналы свободного ДМСО (2,61 м.д.), при этом степень образования ДМСО примерно в 5 раз выше в случае бромопроизводного. В спектре **2b** появляются и растут сигналы 3,49, 3,56, 3,72 м.д., кинетические кривые роста интенсивности которых аналогичны наблюдаемой для ДМСО (рис. 2).

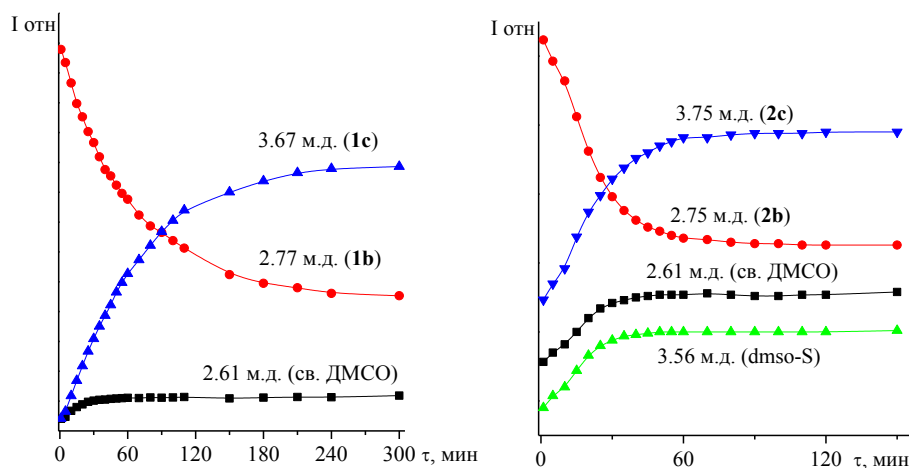


Рис. 2. Изменение интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №14-03-31766 мол_а.

1. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В., Шишилов О.Н. Бромодиметилсульфоксидные комплексы осмия(II). Молекулярная структура *cis, fac*- $[\text{OsBr}_2(\text{dmsO-S})_3(\text{dmsO-O})]$ // Журнал неорганической химии. 2014. № 9.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Zn^{II} И Cd^{II} С N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

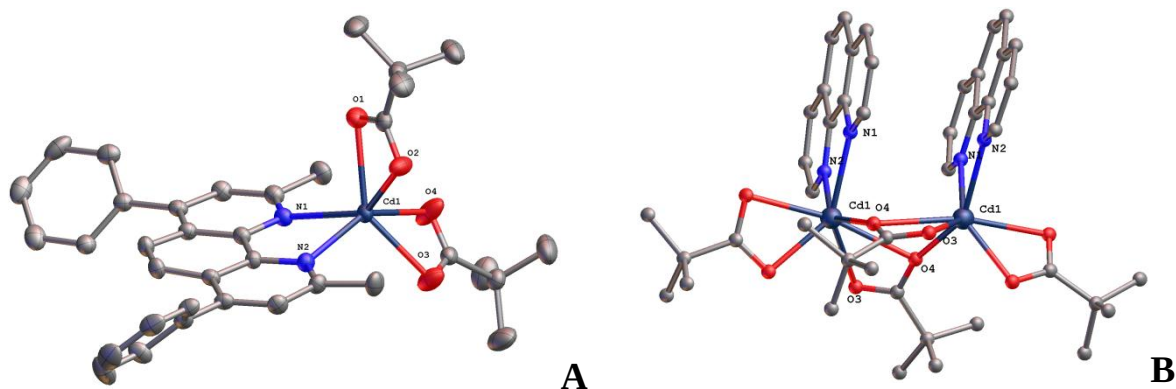
*И.С. Евстифеев, С.А. Николаевский, М.А. Кискин,
Н.В. Гоголева, А.С. Никифоров, Х.Ф. Нгуен, С.А. Козюхин,
И.Л. Еременко*

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

Координационные соединения d^{10} -металлов с N-донорными гетероциклическими лигандами являются перспективными для получения фотолюминесцентных материалов в индивидуальном виде [1], а также могут быть удобными прекурсорами для синтеза d-f-гетерометаллических комплексов, в которых люминесценция f-металла сенсibilизируется за счет d-блока (фрагмент, содержащий органические лиганды координированные к иону d-металла, связанный с лантанидом) [2a]. Строение и свойства таких гомометаллических комплексов определяются различными факторами, в том числе геометрией иона металла [2b], структурой органического лиганда [2c], соотношением $M : L$ [2d], наличием стэкинг-взаимодействий [2e], водородных связей [2f] и др.

В данной работе представлены результаты по исследованию факторов, определяющих строение и физико-химические характеристики карбоксилатных комплексов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с хелатирующими N-донорными гетероциклическими лигандами. В рамках работы были изучены карбоксилатные комплексы с объемными заместителями ($R = {}^tBu$, 3,5- $({}^tBu)_2C_5H_3$) при CO_2 -группе с бис- и трисхелатными N-донорными лигандами.

Взаимодействием карбоксилатов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с производными 1,10-фенантролина (2,9-диметил- и 2,9-диметил-4,7-дифенил-) получены мооядерные комплексы состава $[ML(RCO_2)_2]$, соединения аналогичного состава образуются и для $L = 2,2$ -бипиридил, $M = Zn$ и $L = 2,2';6',2''$ -терпиридин, $M = Zn, Cd$. Так же были получены комплексы биядерного строения: $[M_2L_2({}^tBuCO_2)_4]$ ($L = 1,10$ -фенантролин, $M = Zn, Cd$ и $L = 4,7$ -дифенил-1,10-фенантролин, $M = Cd$).



Строение комплексов: моноядерного $[\text{Cd}(\text{Bphen})(^t\text{BuCO}_2)_2]$ (A) и биядерного $[\text{Cd}_2(\text{Phen})(^t\text{BuCO}_2)_4]$ (B).

Предварительно можно отметить, что различие в ядерности выделенных комплексов определяется не только природой лигандов и/или иона металла, но и эффектами упаковки молекул комплексов в кристалле.

Строение всех полученных соединений определено методом РСА. Для большинства соединений зарегистрированы электронные спектры поглощения в растворах и твердом состоянии, исследованы спектры фотолюминесценции. Детальная информация будет представлена в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-90423), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты НШ-4773.2014.3, МК-5522.2014.3) и Российской академия наук.

1. **a)** Zhong-Liang Gong, Fei Ge, Bao-Xiang Zhao // *Sensors and Actuators B*. 2001. № 159. С. 148–153; **b)** Jihyun An, Chad M. Shade, Demetra A. Chengelis-Czegan, Stephane Petoud, and Nathaniel L. Rosi, J. // *Am. Chem. Soc.* 2011. №. 133. P. 1220–1223.

2. **a)** Dexter D.L. // *J. Chem. Phys.* 1953. № 21. P. 836–850; **b)** Lin Z., Tong M.–L. // *Coord. Chem. Rev.*, 2010. № 255. P. 421; **c)** Gadzikwa T., Zeng B.-S., Hupp J.T. // *Nguyen, Chem. Commun.* 2008. P. 3672; **d)** Toh N.L., Nagarathinam M., Vittal J.J., *Angew // Chem., Int. Ed.*, 2005. № 44. P. 2237; **e)** Janiak C., *Chem J. Soc., Dalton Trans.* 2003. P. 2781; **f)** Roesky H.W., Andruh M. // *Coord. Chem. Rev.*, 2003. № 236. P. 91.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЯДЕРНОЙ КВАДРУПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М.И. Егорова, А.В. Егоров, В.И. Чижик

Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, Россия

maryaverina@gmail.com

Описание различных физико-химических процессов на молекулярном уровне крайне важно для объяснения макроскопических свойств жидкофазных систем, в частности, концентрированных водных растворов электролитов. Характерная особенность таких систем – малое количество молекул воды и высокая концентрация растворенных веществ.

Среди экспериментальных методик изучения растворов широкое распространение получил метод ядерной магнитной релаксации, позволяющий оценивать как структурные, так и динамические характеристики исследуемых систем. Однако интерпретация данных релаксационных измерений является очень сложной задачей. Разнообразие параллельно протекающих молекулярных процессов (комплексообразование, диссоциация и др.) часто не позволяет однозначно связать экспериментальные результаты с микроскопическими характеристиками растворов. Для того чтобы детально исследовать природу квадрупольной релаксации в многокомпонентных системах, методом классической молекулярной динамики проведено моделирование серии водных растворов солей LiNO_3 и LiCl . Для всех систем оценивался состав сольватных оболочек Li^+ , рассчитывалось время вращательных переориентаций молекул воды в разных подструктурах раствора, значения z-компоненты градиента электрического поля в точке расположения катиона лития и скорости квадрупольной релаксации ядра ^7Li .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-01073) и гранта СПбГУ 11.0.63.2010.

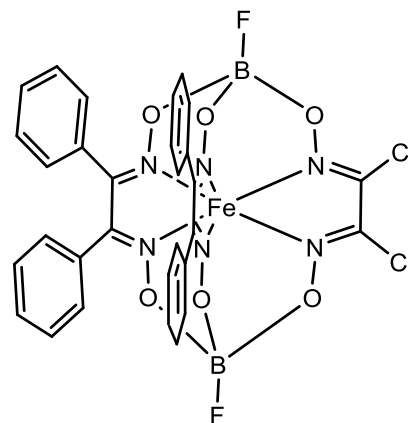
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР В ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ МЕТИЛИРОВАНИЯ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II)

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

¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
СО РАН, г. Новосибирск, Россия
eiv@fen.nsu.ru

Координационные соединения на основе стерически жестких бор-сшитых трис-диоксиматных комплексов металлов представляют значительный интерес для молекулярного дизайна полифункциональных материалов. Настоящая работа посвящена модификации трис-диоксиматного клатрохелата $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$, где Bd и GmCl_2 являются соответственно анионами бензилдиоксима и дихлордиоксима (см. рисунок).

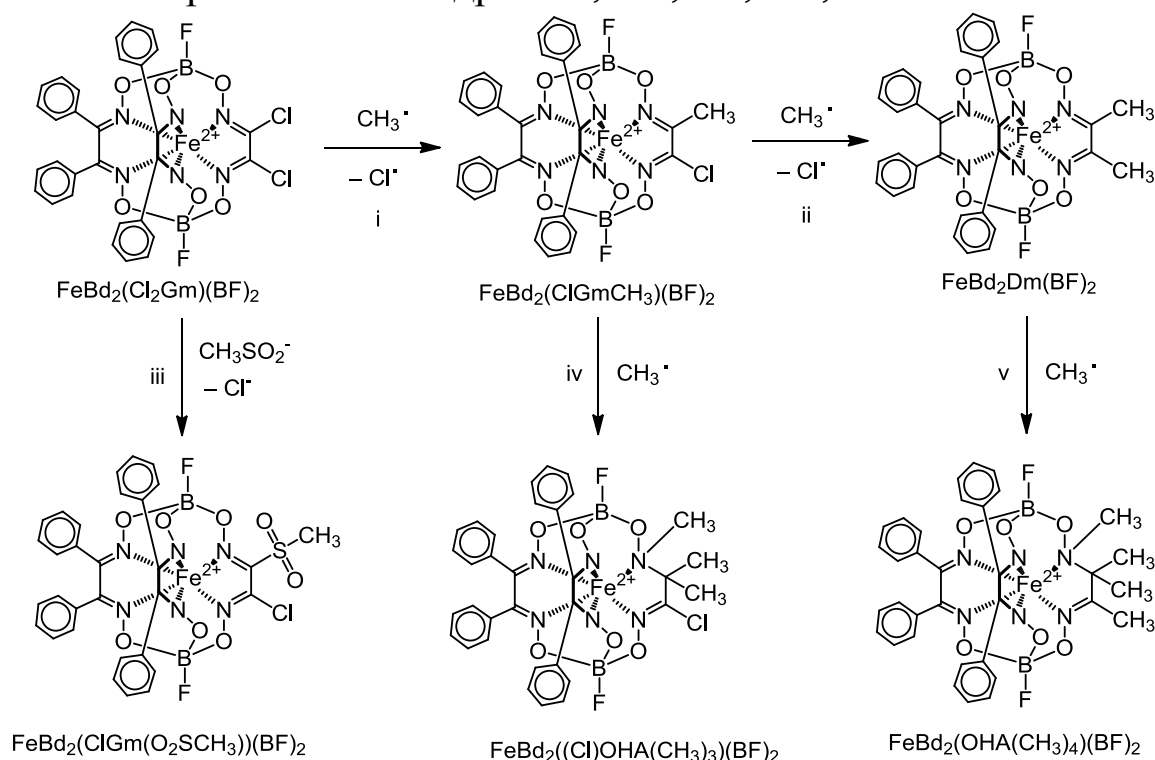


Трис-диоксиматный
клатрохелат
 $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$

Ранее было показано, что данные комплексы склонны участвовать в реакциях нуклеофильного и радикального замещения, протекающих по ребру $\{\text{GmCl}_2\}$ [1, 2]. Предполагалось, что эти реакции не приводят к восстановлению диоксиматного ребра клатрохелата. Однако недавно нами был выделен ряд продуктов свободно-радикального этилирования [3], в которых произошло восстановительное алкилирование двойной связи $\text{C}=\text{N}$ глиоксимного фрагмента. В настоящей работе представлена серия соединений – продуктов метилирования исходного $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$, в том числе и новые продукты восстановления Gm -фрагмента.

Вследствие сложности получения монокристаллических образцов синтезированных комплексов для определения состава и строения новых соединений использовалась спектроскопия ЯМР.

Определение строения молекул в своей основе базировалось на двумерных СН- и NH-корреляциях. В целом, каждое соединение было паспортизовано на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B , ^{15}N .



Авторы признательны Я.З. Волошину (ИНЭОС РАН) за предоставление образца исходного клатрохелата.

1. Vershinin M.A. et al. The first monoribbed-functionalized tris-dioximate iron(II) clathrochelate with two inherent NH_2 -substituents, its reactivity, acid-base and coordination-chemical properties // *Inorg. Chimica Acta*, 2011. Vol. 366. P. 91–97

2. Бурдуков А.Б. и др. Свободно-радикальные реакции трис-диоксиматных клатрохелатов: синтез и рентгеновская структура первого циклогексил-содержащего монореберно-функционализированного макробициклического комплекса железа(II) // *Изв. АН. Серия химическая* 2011. № 12. С. 2455–2460.

3. Burdukov A.B. et al. New hydroxylamine-containing macrobicyclic encapsulating ligand: Unexpected double addition of ethyl radicals to the azomethine fragment of a boron-capped iron(II) clathrochelate dioximate // *Inorg. Chem. Comm.*, 2013. Vol. 36. 117–121.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co^{II} И Ni^{II} С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Е.Н. Зорина-Тихонова, Н.В. Гоголева, М.А. Кискин,
В.М. Александров, Н.Н. Ефимов, Л.И. Дёмина,
А.А. Сидоров, М.В. Новоторцев, И.Л. Ерёменко*

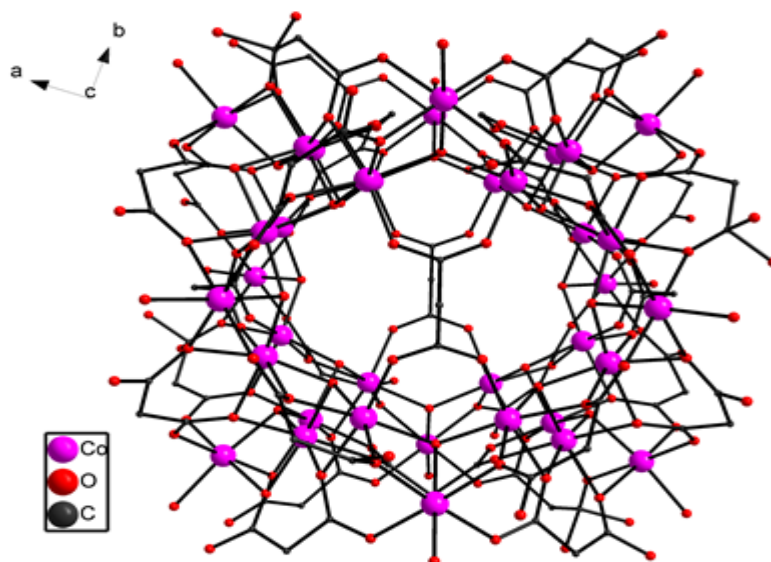
*Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
kamphor@mail.ru*

Ранее нами был описан водорастворимый комплекс K-Co^{II} , в составе которого присутствует полиядерный гексаанион $\{[\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{20}(\text{HDMM})_2(\text{DMM})_{28}]\}^{6-}$ [1]. Были осуществлены попытки создать вещества аналогичного типа, растворимые в органических средах. Для решения этой задачи мы использовали вместо калия органический катион, тетрабутиламмоний.

В результате был получен комплекс $(\text{NBu}_4)_6[\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{20}(\text{HDMM})_2(\text{DMM})_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 12\text{EtOH}$ (**1**), выделенный из смеси этанол-ацетонитрил (см. рисунок). Для никеля(II) было синтезировано соединение $(\text{NBu}_4)_8[\text{Ni}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{20}(\text{DMM})_{30}] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{EtOH}$ (**2**), строение которого отличается от **1** наличием двух дополнительных катионов тетрабутиламмония, а также количеством сольватных молекул воды и этанола. В качестве источника катионов тетрабутиламмония мы использовали 40%-ный водный раствор гидроксида тетрабутиламмония.

ИК-спектры (в таблетках KBr и в этанольном растворе) комплексов **1** и **2** свидетельствуют об изоструктурности этих соединений и отражают наличие в их составе анионов диметилмалоновой кислоты с различным типом координации.

По результатам магнитных измерений для полиядерного соединения $\{\text{Co}_{36}\}$ на протяжении всего температурного интервала 300-2 К значение χT монотонно падает. Расчётные данные показали, что высокосимметричный сферический фрагмент $\{\text{Co}_{36}\}$ проявляет низкую магнитную анизотропию и антиферромагнитные обменные взаимодействия между атомами кобальта(II).



Строение аниона $\{Co_{36}\}$ в соединении **1** (метильные группы и атомы водорода не показаны)

Стоит отметить тот факт, что замена атомов кобальта(II) в 36-ядерном фрагменте на атомы никеля(II), радикально сказывается на магнитных характеристиках. В области температур 300–4.3 К значение μ_{eff} монотонно растёт, что указывает на реализацию ферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами для изолированного фрагмента $\{Ni_{36}\}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-31580, 13-03-12430 и 14-03-01116), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3) и Президиума Российской академии наук.

1. E.N. Zorina, N.V. Zauzolkova, A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, A.S. Lermontov, M.A. Kiskin, A.S. Bogomyakov, V.S. Mironov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Novel polynuclear architectures incorporating Co^{2+} and K^{+} ions bound by dimethylmalonate anions: Synthesis, structure, and magnetic properties // *Inorg. Chim. Acta*. 2013. № 396 C. 108–118.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ТИОКЕТОНОМ МИХЛЕРА ИЛИ ДИТИЗОНОМ НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

А.И. Кашкевич, О.В. Буйко, В.Н. Лосев

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
Сибирского федерального университета, г. Красноярск, Россия
a-n-n07@mail.ru*

Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, координируют на своей поверхности ионы серебра из азотнокислых сред.

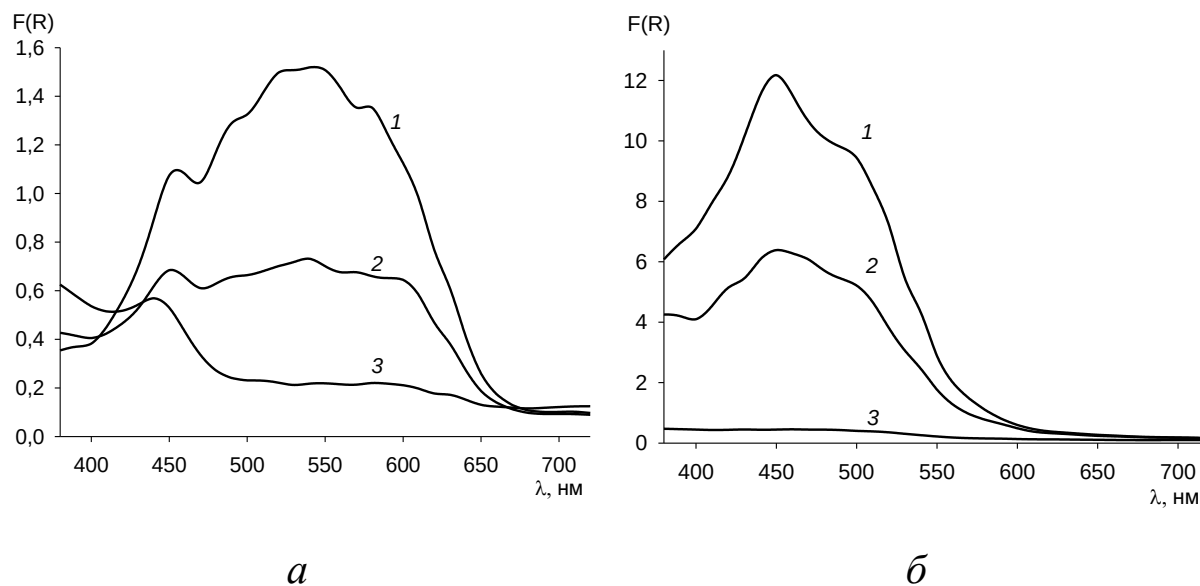
Поверхностный комплекс серебра(I) с меркаптопропильными группами не имеет собственной окраски и его определение в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения невозможно. Наличие короткого линкера, связывающего функциональную группу с поверхностью, и неравномерное распределение групп приводит к существованию областей с редким их заполнением и как следствие к образованию координационно-ненасыщенных поверхностных комплексов с ионами серебра. Это позволяет поверхностным комплексам координировать внешний лиганд из раствора. В качестве внешнего лиганда выбраны тиокетон Михлера (ТКМ) и дитизон, образующие с серебром(I) окрашенные комплексы.

Исходя из возможностей координации, можно предположить, что на поверхности кремнезема образуются соединения серебра стехиометрии $-S:Ag:L = 1:1:1$.

Исследованы закономерности образования разнолигандных комплексов серебра(I) с ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема меркаптопропильными группами, и тиокетом Михлера или дитизоном. Оптимальными условиями для образования разнолигандных поверхностных комплексов Ag(I) с ТКМ и дитизоном являются pH 2–7 и концентрация реагента $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$.

Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Ag(I) с ТКМ и дитизоном представляют широкие полосы с максимумами светопоглощения при 540 нм и 450 нм, соответствен-

но. Состав образующихся комплексных соединений зависит от плотности заполнения поверхности кремнезема функциональными группами (см. рисунок).



Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Ag(I) с ТКМ (а) и дитизоном (б) при различной концентрации привитых групп C_{SH} , ммоль/г: 0,22 (1), 0,7 (2), 1,0 (3); $C_{Ag} = 2$ мкг; 0,1 г сорбента; $pH = 2$; $C_{TKM} = 3 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{дитизон} = 5 \cdot 10^{-5}$ М.

При высокой концентрации привитых групп и низких концентрациях элемента интенсивность поверхностной окраски снижается или совсем исчезает, вследствие образования координационно-насыщенных комплексов состава $-S:Ag = 2:1$ и невозможности координации внешнего лиганда. Уменьшение поверхностной концентрации привитых групп приводит к увеличению числа координационно-ненасыщенных комплексов с ионами серебра и как следствие к возрастанию интенсивности максимума в спектре диффузного отражения при обработке ТКМ или дитизоном.

Данную закономерность необходимо учитывать при разработке сорбционно-фотометрических методик определения Ag(I) с ТКМ или дитизоном.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С 5-(2-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗИЛИДЕНАМИНО)-2-(2- ТОЗИЛАМИНОФЕНИЛ)-1-АЛКИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

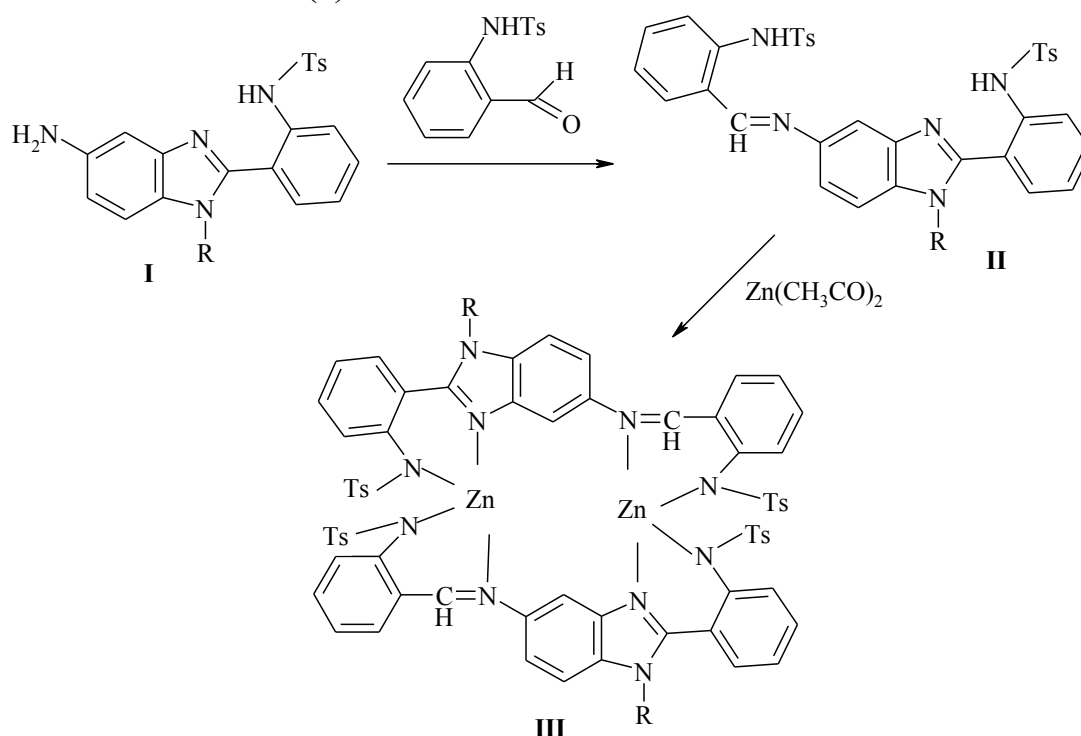
Ю.В. Кощиченко¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко²,
С.А. Николаевский³, А.С. Чепрасов¹, А.В. Метелица¹

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

²НИИ физики южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия

³Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
yukoshch@ipoc.rsu.ru

С целью получения комплексов, флуоресцирующих в синей области, осуществлен синтез цинковых комплексов **III** действием ацетата цинка в этаноле на 5-(2-тозиламинобензилиденамино)-1-алкил-2-(2-тозиламинофенил)бензимидазолы (**II**), которые были получены конденсацией 5-амино-2-(2-тозиламинофенил)-1-алкилбензимидазолов (**I**) с 2-тозиламинобензальдегидом.



R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇

Структура полученных соединений изучена методами ИК, УФ, ^1H ЯМР и рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS). Установлено, что в комплексах III ион цинка находится в тетраэдрическом лигандном окружении с координационным узлом ZnN_4 . Средняя длина связи $\text{Zn}\dots\text{N}$ во всех комплексах III оказались равны 2,02–2,05 Å.

Исследованы спектрально-адсорбционные и спектрально-люминесцентные свойства полученных комплексов III в растворе диметилсульфоксида или ацетонитрила при $T = 293$ К. Максимумы длинноволновых полос поглощения находятся в области 340–370 нм в ДМСО и 280–340 в ацетонитриле.

Флуоресценция комплексов наблюдается в синей области спектра с максимумами полос флуоресценции при 474–478 нм. Квантовые выходы флуоресценции достигают значений 0,11–0,15.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ НШ 274.2014.3, РФФИ (12-03-00462а, 13-03-00171а). ИК и ЯМР экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ (IV, V) 2,6-ДИТИОЛ-4- МЕТИЛФЕНОЛОМ И АМИНОФЕНОЛАМИ

К.А. Кулиев

*Азербайджанский государственный педагогический
университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru*

При взаимодействии ванадия (IV, V) с 2,6-дитиол-4-метилфено-лом (ДТМФ) образуются окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П показали на анионный характер однороднолигандных комплексов. При введении в систему аминифенолов (АФ) наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). Из АФ использованы 2-(N, N-диме-тиламинотетил)-4-метилфенол

(АФ₁), 2-(N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂) 2-(N, N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₃) 2,6-бис (N, N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₄), 2,6-бис (N, N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₅).

Для экстракции комплексов наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. Все дальнейшие исследования проводили с хлороформом. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,2–98,8% ванадия в виде ионного ассоциата.

Для образования и экстракции РЛК оптимальным является рН 2,9 – 4,5. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(1,12-1,24) \cdot 10^{-3}$ М ДТМФ и $(0,80-0,92) \cdot 10^{-3}$ М-АФ.

Закон Бера соблюдается в пределах 0,02 - 16 мкг/мл ванадия.

Светопоглощение комплексов максимально при 610 - 630 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(4,15 - 4,50) \cdot 10^4$.

Методом Назаренко установлено, что V(IV) в комплексах находится в виде VO^{2+} . При этом число протонов, вытесняемых ванадием из одной молекулы ДТМФ, оказалось равным 2.

Установлено, что спектрофотометрические характеристики РЛК V (IV) и V (V) идентичны, т. е. при взаимодействии с ДТМФ V(V) восстанавливается до V(IV) и комплексообразующей формой является VO^{2+} . Последний факт доказан методом ЭПР. V(V) не имеет неспаренных электронов и диамагнитен, а V (IV) имеет один *d*-электрон и обладает электронным парамагнитным поглощением. В соответствии со значением ядерного спина $J = 7/2$ спектры ЭПР комплексов V (IV) состоит из восьми линий сверхтонкой структуры, обусловленных взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом ядра ^{51}V . В спектрах ЭПР хлороформных экстрактов РЛК, выделенных из водных растворов солей V(IV) и V(V) наблюдается сверхтонкая структура из 8 линий. Следовательно, V(V) сначала восстанавливается 2,6-дителиол-4-метилфенолом до V(IV), последний затем вступает в реакцию комплексообразования. Таким образом, ДТМФ с V(IV) и V(V) при оптимальном рН образует окрашенный комплекс анионного характера, который с добавле-

нием АФ переходит в органическую фазу в виде **РЛК** квадратно-пирамидальной структуры. Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Ионы ванадия при взаимодействии с двумя молекулами ДТМФ образуют двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного АФ. Исключение составляют АФ₄ и АФ₅. Эти АФ входят в состав комплекса в дважды протонированном виде.

В ИК-спектрах комплекса в области 960 – 980 см⁻¹ появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы VO²⁺. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см⁻¹, наблюдаемое в спектре ДТМФ, и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что один из сульфгидрильных групп участвует в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3200–3560 см⁻¹ с максимумом при 3460 см⁻¹ и появление широкой полосы в области 3030–3180 см⁻¹ показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии.

Характеристика РЛК ванадия (IV) с ДТМФ и АФ

Соединение	pH _{опт}	λ _{max} , нм	ε10 ⁻⁴	Область подчинения закону Бера, мкг/мл
VO (ДТМФ) ₂ (АФ ₁) ₂	3,0–4,0	610	4,30	0,02–14
VO (ДТМФ) ₂ (АФ ₂) ₂	3,1–3,9	610	4,40	0,02–14
VO (ДТМФ) ₂ (АФ ₃) ₂	2,9–3,8	615	4,50	0,02–14
VO (ДТМФ) ₂ (АФ ₄) ₂	3,3–4,2	630	4,15	0,02–16
VO (ДТБФ) ₂ (АФ ₅) ₂	3,4–4,5	630	4,25	0,02–16

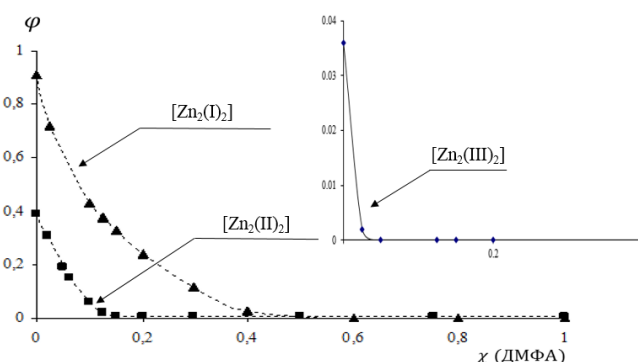
КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЫ БИС(ДИПИРРИНАТОВ) ЦИНКА(II) С N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ, СПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.А. Ксенофонов, Г.Б. Гусева, Е.В. Антина

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, Россия
ivalex.09@mail.ru*

Задачей исследования стало экспериментальное обоснование нашей гипотезы, объясняющей причины высокой селективности флуоресценции новых люминофоров дипирриновой группы – геликатов цинка(II) с декаметилзамещенными бис(дипирролилметенами) (H_2L) состава $[Zn_2L_2]$. Особенности люминесцентного поведения $[Zn_2L_2]$ являются почти 100%-й квантовый выход флуоресценции (ϕ) в неполярных средах и тушение излучения в присутствии полярных соединений, пропорционально их электронодонорным свойствам. Было установлено, что в бинарных смесях электронодонорного и неполярного растворителей, например, ДМФА–циклогексан (см. рисунок), ϕ понижается в 2 раза и более в случае 3,3'- и 2,3'-бис(дипирролилметенатов) цинка(II) при мольной доле ДМФА $\chi \leq 0.1$, а для 2,2'-аналога – уже при $\chi \leq 0.02$.

Зависимость квантового выхода флуоресценции (ϕ) комплексов $[Zn_2L_2]$ в бинарном растворителе циклогексан-ДМФА от мольной доли (χ).



На основании этого и данных о координационной ненасыщенности металлопорфиринов сделано предположение, что причиной тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ является дополнительная координация атомами цинка(II) электронодонорных молекул с образованием супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2 \cdot nSolv]$. Теоретическое подтверждение гипотезы и наиболее вероятный меха-

низм процесса координации молекул ДМФА геликатами $[Zn_2L_2]$ получены по результатам квантово-химических расчетов (B3LYP/6-31G (d,p)) в программном пакете PC GAMESS. Наиболее энергетически выгодным оказался механизм образования сольватов состава $[Zn_2L_2 \cdot 2DMFA]$ через стадии последовательного присоединения по одной молекуле ДМФА к разным координационным центрам с перестройкой тетраэдрической структуры координационных узлов в пирамидальную.

Для экспериментального подтверждения гипотезы из насыщенных растворов $[Zn_2L_2]$ в *N,N*-диметилформамиде были выращены кристаллосольваты $[Zn_2L_2 \cdot nDMFA]$. Присутствие молекул ДМФА в составе кристаллосольватов подтверждено масс-спектральным анализом. Термоанализ показал, что кристаллосольваты образованы устойчивыми до $\sim 100^\circ C$ молекулярными комплексами состава $[Zn_2L_2 \cdot 2DMFA]$. Изменение энтальпии в процессе их термодиссоциации с удалением растворителя в газовую фазу минимально для сольвата 3,3'-*бис*(дипирролилметената) цинка и максимально в случае молекулярного комплекса 2,2'-аналога (87.9 и 142.6 кДж/моль соответственно).

Спектрофлуориметрические исследования показали, что в сравнении с исходными люминофорами $[Zn_2L_2]$ квантовые выходы $[Zn_2L_2 \cdot 2DMFA]$ в циклогексане понижаются в соответствии с зависимостями (см. рисунок).

Полученные результаты подтверждают нашу гипотезу о причинах селективности флуоресценции $[Zn_2L_2]$ и представляют значительный интерес для дальнейших разработок на их основе флуоресцентных сенсоров электронодонорных молекул.

Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100К и Центру коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» при ИХР РАН за термические и спектральные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97510-р_центр_a).

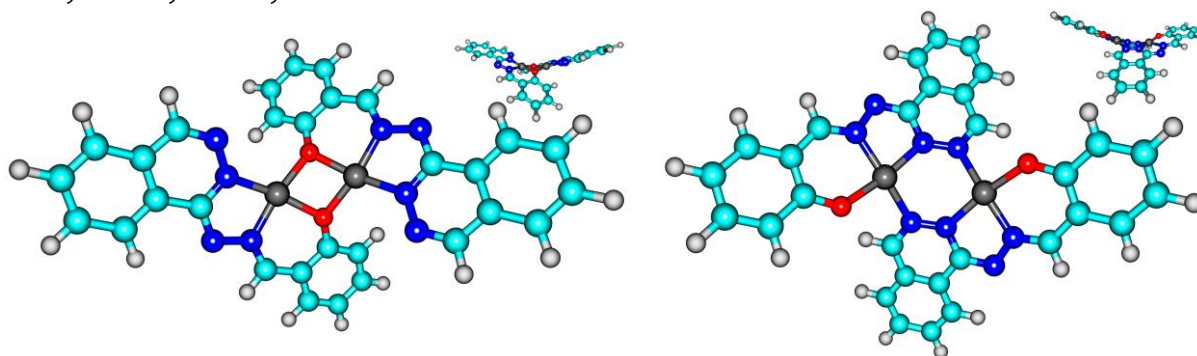
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИИ В ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ Cu(II) С 1'-ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОНАМИ ЗАМЕЩЁННЫХ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

С.И. Левченков¹, И.Н. Щербаков², Л.Д. Попов², В.Г. Власенко²,
А.М. Ионов², С.С. Белобородов², В.В. Луков², В.А. Коган²

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

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

Синтезированы и изучены биядерные комплексы меди(II) с 1'-фталазинилгидразонами замещенных салициловых альдегидов типа I – V ($R = H, 5-OCH_3, 3,5-(t-Bu)_2, 5-Br$ и $5-NO_2$ соответственно). Данные ИК спектроскопии комплексов указывают на тридентатную координацию лигандов в дважды депротонированной форме. В комплексах имеет место сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами меди(II), что свидетельствует об их биядерном строении. Величины $2J$ в комплексах I – V составляют –485, –445, –416, –416 и –402 $см^{-1}$ соответственно.



Молекулярная структура димеров А (слева) и В (справа) ($R = H$) по данным расчета

Строение гидразонов H_2L предопределяет два возможных способа димеризации комплексов: через феноксидные атомы альдегидного фрагмента с образованием четырехчленного металлхелатного цикла $Cu-O(O')-Cu$ (димер А) либо через атомы фталазинового фрагмента с образованием шестичленного цикла $Cu-N-N'(N''-N''')-Cu$ (димер В). В случае комплекса (III) наличие *трет*-бутильной

группы в *орто*-положении к фенольной исключает возможность реализации димерной структуры А [17]. То обстоятельство, что комплекс III, безусловно, является биядерным, поскольку в нем имеет место сильный антиферромагнитный обмен, однозначно указывает на реализацию в данном случае структуры типа В с димеризацией через диазинные мостики. В остальных случаях теоретически возможна реализация любой из изомерных структур.

С целью теоретической интерпретации влияния способа димеризации в биядерных комплексах I – V на обменное взаимодействие был выполнен квантово-химический расчет параметров обмена методом теории функционала плотности. Сравнение полных энергий димеров А и В, показало, что димеризация через атомы азота фталазиновых фрагментов оказывается существенно (на 9–12 ккал/моль) выгоднее. Результаты моделирования обменного взаимодействия в димерах А и В не позволяют сделать однозначный выбор между изомерами, хотя с экспериментом лучше согласуются рассчитанные величины $2J$ для изомерных форм В.

Структурные параметры координационных сфер в комплексах были определены методом EXAFS/XANES. Величина расстояния медь – медь (3.3–3.4 Å) позволяет сделать экспериментально обоснованный вывод о структуре димеров и исключить реализацию в данном случае димерных структур А (расстояние медь – медь в комплексах меди(II) с гидразонами салицилового альдегида, в которых димеризация осуществляется через феноксидный атом кислорода, по данным РСА составляет 3,01–3,05 Å).

Таким образом, на основании совокупности данных магнетохимии, квантово-химических расчетов и рентгеновской спектроскопии поглощения можно с высокой степенью вероятности утверждать, что в изученных комплексах димеризация реализуется через атомы азота фталазиновых фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-31814-мол_а).

ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЦЕРИЯ, НАНЕСЕННЫХ НА НАНОГРАНУЛЫ АЛМАЗА

*А.В. Максимова¹, А.В. Козинкин¹, В.Г. Власенко¹, О.В. Попков²,
Г.Ю. Юрков²*

*¹Научно-исследовательский институт физики Южного
Федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

*²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
РАН, г. Москва, Россия*

anyuto4ka2006@rambler.ru

Проведено исследование локального атомного строения наночастиц церия, нанесенных на поверхность микрогранул ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза Се/УДА методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Рентгеновские Се L_3 -края поглощения получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва). Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2.5 ГэВ при токе 80-100 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двухкристальный Si(111) монохроматор. Рентгеновские дифракционные спектры получены на дифрактометре ДРОН-4.

Полученные рентгеновские Се L_3 -спектры поглощения Се/ND приведены на рис. 1, а в сопоставлении со спектром стандартного соединения СеО₂. Видно, что XANES (ближняя тонкая структура спектров поглощения) этих образцов имеют очень близкую структуру, состоящую из двух хорошо разрешенных максимумов поглощения с энергетическим расщеплением в 7 эВ. Оба пика соответствуют электронным переходам $2p_{3/2} \rightarrow (4f^1 L)5d^*$ и $2p_{3/2} \rightarrow (4f^0)5d^*$, где L обозначает, что электрон с O 2p орбитали переходит на Се 4f орбиталь. Такой вид XANES характерен и для других соединений Се⁴⁺.

Количественные значения параметров структуры ближайшего окружения ионов церия в образце Се/УДА для нескольких координационных сфер (КС) получены из анализа EXAFS Се L_3 – спектров поглощения. На рис. 1, б показаны экспериментальные

и теоретически рассчитанные для наилучшей структурной модели модули Фурье-преобразование (МФП) EXAFS, в таблице перечислены значения полученных структурных параметров КС (где R-межатомные расстояния; N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая-Валлера; Q – функция качества подгонки). Из данных таблицы можно сделать вывод, что локальное атомное окружение иона церия Ce^{4+} в образце Ce/УДА практически не отличается от таковой в кристаллическом CeO_2 . Этот вывод подтверждают данные рентгеновской порошковой дифракции для образца Ce/УДА (рис.2), которые дают параметры кристаллической структуры для этого образца, близкие к кристаллическому CeO_2 .

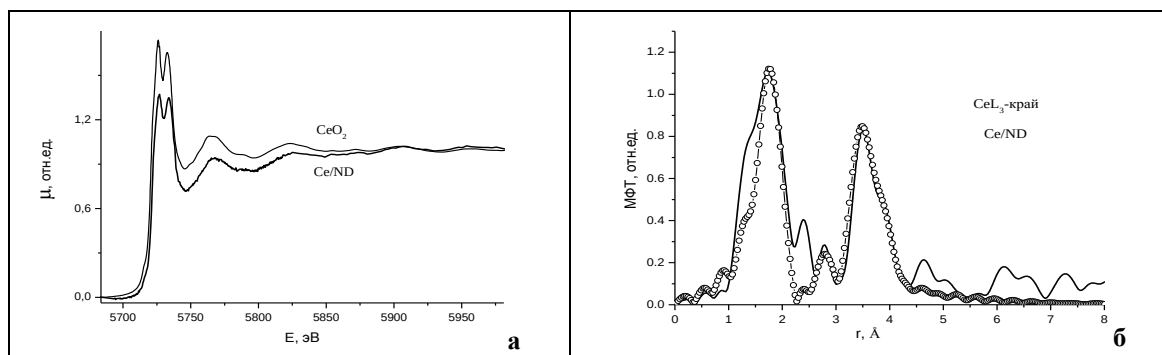


Рис. 1. а - XANES CeL_3 -край для CeO_2 и Ce/УДА. б- МФП EXAFS CeL_3 -края для Ce/УДА; сплошная линия – эксперимент, кружки – теория.

Параметры локальной атомной структуры Ce/ND

Соединение	N	R, Å	σ^2 , Å ²	Атомы КС	Q*, %
Ce/УДА	4	2.30	0.0040	O	9.8
	10	3.78	0.0063	Ce	
	3	4.45	0.0040	O	

*Подгонка производилась в интервале $r=1.22\text{--}4.20$ Å, окно Hanning

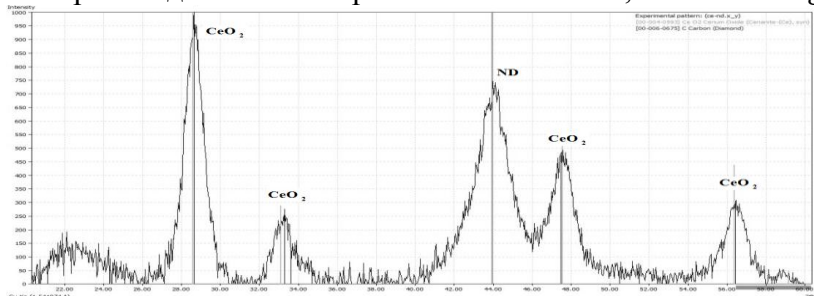


Рисунок 2. Рентгеновская порошковая дифракция Ce/УДА

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЦИНКА С АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АЗОГРУППУ В АМИННОМ ФРАГМЕНТЕ

С.А. Мащенко¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², А.С. Анцышкина³,
Г.Г. Садиков³, В.С. Сергиенко³, А.В. Чураков³, Д.А. Гарновский⁴,
А.И. Ураев¹, С.И. Левченков⁴, Г.С. Бородкин¹

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

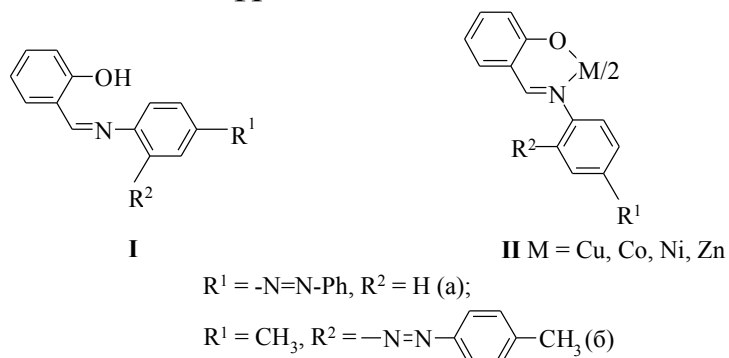
²НИИ физики южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

Одним из наиболее важных механизмов, лежащих в основе фотоиндуцируемых превращений и приводящих к обратимому изменению магнетизма на молекулярном уровне, является спин-кроссовер, вызываемый изомеризацией фотохромных лигандов координационных соединений d^4-d^7 металлов (LD LISC).

В целях изучения возможности получения координационных соединений, потенциально обладающих лиганд-управляемым спин-кроссовером, синтезированы азометиновые соединения **Ia,б** и металлокомплексы на их основе **IIa,б**, содержащие азогруппу в *орто*- или *пара*-положении аминного фрагмента.

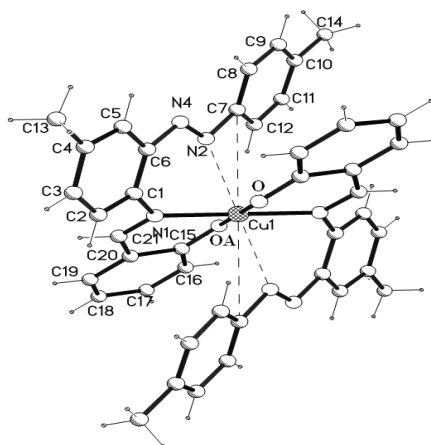


Состав, строение и свойства полученных соединений установлены методами элементного анализа, ИК, ¹Н ЯМР, рентгеновской спектроскопии поглощения, магнетохимии и РСА.

В азометинах **Ia,б** по совокупности данных ^1H ЯМР (сигналы протонов при 12,75–13,92 м.д. (ОН); 8,56–9,06 м.д. (НС=N)) и ИК спектроскопии (колебания ОН при 2750–3100 см^{-1} и C=N групп при 1612–1617 см^{-1}) реализуются гидрокси-иминные таутомерные формы.

При переходе от лигандных систем к комплексам **IIa,б** в ИК спектрах происходят характерные для хелатных структур изменения: исчезают частоты полос поглощения ν ОН лиганда, а также понижаются частоты колебаний ν C=N. В ^1H ЯМР спектрах комплексов цинка исчезают сигналы ОН- протонов лигандов. Сигналы протонов НС=N групп азометиннов смещаются в слабое поле при комплексообразовании.

Комплексы меди, кобальта и никеля парамагнитны. Значения $\mu_{\text{эфф.}}$ = 1,74–2.15 МБ для медных, 3,89–4.29 – для кобальтовых, 3,05–3,50 МБ – для никелевых комплексов при комнатной температуре.



Вид молекулы **IIa** (M = Cu)

Для металлокомплекса **IIa** (M = Cu) выполнен РСА (см. рисунок). В centrosymmetric молекуле атом меди координирован двумя лигандами бидентатно-хелатно (Cu-N 1,919, 2,002 Å) с формированием плоских шестичленных металлоциклов. В той же плоскости находится сопряженный с металлоциклом по связи C(15)–C(20) шестичленный цикл, а два фенильных кольца, объединенные группировкой N(2)–N(4) составляют вторую плоскую систему. Угол между плоскостями составляет 40°. Координационный квадрат CuN_4 дополняется до бипирамиды двумя противоположащими атомами азота на удлинённом расстоянии Cu-N(2) 2,525 Å.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (грант НШ – 274.2014.3), РФФИ (гранты № 14-03-31419 мол_a, 13-03-00171a).

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИМЕРАМИ ПО ДАННЫМ ЭПР

А.В. Михайлова, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

РАН, г. Москва, Россия

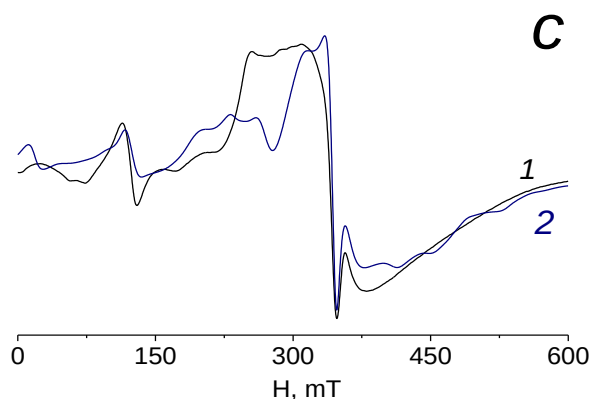
Институт общей и неорганической химии РАН,

г. Москва, Россия

minin@igic.ras.ru

Полимеры нового поколения получили широкое применение – это новые лекарственные средства, детоксиканты, сплавы, полупроводники и др. Перспективы их применения в качестве сорбентов в аналитической химии обусловлены многими причинами: на их основе разработаны эффективные методы разделения и концентрирования ионов металлов с низкими пределами обнаружения. Известно, что селективное и чувствительное изучение комплексообразования парамагнитных ионов с полимерами перспективно методом ЭПР. Поэтому цель работы – изучение комплексообразования ионов Cu(II) в присутствии ионов Gd(III) , V(IV) и Mn(II) с полиакриламидным гидрогелем (ГГ) и модифицированным волокнистым полимером. Для исследований использовали растворы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, MnCl_2 и Gd_2O_3 (10^{-3} – 10^{-4} М). Регистрацию ЭПР спектров осуществляли при 293 К на Bruker EMR EPR спектрометре X-частотного диапазона. Быстрый и точный количественный ЭПР-анализ стал доступен с появлением нового программного обеспечения, что позволяет определять абсолютное число неспаренных электронных спинов или их концентрацию в образце. Авторами предложена и успешно применена методика подготовки жидких проб сорбцией элементов в фазу полимера [1]; сорбцию ионов элементов проводили в статических условиях. Для этого в раствор 25 мл добавляли 0.1–0.2 г гидрогеля. После гидрогель высушивали. Выбор системы $[\text{Cu(II)}+\text{Gd(III)}]$ сделан на основании различных параметров спин-гамильтониана для Cu(II) и Gd(III) , т.е. спектры ЭПР не «закрывают» друг друга. Получив спектры ЭПР индивидуальных соединений и построив их теоретические аналоги, нетрудно путем компьютерного моделирования найти их относительные количества в смеси. Далее

показаны экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР соединений Gd(III) и меди с ГГ при совместном присутствии.



Анализ спектров позволяет сделать следующие выводы. Неожиданным оказался вид спектра для Gd(III). Наблюдаемый спектр широкий и имеет протяженность от нескольких сотен до ~5000 Гс. Если ион со спином $S \geq 1$ находится в окружении с симметрией ниже кубической, состояния с различными проекциями электронного спина на выделенную ось имеют различную энергию даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Эта ситуация характерна для высокоспиновых ионов: Fe(III), Mn(II) и Gd(III). Далее, спектр ЭПР меди в ГГ отражает присутствие как минимум двух соединений меди с разным координационным окружением. И, наконец, спектр (с, 1) не является суперпозицией спектров индивидуальных спектров, как предполагалось изначально. По-видимому, при сорбции ионов металлов функциональными группами ГГ, они образуют более сложные (например, кластеризованные) соединения, в которых не исключаются обменные взаимодействия. Что и определяет сложный вид спектра.

Работа выполнена при поддержке ПФИ Президиума РАН № 9 «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» (координатор академик Ю.А. Золотов).

1. Щербакова Я.И., Ефимов Н.Н., Михайлова А.В., Саввин С.Б., Минин В.В. Особенности комплексообразования переходных металлов с гидрогелями // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 7.

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ Ni, НАНЕСЕННЫХ НА НАНОГРАНУЛЫ АЛМАЗА

*С.С. Подсухина¹, А.В. Козинкин¹, В.Г. Власенко¹,
О.В. Куликова¹, О.В. Попков², Г.Ю. Юрков²*

*¹НИИ физики Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

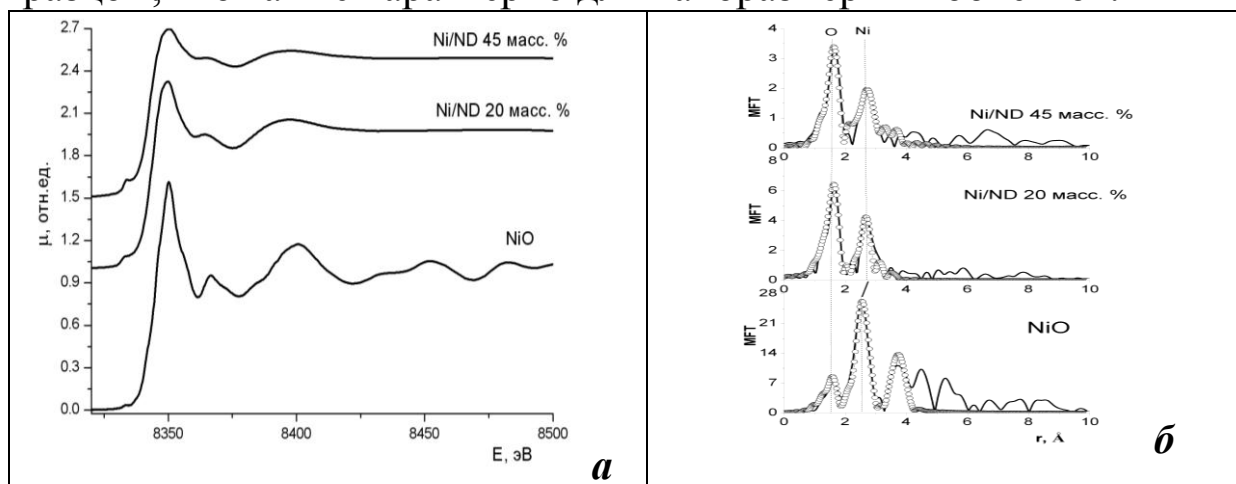
*²Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия
svetlanapodsukhina@gmail.com*

Методами рентгеновской спектроскопии поглощения проведено исследование локального атомного строения образцов наночастиц никеля, стабилизированных на поверхности микрогранул ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза (Ni/УДА). Рентгеновские Ni K- края поглощения получены в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва).

На рис. 1а показаны XANES Ni K-краев образцов Ni/УДА с концентрациями Ni 20 и 45 масс.% и стандарта NiO. XANES обоих образцов имеют структуру, близкую к XANES NiO. Основными отличиями являются уменьшение амплитуды колебаний коэффициента поглощения, что определяется уменьшением КЧ и/или увеличением фактора Дебая-Валлера при переходе от кристаллического соединения к наночастицам.

Модуль Фурье-преобразования (МФП) EXAFS Ni K-краев образцов и NiO показаны на рис.1б. Из сопоставления МФП этих образцов видно, что в отличие от МФП NiO, где проявляются несколько КС с радиусами более 5 Å на расстояниях, соответствующих кубической ячейке этого соединения с поправкой на фазовый сдвиг, в МФП образцов видны только два пика, соответствующих двум ближайшим КС. Такие изменения в МФП характерны для наноразмерных образцов. Количественные характеристики параметров КС в образцах получены из анализа EXAFS Ni K-краев, которые приведены в таблице. Полученные значения расстояний Ni-O для обоих образцов близки и равны таковым значениям в NiO с точностью до ошибки эксперимента. Однако КЧ для первой КС значительно меньше, чем в NiO, кроме того для образца с концентрацией Ni 45 масс.% КЧ в два раза меньше,

чем в образце с концентрацией 20 масс.%. Можно сделать вывод, что исследованные образцы состоят из наноразмерных частиц, причем размеры частиц в образце с более высокой концентрацией никеля меньше, чем в менее концентрированном. Вторая КС в обоих образцах имеет также очень низкие КЧ и расстояния Ni-Ni значительно более длинные по сравнению с кристаллическим образцом, что также характерно для наноразмерных объектов.



XANES Ni K-краев синтезированных образцов и стандарта NiO (а) и МФП EXAFS Ni K-краев синтезированных образцов Ni/УДА и стандарта NiO (б)

Параметры локальной структуры синтезированных образцов и стандарта NiO. (R – межатомные расстояния, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, Q – функция качества подгонки)

Образец	N	R, Å	σ^2 , Å ²	КС	Q, %
NiO	6	2,07 (2,0886)	0,0070	O	1,3
	12	2,96 (2,9537)	0,0060	Ni	
	8	3,60 (3,6175)	0,0070	O	
	6	4,18 (4,1771)	0,0060	Ni	
Образец 1, концентрация Ni 20 масс.%	3,5	2,06	0,0057	O	3,9
	2	3,09	0,0085	Ni	
	2	3,59	0,0057	O	
Образец 2, концентрация Ni 45 масс.%	1,8	2,07	0,0062	O	3,4
	1	3,16	0,0085	Ni	

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЗОЧНЫХ СЛОЕВ, ОБРАЗОВАВШИХСЯ В ПРИСУТСТВИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.Г. Пономаренко¹, Т.А. Ширяева¹, С.Б. Зайченко¹,
А.Г. Калмыкова¹, В.А. Четверикова², А.В. Бурлов¹*

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,

г. Ростов-на-Дону, Россия

agronomarenko@sfedu.ru

² Химический факультет Южного федерального университета,

г. Ростов-на-Дону, Россия

verachet@mail.ru

В процессе трения на сопряженных поверхностях образуются тонкие смазочные слои сложного состава, которые реально участвуют в физическом контакте и определяют трибохимические характеристики масла. Толщина смазочных слоев находится в пределах от нанометров до микрометров. Нагрузочные свойства масел зависят от адгезионной и когезионной прочности пленок, а коэффициент трения – от их физического строения и химического состава. Формирование смазочных слоев производится в процессе приработки трущейся пары за счет трибохимических процессов из компонентов смазочной среды и металлов поверхностей трения.

Наиболее интересные результаты с точки зрения трибологии получены в случаях реализации эффекта «безызнасного трения», когда износ пары трения практически нулевой, а коэффициент трения снижается на порядки.

Подобный эффект наблюдался для смазочных композиций, содержащих координационные соединения переходных металлов [1, 2]. Нами исследованы состав и структура смазочных слоев в композициях, содержащих комплексы меди, никеля, кобальта и цинка. Методами ИКС НПВО, оптической и электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии исследованы смазочные слои для пары трения сталь – сталь. Показано, что смазочные слои представляют собой полимерный гель, содержащий

компоненты масла, сложного эфира и координационных соединений, а также наноразмерные частицы переходного металла.

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.

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

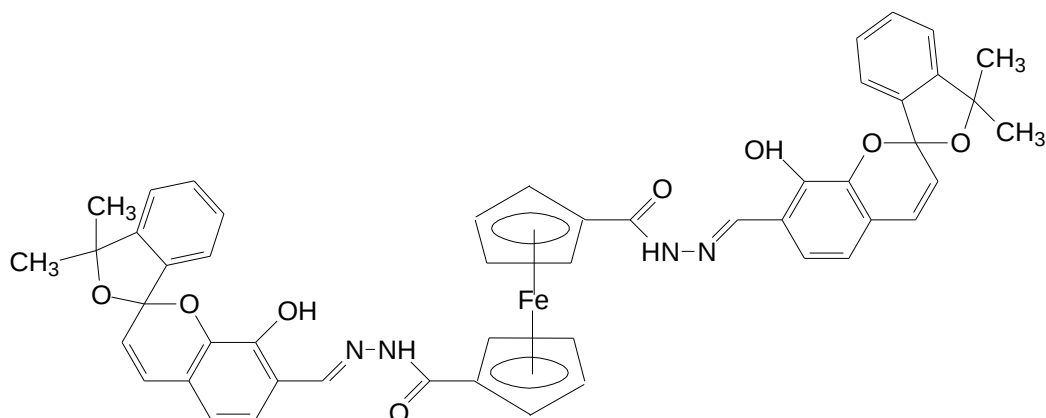
НОВЫЙ 3,3-ДИМЕТИЛ-7-ГИДРОКСИ-8-ФОРМИЛ-[2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2,1-[2]-ОКСАИНДАН]БИС-ФЕРРОЦЕНОИЛ ГИДРАЗОН: СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

***Е.А. Распопова, А.О. Буланов, Л.Д. Попов, А.Н. Морозов,
И.Н. Щербаков, В.А. Коган***

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
Bob_1999@mail.ru*

Ранее нами был описан новый ферроценоил гидразон 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана] [1], а также его спектральные свойства [2].

Продолжение начатых исследований позволило нам получить новое металлоценовое производное 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана] путем конденсации его с дигидразидом ферроцендикарбоновой кислоты.



Состав и строение полученных тиосемикарбазонов и комплексных соединений на их основе установлены методами ^1H ЯМР, ИК-спектроскопии. Исследованы фотохимические свойства в растворе. Проведены спектрофотометрические измерения (фотостационарные спектры) исследуемых соединений, изучена кинетика процессов фотоокрашивания, обесцвечивания фотоиндуцированной формы.

1. Распопова Е.А., Морозов А.Н. и др. Новая лигандная система на основе ферроценоил гидразона 7'-гидрокси-3-метил-8'-формил-3,4-дигидро-2[Н]-1,3-бензоксазин-2-спиро-2(Н)-хромена // Журнал общей химии. 2012. Т. 82, № 8. С. 1396–1399.

2. Попов Л.Д., А.О. Буланов и др. Синтез новых спиропиранов и исследование влияния природы заместителей на их фотохромизм и комплексообразование // Журнал общей химии. 2012. Т. 82, № 8 С. 1396–1399.

ОСОБЕННОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) С АЗОМЕТИНОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Л.П. Ардашева

*Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров, г. Санкт-Петербург,
Россия*

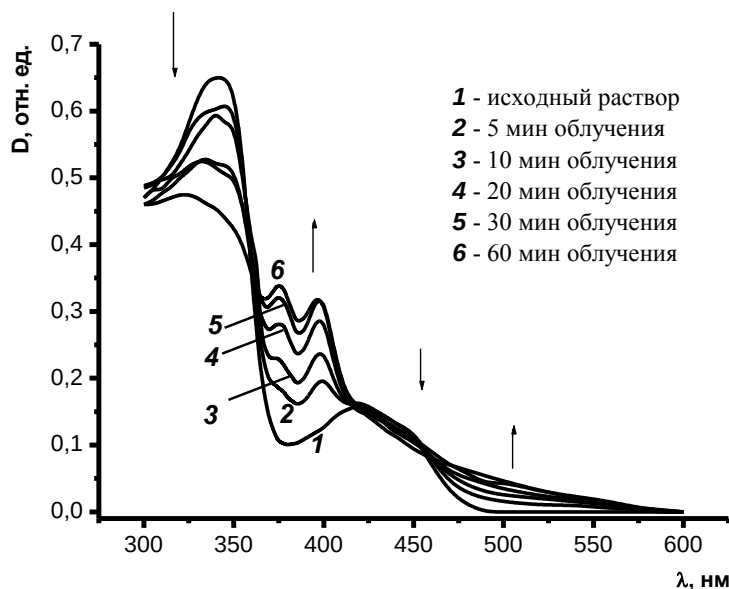
L_ardasheva@mail.ru

Выбор моделей, методик синтеза и методов исследования в химии сверхмолекул сфокусирован на задачах, связанных с фо-

тохимией, конверсией солнечной энергии, а также с проблемами развития теории фото- и электроиндуцированного переноса заряда в организованных молекулярных системах. Одними из наиболее привлекательных для создания фотоактивных полиядерных систем остаются плоскоквадратные комплексы Pt(II) и Pd(II), в том числе с лигандами типа Salen.

Ранее [1] был сделан вывод о том, что протекающая в растворах [Pt(Salen)] бимолекулярная фотохимическая реакция сопровождается образованием единственного продукта – димера, который характеризуется люминесцентной активностью. Предполагалось, что одной из возможных фотохимических реакций, приводящих к образованию димерного продукта, может быть реакция межмолекулярной фотоциклизации. Также была обнаружена фотохимическая активность и для гомологов [Pt(Salen)] [2].

Установлено, что комплексы [Pt(3-MeOSalen)] и [Pt(3-MeOSaltMe)] фотоактивны в растворах при $T = 298$ (см. рисунок). Наличие трех изобестических точек при $\lambda = 358, 416$ и 456 нм для [Pt(3-MeOSalen)], сохраняющих свое положение в течение 60 мин облучения, свидетельствует об образовании только одного продукта фотолиза. В работе обсуждены результаты исследования влияния энергии и интенсивности светового потока, концентрации мономерного комплекса и природы растворителя на скорость протекания фотохимической реакции. Так, значения квантового выхода фотореакции с участием [Pt(3-MeOSalen)] после 20 мин облучения составили $1,1 \cdot 10^{-1}$, $4,6 \cdot 10^{-2}$ и $2,1 \cdot 10^{-2}$ моль·Эйнштейн⁻¹ при $I = 6,1 \cdot 10^{-10}$, $2,2 \cdot 10^{-9}$ и $5,9 \cdot 10^{-9}$ Эйнштейн·с⁻¹ соответственно (см. рисунок). Высказано предположение, что фотохимическая реакция протекает из низшего долгоживущего триплетного электронно-возбужденного состояния, а синглетное подвергается тушению. В то же время увеличение времени фотолиза раствора комплекса [Pt(3-MeOSaltMe)] при прочих равных условиях приводит лишь к незначительному понижению оптической плотности в области 380–460 нм. При этом ни новых полос поглощения, ни сколько-нибудь явно заметного повышения оптической плотности в других областях спектра поглощения не наблюдается.



Зависимость электронного спектра поглощения $3,83 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса $[\text{Pt}(3\text{-MeOSalen})]$ в CH_3CN от времени облучения: $T = 298 \text{ K}$, $\lambda_{\text{обл}} = 436 \text{ нм}$, $I = 5 \cdot 10^{-9} \text{ Эйнштейн} \cdot \text{с}^{-1}$, $V_{\text{р-ра}} = 3 \text{ мл}$, $l = 1 \text{ см}$

Снижение эффективности протекания фотохимической реакции в ряду $[\text{Pt}(\text{Salen})] > [\text{Pt}(3\text{-MeOSalen})] > [\text{Pt}(3\text{-MeOSaltMe})]$ связывается с уменьшением π -акцепторных свойств соответствующих лигандов.

1. Шагисултанова Г.А., Ардашева Л.П. Фотохимия и спектрально-люминесцентные свойства растворов комплексного соединения платины(II) с бис(салицилиден)этилендиамином // Координационная химия 1999. Т. 25, № 11. С. 843–849.

2. Ардашева Л.П., Шагисултанова Г.А. Фотохимия растворов комплексных соединений платины(II) с лигандами Salpn-1,2 и Salpn-1,3 // Координационная химия 2005. Т. 31, № 8. С. 612–617.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СПИРОПИРАНА ХИНОЛИНОВОГО РЯДА С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.А. Старикова¹, А.В. Чернышев¹, Н.А. Волошин²,
Р.М. Миняев¹*

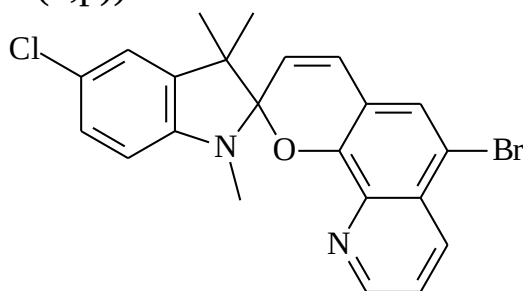
¹*НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, пр. Стачки 194/2, г. Ростов-на-Дону, 344090*

²*Южный научный центр Российской академии наук,
пр. Чехова, 41, г. Ростов-на-Дону, 344006
alstar@ipoc.sfedu.ru*

Благодаря уникальным фотохромным свойствам спироциклические соединения нашли применение в качестве сред для оптических перезаписываемых дисков большой емкости и защиты органов зрения от солнечного излучения [1,2]. Возросший в последние годы интерес к изучению таких соединений обусловлен возможностью построения на их основе высокочувствительных фотодинамических хемосенсоров для экспресс-определения ионов тяжелых металлов, а также их свойствами эффективных молекулярных переключателей, в том числе с магнитной функцией отклика [3].

При изучении ионохромизма хинолинсодержащих спиропиранов было показано, что введение в их молекулы дополнительных донорных центров способствует формированию комплексов хелатного типа за счет участия в координации карбонильного атома кислорода в мероцианиновой структуре.

С целью изучения строения комплексов хинолиноспиропирана **1** с ионами кобальта, никеля, меди и цинка было проведено квантово-химическое исследование методом теории функционала плотности (B3LYP*/6-311++G(d,p)).



1

Результаты расчетов координационных соединений металлов, включающих одну или две молекулы хинолиноспиропираниндолина, показали, что комплексообразование приводит к формированию бисхелатных структур только с открытыми формами спиросоединения, т. е. полностью смещает равновесие, фиксируемое в растворах некоординированных спиропиранов [4]. Это связано с дестабилизацией спироузла вследствие координации иона металла к атому кислорода пиранового цикла, способствующей его раскрытию.

Спектроскопическое кинетическое исследование ацетоновых растворов хинолиноспиропирана **1** показало интенсивное окрашивание при добавлении небольшого количества солей ионов металлов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в отсутствие УФ-облучения, а при эквимольном соотношении исходных компонентов наблюдается углубление окраски растворов, содержащих указанные катионы.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают предсказанные расчетами результаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант № СП-1718.2013.5).

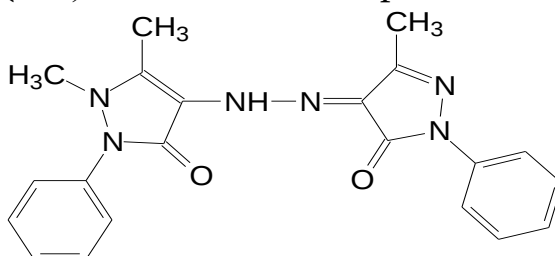
1. Brown G.H. (Ed.) *Techniques of Chemistry*, Vol. III: Photochromism. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1971.
2. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. *Фотохромизм и его применение*. М.: Химия, 1977.
3. Kawata S., Kawata Y. Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100.
4. Hobley J., Malatesta V. Energy barrier to TTC-TTT isomerisation for the merocyanine of a photochromic spiropyran // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛПИРАЗОЛОНА-5 С *s*-, *p*- И *d*- МЕТАЛЛАМИ

*С.Б. Страшнова, Нгуен Ван, Русул Алабода, О.В. Авраменко,
О.В. Ковальчукова*

*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
sstrashnova@mail.ru*

Спектрофотометрическим титрованием изучены процессы комплексообразования в этанольных растворах 4-(2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенилпиразолидинил)гидразоно)-3-метил-1-фенилпиразолона-5 (НЛ) с катионами *s*-, *p*- и *d*-металлов.



Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Varian Cary 50 в UV-области в кюветах с шириной 1 см в этанольных растворах в интервале pH от 4,5 до 11,6. Концентрации подбирались индивидуально для каждого соединения. Для определения состава комплексов в растворах использовали метод насыщения. Константы образования координационных соединений рассчитывали по стандартной методике [1]. Константы протонирования лиганда определяли спектрофотометрически по методике [2]. ЭСП нейтрального раствора НЛ характеризуется наличием двух полос поглощения в области 421 и 246 нм. При титровании его щелочью в интервале pH 6,92–11,50 наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения (ДП) на 8 нм и появление длинноволнового плеча. Изобестические точки в спектре указывают на равновесие нейтральной и анионной форм лиганда в растворе. Постепенное добавление раствора соли металла к раствору НЛ приводит к увеличению интенсивности ДП с небольшим батохромным сдвигом. Изменения такого типа объясняют нарушением плоскостного строения остова молекулы при депро-

тонировании, что приводит к гипсохромному сдвигу ДП. В процессе комплексообразования плоскостное строение сохраняется за счет хелатообразования, и ДП смещается bathochromно. Состав комплексов в растворах и константы образования приведены в таблице, где $\lambda_{\max}$ – значение пика интенсивности поглощения в спектре, n – рассчитанное число лигандов в комплексе, β – константа устойчивости комплекса, величина $\lg\beta/n$ характеризует стабильность координационной связи.

Состав и устойчивость комплексов *s*-, *p*- и *d*-металлов с HL в растворах, положение максимума ДП в ЭСП

M^{n+}	$\lambda_{\max}$, нм	n	$\lg\beta$	$\frac{\lg\beta}{n}$
Ag^+	426,0	1	8,00	8,00
Al^{3+}	424,1	1	8,40	8,40
Ca^{2+}	425,0	2	14,12	7,06
Cd^{2+-}	427,0	2	13,33	6,66
Co^{2+}	422,1	2	14,46	7,23
Cr^{3+}	424,0	3	19,34	6,45
Cu^{2+-}	430,9	2	14,32	7,16
Fe^{2+}	414,9	2	11,98	5,99
Ni^{2+}	421	2	13,27	6,64
Pt^{3+}	236,1	2	12,99	6,49
Zn^{2+}	426,9	2	14,86	7,43

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 13–03–00079.

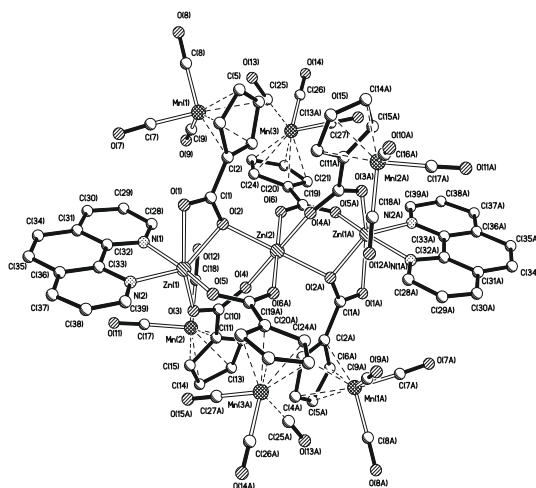
1. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М., 1989. С. 549.
2. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л., 1964. С. 173.

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ АНИОН ЦИМАНТРЕН-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М.А. Уварова, М.А. Голубничая, А.А. Агешина, С.Е. Нефедов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Yak_marin@mail.ru

Карбоксилаты переходных металлов при взаимодействии с циментренкарбоневой кислотой $\text{Cr}(\text{COOH})\text{Mn}(\text{CO})_3$ могут давать комплексные соединения, содержащие несколько различных магнитных центров, а введение в них фенантролина или дипиридила позволяет ожидать интересных оптических свойств.

Показано, что взаимодействие комплексов $\text{Dipy/PhenM}(\text{OOCMe})_{2(3)}$ ($\text{M} = \text{Cu, Zn, Eu}$) с цимантренкарбоневой кислотой в ацетонитриле при комнатной температуре приводит к образованию мономерного комплекса $\text{PhenCu}((\text{OOC})\text{CrMn}(\text{CO})_3)$ (1), а в случае европия и цинка образуются би- (2) и трехъядерный (3) карбоксилатомостиковые комплексы соответственно.



Строение комплекса 3

Такие комплексы могут быть использованы как бидентатные лиганды по отношению к соединениям переходных металлов, содержащих лабильные анионы, например трифлаты. Так, получен биъядерный комплекс $[\text{Phen}_2\text{Cu}_2((\text{OOC})\text{CrMn}(\text{CO})_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Otf}_2$ (4) при взаимодействии (1) с $\text{PhenCu}(\text{Otf})_2$. Все полученные соединения изучены методами РСА и ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (14-03-00733, 14-03-00771, 13-03-90412) и Гранта президента МК-4452.2013.3

ЭПР КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ОТ СПИНОВОГО ГАМИЛЬТОНИАНА К ТЕОРЕТИЧЕСКОМУ СПЕКТРУ

Е.А. Уголкина, В.В. Минин

Институт общей и неорганической химии

им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва

ugolok11@trtk.ru

Спиновый гамильтониан (СГ) – это эффективный гамильтониан, зависящий от электронных и ядерных спинов атомов, входящих в комплексное соединение. Параметры СГ для экспериментальных спектров ЭПР получают, синтезируя теоретический спектр и сравнивая его с экспериментальным. В самом общем виде СГ можно записать как

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\alpha} \beta H g^{\alpha} S^{\alpha} - \sum_{\alpha} \beta^I H g^I I^{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{k,q} B_{\alpha k}^q O_{\alpha k}^q + \sum_{\alpha,\gamma} S^{\alpha} D^{\alpha\gamma} S^{\gamma} + \\ & + \sum_{\alpha,\gamma} S^{\alpha} A^{\alpha\gamma} I^{\gamma} + \sum_{\alpha} I^{\alpha} P^{\alpha} I^{\alpha} - 2 \sum_{\alpha,\gamma} J_{\alpha\gamma} S^{\alpha} S^{\gamma}, \end{aligned}$$

где два первых члена соответствуют электронному и ядерному зеемановскому взаимодействию спина с магнитным полем; третий член – для $S > 1/2$ расщепление уровней, вызванное косвенным влиянием кристаллического поля; четвертый – расщепление уровней, вызванное диполь-дипольным взаимодействием неспаренных электронов на различных центрах; пятый – сверхтонким взаимодействием, включая взаимодействие с ядерным спином на лигандах; шестой – квадрупольное ядерное взаимодействие; седьмой – изотропный обмен.

Существуют два основных метода решения СГ: прямая диагонализация матрицы СГ или применение теории возмущений, когда задачу для наиболее сильных взаимодействий решают точно, а остальные взаимодействия учитываются по теории возмущений.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ БИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ(III) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ N-ДОНОРАМИ

*И.Г. Фомина¹, В.И. Герасимова², Ю.С. Заворотный²,
Е.А. Чутко³, А.А. Михин⁴, А.Е. Гехман⁴, Ж.В. Доброхотова¹,
И.Л. Еременко¹*

¹*Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва,
Россия*

²*Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д.В.Скобелева МГУ им. М.В. Ломоносова,
г. Москва, Россия*

³*Институт проблем лазерных и информационных технологий
РАН, г.Троицк, Россия*

⁴*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва,
Россия
fomina@igic.ras.ru*

Молекулярные карбоксилаты лантаноидов с органическими лигандами обладают уникальными физико-химическими свойствами и являются перспективным классом химических соединений, на основе которых могут быть созданы современные молекулярные материалы с разнообразными функциональными характеристиками – магнитными, оптическими, сорбционными, каталитическими и другими и их сочетанием. Дизайн новых молекул подобного типа с разными атомами лантаноидов в металлоостове существенно расширяет область варьирования новых свойств молекулярного материала. Касаясь оптических свойств таких соединений, можно отметить, что в этом случае в молекулярной системе формируются конкурирующие каналы релаксации возбужденных состояний, что открывает перспективы для создания управляемых люминесцентных датчиков.

Для вновь синтезированных $(\text{bath})_2\text{SmTb}(\text{piv})_6 \cdot 2\text{EtOH}$ (1), $(\text{phen})_2\text{SmTb}(\text{piv})_6$ (2) и известных $(\text{bath})_2\text{Sm}_2(\text{piv})_6 \cdot 2\text{EtOH}$ (3) [1], $(\text{phen})_2\text{Sm}_2(\text{piv})_6$ (4) [1], $(\text{bath})_2\text{Tb}_2(\text{piv})_6 \cdot 1.5\text{EtOH}$ (5) [2], $(\text{phen})_2\text{Tb}_2(\text{piv})_6$ (6) [2], где $\text{piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2$, $\text{phen} = 1,10\text{-фенантролин}$, $\text{bath} = 4,7\text{-дифенил-1,10-фенантролин}$ выполнен анализ их фотолюминесцентных (ФЛ) свойств на основании спектров ФЛ, возбуждения ФЛ, рас-

сеяния, фосфоресценции, а также регистрации кинетики распада ФЛ. **1–6** охарактеризованы РСА, ДСК, ТГА. По данным масс-спектрометрии основным ($\geq 95\%$) металлосодержащим компонентом газовой фазы **1** и **2** являются молекулы $[\text{SmTb}(\text{piv})_6]$. Установлено, что под воздействием УФ-излучения наблюдаются синхронные изменения в спектрах ФЛ **1–6**: падение интенсивности полос ФЛ ионов Sm^{3+} и Tb^{3+} и перераспределение интенсивности широких полос лигандов bath и phen. Представлена упрощенная диаграмма внутримолекулярного переноса энергии в **1–6** и сделаны следующие основные выводы:

- в комплексах **3–6** перенос энергии идет по схеме $S_1 \rightarrow fff(\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$. Участие T_1 уровня проявляется только в $\text{Tb}(\text{bath})$, причем в виде тушения уровня 5D_4 ;

- присутствие ионов Tb^{3+} в **1–2** увеличивает эффективность свечения Sm^{3+} как минимум на порядок по сравнению с **3–4**, причем этот рост не связан с прямым переносом энергии с уровня $^5D_4(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow fff(\text{Sm}^{3+})$;

- присутствие ионов Sm^{3+} в **1–2** уменьшает эффективность свечения ионов Tb^{3+} в 3,5 раза в **1** и в 800 раз в **2** по сравнению с **5** и **6** соответственно;

- в комплексах **1–2** время затухания ионов Tb^{3+} при 300 К уменьшается минимум в 4,7 и 11 раз по сравнению с **5** и **6** соответственно. При 77 К характерные времена в **1–2** оказываются одинаковыми и увеличиваются до 1,3 мс, что объясняет сильный рост интенсивности ФЛ ионов Tb^{3+} при 77 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-00627, 13-03-00470, 13-03-12428), грантов Президента Российской Федерации (гранты НШ-1712.2014.3, НШ-4773.2014.3) и целевых программ Президиума РАН.

1. Fomina I.G., Dobrokhotoва Zh.V., Ilyukhin A.B., Aleksandrov G.G., Kazak V.O., Gehman A.E., Efimov N.N., Bogomyakov A.S., Zavorotny Y.S., Gerasimova V.I., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. // Polyhedron. 2013. Vol. 65. P. 152–160.

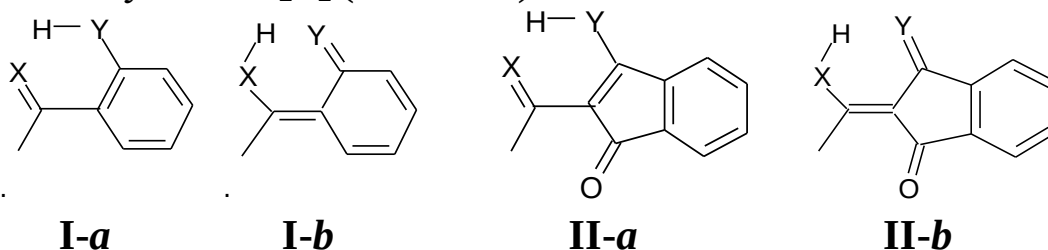
2. Fomina I.G. et al // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 2012. P. 3595.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ π -СОПРЯЖЕННЫХ О, О-ПРОТОТРОПНЫХ ТАУТОМЕРОВ И БИС-ХЕЛАТОВ Be(II) И Zn(II) НА ИХ ОСНОВЕ

Н.Н. Харабаев

НИИ физической и органической химии южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
kharabayev@ipoc.sfedu.ru

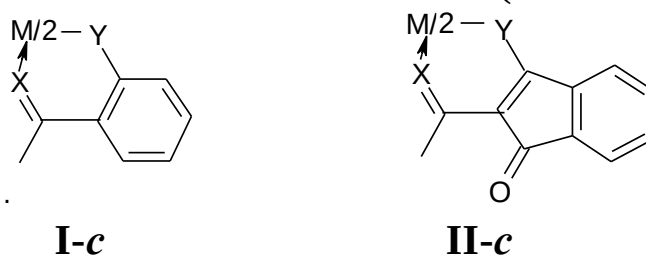
На примере бис-хелатных комплексов Be(II) и Zn(II) с гетероциклическими производными кетонов **I**, **II** изучено влияние предпочтительности той или иной (**a**- или **b**-) таутомерной формы исходных донорных молекул **I** и **II** на структурные параметры координационного узла MX_2Y_2 ($X = Y = O$) комплексов **I-c**, **II-c**.



Неэмпирическим методом RHF/6-311++G(d,p) проведены расчеты **a**- и **b**-таутомерных форм кетонов **I** и **II** ($X = Y = O$).

Для гидроксифенилпроизводных кетонов (**I**) обнаруживается только **a**-таутомерная форма, а для индандионовых производных кетонов (**II**), напротив, предпочтительной является **b**-таутомерная форма, которая выгоднее **a**-формы на 4,6 ккал/моль.

Неэмпирическим методом RHF/6-311++G(d,p) проведены расчеты бериллиевых бис-хелатов **I-c** и **II-c** ($X = Y = O$).



M = Be(II), Zn(II)

Расчеты комплекса **I-c** (см. таблицу) показали смещение атома бериллия к донорному атому Y (длина связи Be–X больше длины связи Be–Y), что находится в соответствии с предпочтительной для исходной донорной молекулы **I** **a**-таутомерной формой со смещенным протоном к тому же донорному атому Y. В комплексе

II-c, напротив, атом бериллия смещен к донорному атому **X**, что также находится в соответствии с предпочтительной для исходной донорной молекулы **II** **b**-таутомерной формой со смещенным протоном к донорному атому **X**.

Длины связей (Å) в комплексах **I-c**, **II-c**

Комплексы	M = Be(II)		M = Zn(II)	
	Be – X	Be – Y	Zn – X	Zn – Y
	Be – O	Be – O	Zn – O	Zn – O
I-c	1,674	1,579	2,016	1,926
II-c	1,626	1,644	1,973	1,994

Молекулярные структуры цинковых комплексов **I-c**, **II-c** (**X = Y = O**) получены в рамках теории функционала плотности DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). Как и комплексы **Be(II)**, бис-хелатные комплексы **Zn(II)** с координационным узлом **ZnO₂O₂** имеют псевдотетраэдрическую конфигурацию. В рассчитанных структурных параметрах координационного узла **ZnX₂Y₂** (в длинах связей **Zn–X** и **Zn–Y**) проявляется та же, что и в комплексах **Be(II)**, связь между предпочтительной таутомерной формой исходных донорных молекул **I**, **II** и структурными особенностями координационного узла **MX₂Y₂** в металлокомплексах **I-c**, **II-c**. Во всех рассмотренных системах при переходе от комплексов **I-c** к комплексам **II-c** длина связи **M–X** уменьшается, а длина связи **M–Y** увеличивается, что соответствует смещению атома металла от атома **Y** к атому **X**, аналогично смещению протона при переходе от **a**- к **b**-таутомерной форме исходных донорных молекул **I** и **II**.

Таким образом, в результате проведенного квантово-химического исследования определена предпочтительная таутомерная форма π -сопряженных **O**, **O**-прототропных таутомеров гетероциклических производных кетонов и на примере бис-хелатных комплексов **Be(II)** и **Zn(II)** выявлена связь между предпочтительной таутомерной формой исходных донорных молекул и структурными особенностями координационного узла **MX₂Y₂** в металлокомплексах.

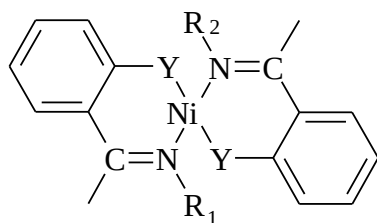
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОМЕТИНОВ

Н.Н. Харабаев

НИИ физической и органической химии южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

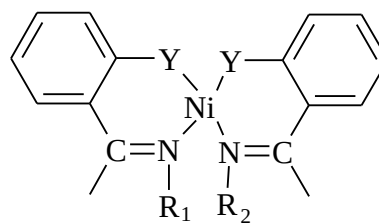
kharabayev@ipoc.sfedu.ru

В рамках метода DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) теории функционала плотности проведено квантово-химическое моделирование наблюдаемых стереозффектов лигандного окружения в бис-хелатах Ni(II) на основе ароматических азометинов. Экспериментально установлено, что для комплексов **1** в синглетном электронном состоянии характерна *транс*-плоская конфигурация узла NiN₂O₂ и *цис*-плоская конфигурации узла NiN₂S₂. В то же время аннелирование к хелатному циклу пятичленного гетероциклического фрагмента приводит к стабилизации высокоспиновых структур **2**, **3** с *псевдо*-тетраэдрическими координационными узлами NiN₂O₂ и NiN₂S₂.

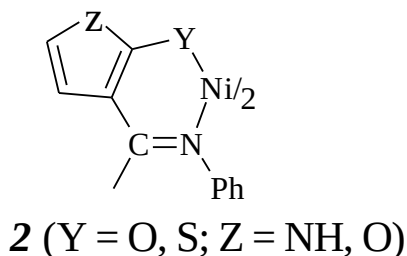


Транс-изомер

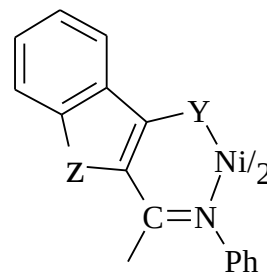
1 (Y = O, S; R₁, R₂ = H, Ph)



Цис-изомер



2 (Y = O, S; Z = NH, O)



3 (Y = O, S; Z = O, S)

Расчеты серии низкоспиновых изомеров комплексов **1** с *транс*- и *цис*-плоскими конфигурациями узла NiN₂Y₂ (Y = O, S) в различных сочетаниях заместителей R₁ и R₂ у атомов азота азометиновой группы (табл. 1) показали, что значительный перегиб металлоциклов по линии атомов N–Y (около 40°), снимающий стерические ограничения на реа-

лизацию *цис*-конфигурации узла NiN_2Y_2 , определяется прежде всего составом металлоциклов, а именно наличием атома серы и фенильных заместителей при азометиновом атоме азота ($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Ph}$).

Таблица 1

Углы φ_1 и φ_2 (град.) перегибов металлоциклов по линии $\text{N}-\text{Y}$ и относительные энергии ΔE (ккал/моль) стереоизомеров 1

Y	R ₁	R ₂		φ_1 (R ₁)	φ_2 (R ₂)	ΔE
Y = O	H	H	<i>транс</i> -	0,0	0,0	0,0
			<i>цис</i> -	0,0	0,0	8,7
Y = O	Ph	H	<i>транс</i> -	5,0	0,0	0,0
			<i>цис</i> -	11,0	0,0	5,9
Y = O	Ph	Ph	<i>транс</i> -	6,5	6,5	0,0
			<i>цис</i> -	22,0	22,0	8,2
Y = S	H	H	<i>транс</i> -	0,0	0,0	0,0
			<i>цис</i> -	8,0	8,0	5,9
Y = S	Ph	H	<i>транс</i> -	46,0	0,0	0,0
			<i>цис</i> -	39,0	10,0	0,6
Y = S	Ph	Ph	<i>транс</i> -	39,0	39,0	0,7
			<i>цис</i> -	39,5	39,5	0,0

Расчеты стереомоделей узла NiX_2Y_2 в виде *цис*- и *транс*-конфигураций дианионов $\text{NiH}_2(\text{F}^{-1})_2$ и $\text{NiH}_2(\text{Cl}^{-1})_2$ показали предпочтение *цис*-конфигурации тетракоординированных комплексов d^8 -металлов (для $\text{NiH}_2(\text{F}^{-1})_2$ разница полных энергий составила 10,3 ккал/моль, а для $\text{NiH}_2(\text{Cl}^{-1})_2$ – 15,6 ккал/моль).

Для комплексов 2, 3 основным явилось триплетное состояние с *псевдотетраэдрической* конфигурацией узла NiN_2Y_2 (табл. 2), что связано с увеличением внутрициклического валентного угла у атома металла при аннелировании пятичленных гетероциклов.

Таблица 2

Относительные энергии (ккал/моль) стереоизомеров 2, 3

Y	Конфигурация узла NiN_2Y_2	Комплексы 2		Комплексы 3	
		Z = NH	Z = O	Z = O	Z = S
Y = O	<i>цис</i> -	10,9	11,7	11,8	10,0
	<i>транс</i> -	5,1	6,2	6,1	4,3
	<i>тетраэдр</i> -	0,0	0,0	0,0	0,0
Y = S	<i>транс</i> -	10,3	9,8	9,3	7,2
	<i>цис</i> -	9,2	9,5	8,2	5,8
	<i>тетраэдр</i> -	0,0	0,0	0,0	0,0

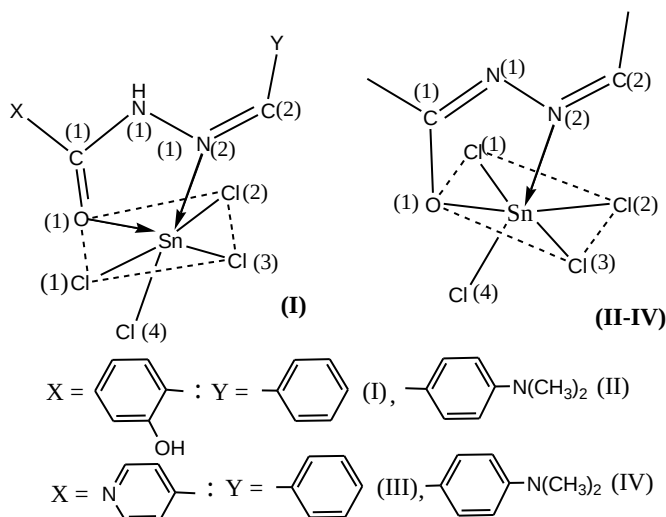
СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ SnCl_4 С САЛИЦИЛОИЛ- И ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНАМИ R-БЕНЗОЙНОГО АЛЬДЕГИДА ($R = \text{H}, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$)

Н.В. Шматкова¹, И.И. Сейфуллина¹, А.А. Корлюков²

¹Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
г. Одесса, Украина
nshmatkova@ukr.net

²Институт элементарорганических соединений РАН, г. Москва,
Россия
alex@xrlab.ineos.ac.ru

В ацетонитриле синтезированы комплексы SnCl_4 с салицилоил- и изоникотиноилгидразонами бензойного (2-ОН-НВb, Hlb) и диметиламинобензойного (2-ОН-НВdb, Hldb) альдегидов двух типов: молекулярный хелат $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-HBb})] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (**I**) и цвиттер-ионные соединения $[\text{SnCl}_4(2\text{-OH-Bdb} \cdot \text{H})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**II**), $[\text{SnCl}_4(\text{Ib} \cdot \text{H})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**III**), $[\text{SnCl}_4(\text{Idb} \cdot \text{H})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**IV**). Проведено рентгенодифракционное исследование монокристаллов (**I–IV**) и определена их молекулярная и кристаллическая структура. В (**I–IV**) реализуется одинаковый по составу октаэдрический полиэдр $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$ с различной формой лиганда: амидная (**I**), а при наличии (Npy или $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ заместителей – имидная (см. рисунок). В случае комплексов (**II–IV**) отрицательный заряд делокализован по фрагменту $-\text{N}=\text{C}-\text{O}$, его компенсация происходит за счёт протонирования атома (Npy и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) (при наличии двух атомов азота протонируется только Npy).



Схемы строения I–IV

Связи в фрагменте O(1)–C(1)–N(1) комплекса (**I**) соответствуют кетонной форме: длины O(1)–C(1) и C(1)–N(1) близки к среднестати-

стическим величинам $C=O$ и $C_{sp^3}-N$ в амидных группах (см таблицу). В **II–IV** структура лиганда отвечает енольной форме с некоторым вкладом кетонной: в фрагменте $O(1)-C(1)-N(1)$ длина связи $C(1)-N(1)$, особенно в (**II**), ближе к стандартной длине связи $C_{sp^3}-N$, чем к длине $C_{sp^2}=N$. В то же время длина $C(1)-O(1)$ – промежуточная между стандартной двойной связью $C=O$ и длинами связей в енолах и эфирах.

Таким образом, в цвиттер-ионных комплексах значительно удлиняется связь $C=O$ ($C(1)-O(1)$) и укорачивается $C(1)-N(1)$, что приводит к делокализации связей в фрагменте $O(1)-C(1)-N(1)$. В случае $[SnCl_4(Idb \cdot H)]$ (**IV**) это приводит к практически одинаковым длинам связей в $O(1)-C(1)-N(1)$.

Некоторые длины связей (Å) в структурах **I–IV**
и среднестатистические величины * для сравнения

Связь	I	II	III	IV	$C=O^*$	1, 265 в мочеvine
$O(1)-C(1)$	1,2640	1,305	1,294	1,304	$C-O^*$	1,333 / 1,354 в $C=C-OH$ / $C=C-O-Alk$
$C(1)-N(1)$	1,3428	1,323	1,310	1,309	$C_{sp^3}-N^*$	1,334
$N(1)-N(2)$	1,3798	1,386	1,389	1,386	$N_{sp^2}-N_{sp^3}^*$	1,401
$N(2)-C(2)$	1,289	1,290	1,285	1,310	$C_{sp^2}=N^*$	1,279
$Sn(1)-O(1)$	2,1490	2,077	2,105	2,101		
$Sn(1)-N(2)$	2,2835	2,221	2,221	2,175		

В фрагменте $N(1)-N(2)-C(2)$ комплексов **I–IV**, длины связей $N(1)-N(2)$ и $N(2)-C(2)$ в целом локализованы и близки к средним значениям для связей $N_{sp^2}-N_{sp^3}$ и $C_{sp^2}=N$. Однако и в этом фрагменте, независимо от формы лиганда, наблюдается делокализация электронной плотности за счёт сокращения связи $N(1)-N(2)$ и удлинения $N(2)-C(2)$. В случае **IV** длины $N=C$ оксиазинной и азометиновой групп выравниваются.

Проведено сравнение длин связей $Sn(1)-O(1)$ и $Sn(1)-N(2)$ в соответствии с положением полос их поглощения в ИК спектрах комплексов **I – IV**. Установлено влияние делокализации связей в фрагменте $O(1)-C(1)-N(1)-N(2)-C(2)$ на положение частот колебаний соответствующих функциональных групп в ИК спектрах комплексов **I–IV**: амидов **II**, **III** ($\delta(NH) + \nu(C-N)$), $\nu(C=N)$, $\nu(N-N)$ и колебаний фрагмента $-N=C-O$. Предложены соответствующие корреляции.

**ТРИ ТИПА СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАЯДЕРНЫХ
ПОЛИАНИОНОВ $\{[\text{Ge}(\mu\text{-O}/\text{OH})(\mu\text{-H}_m\text{Oedph})]_6\}^{6-2m}$; $m = 0, 1$;
 $\text{H}_4\text{Oedph} = 1\text{-ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВАЯ}$
КИСЛОТА**

В.С. Сергиенко, А.Б. Илюхин, А.В. Чураков

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

РАН, г. Москва, Россия

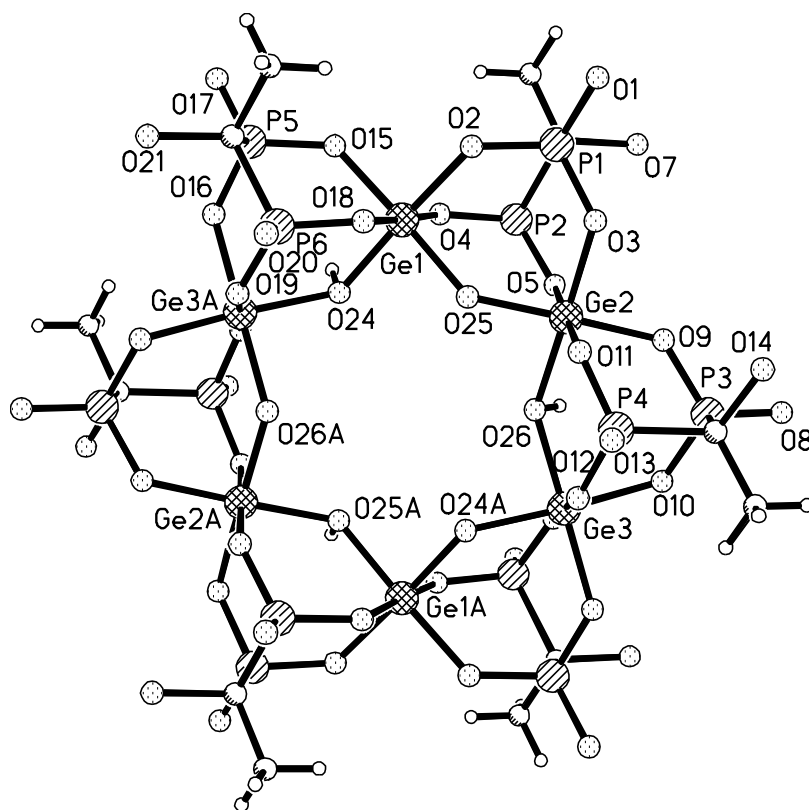
Sergienko@igic.ras.ru

Методом рентгеноструктурного анализа установлены три типа структуры соединений на основе гексаядерных полианионов (ПА) $\{[\text{Ge}(\mu\text{-O}/\text{OH})(\mu\text{-H}_m\text{Oedph})]_6\}^{6-2m}$; $m = 0, 1$ (см. рисунок):

1. Изолированные ПА (с катионами Mg^{2+} , Ba^{2+} , HPhen^+ , никотиновой кислоты и 8-гидроксихинолина).

2. ПА, объединенные в слои комплексными катионами $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

3. ПА, объединенные в каркас $[[\text{LnGe}_6(\mu\text{-Oedph})_6(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{6-}]_n$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tm}$) фрагментами $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4$.



ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С МЕТИЛФЕНИЛ КАРБАМАТОМ

*М.Б. Шундалов², Е.Ю. Бобкова¹, А.В. Глинистый²,
Н.Н. Костюк², М.А. Ксенофонтов¹, Л.Е. Островская¹*

*¹НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,
г. Минск, Беларусь*

*²Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь
shundalov@bsu.by*

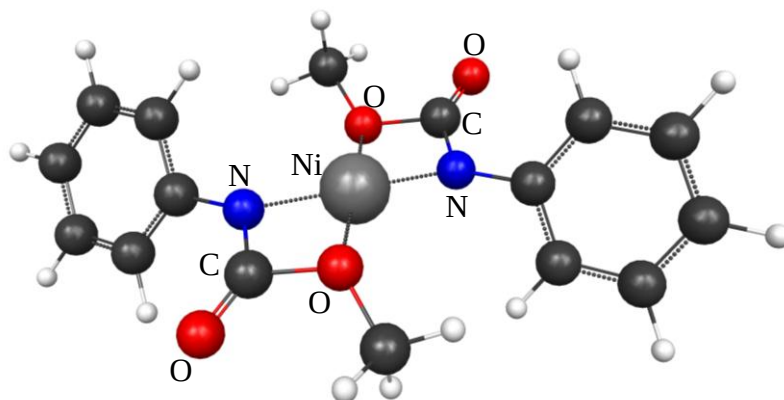
Особенности химического строения и геометрии газоструктурных элементов высокоэффективных сорбентов, разработанных в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ на основе пенополиуретанов, обеспечивают их уникальные способности поглощать нефть, жидкие нефтепродукты и другие, несмешивающиеся с водой углеводороды. Сорбенты нетоксичны для человека, флоры и фауны; эффективны в качестве сорбционно-фильтрующих материалов для очистки промышленных сточных вод до норм ПДК.

Исследования показали, что данные сорбенты также демонстрируют возможности сорбции атомов и ионов тяжёлых металлов из водных растворов. Поскольку механизм такого процесса окончательно не установлен, рассмотрена возможность присоединения некоторых атомов 3d-металлов (Co, Ni, Cu, Zn) к уретановой группе. В качестве модели структурного фрагмента полиуретанового фильтра использовалась молекула метилфенил карбамата (МФК).

На основе квантово-химических DFT-расчётов показано, что МФК может образовывать комплексы с рядом металлов (Co, Ni, Cu, Zn) (см. рисунок). Расчёты выполнялись с использованием гибридного функционала B3LYP в приближении эффективного основного потенциала LANL2DZ для атомов металлов и полно-электронного базисного набора cc-pVDZ для других атомов. Принадлежность предполагаемых устойчивых конфигураций комплексов стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии проверялась расчётом гессииана.

По данным расчётов комплексы с Co(II), Ni(II), Zn(II) могут иметь тетрадентатную координацию. Порядок связи Me...N для этих металлов имеет близкие значения (0,65 для Co(II), 0,58 для

Ni(II), 0,56 для Zn(II)); порядок связи Me...O оказывается ниже: 0,39 для Co(II), 0,44 для Ni(II), 0,20 для Zn(II). В случае комплекса с Cu(II) порядок связи Cu...N оказывается равным 0,62, связь с кислородом не образуется, что говорит о вероятном в данном случае вхождении во внутреннюю координационную сферу нейтральных лигандов либо о возможном образовании полимерных связей.



Предполагаемая структура комплекса Ni с МФК

На основе рассчитанных колебательных ИК и КР спектров комплексов определены характерные спектральные признаки их образования: отсутствие полос и линий валентных и деформационных (полоса «амид II») колебаний N–H в высокочастотной и средней областях спектра соответственно, а также появление полос и линий валентных колебаний Me...N и Me...O ниже 1000 см^{-1} .

Таким образом, рассмотренные модели позволяют предположить возможность координации уретанового фрагмента с атомами 3d-металлов через атомы азота и кислорода без участия кислорода карбонила.

КОМПЛЕКС МЕДИ(II) С БИС-АЗОМЕТИНОМ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛА-2 И 4-ФОРМИЛ- 3-ГИДРОКСИКУМАРИНА

*И.Н. Щербаков¹, С.И. Левченков², Л.Д. Попов¹, А.А. Цатурян¹,
Г.Г. Александров³, В.В. Луков¹, В.А. Коган¹*

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

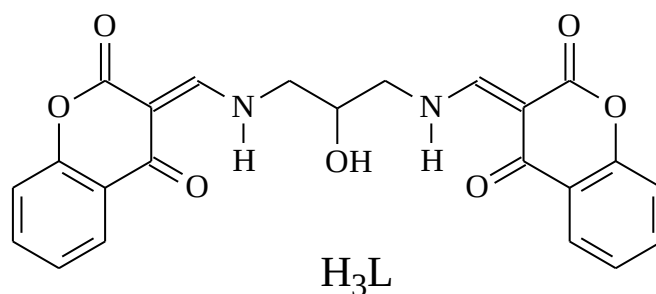
² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

РАН, г. Москва, Россия

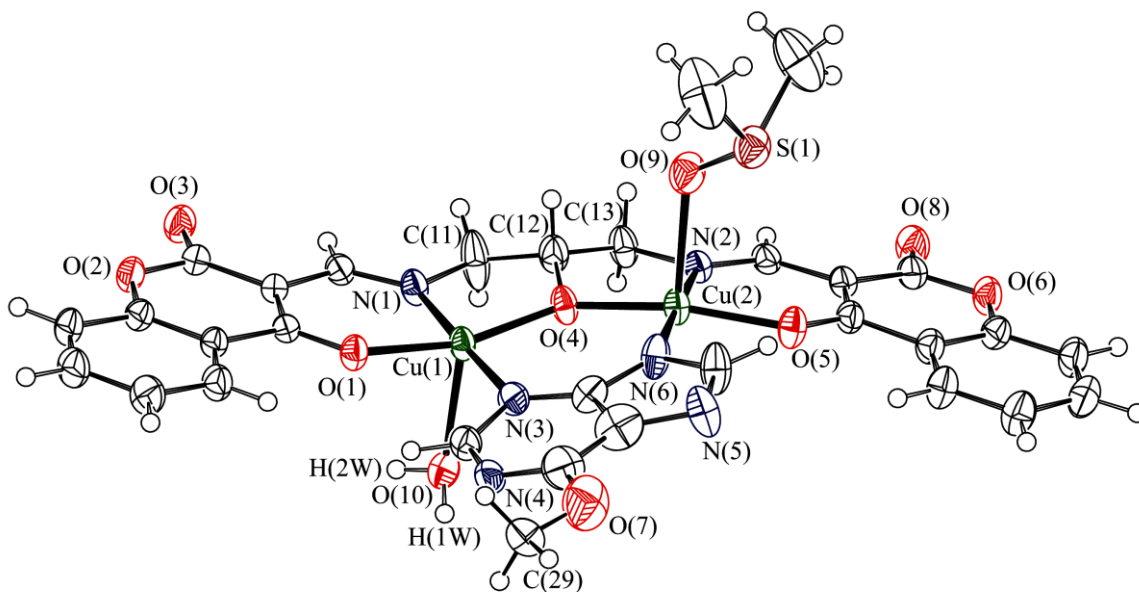
shcherbakov@sfedu.ru

По реакции Кнотта взаимодействием 4-гидроксикумарина с 1,3-диаминопропанолом-2 в присутствии триэтилортоформиата в среде ДМФА без выделения образующегося *in situ* 3-формил-4-гидроксикумарина синтезирован бис-азометин H₃L.



На основании данных ПМР спектроскопии показано, что H₃L существует в растворе в виде равновесной смеси *Z,Z*-, *E,Z*- и *E,E*-изомеров кетонаминного таутомера.

Взаимодействием бис-азометина H₃L с перхлоратом меди(II) в присутствии 6-метоксипурина с последующей перекристаллизацией из водного ДМСО получен комплекс I состава [Cu₂L(Mp)(H₂O)(DMSO)]. Данные ИК спектроскопии указывают на координацию бис-азометина H₃L в комплексе I в трижды депротонированной форме. Строение комплекса I установлено методом РСА. В биядерном комплексе бис-азометин находится в *E,E*-изомерной форме, координируя два иона меди; метоксипурилат-ион выступает экзогенным мостиком за счет координации через атомы азота N(3) и N(6) к ионам Cu(1) и Cu(2) соответственно. Оба иона меди находятся в координационном окружении, близком к квадратно-пирамидальному.



Молекулярная структура комплекса I

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости комплекса I показало, что между ионами меди(II) имеет место сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие. Величина параметра обменного взаимодействия $2J$ составляет 348 см^{-1} . И структура, и магнитные свойства комплекса I резко отличаются от таковых для ранее изученных аналогов с NCN' экзогенным мостиком, в которых обменный фрагмент находится в искаженной (*roof-shaped*) конформации, и имеет место обменное взаимодействие ферромагнитного типа.

Для теоретического изучения обменных взаимодействий в комплексе I проведен квантово-химический расчет параметров обмена $2J$ в рамках метода «нарушенной симметрии» для фиксированной (из данных РСА) и предварительно оптимизированной геометрии комплекса. Теоретическое значение $2J$, полученное для РСА-геометрии (-294 см^{-1}), удовлетворительно согласуется с экспериментальным. Оптимизация геометрии комплекса приводит к существенному понижению энергии состояний, при этом вычисленное значение $2J$ (-259 см^{-1}) оказывается в несколько худшем согласии с экспериментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-00788).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА U(VI) С 3-(4-КАРБОКИФЕНИЛАЗО)-ПЕНТАДИОНОМ-2,4

*Ф.Н. Бахманова, А.М. Магеррамов, Р.А. Алиева,
А.В. Курбанов, Ф.М. Чырагов*

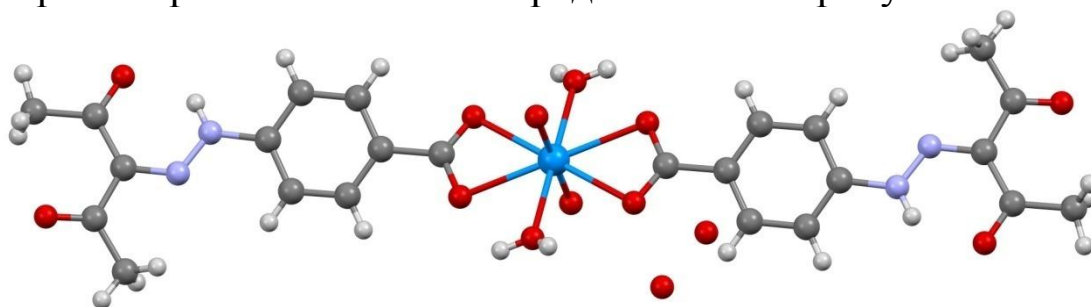
Бакинский государственный университет

г. Баку, Азербайджан

fidan_chem@rambler.ru

Рентгенно-структурным методом изучен монокристалл комплекса урана(VI). Синтезирован новый комплекс U(VI) с 3-(4-карбокифенилазо)-пентадион-2,4 (R). Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (МоK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование).

Методом РСА установлена молекулярная и кристаллическая структура этого соединения. Исследование соединения $\text{UO}_2(\text{R})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ методом РСА показало, что его кристаллическая структура состоит из дискретных одноядерных комплексов. Молекулярное строение комплекса представлено на рисунке.



Атом урана находится в окружении четырех атомов кислорода, принадлежащих двум молекулам 3-(4-карбокифенилазо)-пентадион-2,4, и двух атомов кислорода, принадлежащих воде, которые занимают экваториальную позицию. Присутствуют еще два атома кислорода уранильного иона, которые занимают аксиальные позиции (см. рисунок).

Таким образом, методом РСА установлено, что в результате синтеза, направленного на получение разнолигандного комплекса урана с 3-(4-карбокифенилазо)-пентадион-2,4, образовался хелатный комплекс.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

А.В. Беспалов, П.В. Бочтарев, В.Д. Буиклиский

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

bespalov-alex@mail.ru

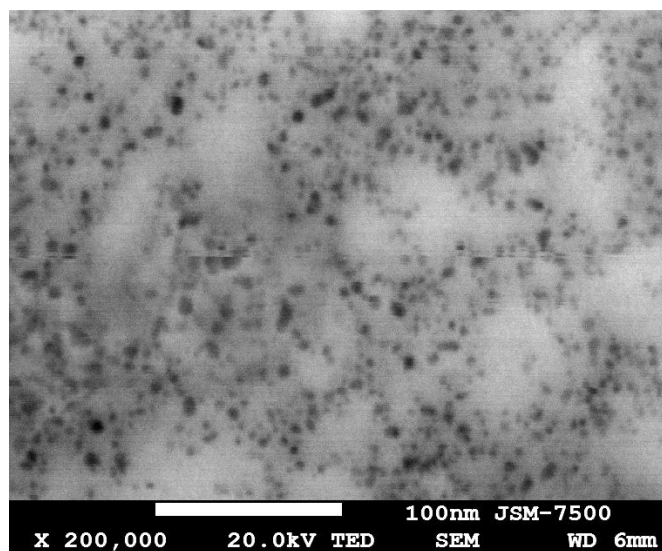
Многие металлы в наноразмерной форме обладают рядом уникальных свойств и находят все более широкое применение в различных областях науки и техники. Несмотря на достигнутые в последнее время успехи в области жидкофазного синтеза металлических наночастиц, проблема повышения агрегативной устойчивости получаемых золей решена далеко не полностью. Особенно актуален данный вопрос для неводных растворов, в которых вклад электростатических сил в стабилизацию наночастиц существенно уменьшается. Поэтому одной из важных задач современной нанохимии остается разработка препаративных способов получения и стабилизации металлических наночастиц в неводных системах.

Целью данной работы было получение и исследование золей серебра и палладия в диметилформамиде (ДМФА) с использованием в качестве стабилизатора простого полиэфира Лапрол-5003. Синтез наночастиц палладия осуществляли путем боргидридного восстановления; в качестве восстановителя катионов Ag^+ использовали непосредственно ДМФА [1]. Полученные золи серебра и палладия были исследованы при помощи электронной микроскопии и оптической спектроскопии поглощения.

В спектре золя палладия наблюдаются полосы при 273, 325 и 370 нм на фоне общего роста поглощения по мере продвижения в УФ-область. На электронных микрофотографиях данного золя присутствуют как отдельные наночастицы палладия со средним диаметром 5 ± 3 нм, так и более крупные объекты неправильной формы, образовавшиеся, по всей видимости, в результате агрегации нескольких частиц (см. рисунок).

Спектры золей серебра содержат ярко выраженную полосу с максимумом при 412 нм, обусловленную плазмонным поглощением металлических наночастиц. Электронно-микроскопические исследования показали наличие в исследуемой системе наноча-

стиц серебра с довольно узким распределением по размеру (4 ± 2 нм). Таким образом, средний диаметр отдельных частиц серебра, стабилизированных Лапролом-5003 в среде ДМФА, меньше, чем полученных при помощи боргидридного восстановления в изопропанолe (14 ± 5 нм [2]).



Микрофотография наночастиц палладия

В результате проведенных исследований было установлено, что использование полиэфира Лапрол-5003 в качестве стабилизатора при химическом восстановлении серебра и палладия в среде ДМФА позволяет получать устойчивые золи металлов с узким распределением частиц по размеру.

1. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. Reduction of silver nanoparticles in DMF. Formation of monolayers and stable colloids // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72.

2. Буикликий В.Д., Беспалов А.В. Стабилизация наноразмерных частиц серебра в спиртовом растворе полиэфира // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. № 3.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЛИПОСОМ С ПОЛИМЕРАМИ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

И.М. Дейген, Е.В. Кудряшова

*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва,
Россия*

В представленной работе для создания стабилизированных липосомальных систем предложено использовать разветвленные сополимеры на основе хитозана, модифицированного цепями ПЭГ. Для придания липосомальной системе эффекта активного нацеливания синтезировали конъюгаты хитозана с фолиевой кислотой (ФК), поскольку многие линии раковых клеток имеют на поверхности избыток фолатных рецепторов.

Цель представленного исследования – характеристика структуры и стабильности липосомальных комплексов с производными хитозана в сравнении с синтетическим полиэлектролитом с использованием в качестве модельного противоопухолевого средства доксорубина, модифицированного остатками стеариновой кислоты (Докс-Тр) для улучшения эффективности загрузки.

Молекулярный механизм образования комплексов анионных липосом с сополимерами изучен методами ИК-спектроскопии и DLS. Найдено, что синтезированные лиганды связываются с анионными группами липосом, вызывая увеличение размера липосом от 108 до 151–153 нм и нейтрализацию ξ -потенциала от 22,9 мВ до 0,203 и 0 мВ соответственно для комплексов с ПЭГ-хитозаном и хитозаном-ФК.

Показано, что взаимодействие между анионными липосомами, содержащими 20% кардиолипина (КЛ) и загруженными Докс-Тр с исследуемыми сополимерами, имеет электростатическую природу. Методом ИК-спектроскопии определены основные сайты связывания липосом с аминополисахаридами: фосфатные группы кардиолипина и карбонильные группы кардиолипина и

ДПФХ. Показано, что комплексы стабильны в интервале ионной силы от 0 до 0,2 М и в интервале температур от 15 до 40 С⁰.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что комплексообразование с ПЭГ-хитозаном приводит к стабилизации липосом против деформирования, агрегации и окисления. Комплексы липосом с сополимерами стабильны при хранении как минимум в течение 30 суток, в то время как несвязанные липосомы начинают агрегировать уже на 5-е сутки.

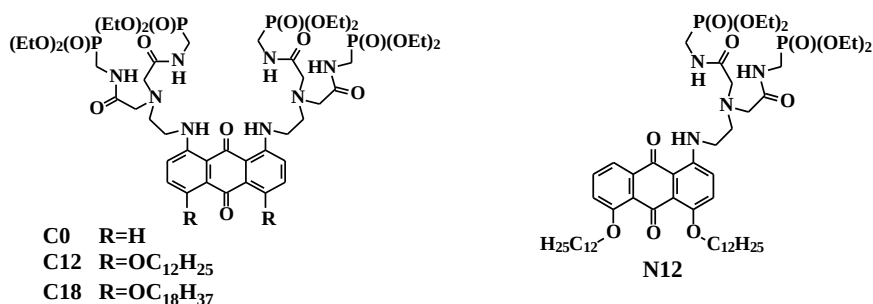
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АНТРАХИНОНОВЫХ ЛИГАНДОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ КАК ОСНОВА ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СЕНСОРОВ: ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ РАЗЛИЧНОГО УРОВНЯ СЛОЖНОСТИ

***Е.В. Ермакова¹, А.Г. Бессмертных-Лемён², Р. Гиляр²,
В.В. Арсланов¹***

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН, г. Москва, Россия
pcss_lab@mail.ru*

²*Institut de Chimie Mole'culaire de l'UniVersite' de Bourgogne
(ICMUB), CNRS, Dijon, France
roger.guilard@u-bourgogne.fr*

В результате природных процессов и жизнедеятельности человека содержание токсичных металлов в окружающей среде стремительно увеличивается, что может привести к катастрофическим последствиям. Особую опасность представляют катионы такого токсичного металла, как ртуть, способного отрицательно влиять на организм человека, приводя к нарушению основных метаболических процессов. В связи с этим актуальной задачей современной наносенсорики является разработка эффективных методов обнаружения этого опасного токсиканта как в окружающей среде, так и в человеческом организме. При этом миниатюризация сенсорных устройств позволяет расширить их области применения и уменьшить расход реагентов.



Структура лигандов

В данной работе представлен иерархический ряд лигандов (см. рисунок), обладающих высокой селективностью по отношению к Hg^{2+} . Проведенные ранее исследования процесса комплексообразования двух представителей этого ряда (**C0** и **C12**) с катионами ртути в водных растворах [1] методами электронной спектроскопии поглощения в УФ- и видимой области и ЯМР-спектроскопии продемонстрировали возможность визуального и спектрофотометрического определения Hg^{2+} . Это позволило перейти к конструированию их аналогов для тонкопленочных сенсорных систем.

С помощью направленного дизайна и синтеза лигандов с повышенной липофильностью (**C18** и **N12**) созданы высокоэффективные селективные жидкостные [2] и твердотельные пленочные сенсоры для определения катионов ртути в водных растворах без использования пробоподготовки с пределом обнаружения на уровне сотых долей ppm. Продemonстрировано влияние настройки гидрофильно-липофильного баланса молекул на аналитические способности лигандов. На основании детального анализа комплексообразующих свойств лигандов, иммобилизованных на жидких и твердых подложках, предложен механизм взаимодействия рецепторов с катионами ртути. Для быстрого полуколичественного определения Hg^{2+} на бытовом уровне разработаны полимерные композиции, на основе которых изготовлены пленки и тест-полоски.

Работа выполнена в рамках Ассоциированной международной лаборатории CNRS – РАН. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку работы (грант 12-03-93105 НЦНИЛ_a)

1. Ermakova E., Michalak J., Meyer M., Arslanov V., Tsivadze A., Guillard R. and Bessmertnykh-Lemeune A. Colorimetric Hg^{2+}

Sensing in Water: From Molecules toward Low-Cost Solid Devices // Organic letters. 2013. T. 15. №. 3. P. 662665.

2. Ranyuk E., Ermakova E. V., Bovigny L., Meyer M., Alla Bessmertnykh-Lemeune, Roger Guillard, Yoann Rousselin, Aslan Yu. Tsivadze, Vladimir V. Arslanov. Towards sensory Langmuir monolayers consisting of macrocyclic pentaaminoanthraquinone // New Journal of Chemistry. 2014. T. 38. № 1. P. 317329.

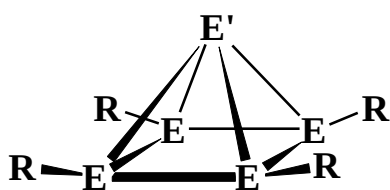
ОСОБЕННОСТИ ИК-СПЕКТРОВ ГИБРИДНЫХ ПИРАМИДАНОВ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

О.А. Гапуренко¹, В.Я. Ли², Р.М. Миняев¹, В.И. Минкин¹

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Россия, г. Ростов-на-Дону, Россия
gapur@ipoc.sfedu.ru

²Университет Цукубы, Япония, Ибараки 305-8571, г. Цукуба

Пирамидан **I** хорошо изучен теоретически [14], но до сих пор не получен экспериментально. Недавно были теоретически рассмотрены [5] и синтезированы некоторые его аналоги [6], а также предсказаны другие гибридные пирамиданы **II–IV**, представленные в данной работе.



I ($E = E' = C$)

II ($E = C$; $E' = Si, Ge, Sn, Pb$)

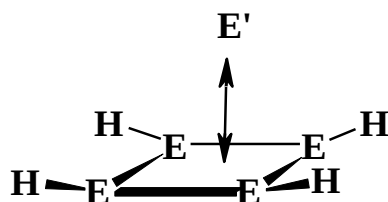
III ($E = Si$; $E' = C, Ge, Sn, Pb$)

IV ($E = Ge$; $E' = C, Si, Sn, Pb$)

Все рассмотренные соединения являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, однако не все сохраняют строгую пирамидальную структуру.

Для анализа колебательных спектров были рассмотрены модельные системы с $R = H$. У всех соединений, сохраняющих пирамидальную структуру, наиболее интенсивны вертикальные колебания апикального атома E' относительно основания с одно-

временными колебаниями атомов водорода в том же направлении:



В системах с нарушенной пирамидальной структурой наиболее интенсивны различные колебания (обычно 3 варианта) связей ЕН. Интенсивность других колебаний для этих соединений довольно мала.

Таким образом, с помощью ИК-спектров можно различать пирамидальные и искаженные структуры гибридных пирамидов **II–IV**.

Расчеты проводились в программе Gaussian03 [7] методом DFT в базисах 6-311+G**, DGDZVP (соединения с Sn), QZVP (соединения с Pb).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-92101).

1. Lewars E. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1998. Vol. 423. P. 173–188.
2. Lewars E. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2000. Vol. 507. P. 165–184.
3. Minkin V.I., Minyaev R.M., Hoffmann R. // Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 11. P. 869–892.
4. Минкин В.И., Миняев Р.М. // Доклады АН. 2002. Vol. 385. P. 502–506.
5. Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 2012. № 22. P. 8–10.
6. Lee V.Ya., Ito Y., Sekiguchi A., Gornitzka H., Gapurenko O.A., Minkin V.I., Minyaev R.M. // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 87948797.
7. Gaussian 03, Revision E.01: Frisch M.J. et al. (Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004).

СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ МНОГОПАЛУБНЫХ БИАДЕРНЫХ СЭНДВИЧЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

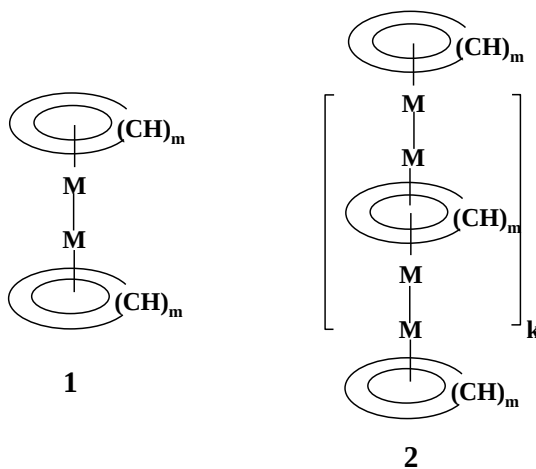
Т.Н. Грибанова, О.А. Гапуренко, Р.М. Миняев, В.И. Минкин

НИИ физической и органической химии

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

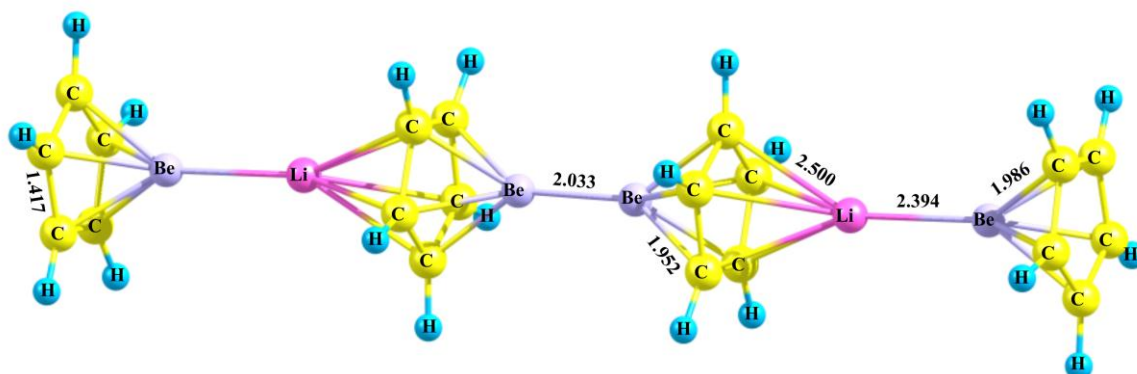
tn@ipoc.sfedu.ru

При помощи метода B3LYP/6-311+G** изучены устойчивость, структурные и энергетические характеристики простейших **1** и многопалубных **2** биядерных сэндвичевых производных щелочных и щелочноземельных металлов ($M = \text{Li, Na, K, Be, Mg, Ca}$; $m = 46$; $k = 13$), разработаны подходы к конструированию таких систем, проанализированы условия стерической и электронной стабилизации, а также коллективные процессы, реализующиеся в таких системах.



Как показали результаты расчетов, в рассмотренных многопалубных сэндвичевых соединениях формирование устойчивой электронной структуры обеспечивается в том случае, если сумма валентных электронов металла и π -электронов базальных циклов составляет $8n - 2$, где n – общее количество базальных циклов. Так, двухпалубные комплексы с двумя базальными циклами устойчивы при наличии 14 валентных электронов, трехпалубные – 22 валентных электронов, четырехпалубные – 30 валентных электронов.

нов и т.д. В качестве примера на рисунке представлена структура устойчивого 30-электронного четырехпалубного смешанного комплекса, включающего атомы бериллия и лития.



Структурные характеристики четырехпалубного смешанного биядерного комплекса **2** ($M = \text{Li, Be}$; $m = 5$; $k = 2$), рассчитанные методом B3LYP/6-311+G**

Согласно расчетам, в рассмотренных многопалубных сэндвичевых структурах реализуются процессы низкобарьерного синхронного внутреннего вращения базальных циклов, а также коллективные эффекты, связанные с изменением ароматических свойств системы при увеличении ее размера. Увеличение длины цепи сопровождается прогрессивным понижением энергетической щели между граничными орбиталями, что может открывать перспективы для конструирования проводящих полимерных материалов на основе рассмотренных систем.

При помощи анализа химических сдвигов ЯМР и индексов NICS проанализирована ароматичность изученных соединений. Вклад ароматической стабилизации определяется природой сэндвичевых атомов металла и уменьшается при движении вниз по группе Периодической системы.

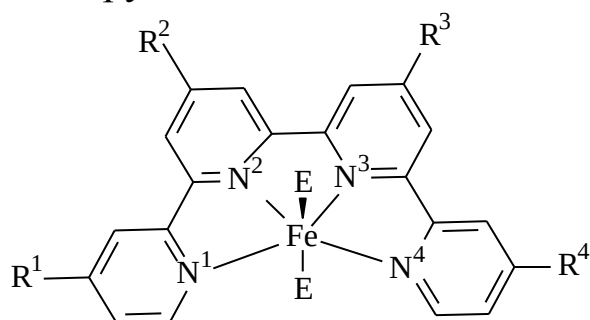
Работа выполнена в рамках реализации проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности (проект № 4.71.2014/К).

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА С ПОЛИПИРИДИЛЬНЫМ ЛИГАНДОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.А. Цатурян, В.А. Коган, И.Н. Щербаков, Т.В. Швыдко
Южный федеральный университет, химический факультет,
г. Ростов-на-Дону, Россия
caturyan@sfedu.ru

В последние годы возросшие энергетические потребности и озабоченность общества проблемами изменения климата привели к интенсификации работ в области возобновляемых источников энергии. Одно из наиболее перспективных направлений в области прямого преобразования солнечной энергии в электрическую – сенсibilизированные красителями солнечные элементы (DSSC – Dye-Sensitizer Solar Cells), впервые созданные в 1991 г. Теоретическое изучение физико-химических свойств подобных систем представляет собой одно из важнейших направлений координационной химии Dye-sensitized solar cell, сверхзадачей которого является получение фотоактивных комплексных соединений, обладающих способностью поглощать кванты света во всем видимом диапазоне и близком к ИК диапазоне спектра.

Другое важное свойство – способность активного комплекса хемосорбироваться на поверхности пористого полупроводника за счет так называемых якорных групп (COOH, SO₃H и др.). В настоящем сообщении приводятся результаты физико-химических исследований соединений типа 1, содержащие якорные группы.



- I - R¹=R²=R⁴=CH₃ R³=COOH
II - R¹=R⁴=CH₃ R²=R³=COOH
III - R¹=CH₃ R²=R³=R⁴=COOH
IV - R¹=R²=R³=R⁴=COOH

На основании квантовохимического моделирования (B3LYP/6-31G(d)) наиболее устойчивая геометрия исследован-

ных соединения I-IV представляет собой координационный полиэдр – слегка искаженный октаэдр, образованный четырьмя атомами азота полипиридилного лиганда и двумя атомами азота радонидных лигандов. Анализ порядков связей показал, что с увеличением числа карбоксильных групп в молекуле увеличивает порядок связей Fe-E.

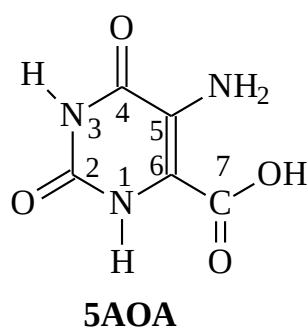
Увеличение числа карбоксильных групп оказывает влияние на разницу энергий ВЗМО и НСМО за счет понижения уровня НСМО. Вклад атомных орбиталей COOH-групп в НСМО составляет 1114%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-31570 мол_a).

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 5-АМИНО-ОРОТОВОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРИДОМ МЕДИ(II)

О.В. Закирьянова, В.Ю. Мишинкин, Ю.И. Муринов
*Институт органической химии Уфимского НЦ РАН, г.Уфа,
Россия*
murinov@anrb.ru

Известно, что некоторые 5,6-замещенные урацилы окисляются молекулярным кислородом в водных растворах в присутствии ионов металлов переменной валентности, в частности, меди [1].



С точки зрения изучения роли иона металла в окислении представляется важным исследование комплексообразования урацилов с ионами 3d-металлов.

В данной работе изучалось комплексообразование 5-аминооротовой кислоты (5АОА) с хлоридом меди (II) в ДМСО-d₆. Выбор растворителя обусловлен приемлемой растворимостью 5АОА. Для предотвращения окисления 5-аминооротовой кислоты раствор 5АОА и раствор хлорида меди(II) в ДМСО-d₆ продувались аргоном в течение 15 минут. Далее оба раствора смешивались в мольном соотношении 1:1, и регистрировался спектр ¹³C ЯМР.

Данные спектров ^{13}C ЯМР 5-аминооротовой кислоты и комплекса 5АОА с хлоридом меди(II) приведены в таблице.

Значения химических сдвигов атомов углерода (м.д.) в спектрах ^{13}C ЯМР 5-аминооротовой кислоты и комплекса 5АОА с хлоридом меди(II) (растворитель ДМСО- d_6)

Атом углерода	Химический сдвиг, м.д.		
	5АОА	5АОА: $\text{CuCl}_2=1:1$	$ \Delta\delta $
C_2	147,77	145,72	2,05
C_4	161,40	160,01	1,39
C_5	129,29	123,50	5,79
C_6	109,44	106,95	2,49
C_7	164,55	158,44	6,11

Из таблицы видно, что максимальное смещение химических сдвигов наблюдается у $\text{C}(5)$ и $\text{C}(7)$ атомов углерода. Кроме того, в спектре комплекса имеются уширения данных сигналов. При этом химические сдвиги атомов $\text{C}(2)$, $\text{C}(4)$ и $\text{C}(6)$ изменяются незначительно.

На основании полученных данных мы предполагаем образование комплекса с участием карбоксильной и аминогрупп.

Обсуждаются возможные структуры комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН №1.

1. Nugumanov T.R., Ivanov S.P., Starikova Z.A., Murinov Yu.I. // Mend. Commun. 2008. V. 18. № 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СПИРОПИРАНА БЕНЗОКСАЗИНОВОГО РЯДА

*М.Б. Лукьянова¹, И.В. Ожогин¹, Б.С. Лукьянов¹, Е.Л. Муханов¹,
О.А. Комиссарова¹, Л.В. Чепелева², С.О. Безуглый³, Р.В. Тюрин³*

*¹Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета,
Россия, г. Ростов-на-Дону, Россия*

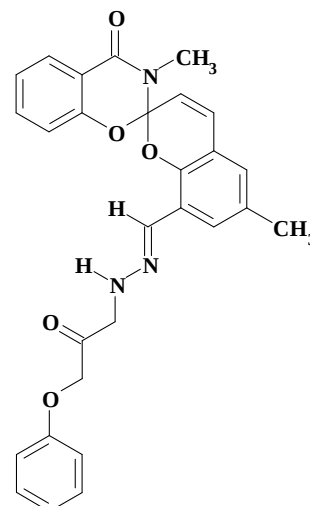
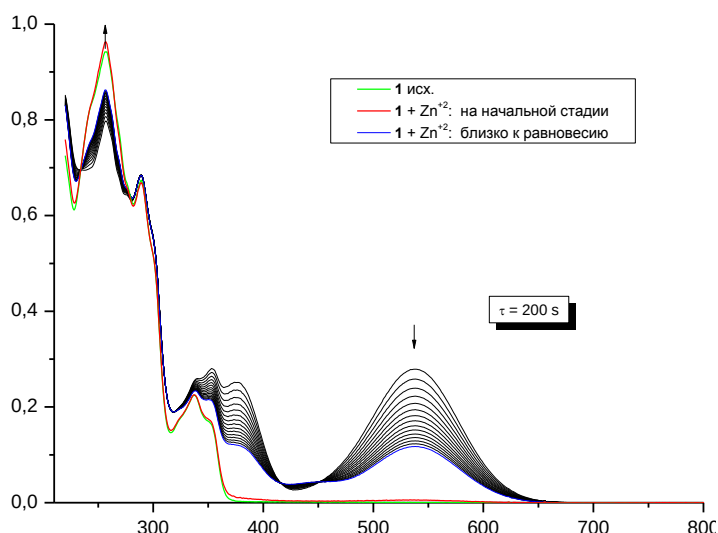
*²НИИ химии Харьковского национального университета
им. В.Н. Каразина, Украина, г. Харьков, Россия*

*³Южный научный центр РАН, Россия, г. Ростов-на-Дону, Россия
lab811@ipoc.rsu.ru*

Синтез и исследование новых фотохромных материалов, способных обратимо менять спектр поглощения и другие физико-химические характеристики под действием активирующего электромагнитного излучения различного спектрального состава, представляют интерес для областей молекулярной электроники.

Одним из наиболее перспективных и широко изучаемых классов фотохромов являются спиропираны. Комплексообразование катионов металлов как непосредственно с открытой мероцианиновой формой спиропирана, так и с введенными в молекулу спиропирана хелатоформными заместителями, является одним из способов стабилизации открытой мероцианиновой формы. В свою очередь с помощью облучения можно как генерировать координационно-активную форму соединения, так и вызывать декомплексобразование, что позволяет использовать комплексные соединения спиропиранов в качестве светуправляемых молекулярных устройств.

Объектом исследования был выбран спиропиран бензоксазинового ряда, содержащий в [2H]-хроменовой части молекулы гидразоновый фрагмент, способный к комплексообразованию с катионами металлов.



Спектры поглощения спиропирана $[1] = 2.98 \times 10^{-3} \text{ M}$
в присутствии $[\text{Zn}^{+2}] = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ при облучении УФ светом 365 нм
(dt = 10 с)

При облучении УФ светом 365 нм в стационарном режиме ацетонитрильного раствора спиропирана при комнатной температуре фотоиндуцированного окрашивания не наблюдалось. При облучении УФ светом наблюдается эффективная реакция деградации.

Добавление соли цинка даже в большом избытке не приводит к резкому изменению формы спектра циклической формы. Но в течение времени достигается состояние равновесия с комплексными соединениями на основе мероцианиновых изомеров. Облучение раствора УФ светом приводит к образованию избыточного количества комплекса по отношению к состоянию равновесия. В ходе фотоиндуцированного образования комплексных соединений наблюдается изменение формы их полосы поглощения, что может свидетельствовать об образовании комплексов разного типа. Молекулярная система на основе комплексного соединения является фотохромной с термической обратимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-0631, грант 13-03-90437), ДФФД Украины (грант 53.3/006), а также в рамках Базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (НИИ физической и органической химии ЮФУ) (М.Б.Лукьянова, И.В.Ожогин).

ПРИМЕНЕНИЕ МЯГКИХ РАДИОЧАСТОТНЫХ ИМПУЛЬСОВ ЯМР ДЛЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ ЛИНИЙ МУЛЬТИПЛЕТА

М.Г. Морозов

*Физический факультет Южного федерального университета,
г.Ростов-на-Дону, Россия
maxmorozov89@gmail.com*

Благодаря использованию мягких радиочастотных импульсов ЯМР для возбуждения одиночных линий мультиплета отнесение резонансных сигналов сложных спектров ЯМР становится простым и однозначным. Большое преимущество данного метода заключается в том, что его можно использовать на практике для изучения многоспиновых систем и наблюдения процессов, протекающих в них на любом спектрометре, программное обеспечение которого позволяет создавать последовательности, обеспечивающие селективное возбуждение отдельных линий мультиплета резонансных сигналов.

Метод особенно полезен при решении установления механизмов путей обмена. Кроме того, при изучении медленно протекающих динамических процессов на основе усреднения скалярной спиновой связи эксперимент непосредственно применим к «Аккордеонному» эксперименту для прямого измерения констант скоростей обмена мультиплетных линий с равными релаксационными скоростями. Кроме того, важное преимущество этого эксперимента – его селективная природа.

Наиболее общим способом описания представленного метода является описание на основе уравнения Лиувилля фон Неймана, описывающего эволюцию оператора плотности σ :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i[H, \sigma]. \quad (1)$$

В случае если Гамильтониан H зависит от времени, решение может быть получено в виде

$$\sigma(t) = \exp(-iHt)\sigma(0)\exp(+iHt)]. \quad (2)$$

Можно использовать это решение только в случае, когда амплитуда и фаза остаются неизменными на всем времени действия H :

$$H = \Delta\omega I_z + \omega_1(I_x \cos \psi + I_y \sin \psi), \quad (3)$$

где $\omega_1 = \gamma B_1$ интенсивность радиочастотного поля,
а $\Delta\omega = \gamma\Delta B$ сдвиг относительно точного резонанса.

Метод использования мягких радиочастотных импульсов для возбуждения одиночных линий мультиплета является важнейшим инструментом двумерной корреляционной спектроскопии для изучения молекулярной структуры и молекулярного движения.

1. Freeman R. Spin Choreography. Basic Steps in High Resolution NMR. Oxford University Press, 1998.

2. Черныш Ю.Е., Бородин Г.С., Лукьянов Б.С., Коробов М.С., Коробов Ю.М., Вдовиченко В.Ю., Станкевич Н.В. Селективная Фурье-спектроскопия ЯМР и ее приложение к исследованию процессов молекулярной динамики. Ростов н/Д, 2002.

3. Черныш Ю.Е., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т., Кондаков В.И., Коробов М.С., Бородин Г.С. Применение селективных методов гетероядерной спектроскопии ЯМР в исследованиях многокомпонентных систем // Успехи химии. 2005. Т. 74. №4.

4. Chernysh Yu.E., Volynkin V.A. Description of Pulse NMR Experiments by Means of Product Operator Formalism // Russian Journal of Physical Chemistry. 2013. V. 7. № 4.

СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С 2-АЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ И О-ФЕНАТРОЛИНОМ

А.И. Офлиди, А.А. Пикула, Д.В. Колечко, Е.В. Клейн

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

Комплексы редкоземельных элементов привлекают большое внимание исследователей вследствие специфики механизма люминесценции. Электронные спектры ионов лантанидов обусловлены f-f- переходами в 4f- слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными 5s- и 5p- оболочками,

что обеспечивает сужение линии испускания. Поэтому синтез новых люминесцирующих соединений лантаноидов является актуальной задачей.

Нами было установлено, что комплексные соединения лантаноидов с 2-ацетилбензойной кислотой обладают интенсивной люминесценцией [1]. В продолжение этих исследований синтезированы смешаннолигандные комплексные соединения европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с 2-ацетилбензойной кислотой и о-фенантролином. О-фенантролин использовали для повышения яркости, улучшения процессов переноса энергии. Для полученных соединений с целью определения типа координации лигандов с ионом лантаноида были записаны ИК-спектры, по результатам анализа которых установлена бидентатная координация 2-ацетилбензойной кислоты. Также в спектрах полученных комплексных соединений происходит смещение полосы поглощения валентного колебания связи C=N в кольце на 15 см^{-1} , что свидетельствует об образовании координационной связи фенантролина с ионом лантаноида.

Полученные соединения обладают интенсивной люминесценцией. Спектры люминесценции европия(III) и тербия(III) являются характеристичными для данных ионов лантаноидов, а их спектры кинетики имеют моноэкспоненциальный характер зависимости интенсивности от времени люминесценции. Данные комплексы люминесцируют более эффективно, чем бензоаты лантаноидов, используемые в качестве стандартов.

1. Пикула А.А., Колечко Д.В., Панюшкин В.Т. 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.

**СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ Mn(II) С 2-(7-БРОМО-2-ОКСО-5-ФЕНИЛ-
3Н-1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИН-1-ИЛ)-АЦЕТОГИДРАЗИДОМ
И ПРОДУКТАМИ ЕГО КОНДЕНСАЦИИ
С ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТОЙ (САЛИЦИЛОВЫМ
АЛЬДЕГИДОМ)**

**А.В. Пуля¹, И.И. Сейфуллина¹, Л.С. Скороход¹,
Н.Н. Ефимов², Е.А. Уголкина², В.В. Минин², В.Г. Власенко³,
Я.В. Зубавичус⁴, С.И. Левченков⁵**

¹*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина*

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

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

⁴*Российский научный центр «Курчатовский институт»,
г. Москва, Россия*

⁵*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
lborn@ukr.net*

В последние годы ведется интенсивный поиск новых гидразидов и продуктов их конденсации с кетонокислотами и альдегидами.

Усиление их биологической активности происходит в результате их координации к ионам некоторых 3d-металлов и образования соответствующих металлохелатов.

Впервые осуществлен темплатный синтез координационных соединений Mn(II) взаимодействием биологически активных составляющих систем: $MnCl_2$ – 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бензодиазепин-1-ил)-ацетогидразид (Hydr); $MnCl_2$ – Hydr – пировиноградная кислота (Pv); $MnCl_2$ – Hydr – салициловый альдегид (HSal) – I-III соответственно.

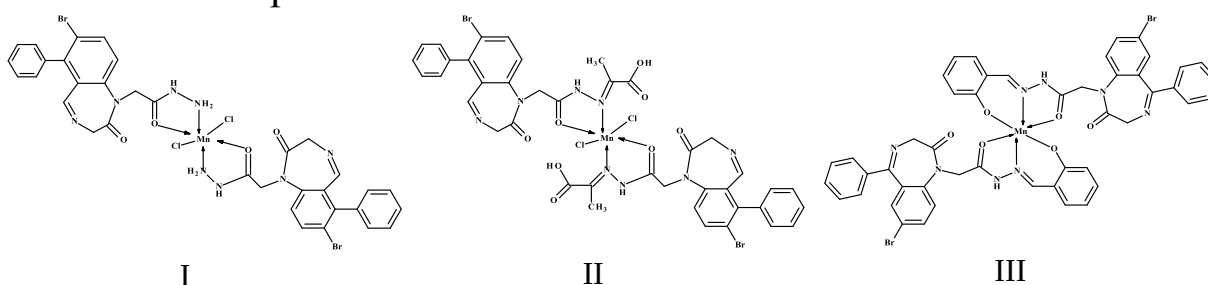
На основании данных элементного анализа установлен состав III. Сравнение характеристических полос в ИК-спектрах Hydr, Pv, HSal и синтезированных III позволило определить способ координации лигандов.

Модули Фурье-трансформант (МФТ), полученные из анализа EXAFS Mn K-края рентгеновских спектров поглощения для I, III,

состоят из основного пика разной амплитуды при различных радиусах (r): $r = 1,88 \text{ \AA}$ (амп. 6.7 у.е) для I и $r = 1,76 \text{ \AA}$ (амп. 5.5 у.е) для III, которые однозначно соответствуют рассеянию на ближайших координационных сферах (КС). Лучшая аппроксимация к эксперименту получена для I с окружением, состоящим из двух атомов хлора с расстоянием $\text{Mn} \cdots \text{Cl} = 2,46 \text{ \AA}$ и четырех O/N – $\text{Mn} \cdots \text{O/N} = 2,28 \text{ \AA}$, а для комплекса III – при наличии шести длин связей $\text{Mn} \cdots \text{O/N}$ со средними расстояниями $2,23 \text{ \AA}$ для четырех и $2,28 \text{ \AA}$ для двух.

Спектры ЭПР поликристаллических образцов III удовлетворительно моделируются спиновым гамильтонианом (СГ) с тонким для III, а также сверхтонким взаимодействием для I, III ромбической симметрии. Параметры комплексов найдены методом оптимального приближения экспериментальных спектров к теоретическим путем минимизации функционала ошибки, с варьированием константы СТС, ширины и формы линий, параметра начального расщепления D, параметра ромбического искажения E. Параметры СГ составляют при $g = 2,000$, cm^{-1} : A = 0,0332 (I), 0,0504 (III); B = 0,0021 (I), 0,0058 (III); C = 0,0023 (I), 0,0080 (III); D = 0,0030 (I), 0,0184 (II), 0,0042; E = 0,0086 (I), 0,0095 (II), 0,0069 (III).

На основании данных о составе и результатов их исследования методами спектроскопии (ИК-, EXAFS-, ЭПР-), а также магнитных измерений (μ , М.Б. = 5,87 (I), 5,94 (II), 5,84 (III)) предложены схемы строения III:



ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМА(VI) С 2,6-ДИТИОЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

Н.А. Вердизаде¹, К.А. Кулиев¹, А.Б. Гаджиева¹, Н.Г. Мамедова²

*¹Азербайджанский государственный педагогический
университет, г. Баку, Азербайджан*

*²Высшая военная школа им. Г. Алиева, г. Баку, Азербайджан
Kerim.kuliev.69@mail.ru*

Вольфрам с 2,6-дитиол-4-метилфенолом (ДТМФ) с образует окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. При введении в систему гидрофобных аминов наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). Из гидрофобных аминов (Ам) использованы анилин (Ан), N-метиланилин (мАн), N, N-диметиланилин (дАн).

Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,898,2% вольфрама в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Для образования и экстракции ионных ассоциатов оптимальным является $pH = 3,24,5$. РЛК вольфрама образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $0,88 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДТМФ и $0,220,25$ моль/л - Ам.

РЛК вольфрама с ДТМФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании вольфрама с ДТМФ и Ам наблюдается при 480490 нм. ДТМФ максимально поглощает при 270 нм. Батохромный сдвиг составляет 210220 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы – оранжево-коричневого цвета. Молярные коэффициенты поглощения составляют $\varepsilon = (2,8 \text{ } 3,0) \cdot 10^4$.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода. В составе РЛК на один моль металла приходятся по два моля ДТМФ и Ам. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой вольфрама является WO_2^{2+} . При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДТМФ, оказалось равным 2.

В ИК-спектрах комплекса в области 780800 см^{-1} появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $[O=W=O]^{2+}$. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ДТМФ, и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что один из $-SH$ групп участвует в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 32003600 см^{-1} с максимумом при 3460 см^{-1} и появление широкой полосы в области 30503150 см^{-1} показывает, что $-OH$ группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 1390 см^{-1} указывает на наличие протонированного амина. Расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,021,06$). Ионы W при взаимодействии с двумя молекулами ДТМФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного Ам. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[WO_2(ДТМФ)_2](AmH)_2$.

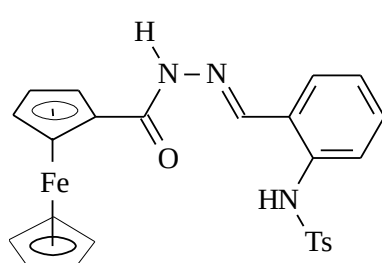
Характеристика РЛК вольфрама с ДТМФ и Ам

Соединение	$pH_{\text{опт}}$	λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл
$[WO_2(ДТМФ)_2](AmH)_2$	3,24,3	480	210	2,8	0,514
$[WO_2(ДТМФ)_2](mAmH)_2$	3,34,4	485	215	2,9	0,515
$[WO_2(ДТМФ)_2](dAmH)_2$	3,44,5	490	220	3,0	0,515

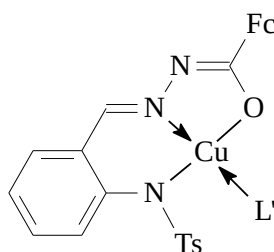
СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОНА 2-N-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

*Е.А. Распопова¹, Л.Д. Попов¹, А.Н. Морозов¹, А.С. Бурлов¹,
В.А. Коган¹, И.Н. Щербаков¹, С.И. Левченков², А.А. Цатурян¹*
¹ Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
el_ras@mail.ru

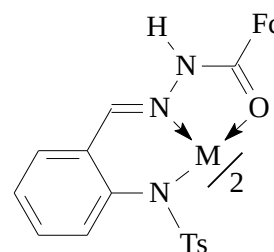
Синтезирован и исследован методами ИК, ПМР и электронной спектроскопии ферроценоилгидразон 2-N-тозиламинобензальдегида I.



I



II, L' = CH₃OH



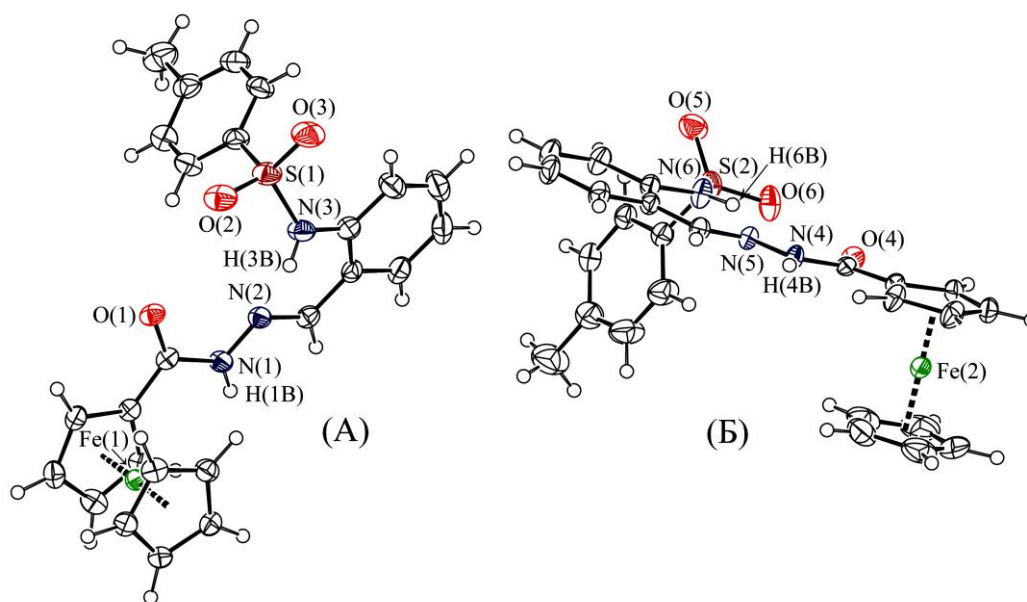
III (M = Ni), IV (M = Zn), V (M = Cd)

В ПМР спектре I зарегистрирован сильнополюный трехпротонный синглет метильной группы. Сигнал незамещенного циклопентадиенового кольца зарегистрирован в виде синглета. Сигналы протонов замещенного циклопентадиенового кольца сдвинуты относительно него в слабое поле и не расщеплены. В области слабого поля зарегистрированы два монопротонных синглета иминных групп. Эти данные позволяют предположить, что соединение I существует в основном в гидразонной форме (Ia).

Выполнены квантово-химические расчеты электронного и пространственного строения гидразонного и α-оксиазинного таутомеров методом DFT в газовой фазе и в этанольном растворе. Показано, что гидразонная таутомерная форма в вакууме на 3,6 ккал/моль, а в растворе – на 12,6 ккал/моль устойчивее α-оксиазинной. Для обоих таутомеров отмечены локальные минимумы энергии для конформаций, соответствующих расположению тозилльной группы и ферроценового фрагмента по одну

(«*цис*») либо по разные («*транс*») стороны группировки C–N–N–C, причем энергия «*транс*»-конформеров всегда несколько ниже (на 0,5–0,8 ккал/моль).

Строение соединения I было установлено методом РСА. В кристаллическом состоянии (I) существует в гидразонной таутомерной форме, причем в монокристалле содержатся две независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами, соответствующие «*транс*»- (молекула А) и «*цис*»-ориентации (Б) Ts- и Fc-групп (см. рисунок).



Структура двух независимых молекул соединения I

Взаимодействием гидразона I с ацетатами Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) получены комплексы II состава CuL(MeOH) и III – V состава M(HL)₂ соответственно. Данные ИК спектроскопии комплексов указывают на тридентатную координацию лиганда в дважды (комплекс II) либо монодепротонированной форме. В ПМР спектрах соединений IV и V отмечено исчезновение сигнала одного из NH-протонов, соответствующего иминной группе. В ПМР спектре комплекса V (Cd) отмечены нетривиальные особенности в области протонов ферроценовой компоненты. Вместо трех синглетов, характерных для монозамещенного Fc, наблюдаются 6 сигналов, общая интенсивность которых соответствует ожидаемой (9H).

MAS ЯМР ^{31}P СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I)

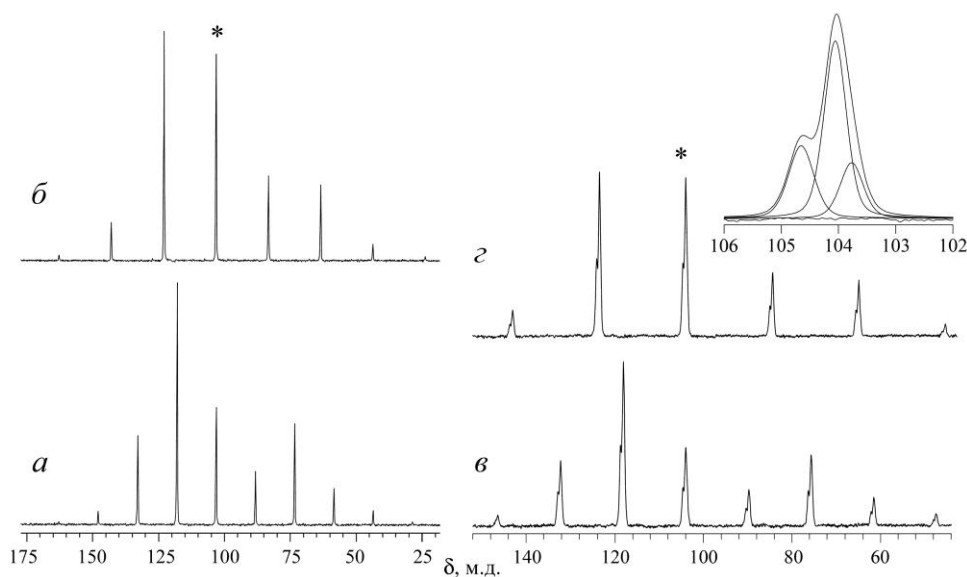
Т.А. Родина¹, Е.В. Корнеева²

¹*Амурский государственный университет, г. Благовещенск,
Россия*

²*Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru*

Препаративно выделены кристаллические дитиофосфаты золота(I), $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (I) и $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ (II), спектральные свойства которых изучены методом MAS ЯМР ^{31}P спектроскопии. Форма полных спектров MAS ЯМР ^{31}P комплексов I и II свидетельствует о преимущественно аксиально-симметричном тензоре хим. сдвига ^{31}P (см. рисунок). Единственный резонансный сигнал ($\delta_{\text{изо}} = 103,4$ м.д.) в центре тяжести спектра соединения I свидетельствует об эквивалентности структурных положений атомов фосфора в составе $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (рис. а, б). В спектре II наблюдаются два резонансных сигнала ($\delta_{\text{изо}} = 104,1$ и $104,8$ м.д.), компьютерное моделирование которых позволило выявить их более сложную структуру (рис. в, г). Они являются суперпозицией четырех сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:2, что свидетельствует о присутствии в составе $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ четырех структурно-неэквивалентных дитиофосфатных групп.

Для количественной характеристики анизотропии хим. сдвига ^{31}P и установления структурной функции дитиофосфатных групп в исследованных комплексах были построены диаграммы χ^2 -статистики как функции анизотропии хим. сдвига ^{31}P , $\delta_{\text{аниз}} = (\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{изо}})$, и параметра асимметрии, $\eta = (\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{xx}})/(\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{изо}})$. Значение $\eta = 0$ соответствует аксиально-симметричному тензору хим. сдвига ^{31}P , тогда как возрастание η в диапазоне 0–1 отражает рост вклада ромбической составляющей. Полученные значения $\eta = 0,06$ (I) и $\eta = 0,05$ и $0,12$ (II) отражают преимущественно аксиально-симметричный тензор хим. сдвига ^{31}P , а направленность спектров MAS ЯМР ^{31}P отвечает случаю $\delta_{\text{zz}} < \delta_{\text{yy}} \approx \delta_{\text{xx}}$, определяя отрицательный знак $\delta_{\text{аниз}}$.



Спектры MAS ЯМР ^{31}P комплексов I (а, б) и II (в, г) при скоростях вращения образцов: 2,2 (а), 2,9 (б), 2,1 (в), 2,8 (г) кГц (сигналы в центре тяжести спектров отмечены звездочками)

Известно, что отличительным признаком мостиковых лигандов Dtp h является отрицательное значение $\delta_{\text{анизотроп}}$. При этом модуль $\delta_{\text{анизотроп}}$ согласуется с величиной угла SPS: его большему значению соответствует и большее значение $|\delta_{\text{анизотроп}}|$. Экспериментальные значения $|\delta_{\text{анизотроп}}| = 55,9$ м.д. (I) и $|\delta_{\text{анизотроп}}| = 53,4, 56,2$ м.д. (II) указывают на то, что для мостиковых лигандов в структурах I и II угол SPS ожидается большим, чем $116,42^\circ$ (установлен для $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-цикло-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$ при $|\delta_{\text{анизотроп}}| = 44,6$ м.д. [1]), и большим, чем $117,16^\circ, 117,35^\circ$ (для $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ [2] при $|\delta_{\text{анизотроп}}| = 47,9, 50,6$ м.д.).

1. Ivanov A.V., Korneeva E.V., Lutsenko I.A. et al. A fixation mode of gold from solutions using heterogeneous reaction of cadmium dicyclohexyl dithiophosphate with $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Structural and (^{13}C , ^{31}P) CP/MAS NMR studies and thermal behaviour of crystalline polymeric gold(I) dicyclohexyl dithiophosphate and bis(dicyclohexylthiophosphoryl) disulphide // J. Mol. Struct. 2013. V. 1034. P. 152–161.

2. Иванов А.В., Луценко И.А., Корнеева Е.В. Связывание Au^{3+} из растворов ди-изо-пропилдитиофосфатами никеля(II) и кадмия: MAS ЯМР ^{31}P , строение и термическое поведение ядерного комплекса $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 6. С. 450–459.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)-4-ФЕНИЛ-4-АЦЕТОКСИПИПЕРИДИНА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

К.С. Шарапов¹, В.А. Волынкин¹, У.С. Кемельбеков²

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

²*«Национальный центр экспертизы лекарственных средств, изделий медицинского назначения и медицинской техники»,
г. Алматы, Казахстан*

Исследование строения фармакологически активных производных гетероциклических соединений и их комплексов включения с различными видами кавитатов является одной из наиболее актуальных задач супрамолекулярной химии.

Получен комплекс включения 1-(2-этоксипиперидина с β -циклодекстрином. Включение лиганда 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 спектре ROESY наблюдаются кросс-пики, соответствующие межмолекулярным взаимодействиям протонов 3Н и 5Н с протонами ароматического и пиперидинового колец молекулы лиганда.

На основании полученных данных было проведено моделирование с использованием программного комплекса AUTODOCK [1] для определения возможной пространственной структуры полученного соединения.

Результаты моделирования показывают, что наиболее оптимальным является образование комплексного соединения состава 1:2, что согласуется с данными ROESY.

1. Morris G. M., Huey R., Lindstrom W., Sanner M. F., Belew R. K., Goodsell D. S. and Olson A. J. (2009) Autodock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility // J. Computational Chemistry 2009. № 16. P. 2785–2791.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ 3-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ХИНАЗОЛОНОВ-4

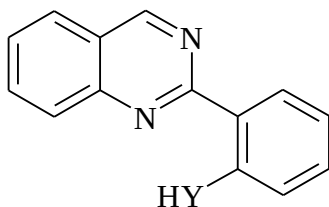
*Д.Н. Ульянов¹, Е.Б. Цупак¹, А.А. Бичеров², И.С. Васильченко²,
А.В. Бичеров³, Н.Н. Харабаев², Г.С. Бородкин², Ю.В. Ревин-
ский³, И.Г. Бородкина², С.Б. Зайченко², П.Б. Чепурной²,
Д.А. Гарновский³, А.С. Бурлов²*

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

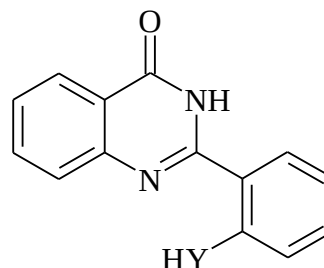
²НИИ физической и органической химии южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
vas@ipoc.sfedu.ru

Несмотря на то что хиназолонны известны на протяжении полутора веков, их координационная химия развита сравнительно слабо. В мировой литературе имеются лишь отрывочные данные о строении и свойствах металлохелатов 2-гидроксифенилбензазинов типов **1**, **2**.



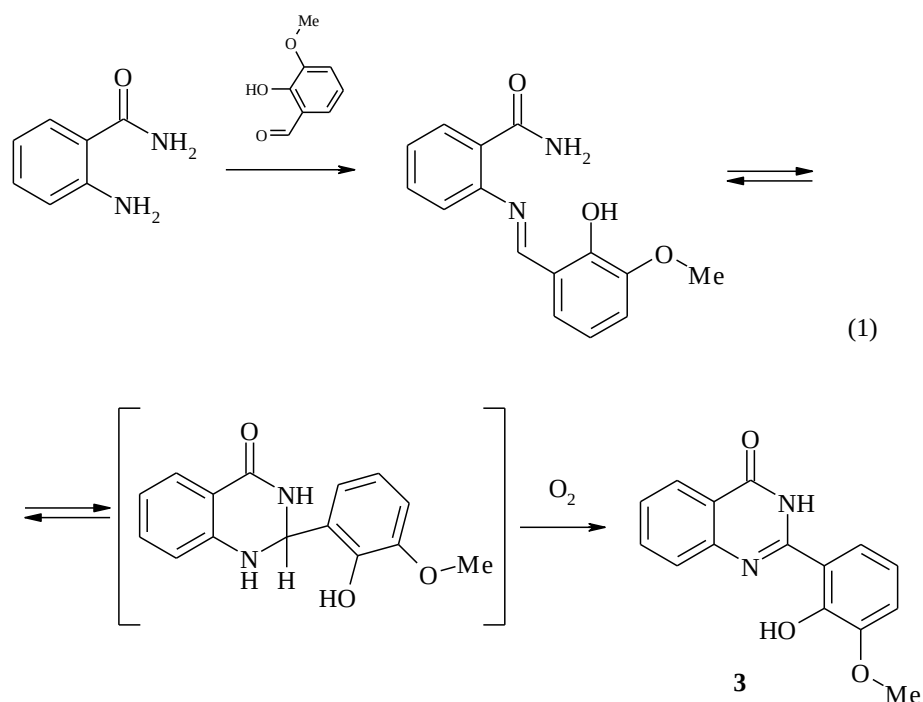
1



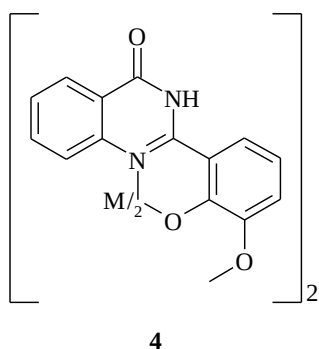
2

Y = NTs, O

В качестве потенциального лиганда нами было выбрано производное **3**, полученное по схеме 1. Металлохелаты были синтезированы взаимодействием **3** с ацетатами двухвалентных металлов в метаноле. По результатам исследований основному количеству металлокомплексов **4** было приписано тетраэдрическое строение, за исключением октаэдрических хелатов никеля (за счет дополнительной координации двух молекул метанола) и цинка (за счет межмолекулярной координации атомов кислорода соседних молекул).



По результатам исследований основному количеству металлокомплексов **12** было приписано тетраэдрическое строение, за исключением октаэдрических хелатов никеля (за счет дополнительной координации двух молекул метанола) и цинка (за счет межмолекулярной координации атомов кислорода соседних молекул).



Нами были измерены спектры в УФ и видимой области соединений **3**, **4**, а также сняты их спектры люминесценции.

Результаты квантово-химических расчетов по методу DFT B3LYP/6-311++G(d,p) подтвердили выводы о строении **3** и **4**, сделанные на основании физико-химических исследований.

Все измерения выполнены на оборудовании ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов президента РФ НШ-274-2014.3 и РФФИ (13-03-00171а, 12-03-00462а).

НОВЫЙ ПИРАЗОЛ-ХИНОЛИНОВЫЙ ЛИГАНД И ЕГО ЦИНКОВЫЙ И КАДМИЕВЫЙ КОМПЛЕКСЫ

И.С. Васильченко¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², А.В. Дмитриев³, В.В. Чесноков¹, И.Г. Бородкина¹, А.И. Ураев¹, Д.А. Гарновский^{1,4}, Я.В. Зубавичус⁵, А.А. Тригуб⁵, Д.А. Лыпенко³, Е.И. Мальцев³, Т.В. Лифинцева⁶, Г.С. Бородкин¹

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физики южного федерального университета,

г. Ростов-на-Дону, Россия

³Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

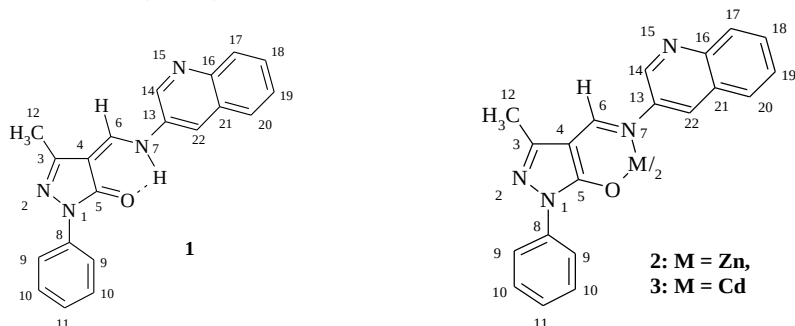
⁴Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

⁵НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

⁶Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

vas@ipoc.sfedu.ru

В продолжение работ по поиску новых ФЛ и ЭЛ материалов, пригодных для получения OLED устройств, нами получены новые аминотиленовое производное 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-она с 3-аминохинолином (**1**) и методами химического и электрохимического синтеза комплексы цинка и кадмия на его основе (**2**, **3**).



На основании данных ИК (наличие полос поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ — 1664 см^{-1} — и δ_{NH} — 1627 см^{-1}) и ^1H ЯМР спектроскопии (дублетный характер сигналов протонов Н-С(6) и Н-Н(7) при 8,89 и 11,46 м.д. соответственно) можно сделать вывод о том, что альдимин **1** существует в кетоаминной форме как в растворе, так и в твердой фазе.

Исчезновение полос поглощения связей NH и C=O в ИК

спектрах и сигнала протона группы NH в спектрах ^1H ЯМР комплексов, полученных взаимодействием ацетатов металлов (Zn, Cd) с **1** в метаноле или анодным растворением указанных нульвалентных металлов в метанольном растворе **1** в присутствии токопроводящей добавки, свидетельствует о депротонировании лиганда и образовании комплексов состава ML_2 (где $\text{HL} = \mathbf{1}$).

Сигнал протона H(6) в спектре ^1H ЯМР комплекса **3** расщеплен, что свидетельствует о координации атома азота азометиновой группы по иону кадмия, а сигнал атома кадмия в спектре ^{113}Cd ЯМР ($\delta = -580,71$ ppm, $J_{\text{H(6)-Cd}}^3 = 34,5$ Hz) имеет триплетный характер, что достаточно редко наблюдается в спектрах ЯМР металлохелатов кадмия.

Из особенностей спектров ^{13}C ЯМР комплексов **2** и **3** следует отметить отсутствие заметных изменений положения сигналов атомов углерода C(3), C(8)C(11), C(12), C(16)C(21), что можно связать с их удаленностью от центра координации. Такое же слабое изменение положения сигнала атома C(5) наблюдается в спектрах комплексов по сравнению со спектром лиганда, что можно объяснить противоположным действием изменения характера данной группировки (кетонная в лиганде и фенольного типа в комплексах) и координации по атому металла.

Положение сигналов атомов N(1), N(2), N(7) заметно изменяется в спектрах ^{15}N ЯМР комплексов **2** и **3** по сравнению с их положением в спектре **1**, тогда как сигнал N(15) остается практически неизменным, что объяснимо с изложенных позиций.

Все измерения выполнены на оборудовании ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов президента РФ НШ-274-2014.3 и РФФИ (13-03-00171а, 12-03-00462а).

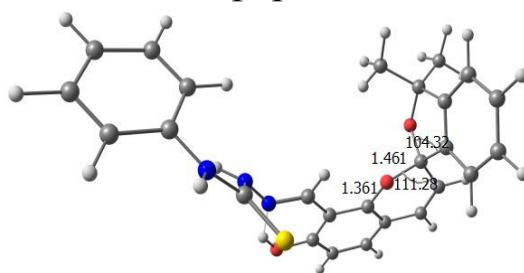
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ НА ОСНОВЕ 3,3-ДИМЕТИЛ-7-ГИДРОКСИ-8-ФОРМИЛ-[2Н-1- БЕНЗОПИРАН-2,1-[2]-ОКСАИНДАНА]

*Т.В. Швыдко, А.О. Буланов, Ю.П. Туполова, А.А. Цатурян,
Л.Д. Попов, И.Н. Щербаков, В.А. Коган
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
Bob_1999@mail.ru*

Применение квантово-химического моделирования строения производных спиропиранов, обладающих фотохимическими свойствами, дает возможность эффективно прогнозировать строение и физико-химические свойства новых производных.

Ранее нами были описаны новые азометины на основе 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана], спектральные исследования и квантово-химическое моделирование, структуры которых показали, что они существуют в «открытой» форме, в виде енаминокетонов, стабилизированных внутримолекулярной водородной связью. Разработанная модель была применена нами для квантово-химического моделирования строения тиосемикарбазонов 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана].

Было проведено моделирование электронного и пространственного строения ряда изомеров, в которых бензопирановая часть находится в бензоидной форме и в хиноновой.



Оказалось, что в отличие от азометинов тиосемикарбазоны 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана] существуют в «закрытой» форме. Что также подтверждается данными спектральных исследований.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ(4-НИТРОФЕНИЛАЗО)-2-ПИРИДОНА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

А.Ю. Щерба, В.Д. Стрелков

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
asobur@inbox.ru*

Гетероциклические азосоединения (ГАС) представляют собой широкий класс чрезвычайно реакционноспособных органических реагентов, которые взаимодействуют практически со всеми катионами металлов, за исключением щелочных металлов, образуя интенсивно окрашенные комплексные соединения. Особая роль принадлежит ГАС как аналитическим реагентам при фотометрическом, экстракционно-фотометрическом и гравиметрическом определении катионов многих металлов, а также в качестве кислотно-основных и комплексонометрических индикаторов [1].

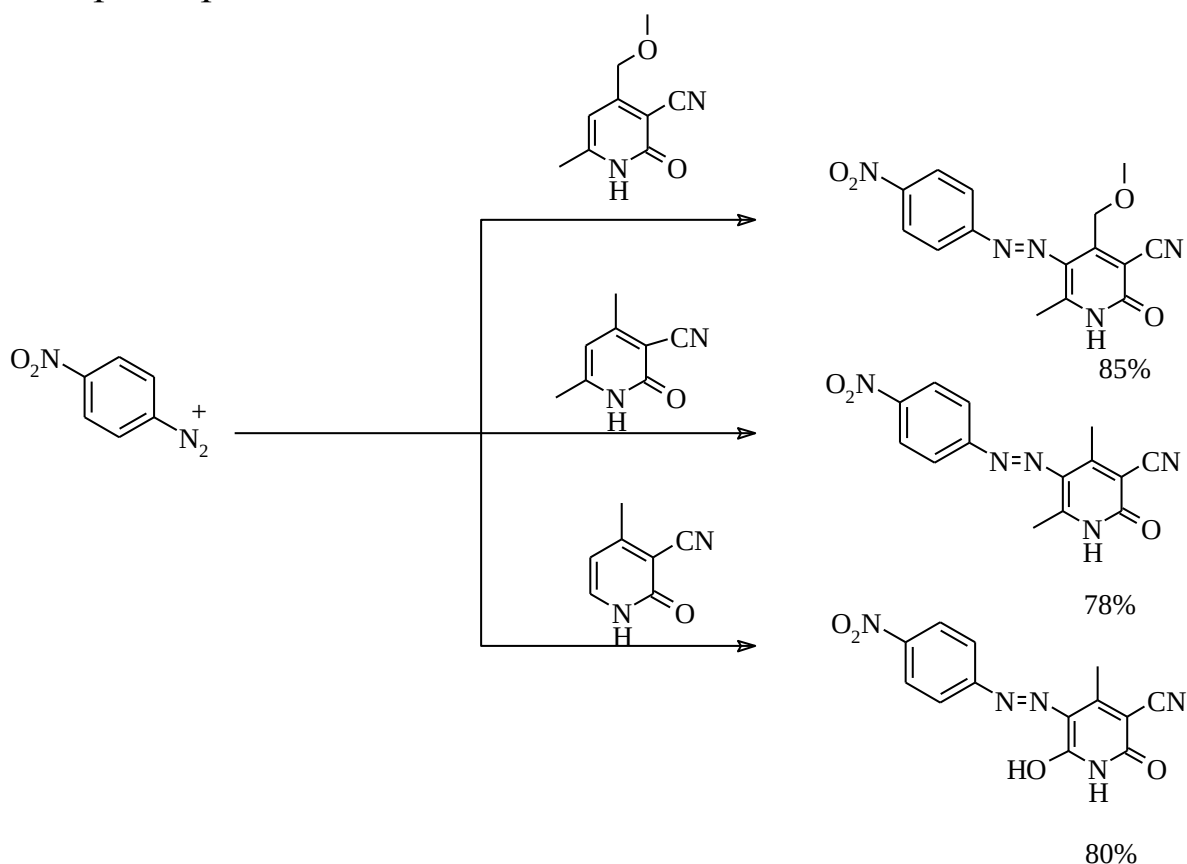
Разнообразие и сложность большинства природных и промышленных объектов, а также необходимость проводить качественный и быстрый анализ ставят перед химиками задачу синтеза новых соединений, разработки новых методов контроля в части повышения селективности и чувствительности определений, надежности получаемых результатов.

В последнее время комплексные соединения на основе ГАС вызывают практический интерес в качестве красителей для синтетических волокон, цветной печати, а также носителей для записи и хранения информации, они потенциально могут обладать каталитической или биологической активностью, в зависимости от строения гетероциклической и ароматической составляющих и используемых ионов металлов [2].

Интерес к ГАС обусловлен еще и тем, что данные системы содержат несколько электронодонорных центров и предполагают разнообразные способы координации с ионами металлов, могут входить в состав комплексов в различных таутомерных формах, а также образовывать комплексы молекулярного и ионного типов.

В настоящей работе нами были синтезированы производные (4-нитрофенилазо)-2-пиридона путем реакции азосочетания иона *n*-нитрофенилдиазония и активированного гетероцикла [3].

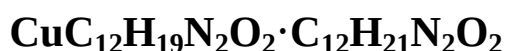
Синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими методами: ИК-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия.



Наличие азогруппы $-N=N-$, донорных атомов О и N в структуре молекул, а также пиридинового фрагмента позволяет предполагать несколько способов координации с ионами металлов.

1. Иванов В. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982. С. 229.
2. Бусев А. И., Иванов В.М. Пиридиновые азосоединения в аналитической химии // Журнал аналитической химии. 1964. Т.19. № 10. С. 1238–1250.
3. Титце Л. Н. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М., 1999. С. 704.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ



*Р.А. Алиева¹, А.М. Магеррамов¹, М.Г. Цинцадзе²,
Ф.Н. Бахманова¹, Ф.О. Мамедова³, Р.К. Аскеров¹,
Ф.С. Алиева¹, Ф.М. Чырагов¹*

¹*Бакинский государственный университет,*

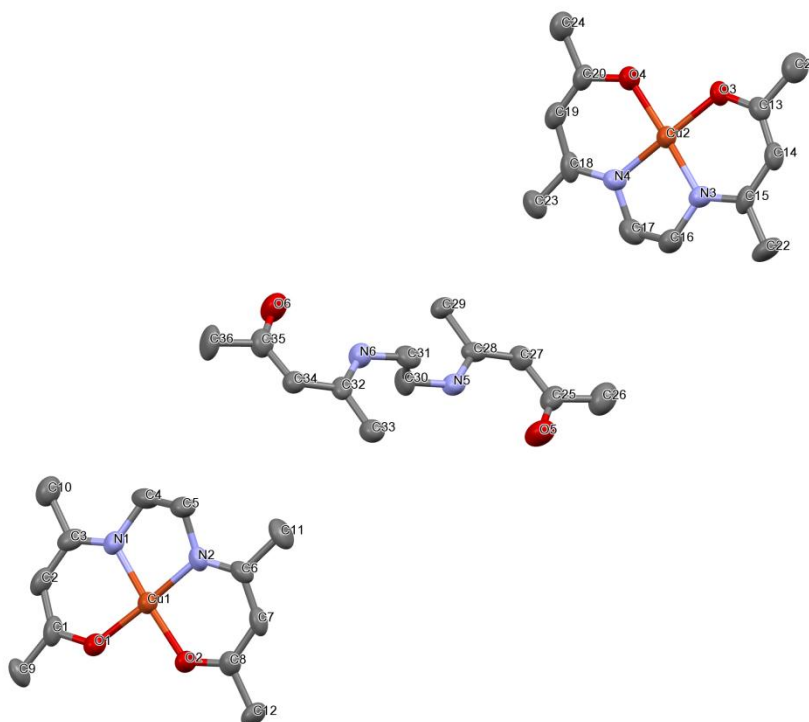
²*Грузинский технический университет*

³*Гянджинский государственный университет*

Методом темплатного синтеза на основе бис-ацетилацетоната меди и этилендиамина был синтезирован комплекс состава $\text{CuC}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$. Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение синтезированных соединений. Исследование монокристалла приведено на автоматическом дифрактометре BRUKERSMARTAPEXIIICCD (MoK α -излучение, λ -0,71073 Å, графитовый монохроматор, ϕ ω сканирование). В реагентах по комплексу программ SHELXTL использовано 9297 независимых отражений. Некоторые кристаллографические характеристики приведены в таблице.

Эмпирическая формула	$\text{CuC}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$
Молекулярный вес	198,99
Температура, К	296(2) К
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	триклин
Пространственная группа	P1
Параметры ячейки, Å	a = 7,2526(2) Å b = 11,1425(4) Å c = 13,4661(7) Å
Углы, град.	α =109,2170(10)° β =102,5340(10)° γ =101,4070(10)°
V, Å ³	959,36(7)
Z	4

Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в модели «наездника». В результате РСА установлено, что комплекс имеет указанную ниже структурную формулу.



СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИД-4-ОНА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

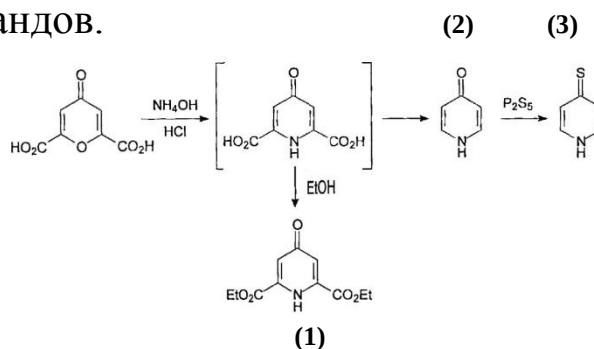
А.В. Оськина, В.Д. Стрелков

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар
familybraun@mail.ru*

γ -пироны играют важную роль в процессах жизнедеятельности, а их производные являются ключевыми в синтезе биологически активных соединений. Большой интерес представляют комплексные соединения переходных металлов с карбоксил-, гидроксил- и азотсодержащими лигандами, так как эти вещества, а также препараты на их основе находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Достаточно упомянуть, что в ряду γ -пиронов найдены лекарственные препараты, регуляторы роста растений, антиоксиданты, также они являются исход-

ным материалом для построения конденсированных гетероциклических систем.

Доступным способом были синтезированы новые производные хелидоновой кислоты. Это полиреакционноспособное соединение, поэтому на основе хелидоновой кислоты нам удалось синтезировать ряд соединений, а именно: диэтиловый эфир хелидамовой кислоты (1), пирид-4-он (2) и 4-тиопиридон (3). Данные производные являются прекурсорами для синтеза разнообразных биологически активных веществ, а также могут быть использованы в качестве лигандов.



Синтезированные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: ИК-; масс-; ЯМР-спектроскопией. Наличие пиридинового фрагмента, сульфаниламидной и карбонильной групп позволяет предположить, что данные соединения представляют интерес для получения координационных соединений с металлами.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПЛАНАРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ МОНОСЛОЕВ И ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРАБЛОДЖЕТТ ФОТОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О.А. Райтман, Т.И. Репина, В.В. Арсланов

*Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва,
Россия*

pcss_lab@mail.ru

Интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей (монослои на поверхности жидкости, пленки ЛенгмюраБлоджетт (ПЛБ), самоорганизованные адслои) внесли существенный вклад в разработку принципов

создания молекулярных устройств и функционализированных органических поверхностей. Устойчивый интерес к монослоям Ленгмюра и методу ЛенгмюраБлоджетт (ЛБ) обусловлен возможностью сборки многослойных планарных структур с управляемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. Однако эта методика имеет ряд ограничений. Наиболее заметные из них – низкая адгезия к подложке, переворот молекул ЛБ-слоев при получении полярных пленок X- и Z-типов, сложность получения гетеропленок из слоев дифильных соединений с различными функциональными группами и т.п. Так, например, несмотря на достигнутые успехи в исследовании новых полифункциональных материалов на основе фотохимически активных спиропиранов и спирооксазинов, до настоящего времени не решена задача переноса и закрепления таких молекул на поверхности стекла, кварца, кремния, благородных металлов и т.д. Одним из решений данной проблемы является аппретирование поверхности твердых материалов, т.е. её подготовка к нанесению различных функциональных соединений. Настоящая работа посвящена изучению влияния химического модифицирования стеклянных и кварцевых подложек различными соединениями на состав, стабильность, смачиваемость формируемых поверхностей и последующий перенос на них фотохромных соединений и сопоставлению этих характеристик с данными для пленок, получаемых методом ЛБ. Установлено, что прививка на стеклянные подложки длинноцепочечных насыщенных углеводородов не только приводит к высоким значениям краевого угла деионизированной воды, но и существенно повышает стабильность модифицирующего слоя по сравнению с пленками ЛБ из аналогичных соединений. На примере спиронафтоксазинов (СНО) впервые осуществлен перенос фотохромных соединений на стеклянные и кварцевые поверхности путем сочетания аппретирования поверхности с техникой ЛенгмюраБлоджетт. Показано, что СНО проявляют свои фотохромные свойства в монослоях Ленгмюра и на поверхности твердых подложек, что открывает широкие перспективы для разработки переключаемых оптоэлектронных и информационных систем на основе спиронафтоксазинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа П8).

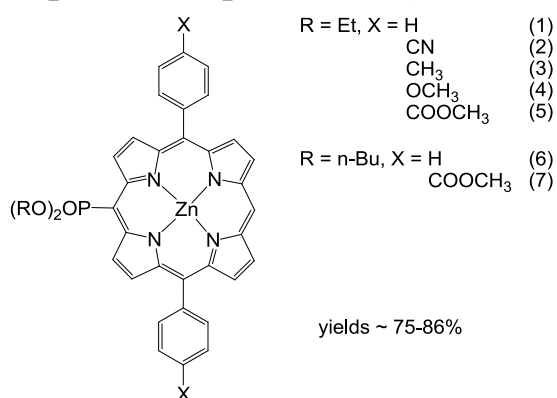
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ САМООРГАНИЗАЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С МЕЗО- (МОНО(ДИАЛКОКСИФОСФОРИЛ))ПОРФИРИНАМИ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Ю.Ю. Енакиева¹, С.Е. Нефедов², Ю.Г. Горбунова^{1,2},
К.П. Бирин¹, А.Ю. Цивадзе^{1,2}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумки-
на РАН, г. Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
yulia.enakieva@gmail.com

Изучение особенностей супрамолекулярной самосборки функционализированных порфиринов в высокоупорядоченные ансамбли различной архитектуры является важной научной задачей, позволяющей понять механизмы природных процессов, а также создавать и значительно улучшать фотофизические характеристики искусственных систем на основе синтетических металлопорфиринов (оптические и электрохимические свойства, перенос энергии и т.д.).



В данной работе разработан подход к направленному получению мезо-(моно-(диалкокси-фосфорил))порфиринов цинка (17). Показано, что оптимизация условий проведения палладий-катализируемой реакции кросс-сочетания^[1, 2] приводит к получению целевых соединений с высо-

кими выходами (75-86%).

Для комплексов (16) определены оптимальные условия выращивания монокристаллов и с помощью метода РСА расшифрованы их структуры. Показано, что самоорганизация комплексов цинка с мезо-(моно-(диалкоксифосфорил))порфирином зависит от природы периферийных заместителей фенильных колец. Так, соединения (1, 2, 6) в кристалле образуют 1D координационный

полимер. Соединения (35), содержащие в своем составе объемные заместители, формируют супрамолекулярный тетрамер.

Для изучения особенностей самоорганизации комплексов (17) в растворах было проведено ЯМР исследование температурно-зависимых спектров всех полученных соединений.

Работа выполнена в рамках Русско-французской совместной лаборатории «LAMREM» и при финансовой поддержке фондов РФФИ (№ 12-03-93110), CNRS и программ Российской Академии наук.

1. Enakieva Y.Y., Bessmertnykh A.G., Gorbunova Y.G. et. al. // Org. Lett. 2009. № 11. P. 38423845.

2. Kadish K.M., Chen P., Enakieva Y.Y., Nefedov S.E., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Bessmertnykh-Lemeune A., Stern C., Guillard R. J. // J. of Electroanalytical Chemistry. 2011. № 656. P. 61–71.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК: КОМБИНАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ С МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРАБЛОДЖЕТТ

О.А. Райтман, Т.И. Репина, Е.В. Ермакова, В.В. Арсланов
Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва,
Россия
pcss_lab@mail.ru

Одна из наиболее важных задач супрамолекулярной химии в настоящее время – разработка селективных химических сенсоров для анализа состава различных сред и определения концентраций содержащихся в них веществ. Основным компонентом таких сенсоров являются мембраны (тонкие пленки) из рецепторных молекул, осуществляющих селективное распознавание. Для формирования ион-чувствительных тонких пленок может быть использован метод ЛенгмюраБлоджетт (ЛБ), позволяющий переносить монослои, содержащие центры связывания на твердые подложки. Весьма перспективным выглядит включение в состав этих пленок макроциклических полиаминов и азакраунэфиров, являющихся

высокоселективными комплексообразователями для ионов переходных и тяжелых металлов. Однако при модифицировании твердых подложек пленками ЛБ (ПЛБ) часто возникают сложности, связанные с образованием островковых структур на поверхности твердых подложек, с переверотами молекул в пленках ЛенгмюраБлоджетт, обусловленных термодинамическими причинами, с низким коэффициентом переноса и т.п. В полной мере это относится к таким новым полифункциональным материалам, как азамacroциклические и тетрапиррольные соединения. Задача переноса и закрепления таких молекул на поверхности стекла, кварца, кремния, благородных металлов и т.д. до настоящего времени не решена. Один из способов решения данной проблемы – модифицирование, т.е. подготовка поверхности к переносу различных функциональных соединений. В связи с этим целью данной работы являлось модифицирование поверхности стеклянных и кварцевых подложек и изучение переноса традиционных жирных кислот и новых полифункциональных соединений на такие модифицированные поверхности. Проведены подбор условий и оптимизация методики функционализации стеклянных поверхностей γ -аминопропилтриэтоксисиланом и фосфонатно-цирконатными бислоями. Разработаны методики модификации стеклянных и кварцевых подложек алкилфосфовым производным антрахинона (AQ) адсорбцией из раствора и методом ЛБ и впервые осуществлена иммобилизация этого соединения на таких поверхностях. Изучены комплексообразующие свойства AQ на поверхности твердых подложек. Продемонстрирована принципиальная возможность использования полифункциональных планарных систем на основе ПЛБ фосфориламинных производных антрахинона в качестве рабочих элементов сенсоров на катионы тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-93105 НЦНИЛ_a)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

***В.А. Коробков, Я.Е. Крылова, Т.Б. Касаткина, А.С. Левашов,
Н.Н. Буков***

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

Металлические и бетонные конструкции подвержены разрушению под действием агрессивных сред, атмосферы, коррозии [1]. Наиболее распространённым способом защиты конструкций является использование полимерных лакокрасочных материалов. Несмотря на многочисленные исследования в данной области, оценке «барьерного эффекта», создаваемого наполнителями, уделяется мало внимания.

Большинство современных барьерных покрытий основано на термореактивных полимерах, таких как эпоксидные смолы. Эпоксидные системы находят широкое применение благодаря сочетанию механических свойств, химической стабильности, коррозионной и износостойкости, а также адгезии к большинству металлов и сплавов [2].

Эпоксидные покрытия способны поглощать воду из окружающей среды. Диффузия поглощенной воды и других веществ к поверхности защищаемого материала приводит к инициации коррозии подложки и отслоению покрытия.

Свойства полимерного материала в значительной степени зависят от вида наполнителя и степени наполнения [3].

Нами проводилось изучение диффузионных свойств композита сорбционным методом, так как он дает точные результаты, прост в инструментальном исполнении, подходит для параллельного исследования большого количества образцов [4].

В качестве объекта испытаний были выбраны полимерные покрытия на основе эпоксиаминной матрицы и различных наполнителей: силикагеля (фракция 10 мкм), микрослюды (фракция 1080 мкм), базальтового микропластинчатого наполнителя (фракция 50100 мкм), а также силикагеля и микрослюды, модифицированных 3-аминопропилтриалкоксисиланом. Содержание

наполнителей варьировалось в пределах 030 мас% с шагом 5 %. Эксперимент проводился после полного отверждения полимера.

Следует отметить, что максимального влагопоглощения образцы достигли через шесть суток с начала эксперимента. Применение наполнителя даже в небольших количествах (5 %) уменьшает сорбционные характеристики материала. Зависимость величины «барьерного эффекта» от формы и размера частиц можно будет оценить при комплексном анализе кривых сорбции и десорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00833.

1. Фомин Г.С. Коррозия и защита от коррозии. М., 2013. С. 712.

2. Huttunen-Saarivirta E. Characterization and corrosion protection properties of epoxy powder coatings containing nanoclays // Progress in Organic Coatings. 2013. № 76. P. 757–767.

3. Shi X. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating // Surface and Coatings Technology. 2009. № 204. P. 237245.

4. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 238–262.

ИМПУЛЬСНАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЯМР «FAST-PANACEA» И ЕЁ ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

Ю.Е. Черныш

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
yu.chern@rambler.ru*

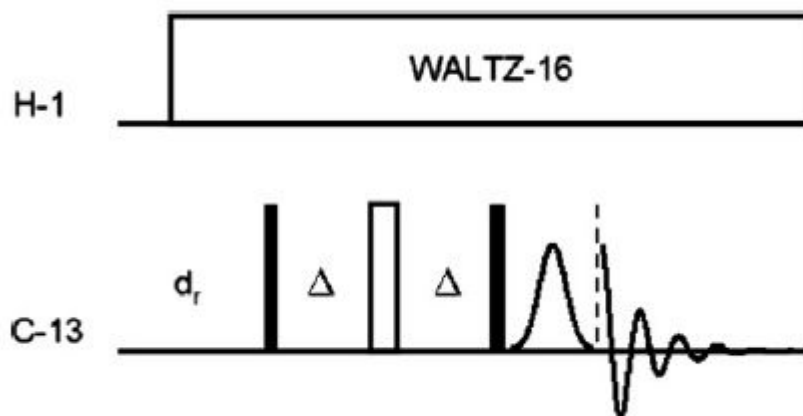
Предлагаемая импульсная последовательность «fast-PANACEA» [1] состоит из трёх стандартных импульсных последовательностей: INADEQUATE, HSQC и HMBSC [2]. Эта последовательность используется в одном эксперименте для спектрометров с двумя или более приёмниками, работающими в парал-

лель [1, 3, 4]. Для малых молекул эксперимент «PANACEA» (Protons And Nitrogen And Carbon *Et Alia*) представляет прямой путь определения структуры молекул. Успешное применение методики INADEQUATE обычно ограничивается низким естественным обогащением непосредственно связанных пар ^{13}C – ^{13}C . Новая методика «PANACEA» ускоряет измерение путём совмещения двух альтернативных схем. Кроме того, отдельные положения ^{13}C возбуждаются селективными радиочастотными импульсами, создавая двухквантовую когерентность, и кодируются в виде соответствующих столбцов матрицы Адамара [2]. Столбцы этой матрицы используются для раскодирования экспериментальных данных в виде отдельных спектров, соответствующих частоте F_2 . Сокращение числа необходимых сканирований приводит к более быстрому результату, чем обычное пошаговое использование измерения времени эволюции, когда условие Найквиста и требование необходимого разрешения должны быть удовлетворены. Вторая схема использует многократное прохождение при измерении времени эволюции [5].

Значительное ускорение времени проведения экспериментов достигается при применении методики, проиллюстрированной на основе измерений, выполненных на примере образцов метанола и холестерина.

Вводится новая схема стабилизации. Компьютерная программа корректирует конечные частоты на основе наблюдаемой частоты сильного сигнала спина X . Она заменяет обычный «дейтеро-lock», позволяя проводить измерения, где дейтериевые растворители нежелательны.

Импульсная последовательность «PANACEA» была детально описана в [5, 6]. Модификация этой импульсной последовательности, представляющая собой новую корректировку последовательности Адамара, приведена на рисунке.



Импульсная последовательность для генерирования двухквантовой когерентности $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$

1. Kupče E., Freeman R. Molecular structure from a single NMR sequence (fast-PANACEA) // J. Magn. Reson. 2010. № 206.
2. Freeman R. Spin Choreography. Basic steps in high resolution NMR. Oxford, 1997.
3. Kupče E., Freeman R., John B.K. Parallel acquisition of two-dimensional NMR spectra of several nuclear species // J. Am. Chem. Soc. 2006. № 128.
4. Kupče E., Cheatham S., Freeman R. Two-dimensional spectroscopy with parallel acquisition of $^1\text{H}-\text{X}$ and $^{19}\text{F}-\text{X}$ correlations // Magn. Reson. Chem. 2007. № 45.
5. Kupče E., Freeman R. Molecular structure from a single NMR experiment // J. Am. Chem. Soc. 2008. № 130.
6. Kupče E., Freeman R. High-resolution NMR correlation experiments in a single measurement (HR-PANACEA) // Magn. Reson. Chem. 2010. № 48.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ФТОРИДА ЕВРОПИЯ(III), МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В.А. Перетертов, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
Россия*

Peretoyrtov@gmail.com

Фториды редкоземельных элементов, как известно [1], нерастворимы в воде и обладают собственной люминесценцией, что обуславливает большой к ним интерес. К тому же они относятся к одному из наименее изученных классов, а именно к наноразмерным кристаллам ионных неорганических соединений. Их можно получить простой обменной реакцией в растворе, причем морфология и размеры полученных частиц зависят от внешних факторов, как, например, от концентрации реагирующих веществ, температуры и т.д. Эти частицы в свою очередь способны к ассоциации между собой с образованием агрегатов более крупных размеров, вплоть до выпадения осадка. Собственную люминесценцию полученных таким образом наночастиц и их агрегатов можно усилить, подвергнув их процессу модифицирования поверхности.

В данной работе нами был проведен синтез фторида европия и с помощью СЭМ доказано присутствие в образце торообразных агрегатов EuF_3 средним размером 300 нм, состоящих из наночастиц средним диаметром 16 нм. Было проведено его модифицирование ароматическими карбоновыми кислотами: бензойной, антраниловой и салициловой; исследование их люминесценции. При исследовании спектров люминесценции было обнаружено, что сила люминесценции падает в ряду $\text{EuF}_3 + \text{Benz} - \text{EuF}_3 - \text{EuF}_3 + \text{Sal} - \text{EuF}_3 + \text{Antr}$.

1. Safronikhin A. et al. Formation of complexes on the surface of nanosized europium fluoride // Colloids and Surfaces A: Phys.-Chem. and Engineering aspects. 2011. №8. P. 15521556.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С КОМЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Л.Х. Джабраилова¹, М.Х. Шамсутдинова¹, Н.Н. Буков²,
В.Т. Панюшкин²*

*¹Чеченский государственный университет, г. Грозный,
Россия*

*²Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
panyushkin@chem.kubsu.ru*

Коменовая (5-окси-γ-пирон-2-карбоновая) кислота – $C_5H_2O_2(НО)COOH$, или $C_5H_5O_5$, обладает важными биохимическими свойствами: оказывает влияние на функционирование медленных натриевых каналов и может использоваться как компонент для создания препаратов, купирующих болевой синдром, возможно ее применение для антистрессовой терапии и лечения последствий применения опиатов [1, 2].

Вследствие наличия нескольких координационноактивных групп коменовая кислота (КК) образует комплексные соединения различного типа и структуры; ранее [3] были изучены ее соединения со щелочными и щелочноземельными элементами. В настоящей работе описан комплекс КК с ионом меди(II).

На основании полученных данных элементного анализа дериватографических и ИК спектроскопических измерений полученному соединению отвечает брутто-формула $[Cu(H_2O)_2HA]Cl \cdot 2H_2O$.

Можно предполагать, что образуется биядерный комплекс взаимодействием двух ионов меди по карбоксильным группам двух анионов коменовой кислоты, связанным в димер по гидроксильной и кето-группам.

1. Казаков В.Н., Панова Т.И., Панова Л.Е. // Нейрофизиология. 2003. Т. 53. №5. С. 425-430.

2. Кондратенко Р.В., Чепкова А.Н., Шурыгин А.Я. // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2003. Т. 136. №11. С. 523-526.

3. Волынкин В.А., Пирогова А.И., Панюшкин В.Т. // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52. №5. С. 922-925.

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

*М.А. Магомадова, М.Х. Мутузова, М.Х. Шамсутдинова,
Х.К. Шапиева*

*Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия
magomadova-75@mail.ru*

В современной координационной химии приобретает весьма важное значение изучение физико-химических свойств органических лигандов с целью их практического использования в оптоэлектронике и других областях. Для этого необходимо установить взаимосвязь между структурой лигандов и физико-химическими характеристиками комплексных соединений (КС). Одним из основных требований является следующее: на молекулярном уровне КС должно обладать 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 соединений сводится к поиску подходящих пар лиганд-лантаноид.

Нами обнаружено, что координационные соединения Eu(III) и Tb(III) с рядом органических карбоновых кислот обладают интенсивной люминесценцией. 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 дополнительно исследовать электронную и дырочную проводимость, а также разработать технологию получения тонких (10100 нм) однородных аморфных пленок.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Tb³⁺ И Gd³⁺ С 2,3-ПИРИДИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

М.А. Назаренко, А.И. Офлиди

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
Россия*

lantan-100@yandex.ru

В настоящее время электрохимический синтез является перспективным и доступным методом получения координационных соединений, в частности, комплексов лантаноидов с гетероциклическими карбоновыми кислотами, обладающих люминесцентными свойствами. Цель работы – электрохимический синтез координационных соединений лантаноидов с 2,3-пиридиндикарбоновой кислотой.

Синтез координационных соединений осуществляли в ацетонитрильно-этанольном растворе лиганда по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке. При синтезах напряжение на электролизере составляло 7 В, сила тока – 15 мА, плотность тока – 5 мА/см², температура – 25°С, начальная концентрация лиганда – 0,05 моль/л, концентрация фонового электролита (перхлорат лития) – 0,01 моль/л, анодом служил платиновый электрод.

В результате синтеза были получены нерастворимые соединения белого цвета. После выделения они подвергались тщательной очистке и сушке в вакуумной печи.

По данным ИК спектров полученные вещества не содержат свободного лиганда, так как отсутствуют полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы.

Комплексы тербия(III) обладают хорошими люминесцирующими свойствами при комнатной температуре и имеют полосы испускания при 20920, 18315, 17000, 16000 см⁻¹. При этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb³⁺.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ РАЙОНА БОЛЬШОГО СОЧИ

*А.Ю. Петренко, А.В. Вивчарь-Панюшкина,
В.Т. Панюшкин*

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

Объектом наблюдений являлась река Мзымта, испытывающая наибольшую антропогенную нагрузку. Гидрохимические наблюдения (2013-2014 гг.) поверхности водного объекта осуществлялись с использованием следующих спектроскопических методов: атомно-адсорбционный анализ, спектрофотометрический анализ, ИК спектры.

Превышений ПДК нитрат-ионов в исследуемых водотоках не наблюдалось. Содержание ионов аммония в воде р. Мзымта варьирует от 0,11 до 0,28 долей ПДК. Концентрация нитритов в исследуемых створах стабильно низкая и максимально достигала 14% от ПДК. Количество общего азота в период исследования оставалось на стабильно низком уровне при среднем содержании 0,5 мг/дм³, что характеризует водоток как олиготрофный. В сравнении с нормативом (0,2 мг/дм³) превышения концентраций фосфатов не наблюдалось.

В период наблюдений содержание органических веществ (по показателю БПК) в воде р. Мзымта не превышает предельно допустимой концентрации. Показатель ХПК ниже ПДК и составляет 8,2 мгО₂/дм³, за исключением устьевой зоны. Превышения ПДК для нефтеуглеводородов (НУ) практически не наблюдались, за исключением отдельных случаев, когда концентрации НУ превышали ПДК на 212%. Концентрация АПАВ во все периоды исследования ниже установленных нормативов. По фенолам можно отметить отсутствие превышений ПДК (максимальные концентрации отмечались на уровне 0,9 ПДК).

Таким образом, в районе размещения олимпийских объектов не существует экстремального воздействия на водные объекты, способного интенсивно влиять на содержание загрязняющих веществ.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ПИРИДИНДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Н.Н. Петриева, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар
petrieva_nataliya@mail.ru*

Люминесценция координационных соединений лантаноидов(III) является структурно-чувствительным свойством, на примере проявления которого можно установить корреляции между составом, строением соединений и их люминесцентными свойствами. Одними из высокоэффективных люминофоров являются комплексные соединения лантаноидов с пиридиндикарбонowymi кислотами.

Нами были получены комплексы люминесцирующих в видимой области ионов лантаноидов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Sm^{2+} с 2,5- и 2,6-пиридиндикарбонowymi кислотами состава $\text{K}_3[\text{LnL}_3]n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 25$. Причем для 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты комплексы подобного состава были получены ранее [12], для 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты комплексы получены впервые.

По спектрам люминесценции комплексов Gd^{3+} были определены триплетные уровни лигандов: 26400см^{-1} и 27050см^{-1} для 2,5- и 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты соответственно. Для эффективной люминесценции значение разницы между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантаноида должно быть $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для указанных лантаноидов разница превышает этот диапазон, причем для 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты разница меньше и можно ожидать эффективную люминесценцию ее комплексов. Однако согласно экспериментальным данным во всех случаях люминесценция выше для комплексов 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты. Это можно объяснить образованием более жесткого координационного узла в случае этой кислоты, которая координируется тридентантантно с ионами лантаноида [2].

1. Пунтус Л.Н. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. С. 1380–1384.

2. P. Guerriero // InorganicaChimicaActa. 1987. V. 133. P. 337–345.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОДИДА КАДМИЯ(II)

*Ю.В. Кокунов, В.В. Ковалев, Ю.Е. Горбунова, Г.А. Разгоняева,
С.А. Козюхин*

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

E-mail: kokunov@igic.ras.ru

В последнее время в области синтеза и изучения структуры и свойств координационных полимеров наблюдается повышенный интерес к полимерным гибридным неорганическим-органическим соединениям, в которых ионы металлов в полимерной цепи связаны между собой неорганическими мостиковыми группами, а обрамление цепи состоит из органических молекул, образующих с металлами донорно-акцепторные связи. Подобные соединения рассматриваются в качестве перспективных материалов в таких областях, как катализ, молекулярные магниты, фотолюминесценция, электропроводность, сенсоры, материалы для использования солнечной энергии и др. К ним относятся, в частности, соединения, в которых полимерная неорганическая часть состоит из галогенидов IIВ металлов, органическая представлена N-содержащими лигандами. Эти соединения можно легко модифицировать заменой иона металла, галогенид-иона или N-лиганда.

В настоящей работе мы получили соединения кадмия с различными замещенными пиридина: $[\text{CdI}_2(2,6\text{-Me}_2\text{Py})]$ (I), $[\text{CdI}_2(2,3\text{-Me}_2\text{Py})_2]$ (II), и $[\text{CdI}_2(3,5\text{-Me}_2\text{Py})_2]$ (III) и определили структуры I и II. Для всех синтезированных соединений исследованы спектры люминесценции. В структуре I (рис.1) реализуется 1D координационный полимер. Cd-полиэдр имеет форму тригональной бипирамиды, в аксиальных вершинах которой располагаются атомы иода ($\text{Cd-I}_{\text{акс}} 3.04 \text{ \AA} \times 2$, угол $\text{ICdI } 175.1^\circ$), в экваториальной позиции - два атома иода и атом азота лиганда ($\text{Cd-I}_{\text{экв}} 2.84 \text{ \AA} \times 2$, $\text{Cd-N } 2.31 \text{ \AA}$, углы $\text{NCdI}_{\text{экв}} 126.8^\circ \times 2$ и $\text{I}_{\text{экв}}\text{-CdI}_{\text{экв}} 126.8^\circ$).

За счет мостиковых атомов иода Cd-полиэдры объединяются в бесконечные цепочки $[\text{CdI}_2(2,6\text{-Me}_2\text{Py})]_\infty$. Замена 2,6- Me_2Py на 2,3- Me_2Py приводит к образованию дискретной структуры в II. Так в $[\text{CdI}_2(2,3\text{-Me}_2\text{Py})_2]$ ион Cd имеет тетраэдрическое окружение с двумя атомами азота кристаллографически неэквивалентных лигандов 2,3- Me_2Py и двумя независимыми атомами иода (Cd–I средн 2.72, Cd–N средн 2.29 Å, углы при атоме Cd 103.1°–114.8°) (рис. 2). Тетраэдр заметно искажен, углы NCdN между атомами азота 2,3 Me_2Py 103.1°, значение угла ICdI 114.8°.

Спектры фотолюминесценции I–III представляют суперпозицию нескольких пиков в диапазоне длин волн от 336 до 633 нм. Один из возможных механизмов переноса энергии для данных соединений – внутрилигандный перенос заряда. Анализ полученных результатов и литературных данных позволяет предполагать, что в координационных галогенидных соединениях кадмия при отношении $\text{CdHal}_2 : \text{N-лиганд} = 1:1$ реализуются полимерные структуры с мостиковыми галогенидами и КЧ Cd(II), равным 5. При отношении 1 : 2 возможно образование дискретных тетраэдрических комплексов или полимеров с октаэдрическим окружением иона металла и с галогенидными мостиками.

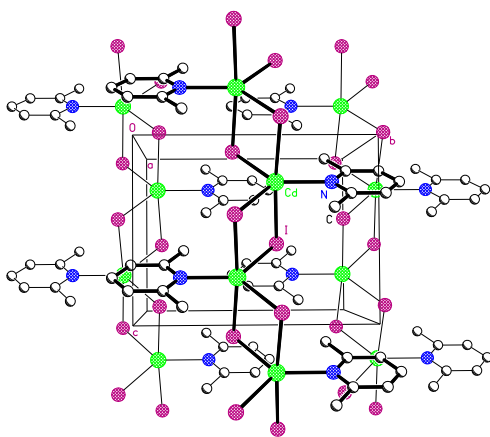


Рис. 1. Общий вид структуры I.

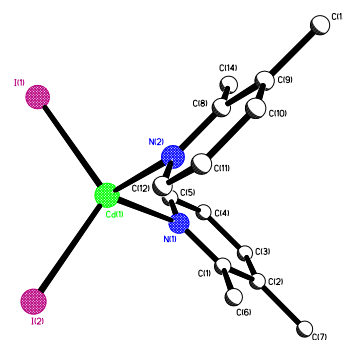


Рис. 2 Координационный узел атома Cd в структуре II.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследование структуры веществ и материалов».

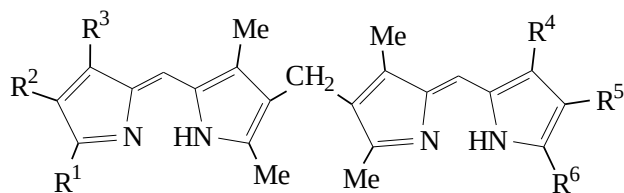
НОВЫЕ ВЫСОКО СЕЛЕКТИВНЫЕ «OFF-ON» ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ ИОНОВ Zn^{2+} НА ОСНОВЕ АЛКИЛИРОВАННЫХ 3,3'-БИС(ДИПИРРИНОВ)

Никонова А.Ю., Созонов Д.И., Дудина Н.А., Антина Е.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново
nad@isc-ras.ru*

В настоящее время ведется поиск новых Zn^{2+} -селективных сенсоров с высокой чувствительностью и селективностью. Результаты наших предыдущих исследований показали [1], что перспективными соединениями для использования в качестве сенсоров на катионы Zn^{2+} являются 3,3'-бис(дипиррины), которые координируются ионами цинка с образованием внутримолекулярных комплексов. Поэтому чувствительность и селективность анализа ионов Zn^{2+} напрямую зависит от эффективности координационных взаимодействий, значительное влияние на которые оказывает алкильное замещение в пиррольных циклах лиганда.

Цель работы заключалась в изучении влияния степени алкильного замещения пиррольных циклов бис(дипирринового) лиганда на чувствительность и селективность флуоресцентного обнаружения катионов Zn^{2+} .



$H_2L \cdot 2HBr$ (1–3)

- 1: $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$;
2: $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$, $R^2=R^5=H$;
3: $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$.

Чувствительность. Квантовый выход флуоресценции лигандов 1–3 в растворах не превышает 0.001. Титрование растворов 1–3 в $PrOH-1/C_6H_{12}$ раствором $Zn(AsO)_2$ в том же бинарном растворителе ведет к увеличению интенсивности полос как в спектрах поглощения, так и спектрах флуоресценции с их красным (на 15–25 нм) сдвигом, что вызвано образованием соответствующих комплексов $[Zn_2L_2]$. В диапазоне $c_{Zn^{2+}} / c_{H_2L} = 5–10$ флуоресценция достигает максимального значения: относительное изменение интенсивности флуоресценции $I/I_0 = 260$, ~ 200 и ~ 500 для соединений 1, 2 и 3 соответственно. При

дальнейшем увеличении концентрации соли флуоресценция практически не меняется.

Селективность. Наиболее селективной является реакция 3,3'-бис(дипирринов) **1–3** с Zn^{2+} . Комплексообразование с катионами Cd^{2+} и Hg^{2+} также сопровождается ростом флуоресценции, но менее сильным по сравнению с Zn^{2+} (рис. 1). Ионы Cu^{2+} полностью тушат флуоресценцию лигандов. Совместное присутствие в реакционной смеси катионов Zn^{2+} и другого металла (рис. 1), за исключением Cu^{2+} , не мешает флуоресцентному обнаружению Zn^{2+} .

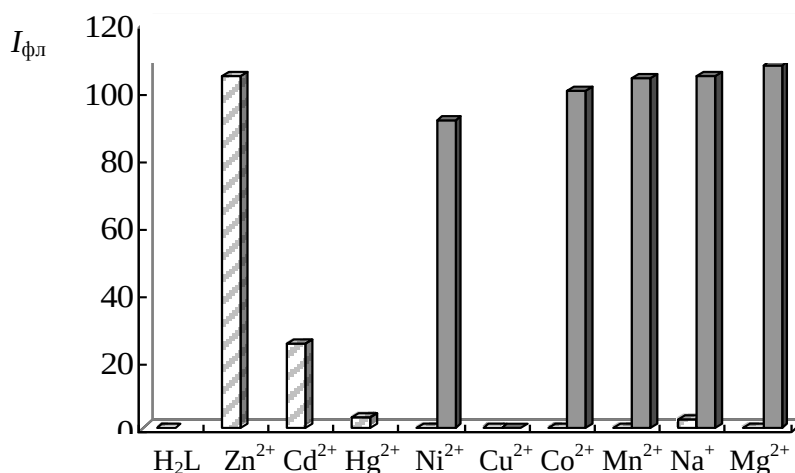


Диаграмма селективности сенсора **3** по отношению к Zn^{2+} и катионам других металлов в $\text{PrOH-1/C}_6\text{H}_{12}$; $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ нм}$; – индивидуальный катион, – совместное присутствие Zn^{2+} и M^{n+} .

Таким образом, исследованные 3,3'-бис(дипиррины) **1–3** могут быть рекомендованы в качестве новых высоко селективных и чувствительных (до 10^{-11} моль/л) флуоресцентных хемосенсоров Zn^{2+} , из которых тетраметилзамещенный 3,3'-бис(дипирины) **3** представляется наиболее перспективным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-97510-p_центр_a).

1. Dudina N., Antina E., Guseva G., Vyugin A. The high sensitive and selective “off-on” fluorescent Zn^{2+} sensor based on the bis(2,4,7,8,9-pentamethyldipyrrolylmethene-3-yl)methane // Journal of Fluorescence. 2014. V. 24.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Jonusauskas G.	21	Борисенко С.Н.	120, 122
Lee V.Ya.	6	Бородкин Г.С.	118, 152, 209, 211
Rameev V.Z.	11	Бородкин С.А.	114
Абаскулиева У.Б.	42	Бородкина И.Г.	209, 211
Агешина А.А.	167	Бочтарев П.В.	183
Адамович С.Н.	7	Буиклиский В.Д.	183
Александров В.М.	138	Буйко О.В.	140
Александров Г.Г.	58, 68, 127, 180	Буквецкий Б.В.	15
Алиева Р.А.	182, 216	Буков Н.Н.	19, 90, 92, 111, 223, 228
Алиева Ф.С.	216	Буланов А.О.	159, 213
Андреев П.В.	88	Бурдуков А.Б.	116, 136
Андрейченко Е.О.	113	Бурлов А.В.	158
Антина Е.В.	97, 99, 102, 104, 146, 235	Бурлов А.С.	118, 125, 142, 152, 204, 209, 211
Анцышкина А.С.	152	Бурый Д.С.	111
Ардашева Л.П.	160	Васильченко И.С.	209, 211
Арсланов В.В.	82, 186, 218, 221	Вердизаде Н.А.	42, 202
Артюшкина Ю.М.	23	Вершинин А.О.	38, 86
Аскеров Р.К.	216	Вершинин М.А.	136
Бабайлов С.П.	57	Ветрова Е.В.	120, 122
Бажина Е.С.	58	Вивчарь-	
Бахманова Ф.Н.	182, 216	Панюшкина А.В.	231
Бачурин С.О.	72	Викрищук Н.И.	114, 123
Безуглый С.О.	195	Власенко В.Г.	51, 118, 125, 128, 142, 148, 150, 152, 156, 200, 211
Белдовская А.Д.	123	Вовна В.И.	80
Белобородов С.С.	148	Войцеховская С.А.	112
Белозеров В.В.	59	Волошин Н.А.	163
Беспалов А.В.	183	Волынкин В.А.	208
Бессмертных-		Воронов В.К.	7
Леймен А.Г.	186	Гаджиева А.Б.	202
Бирин К.П.	220	Галяметдинов Ю.Г.	74
Бичеров А.А.	209	Гапуренко О.А.	188, 190
Бичеров А.В.	209	Гарновский Д.А.	118, 125, 152, 209, 211
Бобкова Е.Ю.	178		
Богомяков А.С.	84		
Богуславский Е.Г.	116		
Бойко В.А.	59		
Борисенко Н.И.	120, 122		

Герасимова В.И.	169	Зайцев А.С.	29
Гехман А.Е.	169	Зайченко С.Б.	158, 209
Гиляр Р.	186	Закирьянова О.В.	193
Глинистый А.В.	178	Залов А.З.	40, 42
Гоголева Н.В.	127, 133, 138	Зеленов В.И.	113
Голубничая М.А.	167	Зорина-	138
Голубов А.Н.	59	Тихонова Е.Н.	
Горбунова Ю.Г.	220	Зубавичус Я.В.	200, 211
Горбунова Ю.Е.	233	Иванов А.В.	36, 38
Горохов Р.В.	90, 92	Иевлев А.В.	11
Гречин О.В.	95	Ильин М.В.	66
Грибанова Т.Н.	190	Илюхин А.Б.	177
Гришмановский Д.В.	7	Имомов Р.	46
Гусев А.Н.	68	Ионов А.М.	148
Гусева Г.Б.	97, 102, 104, 146	Истомин С.А.	36
Гущин А.В.	88	Калиновская И.В.	15, 76
Даниленко Т.Н.	51, 128	Калистратова О.С.	88
Дейген И.М.	185	Калмыкова А.Г.	158
Демина Л.И.	138	Кальный Д.Б.	116
Джабраилова Л.Х.	228	Касаткина Т.Б.	90, 111, 223
Дмитриев А.В.	118, 125, 211	Кашкевич А.И.	140
Доброхотова Е.В.	131	Кемельбеков Ю.С.	208
Доброхотова Ж.В.	169	Кискин М.А.	58, 84, 118, 127, 133, 138
Дога П.Г.	109	Клейн Е.В.	198
Дудина Н.А.	99, 235	Князев А.А.	74
Душенко Г.А.	23, 25, 123	Ковалёв В.В.	233
Евстифеев И.С.	133	Коваль В.В.	48
Егоров А.В.	63, 135	Коваль Т.В.	92
Егорова М.И.	63, 135	Ковальчукова О.В.	165
Ельцов И.В.	116, 136	Коган В.А.	69, 114, 148, 159, 180, 192, 204, 213
Енакиева Ю.Ю.	220	Козинкин А.В.	150, 156
Еременко И.Л.	58, 84, 127, 133, 138, 169	Козюхин С.А.	133, 233
Ермакова Е.В.	186, 221	Кокунов Ю.В.	233
Ефимов Н.Н.	58, 68, 84, 127, 138, 154, 200, 207	Колечко Д.В.	198
Жарикова Е.Ф.	84	Колоколов Ф.А.	19, 22, 93, 101, 112, 227, 232
Жихарева П.А.	15	Комиссарова О.А.	195
Заворотный Ю.С.	169	Конкина И.Г.	72
Задорожная А.Н.	76	Коншин В.В.	29

Корлюков А.А.	175	Малышева Ю.Б.	88
Корнеева Е.В.	206	Мальцев Е.И.	118, 125, 211
Коробков В.А.	223	Мамедова Н.Г.	202
Короченцев В.В.	80	Мамедова Р.А.	42
Костин Г.А.	65	Мамедова Ф.О.	216
Костюк Н.Н.	178	Маркелов Д.А.	9
Кошкиенко Ю.В.	142	Матвеев В.В.	9
Критский И.Л.	95	Махиня А.Н.	66
Крупин А.С.	74	Мащенко С.А.	152
Крылова Я.Е.	223	Мерзлякова А.А.	29
Крючкова Н.А.	65	Меркулова Л.В.	113
Ксенофонтов А.А.	97, 146, 178	Метелица А.В.	142
Кудряшова Е.В.	185	Милов А.А.	48
Кужаров А.А.	32	Минин В.В.	13, 58, 68, 127, 154, 168, 200
Кужаров А.С.	32	Минкин В.И.	25, 48, 188, 190
Кулиев К.А.	143, 202	Миняев Р.М.	163, 188, 190
Куликова О.В.	156	Мирочник А.Г.	15, 70, 76, 80, 108
Култышкина Е.К.	131	Мирсков Р.Г.	7
Кулясов А.Н.	101	Мирскова А.Н.	7
Куприянов П.А.	11	Михайлов И.Е.	23, 25, 123
Курбанов А.В.	182	Михайлова А.В.	154
Лавренова Л.Г.	34	Михайлова О.И.	25
Лапаев Д.В.	74, 78	Михин А.А.	169
Левашов А.С.	90, 111, 223	Мишинкин В.Ю.	193
Левченков С.И.	148, 152, 180, 200, 204	Морозов А.Н.	159, 204
Лекарь А.В.	120, 122	Морозов М.Г.	197
Лидер Е.В.	34	Морозов П.Г.	114
Лифинцева Т.В.	211	Муринов Ю.И.	72, 193
Лобков В.С.	74, 78	Мустафина А.Р.	78
Лобов А.Н.	72	Мутузова М.Х.	229
Лосев В.Н.	140	Муханов Е.Л.	195
Луков В.В.	148, 180	Наймушина Е.А.	53, 55
Лукьянов Б.С.	195	Назаренко М.А.	230
Лукьянова М.Б.	195	Нгуен Ван	165
Лыпенко Д.А.	118, 125, 211	Нгуен Х.Ф.	32, 133
Магеррамов А.М.	182, 216	Нефедов С.Е.	167, 220
Магомадова М.А.	229	Никифоров А.С.	133
Мазалов Л.Н.	65	Никифоров В.Г.	74, 78
Максименко Е.В.	120, 122	Николаев А.А.	93, 112
Максимов Ю.В.	84		
Максимова А.В.	150		

Николаевский С.А.	118, 133, 142	Ротов А.В.	31
Никонова А.Ю.	99, 235	Рудницкая О.В.	131
Новиков Д.О.	90, 111	Русул Алабода	165
Новоторцев В.М.	58, 127, 138	Садиков Г.Г.	152
Нураниева Е.Н.	102, 104	Сафиуллин Г.М.	74, 78
Ожогин И.В.	195	Седакова Т.В.	15
Островская Л.Е.	178	Сейфуллина И.И.	175, 200
Оськина А.В.	217	Селектор С.Л.	82, 116
Офлиди А.И.	198, 230	Селиверстов А.М.	101, 112
Очертянова Л.И.	84	Сергеев Н.М.	17
Павлова А.В.	106	Сергиенко В.С.	152
Пайвин А.С.	36, 38, 86	Сидоров А.А.	58, 127, 138
Панюшкин В.Т.	4, 19, 228, 231	Скабицкий И.В.	44
Пасынский А.А.	44	Скороход Л.С.	200
Первухина Н.В.	116	Смирнов П.Р.	95
Перетертов В.А.	227	Смоленцев А.И.	34
Петренко А.Ю.	231	Созонов Д.И.	99, 235
Петриева Н.Н.	232	Соколов М.Е.	27, 29
Петров А.А.	27	Сомов Н.В.	55
Петров Н.Н.	92	Стариков А.Г.	48
Петроченкова Н.В.	15, 70	Старикова А.А.	163
Пикула А.А.	198	Страшнова С.Б.	165
Подсухина С.С.	156	Стрелков В.Д.	214, 217
Подъячев С.Н.	78	Судакова С.Н.	78
Пономаренко А.Г.	186	Сулейманова Г.С.	42
Попков О.В.	150, 156	Сушкова С.Н.	120, 122
Попов Л.Д.	114, 123, 148, 159, 180, 204, 213	Татевосян М.М.	51, 128
Прус Ю.С.	59	Тихонова О.Г.	44
Пуля А.В.	200	Ткачев Н.В.	113
Раджабов У.Р.	46	Ткачев С.В.	66
Разгоняева Г.А.	233	Торгов В.Г.	65
Райтман О.А.	49, 218, 221	Торубаев Ю.В.	106
Распопова Е.А.	159, 204	Третьякова Г.О.	15, 108
Рахимова М.М.	46	Тригуб А.А.	211
Рахмонов И.Р.	46	Трубник В.С.	29
Ревинский Ю.В.	23, 123	Туполова Ю.П.	213
Репина И.Н.	29	Тюрин Р.В.	195
Репина Т.И.	218, 221	Уварова М.А.	167
Решетников С.М.	53	Уголкова Е.А.	13, 58, 68, 127, 168, 200
Родина Т.А.	206	Ульянов Д.Н.	209

Ураев А.И.	118, 125, 152, 211	Чутко Е.А.	169
Ушаков И.А.	7	Чырагов Ф.М.	182, 216
Федоренко Е.В.	15, 108	Шабанова И.Н.	53, 55
Филонова О.В.	120, 122	Шамсутдинова М.Х.	228, 229
Фомина И.Г.	169	Шамсутдинова Н.А.	78
Харабаев Н.Н.	171, 173, 209	Шапиева Х.К.	229
Хохряков А.А.	36, 38, 86	Шаповалов С.С.	44
Цатурян А.А.	180, 192, 204, 213	Шарапов К.С.	208
Цивадзе А.Ю.	220	Швыдко Т.В.	192, 213
Цинцадзе М.Г.	216	Шелудякова Л.А.	34
Цупак Е.Б.	209	Шипош Р.	116
Чаусов Ф.Ф.	53, 55	Ширяева Т.А.	158
Чевникова Е.В.	112	Шитикова О.В.	72
Чепелева Л.В.	195	Шишилов О.Н.	131
Чепрасов А.С.	142	Шишов А.С.	15, 70
Чепурной П.Б.	209	Шматкова Н.В.	175
Черныш Ю.Е.	224	Шокуров А.В.	116
Чернышев А.В.	163	Шундалов М.Б.	178
Чернышев Ю.С.	9, 11	Шульгин В.Ф.	68
Чесноков В.В.	211	Щерба А.Ю.	214
Четверикова В.А.	158	Щербаков И.Н.	114, 148, 159, 180, 192, 204, 213
Чижик В.И.	9, 11, 63, 135	Юрков Г.Ю.	150, 156
Чураков А.В.	152, 177		

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XI Международная конференция
21–27 сентября 2014 г., г. Туапсе

Дизайн и компьютерная верстка
А.А. Николаев, А.М. Кулясов

Кубанский государственный университет
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Подписано в печать 10.09.2014 Формат 60х84 1/16.

Бум. тип. №1. Усл. печ. л. 15

Тираж 200 экз. Заказ № 1955

Издательско-полиграфический центр
Кубанского государственного университета
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149