

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

**СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**Тезисы докладов
XIII Международной конференции
г. Туапсе, 11–17 сентября 2016 г.**

**Краснодар
2016**

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344
С 714

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

С 714 Спектроскопия координационных соединений: тез. докл.
XIII Международной конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т,
2016. – 341 с. – 200 экз.

Настоящее издание содержит тезисы докладов XIII 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 978-5-9908713-1-1

© Кубанский государственный
университет, 2016

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

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

РАБОЧАЯ ГРУППА ОРГКОМИТЕТА

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

ЯМР В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В.Т. Панюшкин

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

В докладе рассказаны основные подходы использования метода ЯМР при изучении структуры химических соединений в растворе и твердом состоянии, которые подробно изложены в недавно опубликованной монографии [1].

С помощью селективной многомерной спектроскопии ЯМР определяется структура координационных соединений (КС) путем нахождения многих спектральных параметров (констант скоростей ядерной магнитной релаксации всех резонансных пиков, межъядерных расстояний и других, в зависимости от сложности структуры конкретной молекулы).

Рассматриваются вопросы стереодинамики и лигандного обмена в КС переходных и непереходных металлов. Здесь важен подход, позволяющий преобразовать большинство двумерных методик ЯМР в одномерные последовательности, используя полуселективные гауссовы импульсы [2].

Представлены различные методы реконструкции спектров в многомерной спектроскопии ЯМР; показано, что их успешное применение требует не только соответствующего оборудования, но и выбора подходящих методик, посредством которых можно осуществить оптимальное измерение спектральных параметров и провести тщательную оценку спектров ЯМР, например [3], с помощью векторного операторного формализма.

Предлагается хорошо опробованный подход описания спектров ЯМР путем использования метода спиновой матрицы плотности [4], приводятся примеры расчетов форм линий спектров ЯМР, содержащих до четырех магнитно-неэквивалентных спинов S в отсутствии какой-либо симметрии и до пяти магнитно-неэквивалентных спинов при наличии симметрии типа $AA'BB'C$. В частности, обнаружили интересный факт изменения спиновой системы лиганда $AB_2 \leftrightarrow ABC$ при комплексообразовании.

Рассматривается использование теории контактных и псевдоконтактных сдвигов в спектрах ЯМР

при комплексообразовании с ионами лантаноидов [5] и использование основных моделей расчетов структурных параметров на основании эффектов, вызываемых ионами лантаноидов в спектрах ЯМР.

Приводятся данные об основных тенденциях использования метода ЯМР при изучении комплексообразования в растворе и в твердом состоянии.

1. Панюшкин В.Т., Черныш Ю.Е., Волинкин В.А., Бородин Г.С., Бородин И.Г. ЯМР в структурных исследованиях. М: Изд-во «Краснодар». 2002., 386 с.

2. Черныш Ю.Е., Бородин Г.С. и др. Селективная фурье-спектроскопия ЯМР и ее приложение к исследованию процессов молекулярной динамики. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ. 2002., 141 с.

3. Черныш Ю.Е., Волинкин В.А. Описание импульсных экспериментов ядерного магнитного резонанса на основе векторного операторного формализма // Химическая физика. 2013., Т. 32., № 7., С. 3–14.

4. Панюшкин В.Т., Буикликий В.Д., Болотин С.Н. Применение метода матрицы спиновой плотности в спектроскопии ЯМР и ЭПР. Краснодар: Изд-во Просвещение – Юг. 1999., 115 с.

5. Панюшкин В.Т. Спектроскопия координационных соединений РЗЭ. Изд-во Ростовского университета. 1984., 184 с.

CHEMICAL SENSING HARNESSING ELECTRONIC PROCESSES IN (SUPRA)MOLECULAR SYSTEMS

G. Jonusauskas

*Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux University,
Bordeaux, France*

gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr

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

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

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

I thank the ERA.Net Rus Plus program (DONOS-311) for financial support.

1. Panchenko P.A., Fedorov Y.V., Fedorova O., Jonusauskas G. FRET versus PET: ratiometric chemosensors assembled from naphthalimide dyes and crown ethers // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015., T. 17., № 35., C. 22749–22757.

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА СВЯЗЬ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ В ДИМЕРАХ РОДИЯ И РУТЕНИЯ

А.В. Ротов, Е.А. Уголкина

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

РАН, г. Москва, Россия

rotov@igic.ras.ru

В докладе приводятся результаты изучения электронного строения димеров родия и рутения смешанной валентности со связью металл–металл общей формулы $[\text{Me}_2\text{X}_4\text{Y}_2]^+$, где X — бидентатные лиганды, координированные атомами металлов в плоскости перпендикулярной связи металл–металл; Y — лиганды, расположенные на оси димера. Так как димеры смешанной валентности парамагнитны, то возможно применение метода электронного парамагнитного резонанса для определения верхней полузаполненной молекулярной орбитали (ВПМО) комплекса по магнитно-резонансным параметрам. Экспериментальное определение ВПМО методом ЭПР служит важным критерием результатов квантово-химических расчетов.

Сочетание методов ЭПР и магнетохимии с квантово-химическими расчетами позволяет установить закономерности влияния лигандов на электронное строение димеров со связью металл–металл. Так, в димерах родия при координации бидентатных мостиковых лигандов X атомами кислорода ВПМО является π^* -орбиталь, а при координации мостиковых групп атомами азота ВПМО комплекса становится δ^* . По данным расширенного метода Хюккеля подобное изменение связано с большей донорностью атома азота и наличием у него дополнительной связи по сравнению с атомом кислорода. Различие во влиянии мостиковых групп проявляется не только благодаря различию в свойствах координирующих атомов, но и благодаря различию в π -системах этих лигандов. Разница в энергии δ - и δ^* -орбиталей определяется не только прямым перекрыванием орбиталей атомов металлов, но и влиянием π -системы мостиков. Установленные для димеров родия закономерности проявляются и для димеров рутения, в которых система сопряжения мостикового лиганда может определять спиновое состояние комплекса и порядок связи металл–металл.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Ф.А. Колоколов, Т.В. Костырина

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
Россия*

kolokolov@chem.kubsu.ru

Синтезу, исследованию и применению люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов с карбоновыми кислотами посвящено большое количество работ, в которых отмечают закономерности между составом, структурой комплексов и их люминесцентными характеристиками, а также преимущества и недостатки этих соединений при их практическом использовании.

Одной из главных проблем, с которой сталкиваются исследователи при применении комплексов лантаноидов в качестве люминесцирующих материалов является сочетание в соединении нескольких свойств, например, эффективная люминесценция в нужном диапазоне и термостабильность, электронная или дырочная проводимость, растворимость в летучих органических растворителях, способность возгоняться и т.д. Такие соединения и материалы на их основе, получили наименование полифункциональных. В случае люминесцирующих карбоксилатов лантаноидов управление такими свойствами осуществляется за счет подбора иона металла и структуры лиганда, причем последняя играет более важную роль, так как варьирование металла влияет только на цвет люминесценции и ее эффективность.

Придание полифункциональности комплексному соединению может осуществляться за счет использования в составе одного комплекса нескольких лигандов, каждый из которых обладает определенными свойствами. Другим подходом является использование одного лиганда, содержащего в своем составе структурные фрагменты, придающие комплексу полифункциональность.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ С β -АМИНО- α -ГИДРОКСИАМИДНЫМ ФРАГМЕНТОМ

В.В. Доценко¹, Ю.Е. Анискина¹, Г.Д. Крапивин²

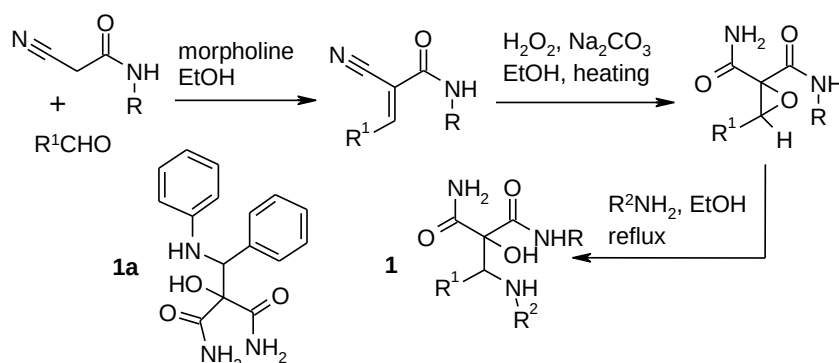
¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

²Кубанский государственный технологический университет,

г. Краснодар, Россия

victor_dotsenko_@mail.ru

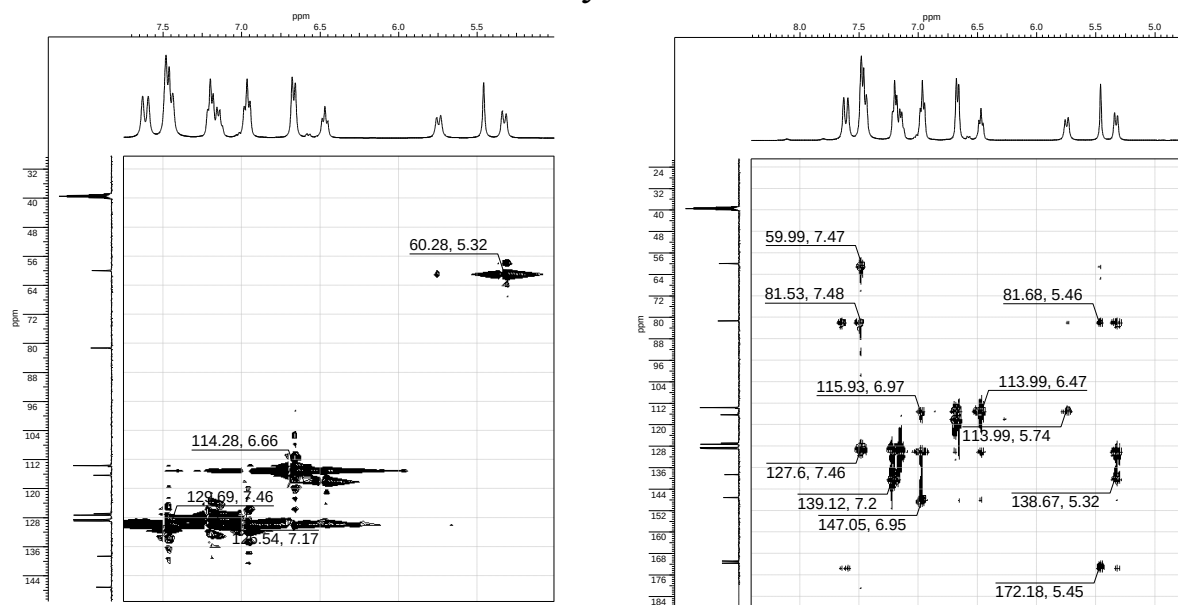
Производные β -аминоспиртов, равно как и β -аминокислоты представляют собой бидентатные хелатирующие лиганды и достаточно широко используются в реакциях комплексообразования. Одним из наиболее удобных и эффективных протоколов, обычно используемых для получения β -аминоспиртов, является раскрытие оксиранового цикла под действием азотсодержащих нуклеофилов – аминов, гидразина, азиды натрия и т.п. [1]. Нами разработан простой и доступный способ получения полидентатных лигандов **1**, имеющих в составе НО–, RNH– и карбоксамидные фрагменты. Способ основан на трехстадийном протоколе, включающем 1) конденсацию цианоацетамидов с альдегидами, 2) окисление полученных 2-цианоакриламидами по Радзишевскому и 3) аммонолиз продуктов – оксиран-2,2-дикарбоксамидов – различными N-нуклеофилами в мягких условиях.



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ar}; \text{R}^1 = \text{Ph}, 3\text{-Py}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4; \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ar}.$

β -амино- α -гидроксидамиды **1** синтезированы с высокими выходами, представляют собой бесцветные кристаллы или порошки белого цвета, хорошо растворимые в спирте и ацетоне. При проведении последней стадии возникла проблема

установления направления атаки *N*-нуклеофилом оксиранового цикла, т.к. для аналогичных соединений известны примеры раскрытия цикла как по правилу Красуского, так и против него. Вопрос о регионаправленности аммонолиза был успешно решен средствами 2D ЯМР-спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC, см. рисунок 1). Для продукта аммонолиза на примере соединения **1a** ($R = H$, $R^1 = R^2 = Ph$) было однозначно доказано строение β -амино- α -гидроксидамида; таким образом, раскрытие эпоксидного цикла в оксиран-2,2-дикарбоксиамидах протекает региоселективно и дает продукты атаки по наименее замещенному положению. В настоящее время ведутся исследования синтетического потенциала полученных соединений **1**.



Данные 2D ЯМР-спектроскопии для соединения **1a**: спектры гетероядерной корреляции 1H - ^{13}C HSQC (слева) и 1H - ^{13}C HMBC (справа)

1. Saddique F.A, Zahoor A.F., Faiz S., Naqvi S.A.R., Usman M., Ahmad M. Recent trends in ring opening of epoxides by amines as nucleophiles // Synth. Commun. 2016., V. 46., № 10., P. 831–868.

СТРУКТУРНАЯ И СТЕРЕОХИМИЧЕСКАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ ПЕНТААРИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЫ

*Г.А. Душенко¹, И.Е. Михайлов^{1,2}, Ф.А. Колоколов³,
О.И. Михайлова¹, В.И. Минкин^{1,2}*

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

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

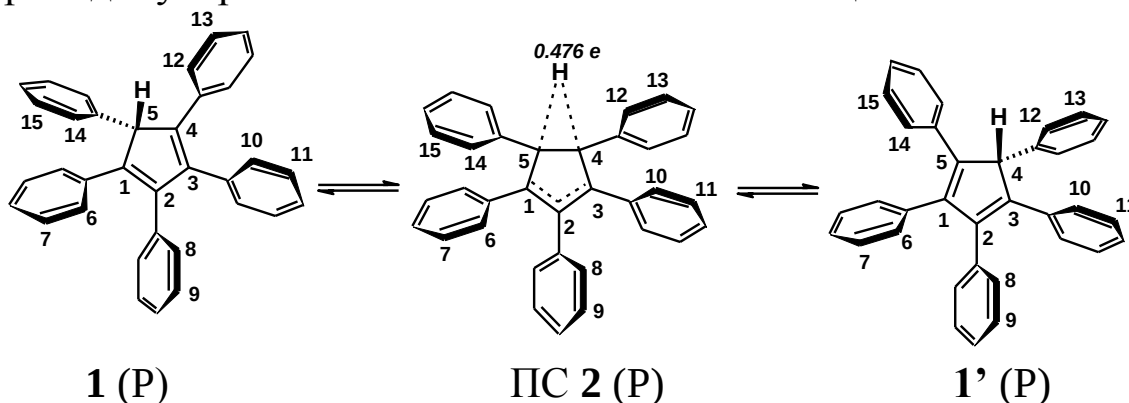
*³Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
mikhail@ipoc.sfedu.ru*

Пентаарилциклопентадиены относятся к широко распространенным полидентатными лигандными системами, а их металлокомплексы являются эффективными асимметрическими катализаторами реакций циклоприсоединения и ряда других важных промышленных процессов. На их основе получены высокоэффективные люминофоры и соединения с нелинейными оптическими свойствами, а также прототипы молекулярных роторных моторов с конической зубчатой передачей [1]. В связи с этим изучение строения и динамического поведения пентаарилциклопентадиенов, связанного с их структурной и стереохимической нежесткостью, представляется важной задачей.

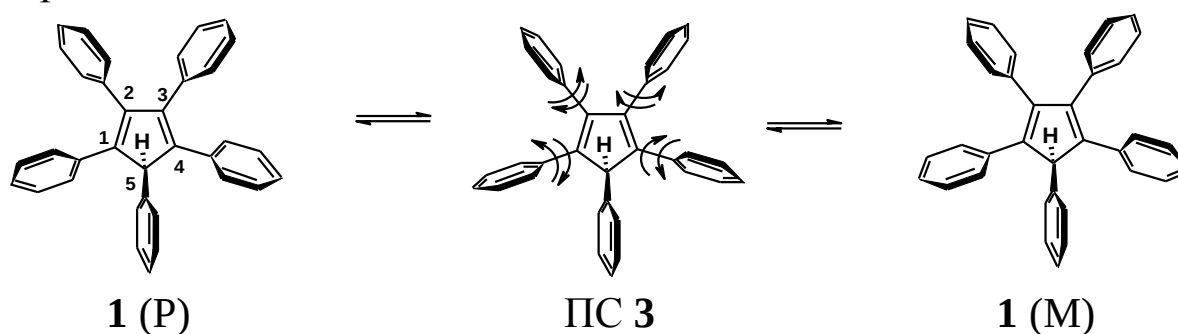
В 5-(*n*-толил)-1,2,3,4-тетрафенилциклопентадиене нами методом ДЯМР ¹H обнаружены внутримолекулярные миграции атома водорода по периметру пятичленного кольца, протекающие в дейтеронитробензоле с энергетическим барьером $\Delta G^{\ddagger}_{180\text{C}}$ 24,8 ккал/моль.

Квантовохимическими расчетами с использованием теории функционала плотности B3LYP/6-311++G** показано, что такие миграции в 1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиене в газовой фазе происходят в хиральной конформации пропеллерного типа молекулы **1** (P) по механизму 1,5-сигматропных сдвигов водорода с сохранением конфигурации через асимметрическое переходное состояние ПС **2** (P) с энергетическим барьером $\Delta E^{\ddagger}_{ZPE}$ 25,9 ккал/моль. В структуре **1** (P) с пропеллерной конформацией четыре фенильные группы при атомах C1–C4

циклопентадиенового кольца повернуты по часовой стрелке относительно плоскости пятичленного кольца с торсионными углами C2C1C6C7 140,3°, C3C2C8C9 123,3° C4C3C10C11 125,9° и C5C4C12C13 122,8°, а фенильная группа при C5 практически перпендикулярна плоскости пятичленного кольца.



В соответствующей энантиомерной структуре **1 (M)** фенильные группы при C1–C4 повернуты против часовой стрелки. Атом водорода может мигрировать в каждом из двух энантиомеров **1 (P)** или **1 (M)**. В свою очередь энантиомеры **1 (P)** и **1 (M)**, по данным расчетов, легко взаимопревращаются ($\Delta E^{\neq}_{ZPE}$ 3,9 ккал/моль) за счет синхронных флип-вращений – полуповоротов четырех фенильных групп при C1-C4 через ПС 3 симметрии C_s , что приводит к быстрой рацемизации этого хирального лиганда.



Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХ-1 Отделения химии и наук о материалах РАН (Госзадание на 2016 г. № 007-01114-16 ПР 0256-2015-0094).

1. Field L.D., Lindall C.M., Masters A.F., Clentsmith G.K.B. Pentaarylcyclopentadienyl complexes // Coordination Chemistry Reviews. 2011., V. 255., P. 1733–1790.

МИГРАЦИИ ИЗОТИОЦИАНАТО-ГРУППЫ В СЕМИЧЛЕННОМ КОЛЬЦЕ ГЕПТАФЕНИЛЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА

*Г.А. Душенко¹, И.Е. Михайлов^{1,2}, О.И. Михайлова¹,
В.И. Минкин^{1,2}*

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

²*НИИ физической и органической химии ЮФУ,*

г. Ростов-на-Дону, Россия

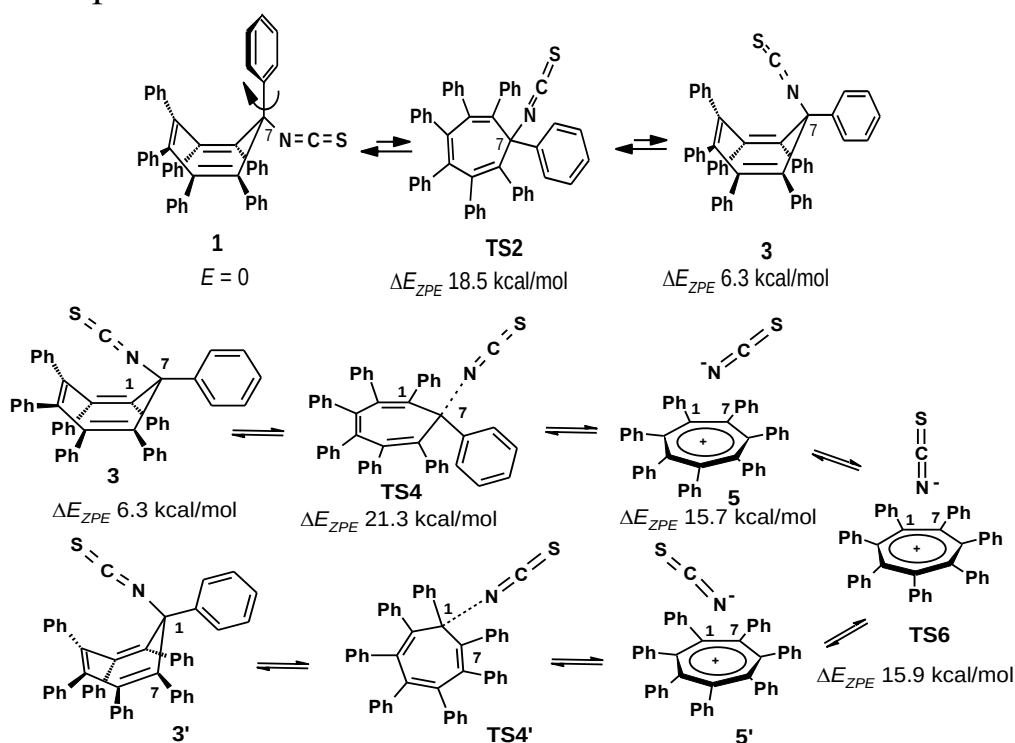
mikhail@ipoc.sfedu.ru

Стерически перегруженные производные гептафенилциклогептатриена являются предшественниками металлокомплексов, которые способны выступать в качестве молекулярных шестеренок в наноустройствах. В ряду производных циклогептатриена подробно описаны низкobarьерные сдвиги заместителей (H, BPr₂, NCO, NCS, NCSe, N₃, OMe, SR, Cl и некоторых металлоорганических групп) по периметру семичленного кольца, однако для производных гептафенилциклогептатриена данные о миграциях заместителей R ограничиваются единичными примерами R = H, Ph, NCS, NCSe.

Среди указанных групп высокой миграционной способностью обладает изотиоцианато группа, круговая перегруппировка которой в циклогептатриенилизотиоцианате требует преодоления активационного барьера всего $\Delta G^\ddagger$ 12–14 ккал/моль. Нами методом ДЯМР показано, что в 7-(1,2,3,4,5,6,7-гептафенилциклогептатриенил)изотиоцианате **1** миграции группы NCS по периметру семичленного кольца происходят по механизму диссоциации-рекомбинации с существенно более высоким барьером (C₆D₅NO₂, $\Delta G^\ddagger$ 24,3 ккал/моль).

При помощи расчетов DFT B3LYP/6-31G(d,p) в 7-(гептафенилциклогептатриенил)изотиоцианате нами выявлен механизм диссоциации-рекомбинации для внутримолекулярных миграций изотиоцианато группы, и впервые найдена структура переходного состояния **TS4**, предшествующая образованию тесной ионной пары **5**. Согласно расчетам высокий активационный барьер смещений изотиоцианато группы

$\Delta E_{ZPE}^\ddagger$ 21,3 ккал/моль связан с устойчивой конформацией молекулы с группой -NCS в экваториальном положении и развернутым ортогонально фенильным заместителем в аксиальной позиции **1**, при этом переход молекулы в форму **3**, благоприятную для миграций группы -NCS, требует инверсии семичленного кольца, сопровождающейся вращением фенильной группы через **TS2**.



Ионно-парный интермедиат **5** подвергается чрезвычайно быстрой топомеризации (барьер $\Delta E_{ZPE}^\ddagger$ 0,2 ккал/моль) вследствие скольжения аниона изотиоцианата над плоскостью семичленного кольца через **TS6** со структурой C_s -симметрии (сдвиг π, π -типа), в результате чего миграции изотиоцианато группы по ионно-парному механизму должны носить характер рэндомизации.

Наблюдаемые экспериментально температурно-зависимые спектры ДЯМР соединения **1** отражают суммарные процессы инверсии семичленного кольца с вращением фенильного заместителя и миграции группы -NCS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХ-1 Отделения химии и наук о материалах РАН (Госзадание на 2016 г. № 007-01114-16 ПР 0256-2015-0094).

ЭПР КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С Gd(III)

В.В. Минин, Е.А. Уголкина

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

В комплексных соединениях с ионами трехвалентного гадолиния, находящихся в несимметричном окружении ($S = 3,5$), состояния с различными проекциями спина на выделенную ось в отсутствии магнитного поля могут иметь различную энергию. Такое явление называется расщеплением в нулевом поле. В спиновом гамильтониане (СГ) подобные эффекты описываются тензором квадрупольного тонкого взаимодействия. Из-за микроскопической неомогенности, например, в гидрогелях, существует некий разброс параметров тензора начального расщепления для ионов гадолиния, находящихся в различном окружении, и результирующий спектр обычно является суммой спектров нескольких парамагнитных центров с различными концентрациями и параметрами тонкого взаимодействия.

СГ спектра состоит из зеемановского и тензора тонкого взаимодействия, который имеет ромбическую симметрию:

$$\hat{H} = g\beta(\hat{S}_x H_x + \hat{S}_y H_y + \hat{S}_z H_z) + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2$$

где g – изотропный g -тензор мономера, S_z , S_x , S_y – проекции оператора спина мономера на координатные оси, $S = 7/2$, B_k^q – компоненты тензора тонкого взаимодействия, O_k^q – эквивалентные спиновые операторы Стивенса.

Ион гадолиния(III) имеет полузаполненную оболочку f^7 и находится в S -состоянии, в этих случаях g -тензор изотропен и мало отличается от чисто спинового значения, поэтому $g_z = g_x = g_y = g$.

Параметры комплексов находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами, путем минимизации функционала ошибки

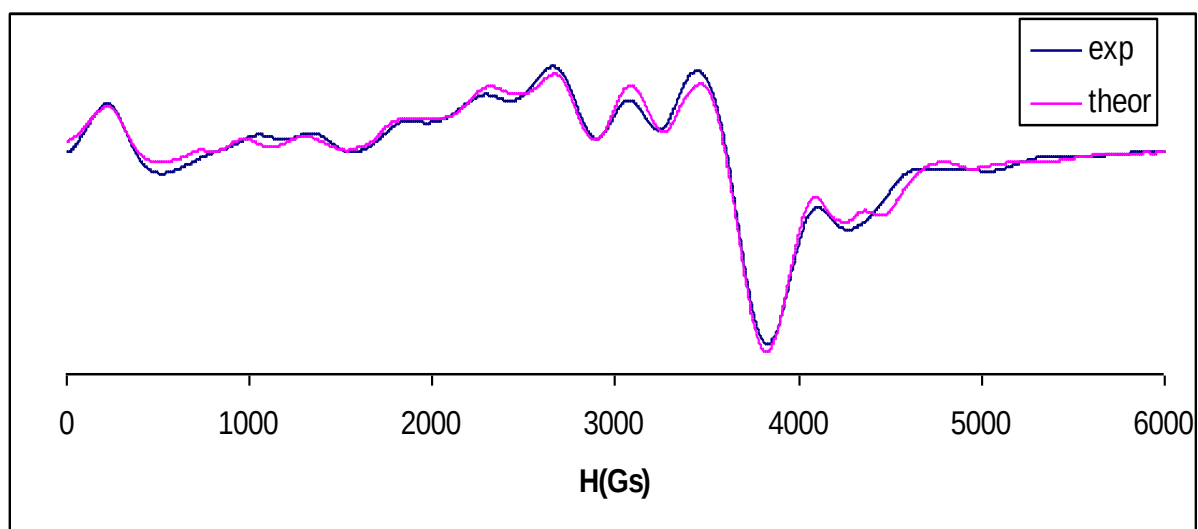
$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N$$

здесь Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H ,

Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H , N – число точек.

Спиновый гамильтониан диагонализировали численно. Расчеты резонансных полей СГ для построения теоретического спектра проводили с помощью метода Белфорда, который заключается в нахождении такого значения магнитного поля H , при котором два собственных значения матрицы гамильтониана, соответствующие двум различным собственным векторам, различались бы на квант СВЧ $h\nu$.

Параметры СГ: $g = 2,00$, $B_2^0 = 1,615 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B_2^2 = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $C = 50 \%$; $B_2^0 = 1,247 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, $B_2^2 = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $C = 50 \%$.



Спектр ЭПР пивалатного комплекса гадолиния, порошок, 293 К

Таким образом, можно сделать вывод, что сложный вид спектра ЭПР обусловлен деформацией сферической f -оболочки несимметричным лигандным окружением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 16-13-10407.

ДИЗАЙН, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ И Р- 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 ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
mirochnik@ich.dvo.ru*

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

Особое внимание уделено синтезу и исследованию новых лантанидных триболюминофоров и “включающимся” оптическим хемосенсорам на основе соединений европия, тербия и бора, в которых возникает люминесцентный сигнал при механическом воздействии (триболюминофоры) или при связывании субстрата с аналитом в результате внутри- или межмолекулярных процессов переноса заряда.

Высококчувствительные сенсоры на основе лантанидных триболюминофоров перспективны для регистрации *in situ* величины и расположения микротрещин в критических объектах (самолеты, автомобили, мосты и т.д.) [1]. Оптические хемосенсорные композиции на основе комплексов лантанидов и бора перспективны для мониторинга окружающей среды и медицины [2]. Комплексные соединения Sb(III) и Te(IV) , обладающие эффективными люминесцентными и термохромными свойствами перспективны в качестве температурных датчиков.

Полученные данные могут быть использованы при разработке оптических хемосенсорных материалов для детектирования паров вредных химических соединений, в частности: моноциклических ароматических углеводородов, аммиака, аминов, ацетона.

Приведены примеры нано- и микроструктурированных функциональных оптических материалов на основе координационных соединений РЗЭ и бора. Показаны примеры оптических материалов, перспективных для разработки устройств преобразования и обработки оптических сигналов. Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Дальний Восток” № 0065-2015-0017.

1. Буквецкий Б.В., Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г. Кристаллическая структура и триболоминесценция тетраакис-теноилтрифторацетонато-европия тетраэтиламмония // Известия АН, Серия химическая. 2015., № 10., С. 2427–2432.

2. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Vosnesenskii S.S. Europium(III) tris-dibenzoylmethanate as an efficient chemosensor for detection of ammonia // Spectrochimica Acta A. 2016., V. 155., P. 111–115.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТИЛ(БЕНЗОИЛ)ОКСИ ПРОИЗВОДНЫХ 2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-5-(4-НОНИЛФЕНИЛ)- 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

*И.Е. Михайлов^{1,2}, Н.И. Викрищук³, Л.Д. Попов³,
А.Д. Белдовская⁴, Ю.В. Ревинский¹, С.В. Курбатов³*

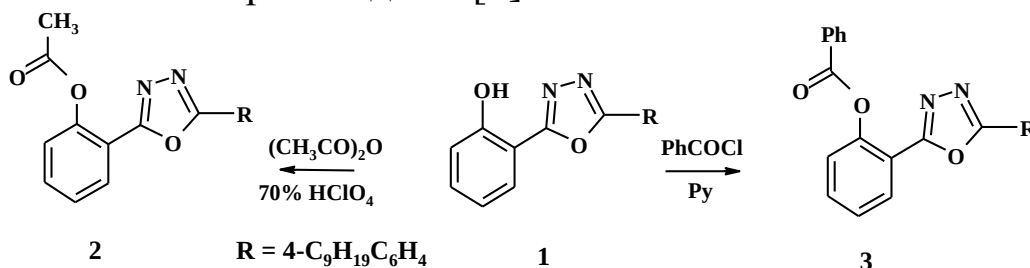
¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

⁴Институт Аридных зон ЮНЦ РАН,
г. Ростов-на-Дону, Россия
mikhail@ipoc.sfedu.ru

Органические и металлокомплексные люминофоры на основе 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов широко используются при получении высокоэффективных эмиссионных и электронно-транспортных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) [1]. С целью расширения круга подобных соединений нами получен 2-(2-гидроксифенил)-5-(4-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазол **1** [2] и его ацетилокси **2** и бензоилокси **3** производные [3].



В спектрах поглощения соединений **2**, **3** (изо-октан, ацетонитрил, ДМСО) максимум длинноволновой полосы лежит в области 282 – 286 нм, что согласуется с их бензоидными структурами. В спектрах испускания этих соединений имеется коротковолновая полоса люминесценции при $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 341 – 360 нм с нормальным стоксовым сдвигом (3030 – 7188 см⁻¹), отнесенная по спектрам возбуждения флуоресценции к бензоидной структуре. В ацетилокси производном **2** квантовый выход люминесценции (φ 0,91 – 0,95) значительно выше, чем у бензоилоксиоксадиазола **3** (φ

0,036

—

0,098).

Это объясняется более высоким расположением $\pi\pi^*$ -уровней в ацетилокси группе по сравнению с $\pi\pi^*$ -уровнями в оксадиазольном фрагменте, что понижает вероятность интеркомбинационных конверсий в оксадиазоле **2**, приводящих к безызлучательной дезактивации его возбужденного состояния [4]. Противоположное расположение $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней от бензоилокси и оксадиазольной групп в соединении **3** способствует безызлучательной дезактивации и существенно понижает интенсивность люминесценции. Высокий квантовый выход люминесценции соединения **2** позволяет отнести его к широко востребованным люминофорам, интенсивно излучающим в коротковолновой области видимого спектра.

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

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. 32–45.

2. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. 2-(2'-гидроксифенил)-5-(4''-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазол и его комплекс с бериллием // ЖОХ. 2014., Т. 84., № 1., С. 164–166.

3. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Викрищук Н.И. Синтез и люминесцентные свойства 2-[2'-ацил(бензоил)оксифенил]-5-(4''-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазола // ЖОХ. 2015., Т. 85., № 1., С. 159–161.

4. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бензоильных производных 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазола // ЖОрХ. 2013., Т. 49., № 12., С. 1876–1878.

2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-5-(4-НОНИЛФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ И ЕГО КОМПЛЕКС С БЕРИЛЛИЕМ

*И.Е. Михайлов^{1,2}, Л.Д. Попов³, Н.И. Викрищук³,
А.Д. Белдовская⁴, Ю.В. Ревинский¹, Г.А. Душенко¹*

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

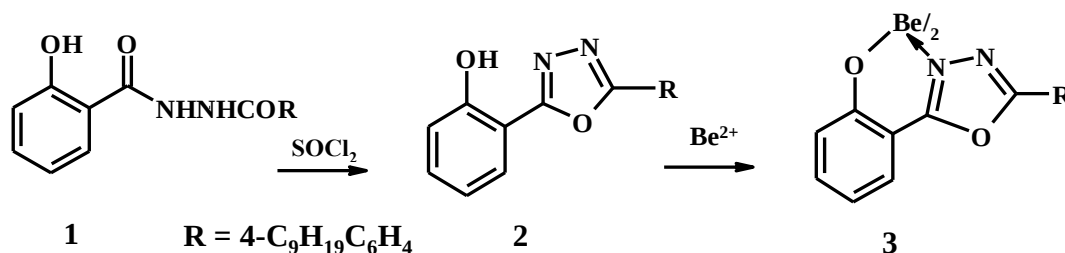
²НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

⁴Институт Аридных зон ЮНЦ РАН,
г. Ростов-на-Дону, Россия

mikhail@ipoc.sfedu.ru

Хелатные металлокомплексы с 2,5-диарилоксадiazолами широко используются в качестве эмиссионных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs), а также в других фото- и электролюминесцентных устройствах [1]. Однако большинство подобных соединений плохо растворимы в органических и водно-органических средах, что не позволяет использовать их в таких высокопроизводительных и низкзатратных технологиях, как покрытие методом центрифугирования (spin-coating) или струйной печати (ink-jet printing). С целью получения хорошо растворимых металлокомплексных люминофоров нами исходя из ацилгидразида **1** синтезированы 2-(2-гидроксифенил)-5-(4-нонилфенил)-1,3,4-оксадiazол **2** с «длинным» алкильным заместителем в 5-арильном фрагменте и его бериллиевый комплекс **3**.



В спектрах поглощения соединения **2**, в толуоле, ацетонитриле или ДМСО максимум длинноволновой полосы лежит в области 319 – 325 нм, что указывает на существование в растворах бензоидной структуры. Хиноидная структура, образующаяся при фотоинициированном переносе протона

в возбужденном состоянии (ESIPT-процессе) [2] с фенольного гидроксила на атом азота оксадиазола была зафиксирована в соединении **2** в спектрах его люминесценции, в которых присутствуют две полосы: коротковолновая (толуол, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 355 нм; CH_3CN , $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 350 нм; ДМСО, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 376 нм) и длинноволновая (толуол, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 493 нм; CH_3CN , $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 487 нм; ДМСО, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 503 нм) с аномально высоким стоксовым сдвигом ($11064 - 11467 \text{ см}^{-1}$), отнесенная по спектрам возбуждения флуоресценции к хиноидной форме. Низкий квантовый выход люминесценции оксадиазола **2** (ϕ 0,008 – 0,012) обусловлен безызлучательной дезактивацией его возбужденного состояния по ESIPT-механизму [3]. В отличие от оксадиазола **2** бериллиевый комплекс **3** интенсивно люминесцирует (ϕ 0,13 – 0,28), причем в его спектрах испускания присутствует только одна полоса, занимающая промежуточное положение между бензоидной и хиноидной структурами (толуол, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 411 нм; CH_3CN , $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 409 нм), а в случае ДМСО ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 454 нм) наблюдается ее батохромный сдвиг по сравнению с хиноидной формой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00095а).

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. 32–45.

2. Михайлов И.Е., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Душенко Г.А., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 5-арил-3-метил-1,2,4-оксадиазолов и их хелатных комплексов с Zn(II) и Cu(II) // ЖОХ. 2016., Т. 86., № 5., С. 791–801.

3. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и люминесцентные свойства 2-(2-(антрил-9)винил)хинолинов // ЖОрХ. 2012., Т. 48., № 1., С. 83–87.

8-МЕТОКСИ(БЕНЗИЛОКСИ)-2-[(E)-2-(ПИРИДИН-3-ИЛ)ВИНИЛ]ХИНОЛИНЫ И ИХ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

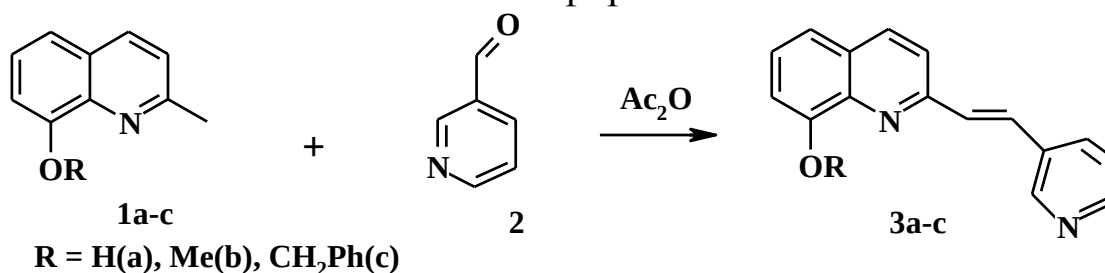
*И.Е. Михайлов^{1,2}, Д.А. Светличный^{1,3}, О.Н. Буров³,
Ю.В. Ревинский¹, Г.А. Душенко¹*

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

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

³Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
mikhail@ipoc.sfedu.ru

8-Гидроксихинолин и его производные широко используются в различных областях науки и техники, в том числе при получении высокоэффективных эмиссионных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) и других современных электрооптических устройств [1]. Сам 8-гидроксихинолин слабо флуоресцирует из-за протекания в нем фотоинициированного внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT-процесса) [2], а связывание его с металлами или образование эфиров по гидроксильной группе блокирует данный перенос, восстанавливая флуоресценцию [3]. С целью расширения круга подобных соединений и изучения их спектрально-люминесцентных свойств нами реакцией конденсации 2-метилхинолинов **1a-c** с 3-пиридинальдегидом **2** в уксусном ангидриде был получен (E)-2-[2-(3-пиридил)этинил]-8-гидроксихинолин **3a**, а также его метиловый **3b** и бензиловый **3c** эфиры.



Строение вновь полученных соединений **3a-c** было установлено с помощью элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР ^1H ^{13}C спектроскопии, и были изучены их спектрально-люминесцентные свойства. В спектрах ЯМР ^1H стирилхинолинов **3a-c** сигналы протонов

винильной группы проявляются в виде дублетов при 7,63, 7,69 м.д. (J 16,4 Гц) (**3a**), 7,21, 7,42 м.д. (J 17,0 Гц) (**3b**) и 7,55, 7,63 м.д. (J 16,5 Гц) (**3c**), что указывает на их *транс*-конфигурацию. В спектрах поглощения этих соединений максимумы длинноволновых полос, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лежат в районе $\lambda_{\text{макс}} = 354 - 362$ нм. Сам 2-[2-(пиридин-3-ил)винил]хинолин-8-ол **3a** люминесцирует при $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} = 461 - 482$ нм с довольно низким ($\phi = 0,001 - 0,04$) квантовым выходом из-за ESIPT-процесса, в то время как его метильное **3b** и бензильное **3b** производные, в которых данный процесс блокирован соответствующими заместителями при фенольном кислороде, интенсивно излучают в более коротковолновой области ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} = 428 - 462$ нм, $\phi = 0,16 - 0,37$). При этом, для метильного производного **3b** наблюдается сдвиг максимума полосы флуоресценции на 2 – 6 нм в длинноволновую область и оно более интенсивно люминесцирует, чем бензильное **3c** во всех исследованных нами растворителях ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, нм (ϕ): толуол (**3b**) 430 (0,16), (**3c**) 428 (0,10); ацетонитрил (**3b**) 456 (0,29), (**3c**) 450 (0,26); ДМСО (**3b**) 462 (0,37), (**3c**) 459 (0,30)).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00095a).

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. 32–45.

2. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и люминесцентные свойства 2-(2-(антрил-9)винил)хинолинов // ЖОрХ. 2012., Т. 48., № 1., С. 83–87.

3. Михайлов И.Е., Светличный Д.А., Буров О.Н., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 2-[2-(пиридин-4-ил)винил]хинолинов // ЖОХ. 2015., Т. 85., № 5., С. 776–780.

МЕТОКСИ И АЦЕТИЛОКСИ ПРОИЗВОДНЫЕ 2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-5-(2,6-ДИХЛОРФЕНИЛ)- 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА И ИХ СПЕКТРАЛЬНО- ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

*И.Е. Михайлов^{1,2}, Ю.М. Артюшкина^{1,3}, О.Н. Буров³,
Ю.В. Ревинский¹, О.И. Михайлова¹, Ф.А. Колоколов⁴,
Г.А. Душенко¹*

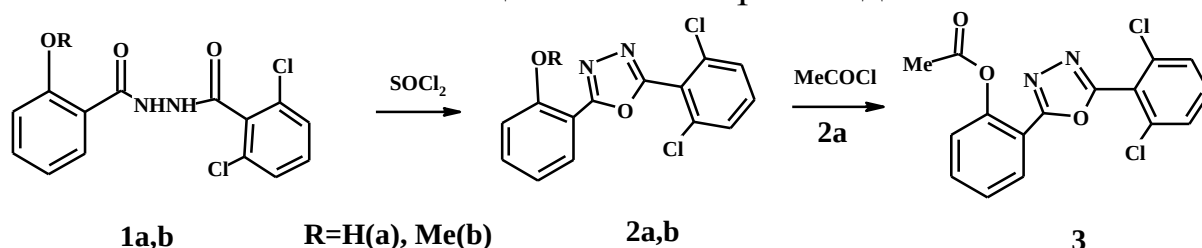
¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

⁴Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
mikhail@ipoc.sfedu.ru

В настоящее время эмиссионные материалы на основе 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов и их хелатных металлокомплексов, интенсивно излучающие в коротковолновой области видимого спектра, находят все более широкое практическое применение, например, при производстве разнообразных фото- и электролюминесцентных устройств [1]. С целью расширения круга подобных соединений нами получены 2-(2-гидроксифенил)-5-(2,6-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол **2a**, а также его метокси **2b** и ацетилокси **3** производные.



В спектрах поглощения оксадиазолов **2a,b** и **3** максимум длинноволновой полосы, обусловленный электронными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, лежит в районе 254 – 310 нм, и его положение практически не зависит от полярности растворителя, а определяется природой заместителя при фенольном кислороде, батохромно сдвигаясь в следующем ряду: **3** < **2b** < **2a**. Существенные различия наблюдаются и в спектрах люминесценции соединений **2a,b** и **3**. Так, в спектрах испускания оксадиазола **2a** присутствуют две полосы:

коротковолновая ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 341 – 382 нм, ϕ 0,001 – 0,007) и длинноволновая ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 440 – 490 нм, ϕ 0,002 – 0,025). Коротковолновая полоса была отнесена к люминесценции исходной бензоидной формы типа **2a**, а длинноволновая с аномально высоким сдвигом Стокса (АСС, 9740 – 12137 см⁻¹) – к испусканию короткоживущего фототаутомера, образованного в результате переноса протона в возбужденном состоянии от фенольного кислорода на ближайший к нему азот гетероцикла в результате ESIPT-процесса [2]. Спектры возбуждения флуоресценции этих полос люминесценции подтверждают данное отнесение. Низкий суммарный квантовый выход люминесценции оксадиазола **2a** (ϕ 0,003 – 0,032) обусловлен, безызлучательной дезактивацией его возбужденного состояния по ESIPT-механизму [3,4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00095а).

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. 32–45.

2. Михайлов И.Е., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Душенко Г.А., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 5-арил-3-метил-1,2,4-оксадиазолов и их хелатных комплексов с Zn(II) и Cu(II) // ЖОХ. 2016., Т. 86., № 5., С. 791–801.

3. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и люминесцентные свойства 2-(2-(антрил-9)винил)хинолинов // ЖОрХ. 2012., Т. 48., № 1., С. 83 – 87.

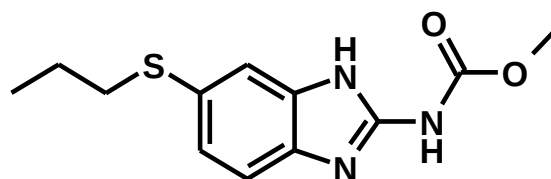
4. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Викрищук Н.И., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. Синтез и люминесцентные свойства 2-[2'-ацил(бензоил)оксифенил]-5-(4''-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазола // ЖОХ. 2015., Т. 85., № 1., С. 159–161.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЛЬБЕНДАЗОЛА С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

*И.Е. Михайлов, Г.А. Душенко, А.В. Казарникова,
Е.Н. Пономарева, Г.Г. Матишов*

*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
mikhail@ipoc.sfedu.ru*

Альбендазол (метил[5-(пропилтио)-1Н-бензимидазол-2-ил]карбамат), а также ряд его производных успешно применяются для лечения различных гельминтозов из-за их высокого терапевтического действия [1, 2].



Однако, растворимость альбендазола в воде очень низкая (0,2 $\mu\text{g/ml}$ в H_2O при 25 °C), что снижает его биодоступность. Из-за этого он и препараты на его основе плохо и неравномерно усваиваются живыми организмами, что значительно сужает круг лекарственных рецептов с их участием и существенно ограничивает их широкое использование, а также создает необходимость применения их в относительно высоких дозах и увеличивать длительности приема данных препаратов. Все это не позволяет достигнуть теоретически возможной эффективности альбендазольных препаратов, а с учетом их высокой токсичности приводит к нежелательным побочным эффектам [3]. В связи с этим повышение растворимости альбендазола и его лекарственных форм в воде и водно-органических средах является актуальной задачей. Один из способов повышения растворимости в воде и в физиологических средах лекарственных средств и улучшения их токсико-фармакологических свойств основан на образовании супрамолекулярных комплексов или конъюгатов с водорастворимыми синтетическими или природными полимерами и олигомерами, например, с циклодекстринами.

Нами разработаны удобные препаративные методы синтеза заряженных супрамолекулярных комплексов включения типа «гость-хозяин» альбендазола с β -циклодекстрином

и гидроксипропил- β -циклодекстрином, содержащих в своем составе янтарную или лимонную кислоты, которые способствуют дополнительному повышению растворимости данных соединений в воде. Целевые супрамолекулярные комплексы включения были получены с высокими выходами (67 – 86 %) и были изучены их физико-химические свойства и фармакологическая активность.

Основными преимуществами полученных супрамолекулярных комплексов альбендазола с циклодекстринами перед его другими лекарственными формами являются: хорошая их растворимость в воде, водно-органических и в физиологических средах, а также в ряде органических растворителей, что существенно повышает биодоступность данных препаратов с высокой потенциальной терапевтической активностью. Кроме того, относительно низкая их стоимость по сравнению с самим альбендазолом за счет понижения эффективной лечебной дозы и содержания в их составе дополнительных ингредиентов растительного происхождения, позволяет отнести их к новым перспективным лекарственным препаратам с широким спектром антигельминтной активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Минобрнауки РФ «Разработка методов и технологий мониторинга, управления и сохранения биологического разнообразия водных экосистем южных регионов России» (№ 14.604.21.0129, уникальный идентификатор RFMEFI60414X0129).

1. Шувалова Е.П. Инфекционные болезни. М. 2001., 1225 с.
2. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Казарникова А.В., Пономарева Е.Н. Квантово-химическое моделирование структуры и стереохимической нежесткости альбендазола // Вестник ЮНЦ. 2015., Т. 11., № 3., С. 46–52.
3. Архипов И.А. Антигельминтики: фармакология и применение. М. 2009., 405 с.

МИФЫ О ВОДЕ

Н.М. Сергеев

МГУ Химический факультет, г. Москва, Россия

sergeyev2010@yandex.ru

Вода имеет огромное значение для жизни на Земле, поскольку человек почти на половину состоит из воды. Поэтому совершенно естественен постоянный интерес исследователей разных направлений (физиков, химиков, биологов, медиков и т.д.) к изучению свойств и аномалий воды. Исследованиям воды был посвящен восьмитомник, выпущенный в 70 – 80 гг [1]. Каждый номер Chemical Abstracts содержит тысячи работ, так или иначе связанных с водой или водными растворами.

Вода знаменита многочисленными аномалиями. Хотя неясно, что считать нормальным и что аномальным, все же обилие странностей у воды поражает воображение. Так, Мартин Чаплин на своем сайте Water Structure and Science [2] насчитывает 64 аномалии воды разбитых, на несколько групп, вода также и излюбленный объект для создания разных мифов:

- декластеризованная вода (пента-вода, неовода);
- микровода Хаяши (или микрокластеризованная вода Лоренца);
- память воды (теория С.В. Зенина);
- талая вода;
- освященная вода.

Существуют также различные мифы и легенды связанные так или иначе с постоянным контактом человека с водой (русалки, водяные).

Наука тоже не обошлась без создания легенд и мифов. Так, член корр. АН СССР Б.В. Дерягин руководил группой по изучению свойств так называемой аномальной воды (60 – 70 гг прошлого века) впоследствии оказавшейся мифом. Известно много работ и дискуссий по магнитной обработке воды, когда в отдельных работах магнитная обработка воды как будто обнаруживала существенные эффекты по очистке воды от примесей.

В 2007 – 2012 гг мы участвовали в международном проекте по изучению свойств спиновых изомеров воды. Группа из Института общей физики (Волков и Тихонов [4]) сумели хроматографически разделить воду на *орто*-изомер (параллельные ориентации протонных спинов в молекуле H₂O) и *пара*-изомер (антипараллельные ориентации протонных спинов). Однако дальнейшие проверки показали, что при комнатных температурах разделить воду на спиновые изомеры невозможно в силу быстрого протонного обмена [5]. Впрочем, астрономические исследования показали, что можно определить соотношение *орто*- и *пара*-изомеров воды в космических объектах (где вода присутствует при низких температурах), что было использовано для определения температур некоторых комет [6].

Таким образом, вода до сих пор продолжает быть источником не только загадок, парадоксов, мифов, но и чудесных явлений (см. например недавний обзор Филиппа Бола [7]).

1. Glasel J.A. NMR Studies on water and ice, in water, a comprehensive treatise. 1972., V. 1., P. 215–254.

2. Chaplin M. Water Structure and Science. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html

3. Сергеев Н.М., Торочешников В.Н. ЯМР идентификация *орто*- и *пара*-изомеров воды // Новости ЯМР в письмах. 2007., С. 1810–1820

4. Tichonov V.I., Volkov A.A. Separation of water into its *ortho*- and *para*-isomers // Science. 2002., V. 296., P. 2363.

5. Вебер С.Л., Багрянская Е.Г., Чаповский П.Л., О возможности обогащения ядерных спиновых изомеров молекул H₂O при помощи адсорбции // ЖЭТФ. 2006., V. 129., P. 86–95.

6. Dello Russo N., Bonev B.P., DiSAnti M.A., Mumma M.J., Gibb E.L., Magee-Sauer K., Barber R.J., Tennyson J. Water production rates, rotational temperatures and spin temperatures in comets C/1999 H1 (LEE), C/1999 S4, and C/2001 A2 // Astrophys. J. 2005., V. 621., P. 537.

7. Ball P. Water — an enduring mystery // NATURE. 2008., V 452., P. 291–292.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА И ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ГЕКСАДЕЦИЛАЦЕТОАЦЕТАТА

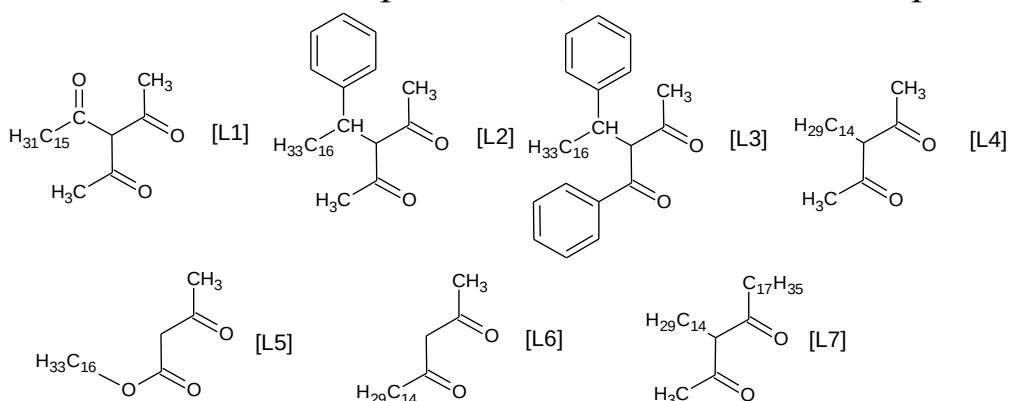
*М.Е. Соколов, И.Н. Репина, Ю.М. Девтерова,
Е.А. Степаниденко, М.С. Ляшенко, В.Е. Васильев,
С.С. Островский*

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

На сегодняшний день β -дикетоны являются одними из наиболее хорошо изученных классов органических лигандных систем вследствие их способности образовывать устойчивые координационные соединения с d- и f-металлами. При этом возможность различных структурных модификации молекул простейших β -дикетонов дает широкие перспективы применения их в качестве объектов построения супрамолекулярных ансамблей. В данном контексте особый интерес вызывают амфифильные β -дикетоны и их комплексные соединения с редкоземельными элементами вследствие возможности получения на их основе тонкопленочных 2D-упорядоченных молекулярных структур. Интерес к подобным молекулярным системам связан с возможностью создания на их основе различных молекулярных устройств, например, сенсорных, интегральных элементов электроники, оптоэлектроники и т.п.

В связи с этим нами был синтезирован ряд β -дикетонов с алифатическими заместителями в α - и γ -положениях (см. рисунок), способных образовывать на поверхности водных сред устойчивый молекулярный слой Ленгмюра. Результаты исследований особенностей формирования Ленгмюровских слоев на основе L6 на субфазах содержащих ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} при различных значениях pH среды представлены в работах [1 – 3]. В данной работе представлены результаты исследования особенностей формирования пленок Ленгмюра и Ленгмюра-Блоджетт на основе L5 на поверхности водных субфаз содержащих ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} . Исследование проводили путем анализа изменения площади, приходящейся на молекулу L5, в

монослое в зависимости от pH водной субфазы и концентрации ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в ней. Кроме того, методами ИК-микроскопии,



Структурные формулы синтезированных β -дикетонов:

L1 – 3-пальметоилпентан-2,4-дион,

L2 – 3-(1-фенилгептадецил)пентан-2,4-дион,

L3 – 2-гептадецил-1,2-дифенилбутан-1,3-дион,

L4 – 3-тетрадецилпентан-2,4-дион, **L5** – гексадецилацетата,

L6 – октодекан-2,4-дион, **L7** – 3-тетрадецилгенэйкозан-2,4-дион

люминесцентной спектроскопии и спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса были изучены молекулярная структура, химические и люминесцентные свойства полученных пленок Ленгмюра-Блоджетт данного соединения при различных условиях получения.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-32008 мол_а и 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., V. 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., V. 116., № 9., P. 5554–5557.

3. Sokolov M.E., Repina I.N., Raitman O.A., Kolokolov F.A., Panyushkin V.T. Features of the complexation of octadecane-2,4-dione and lanthanide ions in Langmuir monolayers // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016., V. 90., № 5., P. 1097–1100.

**НЕОЖИДАННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛИЕВЫХ СПЕЙСЕРОВ
В СОПОЛИМЕРНЫХ ДЕНДРИМЕРАХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ
ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА В ХЛОРОФОРМЕ
ПО ДАННЫМ ЯМР: «МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЗАМОК»**

В.И. Чижик, Д.А. Маркелов, В.В. Матвеев

Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, Россия

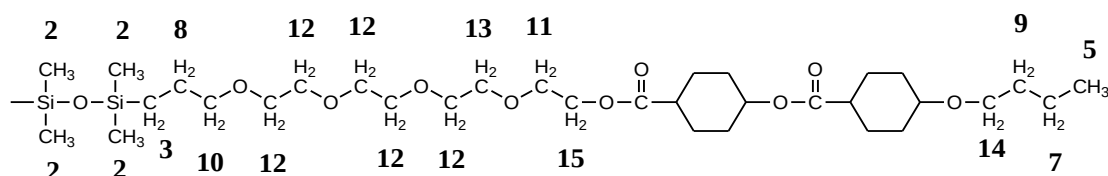
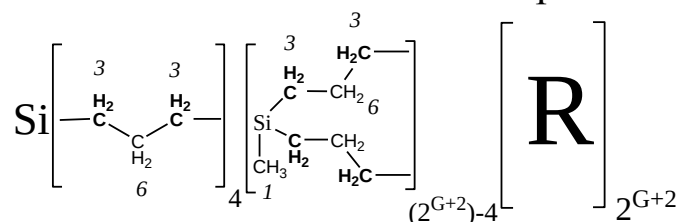
v.chizhik@spbu.ru

Дендримеры являются уникальной полимерной структурой с регулярным древовидным ветвлением. Модификация концевых сегментов для получения заданных свойств является естественной в случае дендримерных макромолекул. Такая модификация позволяет наделять дендример необходимыми свойствами, которые важны при использовании как внешней оболочки дендримера [1], так и его внутреннего пространства (в качестве наноконтейнеров при доставке лекарств или красителей, нанореакторов для синтеза наночастиц [2]). Как правило, модифицированные концевые сегменты отличаются по своим физико-химическим свойствам от внутренних, т.е. дендример имеет сополимерную структуру. Недавние теоретические исследования показали, что именно сополимерные дендримеры могут быть макромолекулами с пониженной концентрацией сегментов дендримера во внутренней области [3].

В работе проведено исследование карбосилановых дендримеров с мезогенными группами, соединенными с дендримерной матрицей с помощью полиэтиленгликольного (PEG) спейсера. Наличие такого спейсера должно усиливать сегрегационный эффект между концевыми и внутренними сегментами дендримера, а также придавать макромолекуле дополнительные возможности за счет специфических свойств PEG групп (см. рисунок). Исследованы сильно разбавленные растворы карбосилановых дендримеров в дейтерированном хлороформе. Впервые показано, что при комнатной температуре рассматриваемый дендример пятой генерации обладает "замороженным" сферическим слоем за счет слипания PEG групп

в концевых сегментах. При понижении (!) температуры примерно до 250 К происходит размораживание этого слоя.

Обнаруженные свойства дендримерной системы, несомненно, представляют практический интерес, так как позволяют слою РЕГ сегментов играть роль "замка" для внутренней области дендримера, который используется в качестве наноконтейнера или нанореактора. Изменение температуры приводит к открытию или закрытию "ключа" наноконтейнера.



Химическая формула дендримера с концевой мезогенной группой (бутоксифенилбензоатная концевая группа, присоединенная с помощью полиэтиленгликольного спейсера).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00926.

1. Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules // Polym. J. 1985., V. 17., P. 117–132.

2. Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine // Chem. Rev. 2010., V. 110., P. 1857–1959.

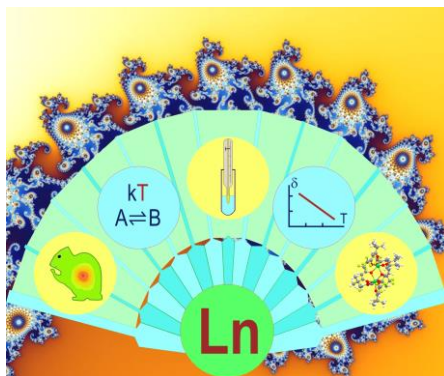
3. Markelov D.A., Polotsky A.A., Birshtein T.M. Formation of a “hollow” interior in the fourth-generation dendrimer with attached oligomeric terminal segments // Journal of Physical Chemistry B. 2014., V. 118, № 51., P. 14961–14971.

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ ТУЛИЯ(III): МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ, ДИНАМИКА И ЯМР-ТЕРМОМЕТРИЧЕСКАЯ СУПЕР- ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

С.П. Бабайлов, П.А. Стабников

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

Впервые осуществлен синтез и определено молекулярное строение в растворе и кристаллической фазе (с помощью РСА и парамагнитного ЯМР) комплексов *трис*-пивалоилтрифторацетонатов тулия $[\text{Tm}_2(\text{ptf})_6]$, а также его производных $[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})(\text{ptf})_3]$ и $[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})(\text{ptf})_3] \times (18\text{-crown-6})$, где ptf = пивалоилтрифторацетонато [1]. Исследованные комплексы могут служить в качестве ЯМР термосенсоров для *in situ* контроля локальной температуры в жидкостях благодаря существенной температурной зависимости парамагнитных сдвигов в ЯМР-спектрах ^1H и ^{19}F (2,04 р.р.м./К, см. схему). Впервые методом динамического ЯМР обнаружен обмен молекул воды между связанным и свободным состояниями.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00386).

1. Babailov S.P., Stabnikov P.A., Korolkov I.V. et al. Structure and paramagnetic properties of tris-pivaloyltrifluoroacetate thulium(III) complexes with 18-crown-6 by X-ray analysis and NMR // Polyhed. 2016., V. 105., P. 178–185.

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

А.В. Козинкин

*НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия
veles777@list.ru*

Рассмотрены возможности рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии при исследовании электронного и атомного строения на примерах координационных соединений и биметаллических наночастиц.

В методе рентгеновской эмиссионной спектроскопии особое внимание уделено рентгеновским эмиссионным $K\beta_5$ – спектрам 3d-переходных металлов, позволяющим исследовать электронное и атомное строение координационных соединений, биметаллических наночастиц и др. соединений, а именно: проводить диагностику взаимодействия атомов металлов с теми или другими лигандами, изучать взаимодействия атомов в объеме наночастиц и поверхностных атомов наночастиц с атомами стабилизирующих полимерных матриц и внешних сред. Возможность исследования взаимодействия атомов 3d-металлов с окружением заложена в $K\beta_5$ – спектрах, в которых проявляются атомные орбитали (АО) атомов или молекулярные орбитали (МО) лигандов, координирующих на атом металла. По $K\beta_5$ – спектрам можно также оценить влияние атомов или лигандов окружения на ρ – плотность состояний в атомах переходных металлов и определить степень окисления последних. По рентгеновским эмиссионным $K\beta, \beta'$ – спектрам 3d-переходных металлов диагностировать высокоспиновые и низкоспиновые комплексы, определять число неспаренных 3d-электронов, локализованных на атомах металлов комплексов и наночастиц. Метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии наиболее успешно использован для диагностики локальной атомной структуры наночастиц переходных металлов, особенно наночастиц со структурой ядро – оболочка, биметаллических наночастиц.

На примере комплексов на основе трикарбонилбензолхрома установлены основные закономерности изменения электронной структуры хромсодержащих комплексов от влияния различных заместителей водорода в бензольном кольце, оценены донорные или акцепторные способности этих заместителей и вносимые ими возмущения в энергетическую систему молекулярных орбиталей исходного комплекса трикарбонилбензолхрома.

Установлено, что взаимодействие химически активных поверхностных атомов наночастиц металлов с атомами окружения конденсированных сред может приводить к изменению состава, электронного и атомного строения наночастиц, которые также могут зависеть от типа атомов металла наночастицы, типа матрицы, в которой стабилизируется рост наночастиц и той среды, в которой находятся наночастицы.

Установлено, что наночастицы железо-платина, железо-марганец в полиэтиленовой матрице, или железо-кобальт на поверхности наногранул политетрафторэтилена имеют строение ядро-оболочка. В случае наночастиц Fe-Pt ядро образуют атомы платины с гранецентрированной кубической решеткой, внешняя оболочка состоит из соединений железа с валентной p -полосой, аналогичной Fe_2O_3 , а среднее число неспаренных $3d$ -электронов на атомах железа $n_e \approx 4$. В случае наночастиц Fe-Mn ядро имеет структуру металлического железа, часть поверхностных атомов взаимодействует с кислородом, а внешняя оболочка формируется из соединений Mn_2O_3 . В случае наночастиц Fe-Co, ядро имеет кристаллическую структуру металлического кобальта, в котором часть поверхностных атомов взаимодействует с фтором и кислородом. Внешняя оболочка формируется из соединений железа, в энергетической структуре валентной p -полосы которых присутствуют особенности, характерные для FeF_2 и Fe_2O_3 , среднее число неспаренных $3d$ -электронов на атомах железа $n_e \approx 4$, на атомах кобальта $n_e \approx 3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ №213.01-2014/011-ВГ.

УПРАВЛЯЕМАЯ ЯРКОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III)

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

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

*²Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, Россия*

d_lapaev@mail.ru

В докладе представлены наиболее интересные (и важные с точки зрения практического применения) результаты, полученные в КФТИ КазНЦ РАН при исследовании люминесцентных материалов на основе β -дикетонатных комплексов лантаноидов(III), не имеющих отечественных и мировых аналогов. Основной акцент сделан на подробном анализе ключевых аспектов по созданию люминесцентных пленок с управляемой яркостью люминесценции: (1) методики синтеза β -дикетонатных комплексов лантаноидов(III); (2) технологии приготовления застеклованных пленок с высоким оптическим качеством, устойчивых к деструктивному воздействию УФ-света; (3) технологии закрепления пленок между кварцевыми пластинами и на поверхности пластин; (4) метода манипулирования полосой поглощения пленок во время их приготовления; (5) управления фотофизическими свойствами люминесцентных пленок на основе лазерной УФ модификации и определенных режимов термической обработки.

В докладе обсуждаются взаимосвязи между условиями приготовления, технологией закрепления пленок и организацией разных типов взаимодействия между соседними комплексами в образце. Также важным вопросом доклада является влияние локальной структуры пленок на их фотофизические свойства и фотостабильность. Планируется демонстрация и обсуждение фотофизических свойств ряда новых оптических материалов в том числе с управляемой яркостью люминесценции на основе фотостойких пленок β -дикетонатных комплексов

лантаноидов(III). Особое внимание уделяется уникальной способности пленки β -дикетонатного комплекса тербия(III) на порядок увеличивать интенсивность люминесценции в присутствии кислорода.

В докладе рассматриваются широкие возможности прикладного применения новых люминесцентных материалов, а также примеры первых лабораторных устройств. В частности, обсуждается создание на основе пленок β -дикетонатного комплекса европия(III) эффективных светотрансформирующих материалов, которые, например, могут быть полезны в сельском хозяйстве. Показывается возможность изготовления на основе пленок β -дикетонатного комплекса тербия(III) нового поколения многоцветных люминесцентных сенсоров УФ-излучения (работающих на эффекте увеличения интенсивности люминесценции под действием лазерного УФ-излучения) с функцией долговременного хранения измеренного значения. Обсуждаются результаты реализации многократных циклов записи, хранения, считывания и стирания оптической информации, которые демонстрируют актуальное применение новых материалов для создания, например, оптических решеток. Затрагиваются вопросы по созданию принципиально новых люминесцентных сенсоров для определения концентрации кислорода, которые актуальны, например, в химической, пищевой промышленности, медицине, мониторинге окружающей среды и др. В докладе рассматриваются возможности изготовления на основе пленок β -дикетонатных комплексов европия(III) и тербия(III) многоцветных люминесцентных термосенсоров, визуализирующих распределение температуры по поверхности объектов, которые могут быть востребованы, например, в областях авиационной, космической техники, биологии, биомедицины, микроэлектронной техники.

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

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО ОБМЕНА
В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II)
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ
1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛА-2 И 2,6-ДИФОРМИЛ-4-R-
ФЕНОЛОВ**

**В.В. Луков¹, И.Н. Щербаков¹, С.И. Левченков^{1,2}, Л.Д. Попов¹,
Ю.П. Туполова¹, И.В. Панков¹**

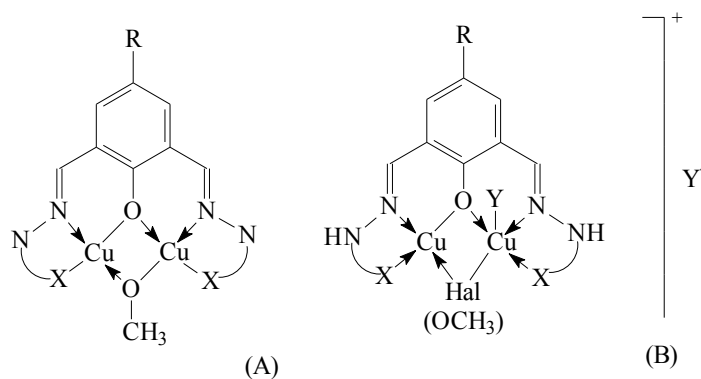
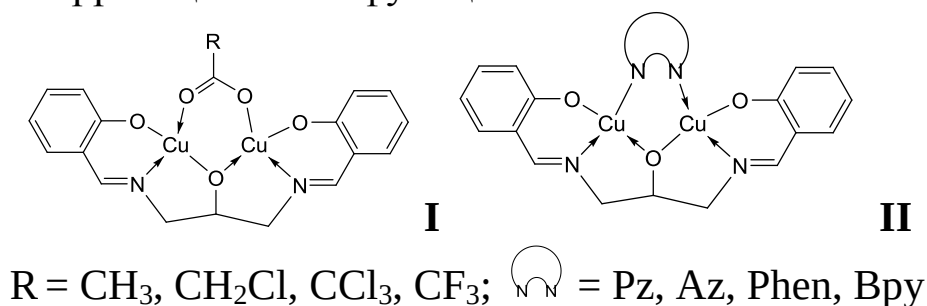
¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

vlukov@mail.ru

Магнетохимический метод исследования свойств вещества давно известен и достаточно широко используется. Более того, в последние десятилетия интерес к методу статической магнитной восприимчивости заметно возрос, что проявляется в увеличении объема исследований так называемых обменных кластеров, а также совершенно нового класса магнитоактивных материалов-молекулярных магнетиков (Single-molecule magnets, SMMs). При этом выявление взаимосвязи параметров обменного взаимодействия с особенностями строения кластеров, умение дифференцировать различные виды обменных эффектов для систем с произвольным спиновым набором и выявлять определённые магнито-структурные корреляции при количественных *ab initio* расчётах модельных систем и реальных полиядерных соединений играет ключевую роль для понимания магнитных свойств и составляет теоретическую основу для направленной модификации магнитоактивных материалов. Современные препаративные методы дают возможность синтезировать обменные кластеры в виде широких рядов с закономерно изменяющимися составом и строением, например, подходящими типами лигандов являются *бис*-азометины на основе 1,3-диаминопропан-2-ола и замещенных салициловых альдегидов или их аналогов, а также *бис*-гидразоны 2,6-диформил-4-R-фенолов. Данные лиганды потенциально способны к связыванию двух ионов переходных металлов с возможностью координировать второй (экзогенный) мостик,

природа которого может широко варьироваться среди моно- и бидентатных молекул (или анионов). Для моделирования влияния природы мостиковой группы в несимметричном обменном фрагменте и оценки взаимовлияния двух каналов обменного взаимодействия нами были синтезированы биядерные комплексы бис-азометиновых производных 1,3-диаминопропанола-2 типа **I** и **II** и бис-гидразоновых производных типа **III** и **IV**, изучены их магнитные свойства и проведено теоретическое исследование обменного взаимодействия в рамках теории DFT с применением обменно-корреляционного функционала BP86 в базисе 6-311G(d).



Проанализировано и интерпретировано влияние орбитальных и геометрических факторов на магнитный обмен в биядерных комплексах со всеми мостиками, и выявленные корреляционные соотношения сопоставлены с широким набором известных литературных данных.

БЫСТРЫЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ, ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ДИТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Ф. Плюснин, А.И. Соловьев, В.П. Гривин, С.В. Ларионов

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
СО РАН, г. Новосибирск, Россия
plyusnin@kinetics.nsc.ru*

Дитиолатные комплексы переходных металлов широко используются в химии, однако фотохимия этих соединений мало исследована. Они проявляют фотохимическую активность в присутствии таких акцепторов электрона, как галогенсодержащие молекулы. В докладе будут продемонстрированы результаты исследования фотопроцессов с помощью фемто- и наносекундного лазерного фотолиза для дитиолатных комплексов Ni(II) и Cu(II) [1, 2]: природа, оптические спектры, реакции и кинетические параметры промежуточных частиц, участвующих в фотохимии этих комплексов.

Дитиолатные комплексы NiL_2 в присутствии дисульфидов являются фотохромными системами, работа которых определяется обратимой координацией S-радикалов с ионом никеля. Слабая химическая активность S-радикалов приводит к отсутствию побочных реакций и определяет большое число циклов фотохромных превращений. Для многих систем NiL_2 – дисульфид в докладе будут представлены данные о спектрах, реакциях и кинетике необычных промежуточных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00692)

1. Plyusnin V.F., Kolomeets A.V., Grivin V.P., Larionov S.V., Lemmetyinen H. Photochemistry of dithiocarbamate Cu(II) complex in CCl_4 // J. Phys. Chem. A. 2011., V. 115., № 10., P. 1763–1773.

2. Plyusnin V.F., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Solovyev A.I., Lemmetyinen H., Tkachenko N.V., Larionov S.V. Femtosecond spectroscopy of dithiolate Cu(II) and Ni(II) complexes // Dalton Transaction. 2014., V. 43., P. 17766–17773.

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ β -ДИКЕТОНАТОВ РЗЭ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Н.И. Стеблевская

*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
stblevskaya@ich.dvo.ru*

Экстракция соединений металлов – исключительно гибкий метод и помимо концентрирования и разделения элементов может успешно использоваться для разработки процессов извлечения соединений из смешанных растворов в фазу экстрагента или кристаллическую фазу, то есть в препаративной химии и технологии получения простых и разнолигандных комплексных соединений элементов при использовании в первом случае экстракции с последующей реэкстракцией, во-втором – кристаллизации из органической фазы экстрагирующегося комплекса. Получение кристаллических смешаннолигандных комплексных соединений РЗЭ с аминокислотами и β -дикетонами из водных растворов затруднено из-за сложной зависимости концентрации различно протонированных форм как аминокислоты, так и β -дикетона от рН среды. Значения рН выделения хелатных комплексов РЗЭ с аминокислотами и β -дикетонами находятся в одной области: 7 – 8, что, по-видимому, приводит к конкуренции за место в координационной сфере иона РЗЭ. С учетом констант устойчивости известных β -дикетонатов [1] и аминокислотных комплексов РЗЭ [2], а также лучшей кристаллизации из водных растворов β -дикетонатных комплексов, в этих условиях будут образовываться или β -дикетонаты РЗЭ, или, скорее всего, смеси соединений. При более высоких значениях рН начинается гидролиз солей РЗЭ, а при более низких значениях β -дикетоны находятся в кетонной форме и не образуют координационных соединений с металлами, а аминокислоты (Am) будут образовывать молекулярные комплексы – аддукты типа $\text{LnX}_3 \cdot \text{Am} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где X – ион Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и т.п. По-видимому, необходимо искать другие нетрадиционные методы синтеза таких соединений. В данной работе для целей синтеза разнолигандных соединений РЗЭ с

аминокислотами и β -дикетонами использован экстракционный метод.

Предварительно была изучена экстракция координационных соединений европия с β -дикетонами (β): ацетилацетоном, дибензоилметаном, гексафторацетилацетоном (ГФАА) и теноилтрифторацетилацетоном (ТТА) в бензоле и гексане из нитратных и хлоридных водных растворов в присутствии аминокислот. Экстракционными и физико-химическими методами ИК- и люминесцентной спектроскопии установлено образование в органической фазе разнолигандных комплексных соединений с соотношением компонентов $\text{Eu}:\beta:\text{Am} = 1:3:2$.

Разнолигандные кристаллические комплексные соединения РЗЭ с β -дикетонами и аминокислотами состава $\text{M}(\beta)_3 \cdot (\text{Am})_2$, где $\text{M} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Lu}$, $\beta = \text{ГФАА или ТТА}$, $\text{Am} = \text{глицин}, \beta\text{-аланин}, \alpha\text{-аланин}, \text{валин}, \text{норвалин}, \text{аспарагин}, \text{гистидин}, \text{пролин}, \text{серин}, \text{цистеин}$, получены экстракцией растворами ГФАА или ТТА в гексане или бензоле из водного раствора с $\text{pH} = 6 - 7$ хлорида РЗЭ и аминокислоты. Исследованы их состав и строение с применением методов элементного химического анализа, термогравиметрии, рентгенографии, квантового химического моделирования, ИК-спектроскопии и изучения спектрально-люминесцентных свойств иона европия. В исследуемых кристаллических смешаннолигандных координационных соединениях РЗЭ с β -дикетонами и аминокислотами молекулы аминокислоты координируют ион металла атомом кислорода карбоксильной группы с сохранением бетаиновой структуры и выступая в роли нейтральных лигандов.

1 Спицын В.И. Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов: сб. науч. тр. М.: Наука. 1978., 203 с.

2. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. М.: ЛКИ. 2008., 240 с.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FIRST ROW TRANSITION METAL COMPLEXES WITH CONDENSATION PRODUCT OF 2-(DIPHENYLPHOSPHINO)BENZALDEHYDE AND 1-HYDRAZINOPHTHALAZINE

M.R. Milenković^{1,2}, I.N. Shcherbakov¹, L.D. Popov¹, S.I. Levchenkov¹, S.A. Borodkin¹, V.V. Tkachev³, G.G. Alexandrov⁴

¹Southern federal university, Rostov on Don, Russia

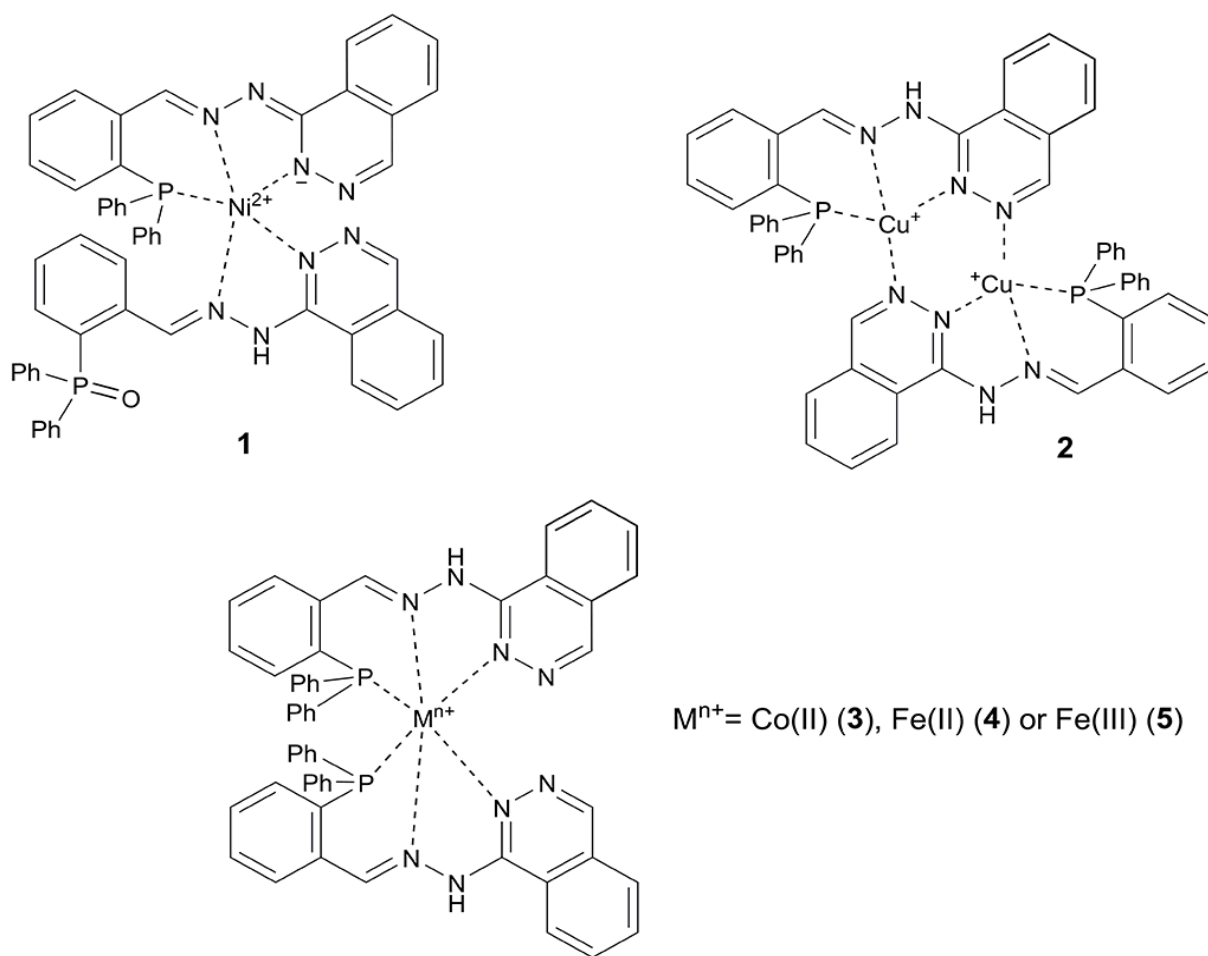
²University of Belgrade, Belgrade, Serbia

³Institute of problems of chemical physics, Russian academy of sciences, Moscow, Russia

⁴Institute of general and inorganic chemistry of Russian academy of sciences, Moscow, Russia

mrm@chem.bg.ac.rs

Complexes of Ni(II) (**1**), Cu(I) (**2**), Co(II) (**3**), Fe(II) (**4**) and Fe(III) (**5**) were synthesized in the reactions of 2-[2-(diphenylphosphino)benzylidene]-1-phthalazinyldiazene (**HL**) with corresponding metal perchlorates (scheme). The structures of complexes were determined by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy, magnetic measurements and X-ray analysis. Also, antimicrobial activity of all the complexes was examined. In square-pyramidal heteroleptic complex **1** coordination surrounding of Ni(II) consist of PNN coordinated deprotonated **HL** ligand and its corresponding oxidation product – phosphine oxide **HL'** – coordinated via two nitrogen atoms of hydrazinophthalazine moiety. Reaction of Cu(II) with **HL** ligand gives Cu(I) and phosphine oxide **HL'**. The rest of the non oxidized **HL** ligand coordinates to Cu(I) affording stable binuclear phthalazine bridged Cu(I) complex (**2**). In complex **2** each of Cu(I) centers is tetracoordinated with PNN donor atoms from one molecule of **HL** ligand and phthalazine nitrogen atom from the other **HL** ligand. In octahedral complexes **3**, **4** and **5** two **HL** ligand molecules coordinate the metal atom by chelation through the PNN donor system formed by the phosphorus, the azomethine nitrogen and one nitrogen atom from the phthalazine ring.



Scheme. Structures of complex cations in compounds **1–5**

Acknowledgements - This work was supported by internal grant of SFedU No, 213.01-07-2014/03PChVG.

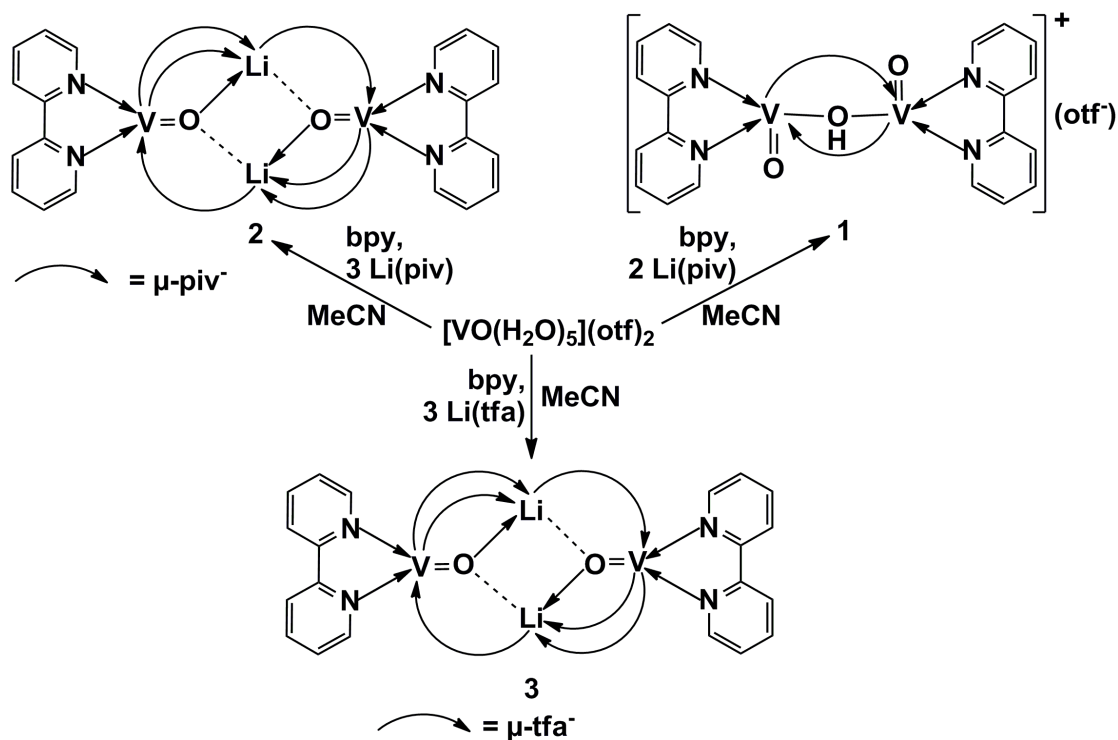
1. Levchenkov S.I, Popov L.D, Shcherbakov I.N, Aleksandrov G.G, Zubenko A.A, Kogan V.A. Tautomerism of substituted salicylaldehyde and 2-diphenylphosphinebenzaldehyde 1'-phthalazinyldiazones: X-ray crystallography and quantum chemical modeling // Journal of Structural Chemistry. 2013., V. 54., № 5., P. 952–959.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ОСТОВАМИ $(VO)_2O$ И $Li_2(VO)_2$: 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, И.Л. Ерёменко*
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
г. Москва, Россия
evgenia-VO@mail.ru

Известно, что в полиядерных комплексах 3d-элементов спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами существенно зависят от природы связывающих их мостиковых лигандов. В соединениях, где металлоцентры связаны «проводящими» мостиками (например, карбоксильными группами), параметры обмена J могут быть довольно высокими. Однако, появление в мостиковой системе «непроводящих» атомов (например, щелочного металла) приводит к ослаблению спин-спиновых обменных взаимодействий.

Новые соединения $[(VO)_2(\mu-OH)(\mu-piv)_2(bpy)_2](otf)^+$ (1), $[Li_2(VO)_2(\mu-piv)_6(bpy)_2] \cdot MeCN$ (2) и $[Li_2(VO)_2(\mu-tfa)_6(bpy)_2]$ (3) были получены согласно схеме (bpy = 2,2'-дипиридил, $otf^- = CF_3SO_3^-$, $piv^- = (CH_3)_3COO^-$, $tfa^- = CF_3COO^-$):



Строение новых соединений **1-3** было установлено методом РСА. В биядерном комплексе **1** два атома ванадия(IV), координирующие по одной молекуле $\nu\text{ру}$, связаны между собой двумя мостиковыми карбоксильными группами и ОН-группой. Соединения **2** и **3** имеют схожие по строению симметричные тетраядерные молекулы, в которых два атома ванадия координируют две молекулы $\nu\text{ру}$ и связаны с двумя атомами лития за счет трех карбоксилатных мостиков и атома кислорода ванадильной группы.

Поликристаллические образцы соединений **1-3** были исследованы методами магнетохимии и спектроскопии ЭПР. В спектре комплекса **1** наблюдаются явные признаки спин-спиновых обменных взаимодействий между двумя ионами ванадия(IV) ($S = 1/2$): уширенная центральная линия спектра и наличие «запрещенного» перехода в «половинном» поле. Согласно данным магнетохимических измерений (зависимость χT) обменные взаимодействия имеют антиферромагнитный характер ($2J = -325,0 \text{ см}^{-1}$). Появление «непроводящих» ионов Li в мостиковой системе, которые также вызывают увеличение расстояния V...V в молекулах соединений **2** и **3** (от 3,5177(9) (в **1**) до 5,6442(7) (в **2**) и 5,8452(10) (в **3**) Å), приводит к уменьшению параметров обмена ($2J = -0,60$ и $-1,60 \text{ см}^{-1}$ соответственно для **2** и **3**). Спектр ЭПР комплекса **2** имеет хорошо выраженную сверхтонкую структуру (СТС), состоящую из 18 линий и запрещенный переход, который также свидетельствует о наличии в соединении **2** слабых обменных взаимодействий. В ЭПР спектре комплекса **3**, схожего по строению с **2**, но содержащего акцепторные трифторацетатные мостики, отчетливые признаки спин-спинового взаимодействия между двумя ионами ванадия(IV) отсутствуют.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 16-13-10537.

СИНТЕЗ И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗОМЕРЫ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ МОНО- И ДИПИРИДИНОВОГО РЯДА

**Е.А. Белецкая^{1,2}, А.Н. Махиня^{1,2}, Р.Д. Ямалетдинов¹,
М.А. Ильин^{1,2}**

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

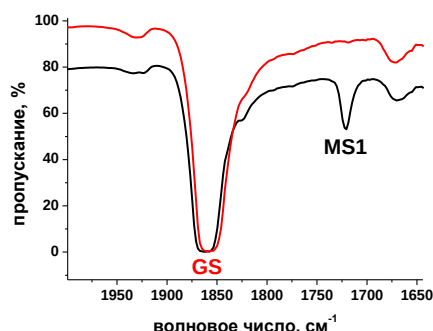
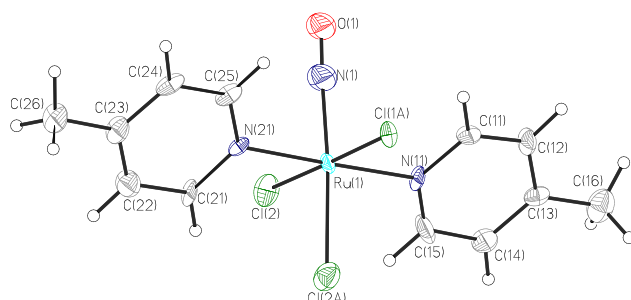
²Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, г. Новосибирск, Россия
liza.beletskaya@gmail.com

Актуальность изучения свойств и синтеза нитрозокомплексов рутения обусловлена потенциальным применением этих соединений в качестве препаратов для лечения ряда заболеваний, например, они обладают противоопухолевой активностью [1, 2]. Также особый интерес представляет способность этих комплексов к образованию долгоживущих светоиндуцированных метастабильных изомеров, различающихся способом координации нитрозогруппы к атому рутения. На данный момент наиболее высоким выходом фотоиндуцированных изомеров обладает тетрапиридиновый комплекс *транс*-[Ru(NO)Py₄Cl](PF₆)₂·0,5H₂O [3]. Предположительно другие комплексные соединения нитрозорутения пиридинового ряда также обладают хорошей способностью к фотоизомеризации, однако отсутствие методик синтеза не позволяет изучить этот вопрос.

Были разработаны методы синтеза ряда моно- и дипиридиновых комплексов, а также их γ -пиколиновых аналогов K[Ru(NO)PyCl₄], K[Ru(NO)(γ -Pic)Cl₄], *ос*-[Ru(NO)Py₂Cl₃], *ос*-[Ru(NO)(γ -Pic)₂Cl₃], *гран*-[Ru(NO)Py₂Cl₃] и *гран*-[Ru(NO)(γ -Pic)₂Cl₃] с высокими выходами 70 – 95 %. Соединения охарактеризованы методами РСА, ТГА, ИК-, ЯМР-спектроскопии, элементного анализа.

Проведены предварительные исследования фотоиндуцированной изомеризации координированной нитрозогруппы в ряде синтезированных соединений и МТТ-тесты на культурах раковых клеток.

Так методом ИК-спектроскопии были зарегистрированы метастабильные изомеры MS1 для ряда синтезированных соединений. ИК-спектр *ос*-[Ru(NO)(γ -Pic)₂Cl₃] в основном состоянии содержит полосу валентного колебания $\nu(\text{NO})$ с волновым числом 1855 см⁻¹, после облучения в спектре появляется полоса валентного колебания молекулы NO координированной кислородом при 1725 см⁻¹ (см. рисунок).



Строение и ИК-спектры *ос*-[Ru(NO)(γ -Pic)₂Cl₃]: без облучения (GS) и с облучением (MS1) (λ = 450 нм, T ~80 – 150 K)

1. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. Biological activity of ruthenium nitrosyl complexes // Nitric Oxide. 2012., V. 26., P. 38–53.

2. Buchel G.E., Gavriluta A., Novak M. Meier S.M., Jakupec M.A., Cuzan O., Turta C., Tommasino J.-B., Jeanneau E., Novitchi G., Luneau D. and Arion V.B. Striking Difference in Antiproliferative Activity of Ruthenium- and Osmium-Nitrosyl Complexes with Azole Heterocycles // Inorg. Chem. 2013., V. 52., P. 6273–6285.

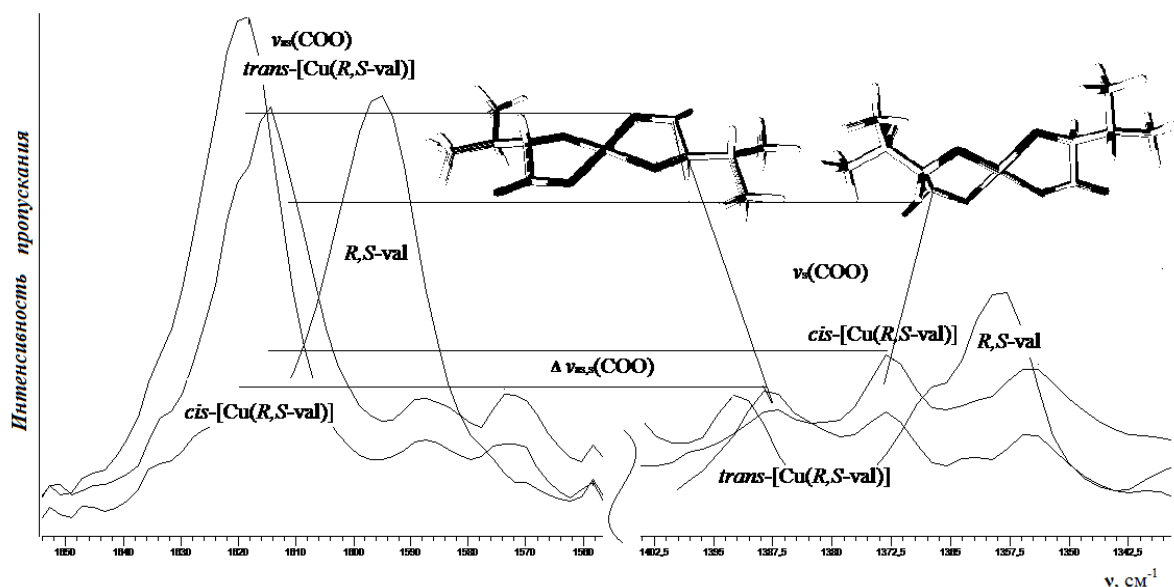
3. Cormary B., Ladeira S., Jacob K., Lacroix P.G., Woike T., Schaniel D., Malfant I. Structural influence on the Photochromic Response of a Series of Ruthenium Mononitrosyl Complexes // Inorg. Chem. 2012., V. 51., P. 7492–7501.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Ni(II) С N,O-БИОЛИГАНДАМИ В СРЕДНЕВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ ИК СПЕКТРА

Т.В. Берестова, Л.Г. Кузина, Н.А. Аминева, А.Г. Мустафин
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия
berestovatv@gmail.com

Согласно литературным данным [1], геометрические изомеры хелатных аминокислотных комплексов достаточно стабильны в водных растворах, что может свидетельствовать об их различной функциональности в биологических системах. В связи с этим, оптимизация методик получения и идентификации индивидуальных структурных изомеров различными физико-химическими методами анализа является важной и актуальной задачей.

Методами FTIR-спектроскопии и РФА изучены кристаллические фазы структурных изомеров бис- и разнолигандных комплексов Cu(II) [2], Ni(II) [3] с N,O-координированными биолигандами $[M^bL_1^bL_2]$ ($M = \text{Cu(II)}$, Ni(II), $^bL_1, ^bL_2 = \text{gly, S-ala, R,S-val, } (\pm)\text{-thr, R,S-phe, Amx}$ и др.) в средневолновой области ИК-спектра.



Фрагменты ИК спектров *цис*- и *транс*-изомеров бис-[Cu(R,S-val)₂]; R,S-valH

Установлено, что наиболее чувствительными к изменению геометрии являются антисимметричные $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и симметричные $\nu_s(\text{COO}^-)$ валентные колебания карбоксилатного иона, отличающиеся для *транс*- и *цис*-изомеров (см. рисунок). Выявлено, что разница валентных колебаний $\Delta\nu_{as,s}(\text{COO}^-)$ имеет меньшее значение для *транс*-изомеров по сравнению с *цис*-изомерами, что может служить критерием отнесения структурных изомеров в средневолной области ИК-спектра.

1. Lutz O.M.D., Messener C.B., Hover T.S., Glatzle M., Huck C.W., Bonn C.K., Rode B.M. Combined ab initio computational and infrared spectroscopic study of the *cis*- and *trans*-bis(glycinato) copper(II) complexes in aqueous environment // J. Phys. Chem. Lett. 2014., Т. 4., С. 1502–1506.

2. Берестова Т.В., Амантаева Г.Ю., Мифтахова Г.В., Кузина Л.Г., Массалимов И.А. ИК-характеристики стереоизомеров *транс*-бис- и разнолигандных комплексов Cu(II) с *DL*-треонином // Вестник ТвГУ, сер. хим. 2015., Т. 2., С. 118–124.

3. Шагиева Л.С., Берестова Т.В. Характеристические частоты поглощения в ИК-спектрах бис- и разнолигандных комплексов $[\text{Ni}^{\text{b}}\text{L}_1^{\text{b}}\text{L}_2]$ ($^{\text{b}}\text{L}_1$, $^{\text{b}}\text{L}_2$ - gly, *L*-ala, *DL*-val) // Вестник БашГУ. 2016., Т. 1., С. 41–46.

СПЕКТРОСКОПИЯ, ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ФОТОАКТИВНОСТЬ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА

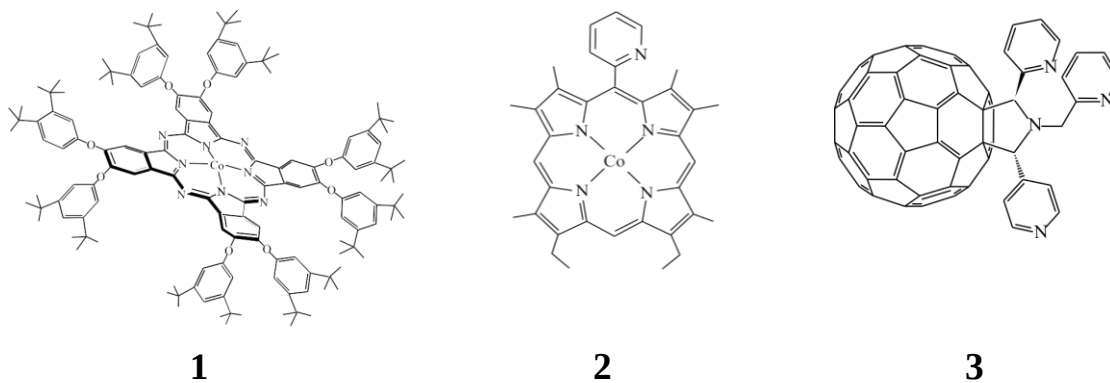
Н.Г. Бичан, Е.Н. Овченкова, Н.О. Кудрякова, Е.Ю. Тюляева, Т.Н. Ломова

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

bng@isc-ras.ru

Разработка экологически чистых и устойчивых источников энергии является актуальной задачей в настоящее время [1]. Порфирины, фталоцианины и фуллеренсодержащие диадны на их основе перспективный класс соединений для сенсibilизированных красителями солнечных ячеек [*dye sensitized solar cells (DSSC)*] [2].

В работе представлены данные по изучению реакций образования донорно-акцепторных диад (октаakis3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато) кобальта(II) $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$, (2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил-5-(2-пиридил)(порфириinato) кобальта(II) $\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$ с пиридином и с пиридинильным производным пирролидинил C_{60} фуллерена (см. рисунок).



Химическое строение исследуемых соединений

Реакция $\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$ с пиридином изучена спектрофотометрически методом молярных отношений в среде толуола при 298 К, при постоянной концентрации комплекса кобальта и различными

концентрациями пиридина. Константа равновесия для реакции (1) равна $(3,56 \pm 0,72) \cdot 10^2$ л/моль.



Кинетика реакций образования донорно-акцепторных диад комплексов кобальта с 2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-ил)метилпирролидинил-[3',4':1,2][60]фуллереном изучена в толуоле при 298 К, при различных добавках последнего. Линейные зависимости $\lg k_{\text{эф}} - f(\lg C_{\text{Py}_3\text{F}})$, с тангенсом угла наклона близким к 1, свидетельствует о первом порядке реакции по Py_3F . Константы скорости для данных реакций представлены в таблице 1.

Таблица 1

Реакции и соответствующие им константы скорости

Реакция	k , с ⁻¹ моль ⁻¹ при 298 К
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8 + \text{Py}_3\text{F} \xrightarrow{k} (\text{Py}_3\text{F})\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$	$13,31 \pm 0,54$
$\text{Co}^{\text{II}}\text{P} + \text{Py}_3\text{F} \xrightarrow{k} (\text{Py}_3\text{F})\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$	$4,44 \pm 0,08$

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» и при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00631-а.

1. Panda M.K., Ladomenou K., Coutsolelos A.G. Porphyrins in bio-inspired transformations: Light-harvesting to solar cell // Coordination Chemistry Reviews. 2012., V. 256., P. 2601–2627.

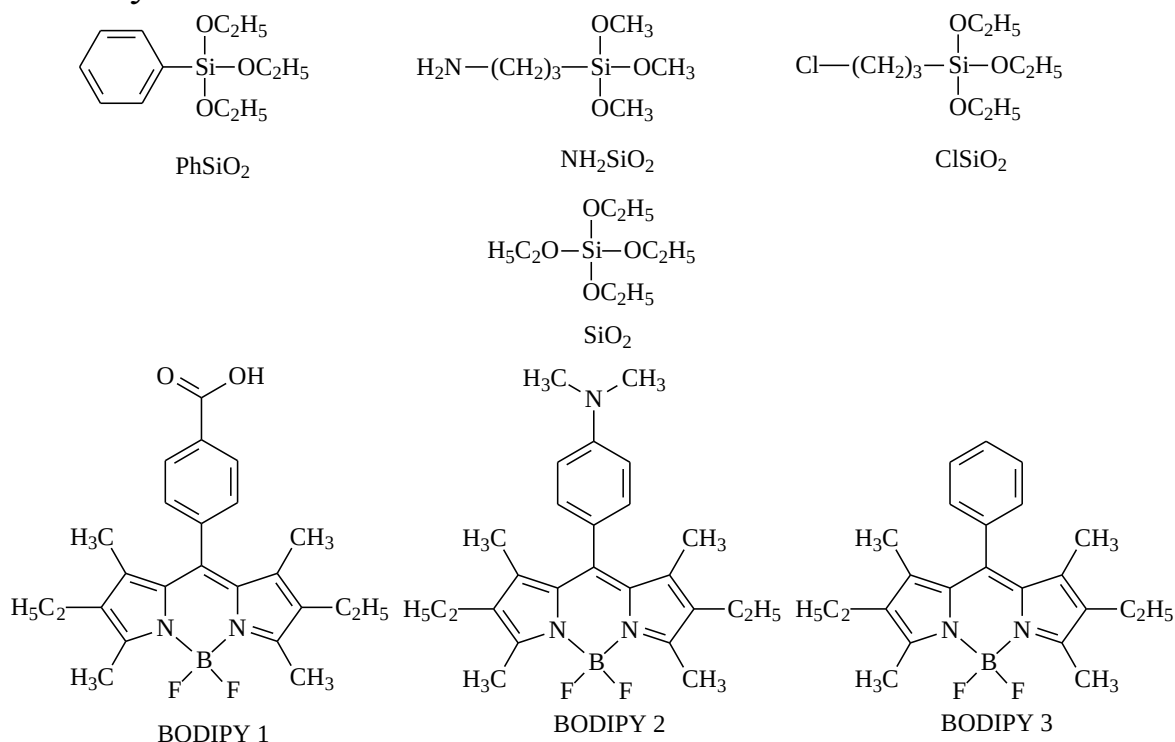
2. Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N. Fullerene complexes with coordination assemblies of metalloporphyrins and metal phthalocyanines // Coordination Chemistry Reviews. 2014., V. 262., P. 16–36

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ В СИЛИКАТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ

*А.В. Бобров, В.О. Курзин, С.Д. Усольцев, Ю.С. Марфин,
Е.В. Румянцев*

*Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
bobrovalexanderv@gmail.com*

Золь-гель технология – один из технологически простых и эффективных способов получения гибридных материалов на основе неорганических полимерных матриц с включенными в полимерную структуру органическими люминофорами. Перспективными люминофорами являются красители семейства BODIPY (boron dipyrgrins). Гибридные материалы с BODIPY могут быть использованы как преобразователи лазерного излучения, компоненты фотовольтаических и органических светоизлучающих устройств, сенсоры различных ионов и молекул.



Структурные формулы прекурсоров для синтеза матриц
и исследуемых BODIPY

Использование золь-гель метода позволяет за счет изменения различных условий в достаточно широких пределах варьировать структурные и функционально значимые характеристики получаемых гибридных материалов. В работе были получены плёнки на основе ряда органомодифицированных прекурсоров оксида кремния, содержащих в своём составе различные красители BODIPY ряда (см. рисунок). Краситель вводили на стадии синтеза матрицы. Полученные растворы гибридов наносили на стеклянную подложку и сушили при комнатной температуре.

Взаимодействие BODIPY с компонентами реакционной смеси при проведении золь-гель процесса приводит к незначительному изменению спектральных характеристик люминофоров. Это связано с возможностью взаимодействия функциональных заместителей в мезо-положении люминофоров с органической компонентой полимерной матрицы. На примере BODIPY 3 показано, что в процессе золь-гель синтеза происходит увеличение относительного квантового выхода флуоресценции вследствие проявления соединением свойств флуоресцентного молекулярного ротора. В случае SiO_2 и NH_2SiO_2 увеличение происходит линейно, для PhSiO_2 изменения носят экстремальный характер: на первом этапе происходит увеличение флуоресценции, затем практически полное ее тушение. Данный факт может быть связан с взаимодействием π -электронных систем люминофора и фенильного заместителя в составе полимерной матрицы. Так же была исследована морфология полученных плёнок, устойчивость хромофоров в матрицах к воздействию интенсивного УФ облучения, а также при помощи ИК-спектроскопии определен характер взаимодействий, которые происходят между матрицей и красителем. Подробно полученные результаты будут обсуждаться в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-03-01028 и 15-33-20002), а также гранта Президента РФ (проект № МК-8835.2016.3).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИМВАСТАТИНА С ТРИТЕРПЕНОИДАМИ КОРНЯ СОЛОДКИ: АГРЕГАЦИЯ ИЛИ КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЕ

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

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

Vetrova-ev@yandex.ru

В последнее время особый интерес вызывают работы направленные на поиск новых лекарственных форм статинов, в частности, симвастатина (СМВ) – гипохолестеринемического препарата, который успешно используется в медицине при лечении ишемической болезни сердца. Наличие большого количества побочных эффектов симвастатина стимулирует поиск и разработку новых лекарственных форм, которые позволят снизить суточную дозу, сформировать пролонгированное действие препарата и сохранить эффективность в отношении снижения уровня холестерина. В литературе представлен ряд данных [1] о синтезированных комплексах глицирризиновой кислоты (ГК) с СМВ и их фармакологической активности. Новая фармацевтическая субстанция является более эффективным и безопасным гипохолестеринемическим агентом, чем симвастатин, и получила название «симваглизин».

Ранее показано, что молекулы симвастатина (СМВ) склонны к образованию самоассоциатов [2]. В данной работе с использованием МС ИЭР установлено влияние растворителей как на процессы самоассоциации СМВ, так и на процессы его комплексообразования. Зачастую использование растительных метаболитов (гликозидов) позволяет не только связать фармакон, но и снизить его агрегацию в растворе, увеличить растворимость и биодоступность препарата. Это происходит, когда гетерогенное комплексообразование имеет преимущество над одновременно протекающими процессами самоассоциации. Результаты нашего исследования однозначно показали, что ГК действительно высокоэффективна в связывании СМВ, образует новую химическую форму препарата СМВ в виде супрамолекулярного

гетерогенного комплекса, фармакологическая активность которого, как уже доказано, имеет ряд преимуществ.

Использование УФ-спектрофотометрии убедительно показало деформации и сдвиги спектра поглощения СМВ при добавлении ГК, что указывает однозначно на образование комплекса. Кроме того, с использованием масс-спектрометрии зарегистрированы межмолекулярные взаимодействия ГК и СМВ и состав полученных комплексов. В то же время результаты показали, что в водно-метанольной среде ГК не позволяет полностью снизить агрегацию СМВ в растворе, и, более того, связывает агрегированные структуры СМВ с образованием комплексов в соотношении 1:2, 1:3, 1:4 и 1:5. Результаты исследований показали влияние используемого растворителя на характер взаимодействия ГК и СМВ и состав получаемых комплексов. Полученные результаты важно учитывать при синтезе препарата «симваглизин» и контроле его качества. Продемонстрированные в данной работе подходы к изучению процессов формирования молекулярных кластеров с участием ГК методом МС ИЭР могут быть с успехом распространены, в перспективе, как на изучение состава молекулярных кластеров с участием ГК и других растительных сапонинов, так и на изучение механизмов конкуренции процессов самосборки ГК и сапонинов при синтезе фармацевтических субстанций на их основе.

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

1. Vavilin V.A., Salakhutdinov N.F., et al. The Cholesterol Lowering Properties of the Complex Compound of Simvastatin with Glycyrrhizic acid in experimental models // Biochem. (Moscow) Sup. Ser. B: Biomed. Chem. 2008., V. 2., № 4., P. 373–380.

2. Vetrova E.V., Lekar A.V., et al. Study of Simvastatin Self-Association Using Electrospray-Ionization Mass Spectrometry // J. Appl. Spec. 2015., V. 82., № 3., P. 325–330.

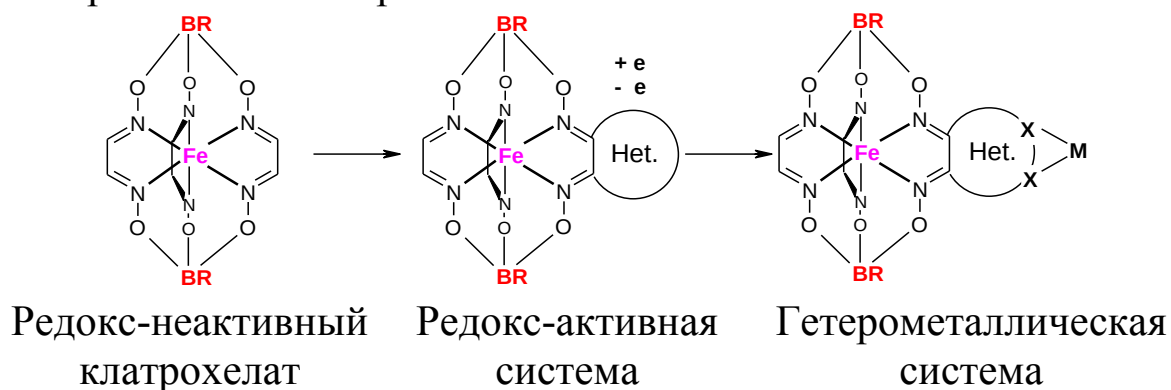
ТРИС-ДИОКСИМАТНЫЕ КЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА(II) – ОТ РЕДОКС-АКТИВНОГО КАРКАСА К ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ КОМПЛЕКСАМ

А.Б. Бурдуков

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

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

Особенностью клатрохелатов железа является сильная стабилизация степени окисления +2 ($\text{Fe(II)/Fe(III)} \sim 1,5 \text{ В}$). Нами были разработаны подходы к дизайну клатрохелатов с аннелированными редокс-активными гетероциками. В развитие этих исследований был синтезирован клатрохелат, содержащий аннелированный 1,4,8,9-тетраазатрифениленовый фрагмент и гетерометаллические комплексы на его основе. В лекции будут приведены примеры синтеза модифицированных клатрохелатов, их спектральные и электрохимические свойства.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00408)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ПРИ ДИОКСИМАТНОМ ФРАГМЕНТЕ: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

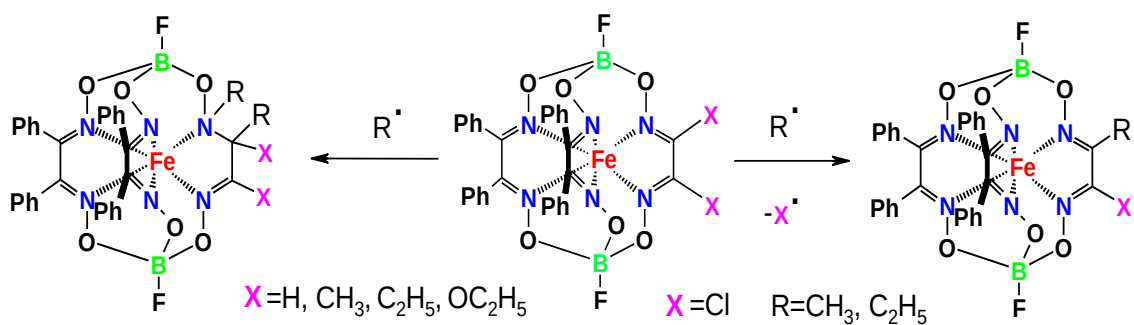
М.А. Вершинин¹, А.Б. Бурдуков¹, И.В. Ельцов²

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

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

mvershinin@ngs.ru

Клеточные комплексы металлов являются обширным классом соединений, обладающих широким спектром интересных физико-химических свойств [1]. Как правило, строение клетки, инкапсулирующей ион металла, определяется на стадии ее сборки и в дальнейшем не меняется. Недавно нами были обнаружены свободно-радикальные реакции макробициклических трис-диоксиматных клеточных комплексов железа(II) с метильными и этильными радикалами. Данные реакции позволяют без разрушения координационной сферы металла как замещать атомы хлора при диоксиматном фрагменте, так и получать производные, содержащие одновременно оксимные и гидроксиламинные донорные группы (результат присоединения радикалов к связи C=N) [2, 3]. Направление протекания реакции существенно зависит от характера заместителя при модифицируемом диоксиматном фрагменте. В продолжение этой работы нами были использованы в качестве субстратов свободно-радикальных реакций клатрохелатные комплексы железа(II), содержащие при диоксиматном фрагменте такие заместители как водород, этильные и этокси-радикалы.



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

1. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Krdmer R. Clathrochelates: synthesis, structure and properties. Amsterdam: Elsevier., 2002.

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

3. Burdukov A.B., Vershinin M.A., Pervukhina N.V., Eltsov I.V. and Voloshin Y.Z. Reactivity of coordinated δ -dioximate ribbed fragments of the iron(II) clathrochelate framework in the system DMSO– H_2O –Fe(II)– H_2O_2 // Current Inorganic Chemistry. 2015., V. 5., P. 71–76.

ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$

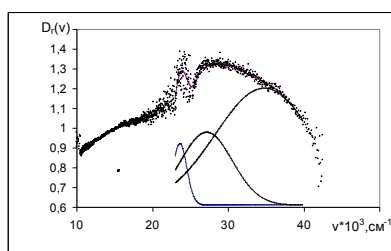
А.О. Вершинин, А.А. Хохряков, А.С. Пайвин, С.А. Истомин
Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия.
skynet_online@inbox.ru

Методом электронной спектроскопии изучены координационные свойства ионов Eu^{3+} и атомов бора в расплавленной смеси $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$. Типичный электронный спектр ионов Eu^{3+} показан на рисунке 1а. На спектрограмме выделяется широкая асимметричная полоса поглощения в области от 10 до $40 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Полоса на 23795 см^{-1} вызвана ${}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ электронными переходами иона Eu^{3+} . Полосы на 27294 и 34543 см^{-1} представляют собой суперпозицию компонентов, вызванных переходом $\text{A} \rightarrow \text{T}_2$ группировок $\text{B}\ddot{\text{O}}_4^-$ ($\ddot{\text{O}}$ – мостиковый кислород) и f-d переходами ионов Eu^{2+} , образования которых не удастся избежать при приготовлении образцов. Ранее было установлено, что в боратных расплавах при $0 < x < 6$ ионы РЗЭ образуют комплексы LnO_6^{3-} ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). При дальнейшем увеличении концентрации оксидомодификатора Na_2O ($6 < x < 10$) происходит увеличение координационного числа ионов РЗЭ с 6 до 8. Поведение интенсивности полосы поглощения ${}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ коррелирует с поведением расщепления полосы поглощения f-d перехода иона Ce^{3+} и поведением интенсивностей f-f переходов ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в боратных расплавах. Последовательная замена ионов РЗЭ приводит к их одинаковой сайт-позиции в борокислородной сетке расплава, т.е. системы изоморфны, следовательно координационное число ионов Eu^{3+} возрастает с 6 до 8 на интервале $0 < x < 10$. Поведение координационных чисел атомов бора показано на рисунке 1б. При составах $0 < x < 10$ поведение координационного числа полностью совпадает с бинарным расплавом $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ и связано с образованием группировок $\text{B}\ddot{\text{O}}_4^-$ и их распадом до метаборатных групп $\text{B}\ddot{\text{O}}_2\text{O}^-$. Влияние ионов Eu^{3+} приводит к смещению границ образования и распада тетраэдров $\text{B}\ddot{\text{O}}_4^-$ в область меньших значений x . Существенная разница наблюдается при $x > 10$. Рост концентрации

кольцевых группировок, содержащих в своем составе полиэдры $\text{B}\ddot{\text{O}}_4^-$, прерывается в области 16 мол.% Na_2O . Это связано с моментом пересечения областей с кольцевыми группировками (триборатные группы и NaO_m) с областями, содержащими некольцевые группы ($\text{BO}_2\ddot{\text{O}}^-$, NaO_n , EuO_8 $n>m$). Присутствие ионов Eu^{3+} приводит к дополнительным межионным взаимодействиям и способствует миграции ионов натрия и оксидных ионов в область, состоящую из кольцевых групп. После объединения областей начинается процесс трансформации полиэдров $\text{B}\ddot{\text{O}}_4^-$ в метабортные группировки $\text{BO}_2\ddot{\text{O}}^-$ и увеличения координационного числа ионов натрия с m до n . Этот процесс ограничен поляризующими свойствами ионов Eu^{3+} и заканчивается при $x = 18$ мол.% Na_2O . Дальнейшее увеличение концентрации Na_2O в расплавах приводит вновь к образованию кольцевых групп, содержащих в своем составе тетраэдры $\text{B}\ddot{\text{O}}_4^-$. При $x>25$ мол.% происходит распад всех полиборатных групп на более простые пироборатные $\text{B}\ddot{\text{O}}_{1/2}\text{O}_2^{2-}$ и ортоборатные BO_3^{3-} .

Образование минимума в области 18 мол.% связано с полищелочным эффектом, который возникает при пересечении областей с высокой зарядовой плотностью, создаваемой группировками $\text{BO}_2\ddot{\text{O}}^-$, NaO_n , EuO_8 с областями с низкой зарядовой плотностью, содержащими группировки $\text{B}\ddot{\text{O}}_4^-$ и NaO_m , где $n<m$.

а



б.

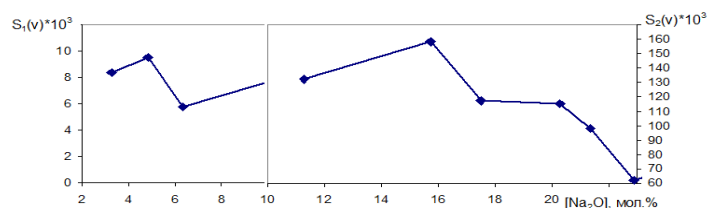


Рис. 1 а. Электронный спектр поглощения $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$, $x = 6,35$ мол.% Na_2O ; б. Зависимость интегральной площади $S = \int R(\nu)d\nu$ полос поглощения (S_1) и отражения (S_2) группировок $\text{B}\ddot{\text{O}}_4^-$ в расплавах $x\text{Na}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ от состава. $T = 1273$ К

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме 0396-2015-0077 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

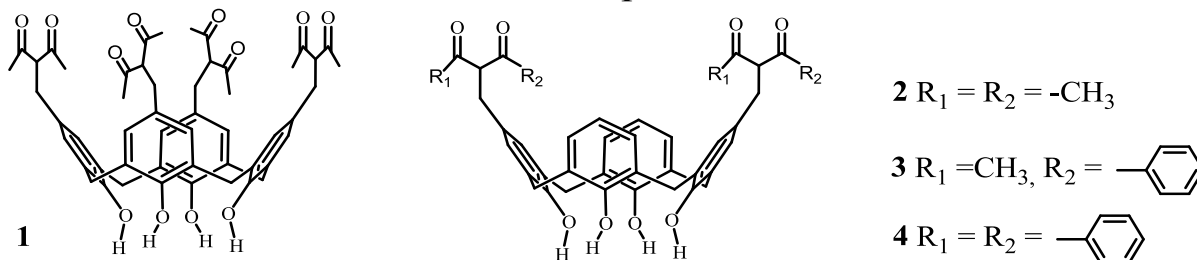
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БИС-1,3-ДИКЕТОНОВ КАЛИКС[4]АРЕНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С Tb³⁺ и Eu³⁺

**Г.Ш. Гимазетдинова¹, С.Н. Судакова²,
Н.А. Шамсутдинова², Р.Н. Нагимов¹, С.Н. Подъячев²**

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, КазНЦ РАН, г. Казань Россия
goolnaz31@mail.ru

1,3-дикетоны находят широкое применение не только как ключевые реагенты для синтеза органических соединений, но также являются весьма востребованными хелатирующими лигандами для d- и f-элементов и, в частности, могут быть использованы для создания материалов с люминесцентными свойствами. Эти соединения способны значительно усиливать люминесцентный отклик благодаря их антенному эффекту, что обуславливает их применение в сенсорных устройствах, биомедицинской диагностике и терапии.



Нами был осуществлен синтез новых бис- и трис-1,3-дикетонов на каликс[4]ареновой платформе и проведено сравнительное исследование спектральных свойств их комплексов. Установлено, что комплексы Tb³⁺ с лигандами **1** и **2**, в отличие от **3** и **4**, проявляют высокую люминесцирующую способность, близкую по интенсивности. Введение фенильных заместителей в 1,3-дикетоновые фрагменты приводит к увеличению интенсивности люминесценции комплексов с Eu³⁺.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00007).

СПЕКТРОСКОПИЯ КОРОТКОЖИВУЩИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

*Е.М. Глебов^{1,2}, И.П. Поздняков^{1,2}, В.Ф. Плюснин^{1,2},
А.А. Мельников³*

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

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

³*Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, г. Москва, Россия
glebov@kinetics.nsc.ru*

Фотохимия комплексов платиновых металлов интересна для практического применения в фотокатализе и фотодинамической терапии злокачественных опухолей. Имеющиеся в литературе механизмы фотолиза для большинства координационных соединений предложены на основе стационарных экспериментов. Сочетание времяразрешенных и стационарных методов фотохимии позволяет полностью протестировать все фотофизические и фотохимические процессы – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов.

В работе представлены результаты исследования механизма фотолиза комплексов PtCl_6^{2-} , PtBr_6^{2-} , $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ и IrCl_6^{2-} в воде и органических растворителях методами сверхбыстрой кинетической спектроскопии, лазерного импульсного фотолиза и стационарного фотолиза во временном диапазоне от пикосекунд до секунд. Зарегистрированы спектры промежуточного поглощения, проведена идентификация короткоживущих промежуточных частиц, измерены константы скоростей реакций с их участием. На основе полученных результатов проверены и модифицированы имевшиеся в литературе механизмы фотолиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-13-10012).

1,1-ЦИКЛОГСЕКСАНДИАЦЕАТЫ МЕДИ(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

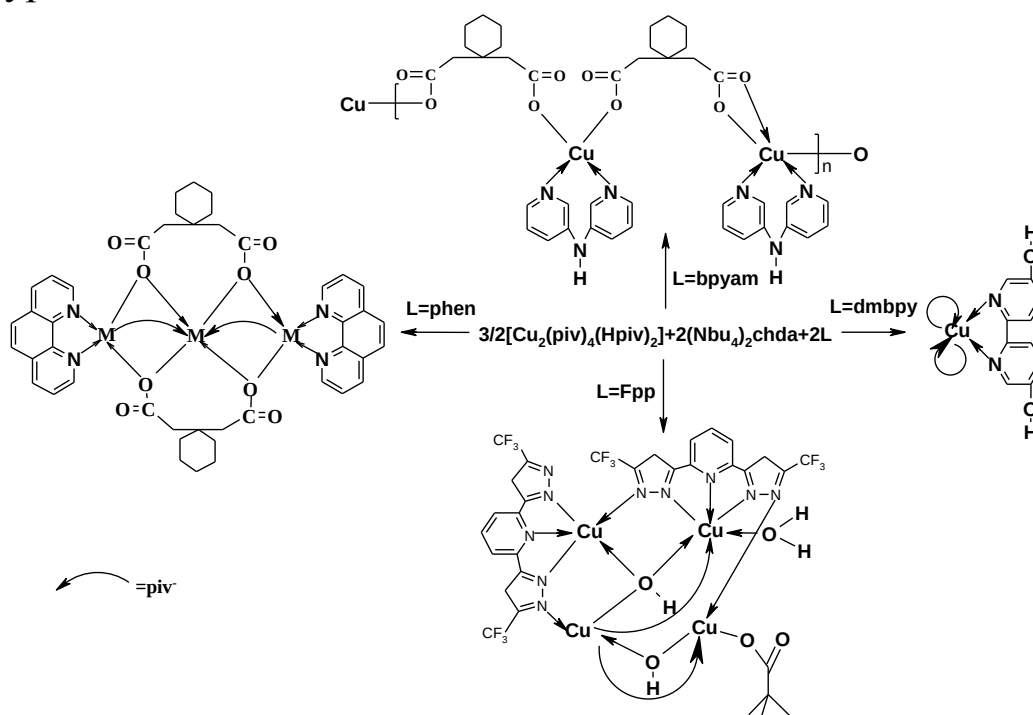
**Н.В. Гоголева¹, А.С. Ильясов¹, Г.Г. Александров¹, М.А. Кискин¹,
Ю.В. Нелюбина², Н.Н. Ефимов¹, Е.А. Уголкина¹, М.В. Федин³,
В.В. Минин¹, А.А. Сидоров¹, И.Л. Еременко¹**

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

²Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

³Международный томографический центр СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
gogolevanv@inbox.ru

Карбоксилат-анионы способны передавать спин-спиновые обменные взаимодействия между атомами металлов комплексах, а широкий диапазон типов их координации и лабильность позволяет синтезировать широкий круг молекулярных и полимерных структур [1, 2].



При взаимодействии тетрабутиламмонийной соли 1,1-циклогександиуксусной кислоты с триметилацетатом меди(II) в присутствии 1,10-фенантролина (phen) был выделен

смешаннокарбоксилатный комплекс
 $[\text{Cu}_3(\text{chda})_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2] \cdot 3\text{MeOH}$ (**1**). Замена же N-донора на
 диметокси-2,2'-дипиридил (dmbpy), 2,6-бис(5-
 трифторметилпиразолил)пиридин (H_2Fpp) или дипиридиламин
 (bpyam) приводит к кристаллизации триметилацетатных
 $[\text{Cu}(\text{piv})_2(\text{dmbpy})] \cdot \text{MeCN}$ (**2**),
 $[\text{Cu}_4(\text{piv})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Fpp})_2] \cdot (\text{Nbu}_4) \cdot 2(\text{MeCN})$ (**3**) или
 1,1-циклогександиацетатных комплексов
 $[\text{Cu}_2(\text{chda})_2(\text{dpyam})_2]_n \cdot n\text{MeOH}$ (**4**), соответственно.

По данным магнетохимии металлоцентры в **2** и **4** изолированы, в то время как в **3** наблюдаются спин-спиновые взаимодействия антиферромагнитного типа. Десольватация **1** на воздухе определяет изменение его структуры и магнитного поведения. Тип спин-спиновых взаимодействий меняется с антиферро- на ферромагнитный. ЭПР-спектр **1**, согласующийся с экспериментальным для порошкообразного образца, рассчитан для пары взаимодействующих центров, не связанных с третьим, и является суммой дублета и триплета. Причем при 125 – 118 °C наблюдается фазовый переход, а спектр становится синглетом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№16-13-10537) и Российского фонда фундаментальных исследований (№14-03-01116).

1. Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Ефимов Н.Н., Уголкова Е.А., Богомяков А.С., Колотилов С.В., Кискин М.А., Александров Г.Г., Минин В.В., Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. Структура и магнитные свойства новых трехъядерных комплексов Co^{II} , Ni^{II} и Cu^{II} с анионами триметилуксусной и 1,1-циклогександиуксусной кислот // Изв. АН, сер. Хим. 2014., №6., С. 1301–1307.

2. Заузолкова Н.В., Никифорова М.Е., Сидоров А.А., Аполонская И.А., Федин М.В., Минин В.В., Ротов А.В., Уголкова Е.А., Кискин М.А., Александров Г.Г., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. Формирование полиядерных архитектур с атомами меди и анионами 1,1-циклогександиуксусной кислоты // Изв. АН, сер. Хим. 2010., №6., С. 1161–1166.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛАНАМИ

***Т.Б. Дробот, Д.Ю. Нестерова, А.С. Левашов, Р.В. Горохов,
Н.Н. Буков***

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

Ежегодные потери металлов из-за коррозии только в России составляют до 12 % общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30 % ежегодно производимого металла.

Продление срока службы металлических конструкций возможно при использовании защитных покрытий.

Наиболее распространены покрытия на основе эпоксидных смол, так как они имеют в не отвержденном виде низкую вязкость и текучесть, что позволяет легко наносить их на защищаемую поверхность. Минусы: высокие сорбционные показатели, хрупкость в отвержденном состоянии.

Изучение свойств функциональных материалов позволяет прогнозировать срок их службы и пределы эксплуатационных нагрузок.

Диффузия воды и других веществ к поверхности защищаемого материала приводит к инициации коррозии подложки и отслоению покрытия.

Для изучения процессов сорбции-десорбции и влияния различных аппретов были созданы образцы эпоксидных композиционных материалов, содержащих как модифицированные, так и не модифицированные наполнители.

Активные наполнители взаимодействуют с полимерной матрицей, тем самым меняя свойства композиционного материала.

В качестве модификаторов использовали глицидоксипропилтриметоксисилан (1), 1,3,5-триаминогептантриаметоксисилан (2).

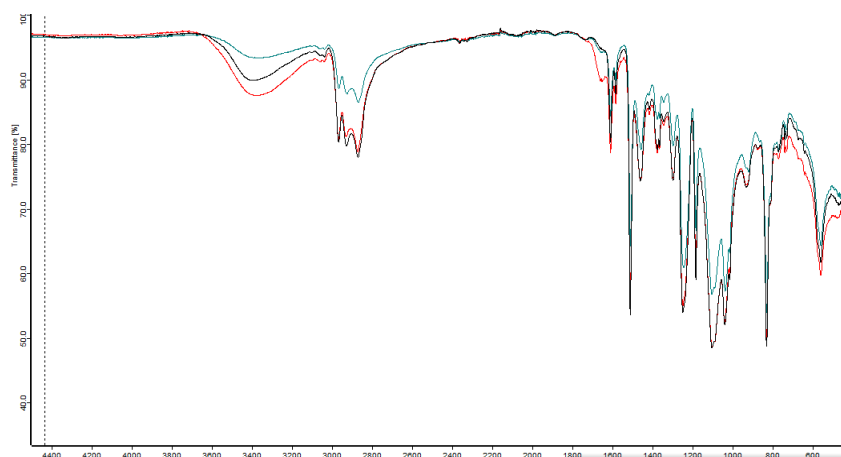
Представленные в таблице результаты показали, что часть влаги, сорбированной модифицированными композитами переходит в связанное состояние и не удаляется при десорбции.

Таблица 1

Гравиметрическое определение количества сорбированной и десорбированной влаги

Аппрет	Доля наполнителя в КМ, %	Доля сорбированной влаги, %	Доля влаги, удаленной при десорбции, %	Доля не удаленной при десорбции влаги, %
1	15	3,20	1,09	1,93
2	15	3,75	0,89	2,07
He	0	3,60	1,24	2,36
наполненный образец				
He мод.	15	3,24	1,45	1,79
наполнитель				

Для определения изменений в химической структуре полимерной матрицы, были записаны ИК-спектры поверхности исходных образцов наполненных модифицированным наполнителем (модификатор 1), насыщенных влагой и высушенных после сорбции. Результаты приведены на рисунке.



ИК-спектры исследуемых образцов

ИК-спектры показали увеличение интенсивности в области поглощения ОН-группы после насыщения материала. Записанные после проведения полной десорбции спектры подтвердили предположение перехода молекул воды в связанное состояние.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

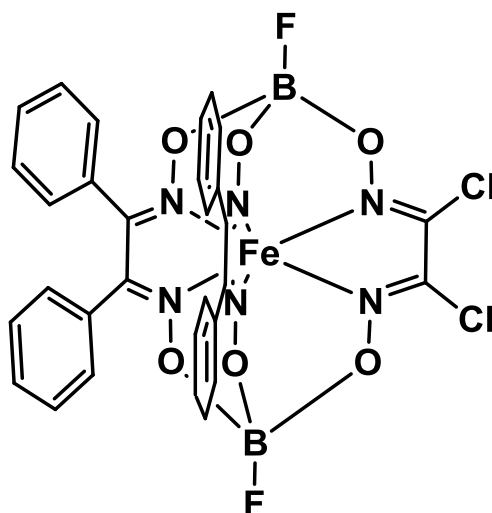
И.В. Ельцов, А.Б. Бурдуков, М.А. Вершинин

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

В координационной химии одним из основных методов определения состава и строения синтезированных комплексов является рентгеноструктурный анализ (РСА). Однако использование данного метода в ряде случаев оказывается затруднительным. Причиной этого оказывается и практическая сложность выделения качественного монокристалла, и непредставительность монокристалла по отношению ко всей фазе, и другие причины. Кроме того, метод РСА дает информацию о строении только твердой фазы, которая не всегда соответствует формам, присутствующим в растворе.

Одной из альтернатив методу РСА является спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Настоящий метод имеет первоочередное значение для органической химии, однако применение его в области координационных соединений достаточно ограничено. Причиной этого является, как правило, парамагнитная природа центрального иона координационного узла. Однако для значительного класса соединений метод ЯМР оказывается столь же (а порой и более) информативным, как и рентгеноструктурный анализ. Примером таких соединений являются комплексы платины, палладия, железа(II) в низкоспиновом состоянии и др.

В рамках настоящего доклада приведены примеры анализа методом ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B , ^{15}N бор-сшитых трис-диоксиматных комплексов, производных 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 $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$

Использование этого спектрального метода применительно к данному классу соединений становится возможным вследствие низкоспинового состояния иона Fe(II) , находящегося внутри координационного полиэдра FeN_6 . В ходе работы был исследован ряд соединений, содержащих различные заместители на ребре $\{\text{Gm}\}$.

В докладе рассматриваются отличительные особенности как одномерной (^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\text{-JMOD}$), так и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии.

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

КОМПЛЕКСЫ Pt(II), Cu(II) И Ru(III) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Ю.А. Еремина^{1,2}, Е.В. Воронцова³, А.Н. Махиня^{1,2}, Е.В. Лидер^{1,2}

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

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

³*НИИ молекулярной биологии и биофизики, СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
julia1995@ngs.ru*

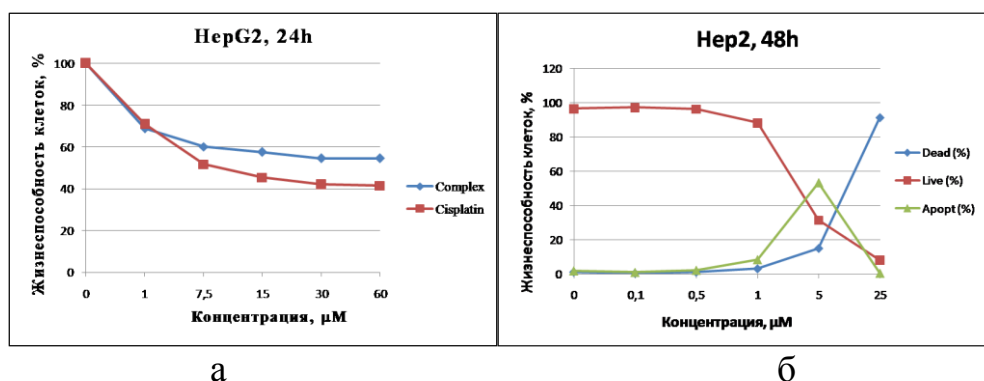
В настоящее время в медицине широко применяются физиологически активные вещества на основе неорганических, координационных и металлоорганических соединений. Ввиду роста распространенности онкологических заболеваний большое внимание уделяется поиску новых противоопухолевых препаратов и изучению их токсичности по отношению к различным опухолевым культурам. Введение в организм в качестве лекарственных средств координационных соединений металлов наиболее удобно в связи с их высокой биодоступностью и более высокой активностью по сравнению со свободными заведомо активными лигандами.

Для исследований в качестве лигандов были выбраны пиридин (Py) и его производные: 2-(N-ацетиламино)-6-метилпиридин (L¹), 4-метилпиридин (γ -Pic), а также производные изотиазола: 3-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)-5-метил-[1,2,4]оксадиазол (L²), 4,5-дихлор-изотиазол-3-карбоновая кислота (L³) и ее амид (L⁴). Интерес к комплексам Pt(II), Cu(II) и Ru(III) с азотсодержащими гетероциклами вызван активно исследуемой в настоящее время биологической активностью этих лигандов, среди которых найдено немало физиологически активных соединений. Например, некоторые производные изотиазолов и оксадиазолы уже нашли свое применение в медицине в качестве антибактериальных, антиастматических, анальгетических препаратов и т.д.

В рамках данной работы синтезированы комплексы

галогенидов платины(II), меди(II) и нитрозорутения(III) с перечисленными лигандами. Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Молекулярные и кристаллические структуры ряда комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Исследована противоопухолевая активность полученных комплексов меди(II), платины(II) и рутения(III) в сравнении с цисплатином на клеточных линиях Hep2 (клетки рака гортани), U937 (клетки лимфомы) и HepG2 (клетки гепатокарциномы). Жизнеспособность клеток оценивали через 24, 48 или 72 часа с помощью МТТ-теста и прибора IN Cell Analyzer 2200. Цитотоксичность исследована для полученных комплексов, а также для исходных лигандов и солей металлов. Среди полученных соединений самой высокой цитотоксичностью обладают комплексы $[Pt(L^2)Cl_2]$ (см. рисунок а), ос- $[RuNO(\gamma-Pic)_2Cl_3]$ (см. рисунок б) и ос- $[RuNOPy_2Cl_3]$.



Цитотоксичность комплекса $[Pt(L^2)Cl_2]$ в сравнении с цисплатином по данным МТТ-теста (а) и комплекса ос- $[RuNO(\gamma-Pic)_2Cl_3]$, исследованная с помощью прибора IN Cell Analyzer 2200 (б)

Отмечена специфичная чувствительность к различным клеточным линиям, что может предполагать свойства селективности к различным опухолям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-33-00929 мол_а, 16-53-00047 Бел_а).

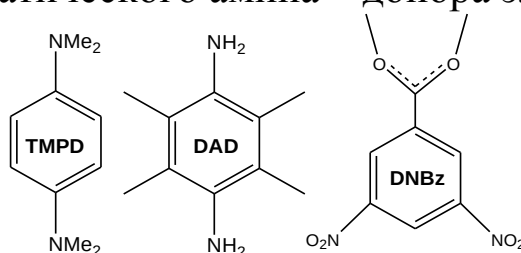
ESEEM-СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

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

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

Высокая эффективность импульсных методов явилась определяющим фактором в становлении спектроскопии ЯМР. В последнее время методы импульсной ЭПР-спектроскопии становятся все более популярными. Методы импульсной ЭПР-спектроскопии позволяют получить более детальную информацию о взаимодействии неспаренного электрона с ядрами атомов лигандов имеющих отличный от нуля ядерный спин. В отличие от метода двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР, ENDOR), дающего информацию о сильных сверхтонких взаимодействиях (СТВ) с ядрами первой координационной сферы, метод модуляции электронного спинового эха (ESEEM) позволяет получить информацию о слабых СТВ с ядрами второй, а иногда и третьей координационной сферы.

Ранее нами были получены аддукты динитробензоатов лантаноидов с *N,N*-диметиланилином [1] и *N,N,N',N'*-тетраметилфенилендиамином (TMPD) [2], в которых наблюдался перенос заряда между лигандом и молекулой замещенного ароматического амина – донора электронов.



В настоящей работе рассмотрено приложение метода ESEEM-спектроскопии к исследованию механизмов переноса заряда, как в ранее исследованных, так и впервые полученных аддуктах динитробензоатов лантаноидов с 2,3,5,6-тетраметил-1,4-фенилендиамином [Ln₂(DNBz)₆(DMSO)₄]·4DAD (Ln = Sm(1), Gd(2), Tb(3), Dy(4), Ho(5), Er(6), Y(7); DNBz = O₂CC₆H₃(NO₂)₂,

DAD = 1,4-(H₂N)₂C₆Me₄). Проведены исследования магнитных свойств вновь полученных комплексов, как в статическом, так и в переменном магнитном поле.

Спектр ЭПР комплекса **7** представляет собой двухкомпонентный сигнал, состоящий из узкой и широкой линий ($g = 2,00$, $A = 3$ Гс и $B = 34$ Гс), что позволяет лишь подтвердить наличие неспаренного электрона в соединении, но не дает никакой информации о его локализации (см. рисунок 1). Применение ESEEM-спектроскопии уже при комнатной температуре позволяет однозначно идентифицировать наличие спиновой плотности на ядрах азота и водорода молекул DNBz и DAD (см. рисунок 2).

По результатам измерений динамической магнитной восприимчивости комплекс **4** обнаруживает медленную магнитную релаксацию.

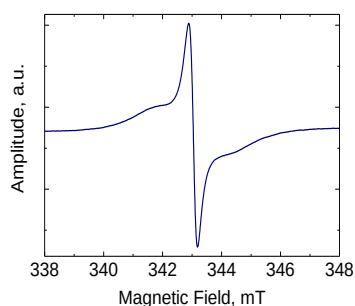


Рис. 1. Спектр ЭПР поликристаллического образца иттриевого комплекса **7** ($T = 297$ K)

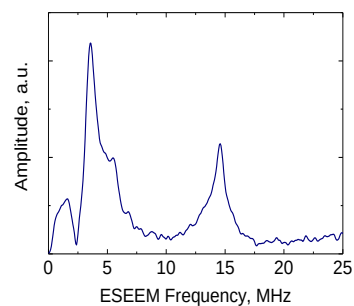


Рис. 2. Двухимпульсный FFT-ESEEM спектр иттриевого комплекса **7** ($H = 342,7$ мТл, $T = 297$ K)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 16-13-10407.

1. Koroteev P.S., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., et. al. Charge transfer adducts of binuclear rare earth 3,5-dinitrobenzoates with N,N-dimethylaniline and toluene // Polyhedron. 2015., V. 89., P. 238–249.

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

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Co^{II} И Ni^{II} С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

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

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

Нами был получен ряд комплексов кобальта(II) и никеля(II) полимерного строения с атомами щелочных металлов с анионами диметилмалоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой кислот. Анионы малоновых кислот могут выполнять функцию хелатирующих или мостиковых лигандов, что открывает возможности для синтеза широкого спектра координационных соединений: от моно- и полиядерных до полимерных систем каркасного строения.

В основе строения полученных соединений с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты $\{[\text{K}_6\text{Ni}_3(\text{CPDC})_6(\text{H}_2\text{O})_{14}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) и $[\text{NaCo}(\text{CPDC})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (2) (где CPDC^{2-} – анионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты) (см. рисунок 1) лежит характерный для малонатных систем бисхелатный фрагмент, сформированный двумя анионами кислоты с атомом 3d-металла.

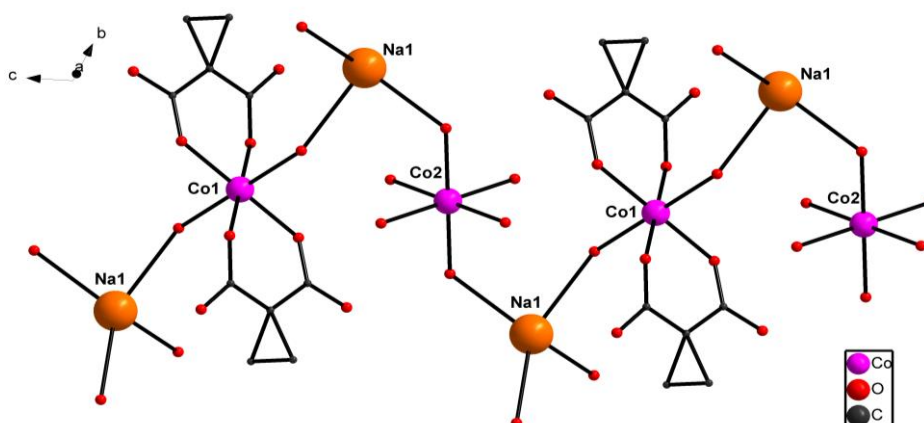


Рис.1. Строение соединения 2

Замена анионов циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты на диметилмалонат-анионы приводит к образованию комплексов $[\text{Li}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-DMM})_2]_n$ (3), $\{[\text{Na}_4\text{Co}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu_6\text{-DMM})_2(\mu_5\text{-DMM})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4), $[\{\text{Cs}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMM})_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (5) (где DMM^{2-} – дианионы диметилмалоновой кислоты), в которых анионы кислоты образуют шестичленные хелатные циклы с атомами щелочного, а не переходного металла при их совместном присутствии в составе одного соединения. А при использовании в качестве щелочного металла атомов калия образуется соединение $\{[\text{K}_2\text{Co}(\text{DMM})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6), в котором не наблюдается образования шестичленных хелатных циклов вовсе (см. рисунок 2).

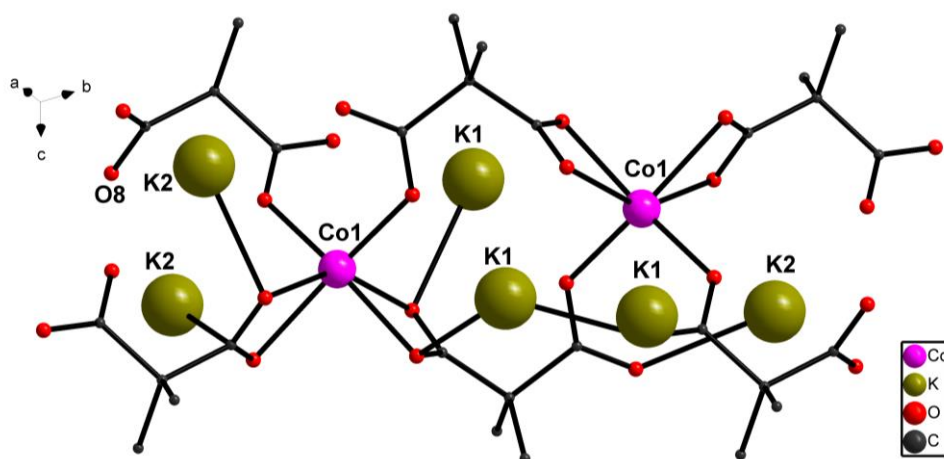


Рис.2. Строение соединения 6

Все полученные соединения охарактеризованы методами РСА и ИК-спектроскопии (в таблетках KBr и методом НПВО).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (14-23-00176).

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ ЕВРОПИЯ(III): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

И.В. Калиновская, А.Г. Мирочник

*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
kalinovskaya@ich.dvo.ru*

В связи с разработкой функциональных оптических полимерных материалов для нужд оптоэлектроники, лазерной техники, сенсорики актуальным является поиск новых люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов [1, 2].

Синтезированы ряды новых интенсивно люминесцирующих комплексных соединений европия(III) с трифторуксусной, коричной, толуиловой и хинальдиновой кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами островного, димерного и полимерного строения. Получены и систематизированы данные о взаимосвязи между геометрическим и электронным строением, люминесцентными, магнитными и фотохимическими свойствами соединений европия(III).

Выявлены факторы, способствующие усилению антенного эффекта и интенсификации люминесценции в разнолигандных карбоксилатах европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами.

Установлена корреляционная зависимость между люминесцентными характеристиками и зарядовым состоянием центрального иона европия(III) для гомологических рядов разнолигандных комплексных соединений европия(III) с карбоновыми кислотами. Обнаружено разгорание люминесценции европия(III) при фотолизе разнолигандных карбоксилатов европия(III) с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем, наблюдается интенсификация люминесценции и повышение фотостабильности комплексных соединений. Предложен анион-радикальный механизм разгорания фотолюминесценции.

Установлены корреляции между люминесцентными и магнетохимическими характеристиками для разнолигандных

комплексных соединений с карбоновыми кислотами, определяемые одинаковой структурой штарковских и зеемановских подуровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Дальний Восток” № 0065 – 2015 – 0038.

1. Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Nikolenko Yu.M. Luminescent properties of europium carboxylates // J. Molecular Structure. 2015., V. 1100., P. 100–104.

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

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ $\{Zn_2Ln\}$ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНОМ ПИВАЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И 2-ФЕНИЛПИРИДИНОМ

**С.Р. Кираев¹, С.А. Николаевский¹, И.В. Ананьев², М.А. Кискин¹,
И.Л. Еременко¹**

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

²*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
skirae@yandex.ru*

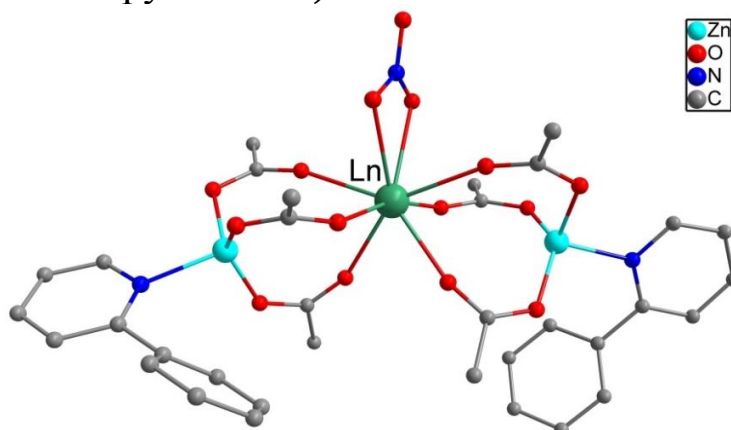
Интерес к 3d-4f гетерометаллическим комплексам обусловлен возможностями получения функциональных систем, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, которые могут найти применение при получении люминесцентных и/или магнитных материалов, как на основе исходных комплексов, так и продуктов их разложения, так называемых гетерометаллических оксидов.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств трехъядерных гетерометаллических комплексов состава $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)_2]$ ($Piv = O_2CCMe_3$, $2-PhPy = 2$ -фенилпиридин, $Ln = Y, La-Nd, Sm-Lu$) (см. рисунок). Особый интерес к этим объектам вызван тем, что, меняя центральный ион металла, лантанида, можно получать соединения с различными магнитными и/или фотофизическими свойствами, что обусловлено электронным строением иона лантанида. Получение ряда комплексов $\{Zn_2Ln\}$ позволяет исследовать влияние ионного радиуса на строение образующихся соединений и построить корреляции типа «структура-свойство».

Нами были синтезированы и структурно охарактеризованы 13 новых координационных соединений. Определено, что комплексы с $Sm(III)$ и $Gd(III)$ претерпевают структурный фазовый переход (ф.п.) в температурном интервале 135 – 140 К.

Несмотря на наличие фенильного заместителя в молекуле N-донорного лиганда, межмолекулярные стэкинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами 2-фенилпиридина

присутствуют только в комплексах с La, Ce, Pr и Nd. Интересно, что по сравнению с другими соединениями, в этих комплексах углы между плоскостями пиридинового цикла и ароматического заместителя равны для обоих терминальных лигандов и составляют 48° (Ln = La), 52° (Ln = Ce) и $52,5^\circ$ (Ln = Pr, Nd). Следует отметить, что наличие/отсутствие подобных стэкинг-взаимодействий согласуется со значительными различиями кристаллической упаковки молекул комплексов $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2\text{-PhPy})_2]$ в зависимости от размера иона лантанида: так, кристаллы комплексов с меньшим радиусом иона лантанида (Y, Sm – Yb), не образующие стэкинг-взаимодействий, оказываются изоструктурными выше температуры ф.п. (пространственная группа $P2_1/c$). В то же время, изоструктурные кристаллы комплексов Ce, Pr и Nd характеризуются формально менее симметричной упаковкой (пространственная группа $P\bar{1}$), а молекула комплекса лантана в кристалле оказывается в частном положении на оси второго порядка (пространственная группа $C2/c$).



Структура комплексов $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2\text{-PhPy})_2]$ (метильные заместители в Piv и атомы водорода не показаны)

Основное внимание в докладе будет уделено синтезу, результатам температурных рентгеноструктурных исследований и исследованию фотолюминесцентных свойств систематической серии координационных соединений $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2\text{-PhPy})_2]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-03-10537.

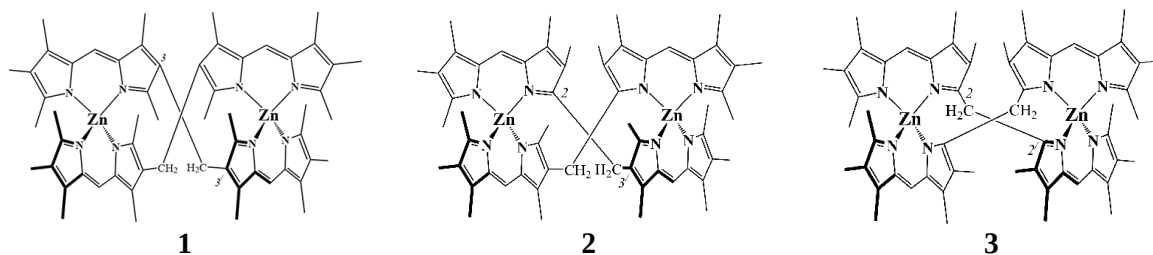
СОСТАВ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) С N- И O-СОДЕРЖАЩИМИ АНАЛИТАМИ

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

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

ivalex.09@mail.ru

Обнаружение токсичных N- и O-содержащих аналитов в объектах окружающей среды и биологических системах является важной практической задачей экологии и медицины. Большой прогресс в этом направлении может быть достигнут благодаря разработке оптических хемосенсоров, молекулы которых, селективно взаимодействуя с аналитом, дают мгновенный спектральный отклик. Бис(дипиррометенаты) цинка(II) ($[Zn_2L_2]$) – одни из новых люминофоров, наиболее подходящих для создания таких флуоресцентных сенсоров. Индивидуальность изменения спектрально-люминесцентных характеристик геликатов в зависимости от свойств среды обеспечивает соединениям высокую чувствительность, селективность и быстрый оптический отклик. С целью поиска новых флуоресцентных сенсоров токсичных N- и O-содержащих аналитов (X) нами получены молекулярные комплексы бис(дипиррометенатов) цинка(II) с ацетонитрилом, ацетоном (Ац), этанолом, диметилформамидом (ДМФА), пиридином (Рy), диэтиламином (ДЭА) и триэтиламином (ТЭА), исследованы их состав, структурная организация, устойчивость и спектрально-люминесцентные свойства. В качестве люминофоров выбраны геликаты **1**, **2** и **3** декаметилзамещенных бис(дипиррометенов) с 3,3'-, 2,3'- и 2,2'-позициями присоединения метиленового спейсера к проксимальным циклам пиррола.



Спектрофотометрические исследования показали, что добавка в циклогексан аналитов X до $\chi < 0,2$ вызывает батофлорный (до 3 нм) сдвиг максимума полосы испускания и резкое тушение интенсивности флуоресценции геликатов. Селективность сенсоров обоснована на основании экспериментально установленных линейных корреляций квантового выхода ϕ и рассчитанных в рамках модели Штерна-Фольмера кажущихся констант тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ от параметров, характеризующих электронодонорную способность и полярность аналитов (DN , Δf , E_T^N). В качестве критерия идентификации аналита X предложен показатель относительного изменения интенсивности на выбранных длинах волн спектра флуоресценции $[Zn_2L_2]$. Пределы детектирования токсикантов X с использованием люминофоров $[Zn_2L_2]$ составляют от $\sim 10^{-6}$ до 10^{-7} моль/л в органических средах.

Кристаллосольваты $[Zn_2L_2(X)_n]$ получены медленным испарением растворителя из насыщенных растворов в X при $t \sim 30^\circ C$, проведен их ИК-, РФА, масс-спектральный, спектрофлуориметрический и термогравиметрический анализ. Установлено, что бис(дипиррометенаты) цинка(II) образуют с Ац, ДМФА, ДМСО, Р_у, ДЭА и ТЭА устойчивые кристаллосольваты состава $[Zn_2L_2(X)_n]$ с $n = 1, 2$ или 4. Квантовый выход флуоресценции $[Zn_2L_2(X)_n]$ в циклогексане в примерно 1,4 – 4,0 раз ниже, чем ϕ для $[Zn_2L_2]$. Образцы кристаллосольватов в атмосфере аргона стабильны до температур от приблизительно 84 до 154 °С. Энергия координационных взаимодействий Zn–X в комплексах $[Zn_2L_2(X)_n]$ (35 – 91 кДж/моль) увеличивается как при замене 3,3'-бис(дипиррометената) на 2,3'- и 2,2'-изомеры, так и с ростом электронодонорной способности аналита X . Кристаллосольваты $[Zn_2L_2]$ с ацетонитрилом и этанолом не удалось выделить, очевидно, в следствии их недостаточной устойчивости в твердой фазе. Результаты экспериментальных исследований подтверждены данными квантово-химического моделирования (B3LYP(PCM)/6-31G(d,p)) геометрии и механизмов образования сольватов $[Zn_2L_2(X)_n]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-43-03081-р-центр-а).

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III), ЕВРОПИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

**А.Н. Кулясов¹, М.А. Муратиди¹, М.В. Клячина¹,
Ф.А. Колоколов¹, М.А. Магомадова², Х.К. Шаниева²**

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

² Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия
kyluasov.chem@mail.ru

В продолжении наших исследований [1] по синтезу и изучению люминесцентных свойств комплексных соединений лантаноидов с дифильными карбоновыми кислотами, а также с целью сравнения этих характеристик в зависимости от положения заместителя в бензольном кольце лиганда были получены соединения тербия(III), европия(III) и гадолиния(III) с *пара*-додецилоксибензойной, *пара*-октадецилоксибензойной и *орто*-додецилоксибензойной кислотами.

Первым этапом работы было получение лиганда, которое проводили в две стадии. Схема синтеза приведена на примере получения *пара*-октадецилоксибензойной кислоты (см. рисунок).

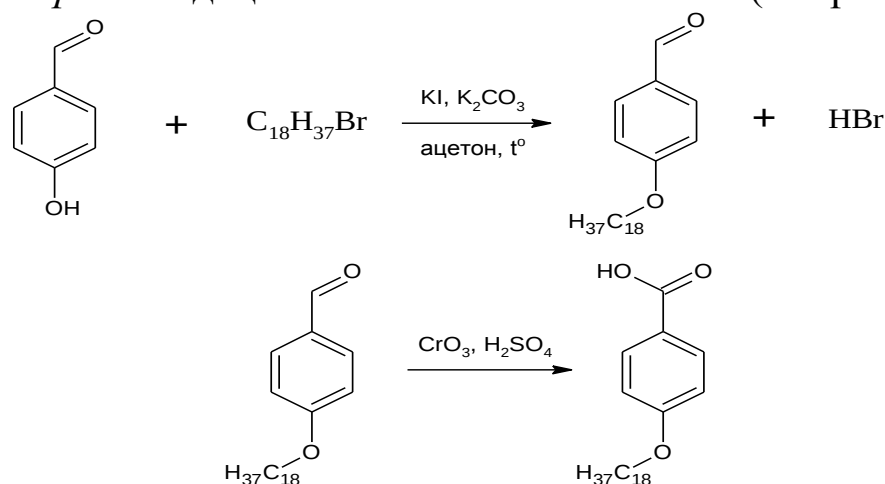


Схема синтеза *пара*-октадецилоксибензойной кислоты

Вторым этапом работы было получение комплексных соединений тербия(III), европия(III) и гадолиния(III) с ранее полученными кислотами. Синтез проводили по стандартной методике [2].

С помощью ИК-спектроскопии было доказано образование комплексных соединений, причем лиганд бидентатно координирован по карбоксильной группе с ионом лантаноида.

По термограммам для комплексов лантаноидов с *пара*-додецилоксибензойной и *пара*-октадецилоксибензойной кислотами был определен состав комплексов, который соответствует формуле $[Ln(L)_3] \cdot H_2O$, где $Ln = Tb^{3+}$ и Eu^{3+} , $L =$ *пара*-додецилоксибензоат- или *пара*-октадецилоксибензоат-ион. Также было определено, что данные соединения термоустойчивы до 300 °С.

По спектрам люминесценции комплексных соединений гадолиния(III) были определены энергии возбуждения триплетных уровней лигандов, которые равны для *пара*-додецилоксибензойной, *пара*-октадецилоксибензойной и *орто*-додецилоксибензойной кислот соответственно 20290, 20200 и 21540 $см^{-1}$. Так как разницы между энергиями возбуждения триплетных уровней и излучающими уровнями иона Tb^{3+} равны соответственно –160, –250 и 1040 $см^{-1}$ и для иона Eu^{3+} – 3040, 2950 и 4200 $см^{-1}$. Поэтому, можно ожидать, что наибольшая эффективность люминесценции будет наблюдаться для комплекса Tb^{3+} с *орто*-додецилоксибензойной кислотой и для комплекса Eu^{3+} с *пара*-додецилоксибензойной, *пара*-октадецилоксибензойной кислотами, что подтверждается экспериментально.

1. Колоколов Ф.А., Кулясов А.Н., Панюшкин В.Т., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. и др. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений европия(III), гадолиния(III) и тербия(III) с пара-алкилоксибензойными кислотами // Журнал общей химии. 2016., Т. 86., № 5., С. 873–875

2. Прудченко А.А., Харичкина Т.А., Николаев А.А., Колоколов Ф.А., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. Синтез комплексных соединений лантаноидов с *пара*-н-октилоксибензойной кислотой и получение тонких пленок на их основе // Спектроскопия координационных соединений. 2013., С. 56–57.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОГО РАВНОВЕСИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНОАНИОНА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНОМ Cd^{2+}

Н.Л. Лаврик, Н.У. Муллоев

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
СО РАН, г. Новосибирск, Россия
lavrik@kinetics.nsc.ru*

Интерес к изучению взаимодействия салициловой кислоты (СК) и её производных ПСК с различными ионами металлов не ослабевает уже в течение века. Это связано с тем, что молекула СК является составляющим фрагментом в многочисленных природных соединениях (гуминовые вещества), играет значительную роль в гомеостазе человека, являясь одной из его органических составляющих, а в последнее время используется даже в нанотехнологиях (изготовление тонеров для ксерокопирования).

С позиций фундаментального исследования взаимодействие молекул ПСК с ионами металлов представляет чрезвычайно интересное поле, поскольку в зависимости от внешних условий молекулярная структура производных салициловой кислоты может иметь несколько видов: нейтральный мономер, моноанион, цвиттер-ион, дианион, Н-связанный цвиттер-ион, монокатион, моноанион + цвиттер-ион.

Казалось бы, в силу большого для практики значения молекулы СК её взаимодействие с другими молекулами, ионами и т.д., должно быть хорошо изучено. Однако данные об изучении взаимодействия ПСК с различными молекулами (ионами) на молекулярном уровне весьма ограничены, а сообщения об изучении влияния кислотно-щелочного равновесия на взаимодействие ПСК с ионами металлов вообще отсутствуют. В рамках решения вопроса о природе взаимодействия ПСК с различными молекулами представляет интерес изучение взаимодействия ПСК с ионами тяжёлых металлов при изменении величины pH.

В настоящей работе было изучено взаимодействие салицилата натрия NaHSal с ионами Cd^{2+} (в составе соли CdBr_2) в зависимости

от величины рН с помощью методов абсорбции и флуоресценции. Методы молекулярной спектроскопии давно апробированы и позволяют получать надёжную количественную информацию о взаимодействии молекул в конденсированной фазе. Интерес к иону Cd^{2+} был связан с тем, что он является одним из ионов тяжёлых металлов, которые влияют на гомеостаз живых систем.

Было установлено, что в зависимости от исходной величины рН добавление CdBr_2 к исходному раствору NaHSal приводит к разным изменениям формы контура полосы поглощения: образование коротковолнового плеча при $\text{pH} < 2$, образование длинноволнового плеча при $\text{pH} > 5$ и коротковолновой сдвиг всей полосы поглощения в целом при $\text{pH} = 2 \div 4$.

При изучении эффективности тушения флуоресценции анионов салицилата натрия ионом Cd^{2+} в зависимости от величины рН была установлена немонотонная зависимость относительной интенсивности флуоресценции $\alpha = I/I_0$ (I и I_0 – интенсивности флуоресценции NaHSal при наличии и отсутствии Cd^{2+} . Величина I определялась при $[\text{Cd}^{2+}] = 0,075 \text{ M}^{-1}$). При увеличении величины рН от 0,5 до 2 наблюдалось возрастание величины α до 1,5. При дальнейшем увеличении рН наблюдалось уменьшение величины α с выходом на плато при $\alpha \sim 0,85$.

Предложена предварительная гипотеза объяснения немонотонной зависимости величины α от рН, которая заключается в наличии двух конкурирующих процессов: 1 – переход из нейтральной формы ПСК в ионную при повышении исходной величины рН в диапазоне $\text{pH} = 1 \div 3$, поскольку квантовый выход ионной формы больше, чем нейтральной; 2 – тушение флуоресценции молекул ПСК ионом Cd^{2+} . В диапазоне $\text{pH} > 4$ молекулы ПСК находятся в виде моноаниона HSal^- , и поэтому практически имеет место тушение флуоресценции этой молекулы.

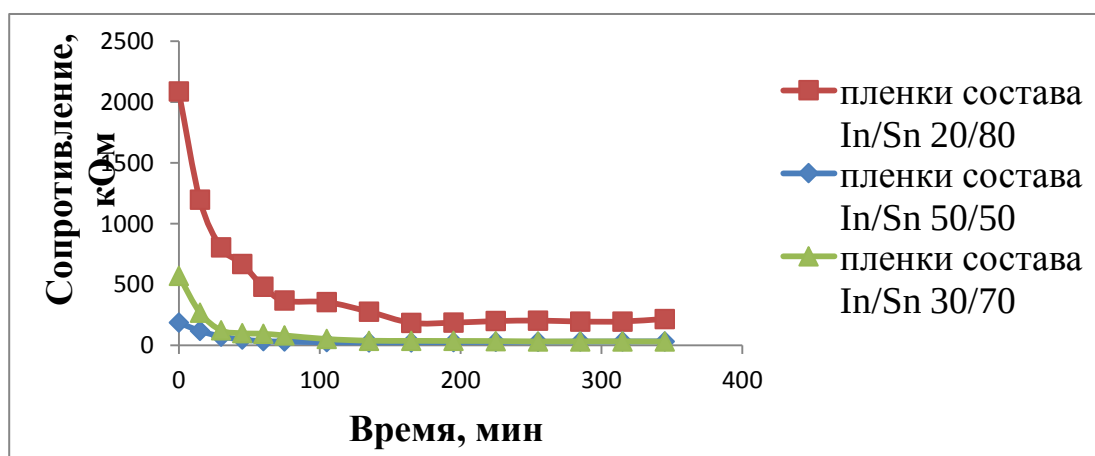
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ОЛОВА, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ИНДИЯ

А.С. Левашов, А.Р. Латыпова, Д.С. Бурый

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

Тонкопленочные материалы на основе оксидов олова приобретают в настоящее время все большее значение. Они широко применяются при создании газовых сенсоров, энергосберегающих покрытий, а также электролюминесцентных устройств.

Нами была изучена электропроводность пленок различного состава, полученных методом центрифужного полива. После нанесения пленки подвергали термообработке в муфеле при 500 °С в течение часа. Измерение электропроводности пленок различного состава In/Sn, осуществленное после нанесения омических контактов, показало резкий спад сопротивления в течение первых 6,5 часов. Затем наблюдались некоторые колебания сопротивления и спустя 13 суток сопротивление пленок вышло на постоянный уровень.



Изменение сопротивления во времени для пленок оксида индия-олова различного состава

По всей видимости, такой характер зависимости сопротивления от времени связан именно с изменением структуры пленки в течение первых двух суток.

ТЕСТИРОВАНИЕ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР НОВЫХ ТИПОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В.В. Матвеев

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

В докладе кратко рассмотрены достижения спектроскопии ЯМР в исследовании ионных жидкостей (ИЖ), перспективных для практического применения в качестве электролитов для суперконденсаторов, аккумуляторных батарей и других типов электрохимических устройств нового поколения. Рассмотрены, в частности, такие относительно новые электролиты на базе ИЖ как:

- «протонные ионные жидкости» (PILs), представляющие собой соли алкиламмониевого катиона, например $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{NO}_3$ (EAN) и ему подобные. Эти системы имеют ряд преимуществ перед стандартными ИЖ на базе катионов имидазолия и пиридиния (простота и дешевизна приготовления, отсутствие примесей и др.);

- «неорганические ионные жидкости» (NILs) – смеси ионных жидкостей и неорганических солей. Ожидается, что за счет дополнительного неорганического катиона такие системы будут иметь более привлекательные параметры для электрохимических устройств.

Отдельное внимание уделено «парамагнитным» ИЖ, т.е. ионным жидкостям с парамагнитным катионом или анионом. Эти системы находят применение в ряде специфических физико-химических и материаловедческих процессов

Все разделы доклада проиллюстрированы как литературными результатами последних лет, так и примерами из собственных работ автора.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА OsCl_6^{2-} В ВОДЕ И ЭТАНОЛЕ

*С.Г. Матвеева¹, Е.М. Глебов^{1,2}, И.П. Поздняков^{1,2},
А.А. Мельников³, М.В. Rogozina^{1,4}, В.В. Юданов^{1,4}*

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

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

³Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, г. Москва, Россия

*⁴Волгоградский государственный университет,
г. Волгоград, Россия
svetamat91@gmail.com*

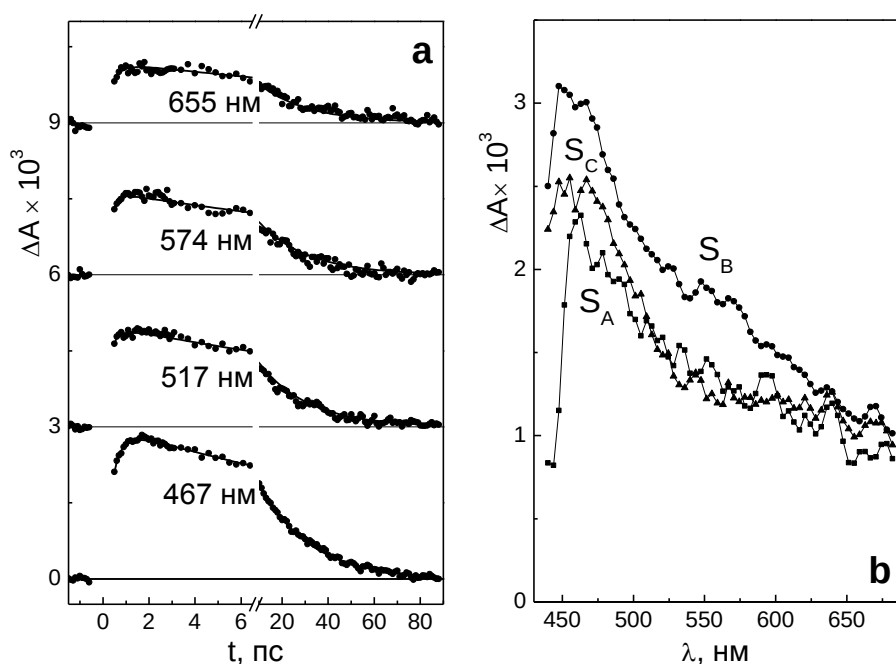
Работы по фотохимии комплексов благородных металлов необходимы для понимания процессов, происходящих при фотокатализе и фотодинамической терапии злокачественных опухолей. Электронная конфигурация атома осмия, обеспечивающая существование состояний со степенью окисления от +8 до -2, обеспечивает богатую фотохимию его соединений. Однако информация о фотохимии даже простейшего комплекса OsCl_6^{2-} [1, 2] является заведомо неполной.

В работе исследована фотохимия комплекса OsCl_6^{2-} в водных и спиртовых растворах. Использовались методы стационарного фотолиза, наносекундного лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой (временное разрешение ~100 фс, возбуждение в области 400 нм) кинетической спектроскопии.

Фотолиз OsCl_6^{2-} в водном и этанольном растворах является многостадийным. На первой стадии происходит фотосольватация с образованием $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ (или $\text{OsCl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$). Продолжительное облучение водных растворов приводит к дальнейшей фотоаквации, в спиртах протекают параллельные процессы дальнейшей фотосольватации и фотовосстановления.

Обнаружено, что процесс фотосольватации полностью завершается в течение 100 пс. Зарегистрирован ключевой интермедиат фотореакции, имеющий интенсивное поглощение в области 450 – 650 нм (см. рисунок). В результате проведенных квантовохимических расчетов интермедиат был интерпретирован как нижнее электронно-возбужденное (триплетное) состояние

исходного комплекса либо пятикоординированный комплекс $\text{Os(IV)} - {}^3\text{OsCl}_5^-$. Наблюдаемые процессы интерпретируются как переход возбужденного Франк-Кондоновского состояния в ключевой интермедиат (характерное время 300 – 400 фс), его колебательная релаксация (2,5 – 3 пс) и переход в основное состояние и продукт реакции (30 – 40 пс).



Результат эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса OsCl_6^{2-} в воде

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-13-10012).

1. Глебов Е.М., Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Иванов Ю.В. Фотохимия комплекса OsCl_6^{2-} в воде и метаноле // Коорд. Хим. 1997., Т. 23., № 8., С. 621–626.

2. Pena L.A., Hoggard P.E. Photocatalysis of Chloroform Decomposition by Hexachloroosmate(IV). // Photochem. Photobiol. 2010., V. 86., № 2., P. 467–470.

ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ

А.Н. Махиня^{1,2}, М.А. Ильин^{1,2}, Е.С. Ильина^{2,3},

Р.Д. Ямалетдинов¹

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

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

*³Институт химической биологии и фундаментальной медицины
СО РАН, г.Новосибирск, Россия
sas.fen@mail.ru*

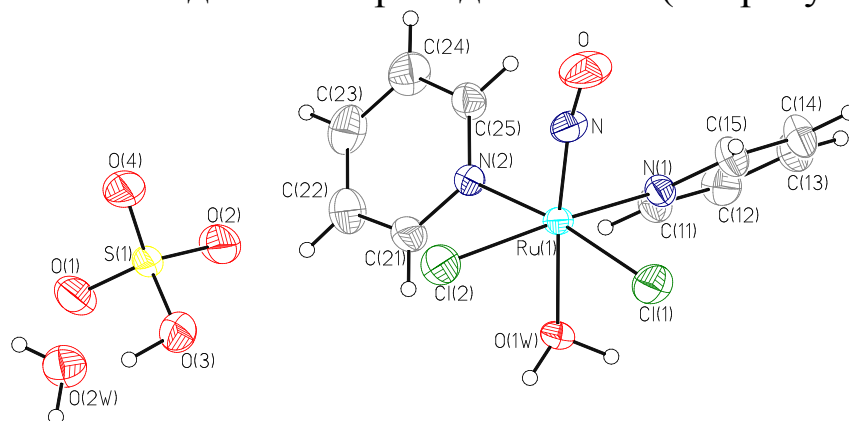
Нитрозокомплексы рутения под действием биологических восстановителей обратимо выделяют монооксид азота, участвуя в регуляции его концентрации. При введении в организм такие соединения могут оказывать терапевтический эффект. Соединения нитрозорутения снижают кровяное давление столь же эффективно как нитропруссид натрия, однако обладают меньшей токсичностью [1]. Ранее была обнаружена выраженная противоопухолевая активность ряда соединений рутения по отношению к различным клеточным линиям рака [1, 2], а также активность против *Trypanosoma cruzi* – возбудителя болезни Чагаса [1].

Интересной особенностью нитрозокомплексов рутения является их способность к изменению способа координации нитрозогруппы к рутению при облучении видимым светом. При этом образуются долгоживущие метастабильные изомеры MS1 (координация кислородом) и MS2 (координация двумя атомами). Явление обратимой фотоизомеризации открывает перспективу для синтеза гибридных материалов (например двойных комплексных солей) на основе нитрозокомплексов рутения, сочетающих фотохромные свойства с электропроводимостью или магнетизмом [3].

Целью нашей работы являлась разработка простых и эффективных методов синтеза ряда нитрозохлорокомплексов рутения с числом молекул пиридина от 1 до 4, их характеристика различными физико-химическими методами (элементный анализ,

РСА, ^1H , ^{13}C , ЯМР- и ИК-спектроскопия, термогравиметрия, а также предварительные исследования фотоиндуцированной изомеризации (связевая изомерия NO-группы) и биологической активности (МТТ-тесты на раковых клетках линии HeLa).

Были разработаны методы синтеза соединений содержащих комплексные частицы $[\text{Ru}(\text{NO})\text{PyCl}_4]^-$, *гран*- и *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_2\text{Cl}_3]$, *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_3\text{Cl}_2]^+$, *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4\text{Cl}]^{2+}$, гидроксокомплексы *цис*- и *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_2\text{Cl}_2(\text{OH})]$, *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_3\text{Cl}(\text{OH})]^+$ и *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4(\text{OH})]^{2+}$, а также их аква-формы. Строение одного из таких соединений приведено ниже (см. рисунок).



Строение комплексной частицы
цис- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с внешнесферным окружением по данным РСА

1. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. Biological activity of ruthenium nitrosyl complexes // Nitric Oxide. 2012., V. 26., P. 38–53.

2. Buchel G.E., Gavriluta A., Novak M., Meier S.M., Jakupec M.A., Cuzan O., Turta C., Tommasino J.B., Jeanneau E., Novitchi G., Luneau D., Arion V.B. Striking difference in antiproliferative activity of ruthenium- and osmium-nitrosyl complexes with azole heterocycles // Inorg. Chem. 2013., V. 52., P. 6273–6285.

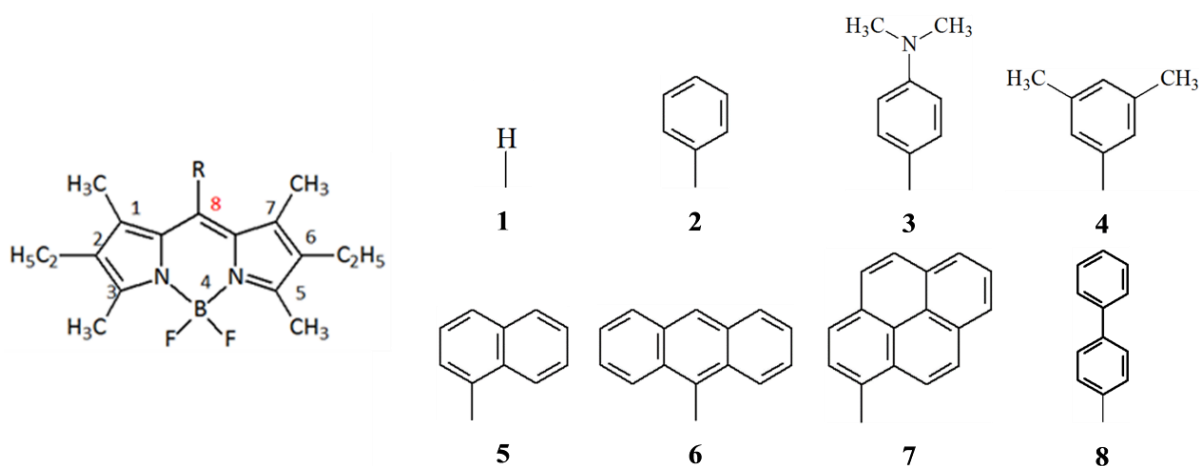
3. Schaniel D., Woike T., Kusch L., Yagubskii E. Photoinduced nitrosyl linkage isomers in complexes based on the photochromic cation $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ with the paramagnetic anion $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ and the diamagnetic anions $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ // Chem. Phys. 2007., V. 340., P. 211–216.

ЭФФЕКТЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВРАЩЕНИЯ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ БОРДИПИРРИНОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

*Д.А. Меркушев, О.С. Водянова, К.В. Ксенофонтова,
Е.А. Банакова, С.Д. Усольцев, Е.Е. Молчанов,
Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев*

*Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
ununnamed911@gmail.com*

Органические флуоресцентные красители на основе борфторидных комплексов дипиррина (англ. BODIPY) представляют большой интерес для исследователей.



Структурные формулы исследованных соединений

Отличительными особенностями данных соединений является сочетание хороших спектральных характеристик (узкие спектры поглощения и эмиссии, высокие квантовые выходы флуоресценции и молярные коэффициенты экстинкции) с высокой фотохимической и термической устойчивостью соединений, а также широких возможностей химической модификации люминофоров для конкретных практических задач. Комплексы BODIPY находят применение в биохимии в качестве маркеров, в аналитической химии – в роли индикаторов ионов, в качестве лазерных красителей. Однако значительную роль в проявлении соединениями их оптических свойств играет молекулярное окружение, вариации которого можно рассматривать как фактор

направленного изменения спектральных характеристик. Новым направлением использования борфторидных комплексов является использование их в качестве флуоресцентных молекулярных роторов – соединений, имеющих высокий флуоресцентный отклик на изменение реологических характеристик среды. Использование такой методики позволит с высокой точностью определять вязкость растворов, а также, в отличие от других методов вискозиметрии, проводить постоянный мониторинг вязкости в режиме реального времени, и, что более важно, проводить измерения реологических характеристик в живых организмах, не нарушая структуру клеток. В этой связи исследование спектральных и фотофизических характеристик бордипирриновых люминофоров в условиях варьирования природы сольватного окружения является актуальной задачей, а понимание механизмов сольватохромизма – еще одним инструментом тонкой настройки свойств соединений для конкретных практических приложений.

В данной работе были изучены комплексы BODIPY с разными заместителями в 8-положении и проанализированы их свойства. Анализ проводился в нескольких перспективных направлениях: применение BODIPY в качестве молекулярных роторов – сенсоров локальной вязкости растворов и биологических жидкостей, использование BODIPY в качестве маркеров процесса коагуляции плазмы крови человека, а также изучение возможностей количественного описания проявления соединениями сольватохромного эффекта.

В ходе работы было установлено, что природа заместителя имеет значительное влияние на свойства соединения. Было показано, что все соединения проявляют свойства молекулярных роторов. Также, методом флуоресцентной микроскопии был установлен отклик квантового выхода на изменение вязкости биологической среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-03-01028, 15-33-20002), а также гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-8835.2016.3).

ПЕРЕКЛЮЧАЕМАЯ СВЯЗЕВАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В НИТРОЗОКОМПЛЕКСАХ РУТЕНИЯ

А.А. Михайлов^{1,2}, Г.А. Костин^{1,2}

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

*²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия.
Leo397@mail.ru*

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к соединениям, обладающим переключаемыми оптическими свойствами, что связано с приложениями по обработке информации, хранению данных и т.д. Подобными свойствами обладают нитрозокомплексы рутения, которые при обратимой изомеризации $\text{Ru-NO} \rightarrow \text{Ru-ON}$ демонстрируют фотохромизм и переключаемые NLO свойства. Нитрозокомплексы рутения под воздействием лазерного излучения способны переходить из основного состояния (GS) в метастабильные (MS1 и MS2). Этот переход обусловлен изомеризацией $\text{Ru-NO} \rightarrow \text{Ru-}\eta^2\text{-NO} \rightarrow \text{Ru-ON}$, который может быть идентифицирован с помощью различных физических методов. Данные комплексы должны удовлетворять ряду критериев, необходимых для работы реального операционного устройства, а именно: конверсия изомеризации должна быть максимальной, а также метастабильные состояния должны иметь температуры распада близкие к комнатным.

Работа посвящена синтезу нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами пиридинового ряда, а также исследованию фотоизомеризации этих комплексов. В ходе работы были синтезированы комплексы вида *cis*- $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2\text{OH}]$, $\text{L} = \text{Py}$, $\gamma\text{-Pic}$, $\beta\text{-Pic}$, Pz . Все комплексы способны переходить в метастабильное состояние под воздействием лазерного облучения с длиной волны 443 нм. С помощью методов ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа были оценены кинетические параметры превращения $\text{MS1} \rightarrow \text{GS}$ и заселённости Ru-ON (MS1), которые представлены в работе.

2,6-DIFORMYL-4-*tert*-BUTYLPHENOL-*bis*-(FERROCENOYLHYDRAZONE) AND ITS COPPER(II) BINUCLEAR COMPLEXES

A.N. Morozov¹, S.I. Levchenkov^{1,2}, E.A. Raspopova¹,
I.N. Shcherbakov¹, J.C. Poler³

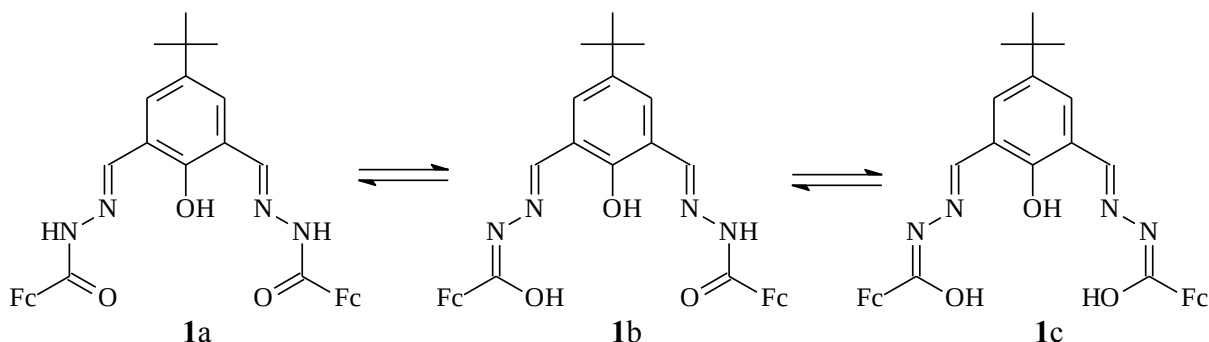
¹ Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia;

² Southern Scientific Centre of the RAS, Rostov-on-Don, Russia;

³UNC Charlotte, Charlotte, USA.

slevchenkov@sfnu.ru

2,6-Diformyl-4-*tert*-butylphenol-*bis*-(ferrocenoylhydrazone) (**1**, H₃L) has been synthesized and studied by ¹H NMR, IR and UV-Vis spectroscopy. The presence of two hydrazone moieties in molecule **1** offers wide possibilities for tautomeric transformations; compound can exist as at least three tautomers **1a** – **1c** (*bis*-hydrazone, hydrazone- δ -oxyzine and *bis*- δ -oxyzine, respectively).

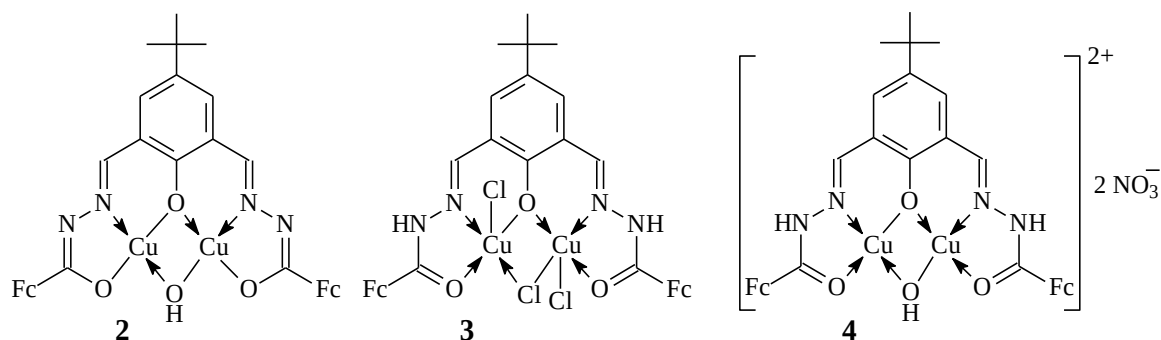


The data of ¹H NMR and IR spectroscopy allow to suggest that compound **1** exists predominantly in the *bis*-hydrazone form **1a**

Most stable structures of the compound in gas phase and ethanol solution have been determined by quantum chemical calculations (DFT/B3LYP/6-311G(*d*) level). It was shown that *bis*-hydrazone tautomer **1a** is by 5.71 and 11.5 kcal/mol more stable than structures **1b** and **1c**, respectively. In ethanol the ΔE value increases to 8.28 and 19.6 kcal/mol, respectively. Results of calculations agree well with the ¹H NMR and IR spectroscopy data for compound **1**.

With Cu(II) acetate, chloride and nitrate, *bis*-hydrazone **1** forms complexes of the composition [Cu₂L(OH)] (**2**), [Cu₂(H₂L)Cl₃]·(**3**) and [Cu₂(H₂L)(OH)]·2NO₃ (**4**), respectively.

IR spectroscopy data evidence that in complexes **3** and **4** the ligand is coordinated in the monodeprotonated form, whereas in the case of **2**, triply deprotonated form of the ligand is more probable.



Significant influence on the structure of the synthesized compounds is made by metal salt used for complex formation, which determines the exogenous bridging group and the degree of the ligand deprotonation.

Temperature dependence of magnetic susceptibility for all complexes reveals the antiferromagnetic exchange between copper ions and proves the binuclear structure of the compounds. The exchange interaction parameters $2J$ as calculated in the frame of the isotropic exchange model HDVV Hamiltonian using the Bleaney–Bowers equation equal -397 cm^{-1} (**2**), -87 cm^{-1} (**3**) and -338 cm^{-1} (**4**). The significant difference in the strength of the antiferromagnetic exchange interaction in the complexes coincided with the known correlations between the structure and the magnetic properties. DFT calculations at B3LYP/6-31G(*d*) level of theory were used to study electronic structure of the complexes. Calculated within the broken symmetry approach values of singlet-triplet state splitting (-471 , -54 and -389 cm^{-1} , respectively) satisfactory approximate experimental data.

This research was funded by Eurasia Foundation within US-Russia University Partnership Program (UPP).

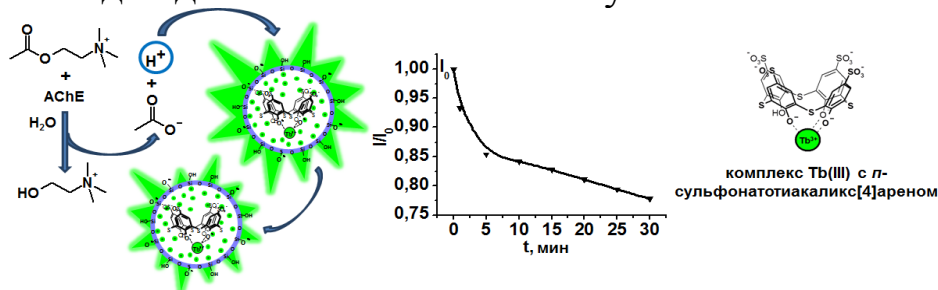
Тb(III)-СОДЕРЖАЩИЕ СИЛИКАТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГИДРОЛИЗА АЦЕТИЛХОЛИНА

**А.Р. Мухаметишина^{1,2}, С.В. Федоренко¹, К.А. Петров¹,
П. Массон², И.Р. Низамеев¹, А.Р. Мустафина¹, О.Г. Синяшин¹**

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

²Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
alsu_mukhamet@mail.ru

Настоящая работа посвящена разработке методики мониторинга энзиматического гидролиза ацетилхолина с помощью люминесцентных наносистем на основе комплексов Tb(III) с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном, допированных в силикатные наночастицы. Предложенный подход основан на тушении люминесценции комплексов Tb(III) ионами водорода, выделяющимися при гидролизе ацетилхолина (см. рисунок). Выявлены факторы, влияющие на сенсорную функцию наночастиц. Подобраны условия для оптимального мониторинга гидролиза ацетилхолина. Разработанная методика является предпосылкой для дальнейшего анализа в условиях *ex vivo*.



Схематическое представление люминесцентного мониторинга гидролиза ацетилхолина, катализируемого ацетилхолинэстеразой (AChE)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 14-50-00014.

1. Mukhametshina A.R., Fedorenko S.V., Zueva I.V., Petrov K.A., Masson P., Nizameev I.R., Mustafina A.R., Sinyashin O.G. Luminescent silica nanoparticles for sensing acetylcholinesterase-catalyzed hydrolysis of acetylcholine // Biosensors and Bioelectronics. 2016., V. 77., P. 871–878.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БЕЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

М.А. Назаренко, А.И. Офлиди, С.Э. Туаева, А.Р. Байбикова
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

На данный момент электрохимический синтез является прямым эффективным методом получения комплексных соединений, в частности координационных соединений лантаноидов с алкилоксибензойными кислотами, обладающих эффективной люминесценцией. Для увеличения квантового выхода люминесценции целесообразно получать безводные комплексы, так как вода может являться тушителем люминесценции.

В продолжение исследований в данном направлении методами электрохимического анодного синтеза были получены новые координационные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с 2,5-диметоксибензойной и 3,4-диэтоксибензойной кислотами в среде безводного ацетонитрила. Полученные соединения не содержат молекул воды и имеют состав LnL_3 .

По данным ИК-спектров в полученных координационных соединениях осуществляется бидентатная координация ионизированной карбоксильной группы с ионом лантаноида.

Комплексные соединения тербия(III) люминесцируют при комнатной температуре и имеют полосы испускания при 20920, 18315, 17000, 16000 см^{-1} . При этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb^{3+} . Далее планируется исследовать термостабильность, растворимость и возгоняемость полученных веществ с целью оценки их использования для изготовления электролюминесцентных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия президента № СП-2681.2015.1).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЬ³⁺ С 2,3,4- И 3,4,5-ТРИМЕТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

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

*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 лантановидов с ароматическими карбоновыми кислотами, обладающих люминесцентными свойствами. Эффективными люминофорами являются координационные соединения тербия(III) с алкилоксибензойными кислотами. В связи с этим целью нашей работы был синтез координационных соединений Ть³⁺ с 2,3,4- и 3,4,5-триметоксибензойными кислотами методом растворимого анода и изучение их свойств.

Электрохимический синтез координационных соединений осуществляли в ацетонитрильном растворе лиганда по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке при перемешивании. В результате синтеза были получены белые аморфные малорастворимые вещества.

Синтезированные комплексные соединения тербия(III) люминесцируют при комнатной температуре. На основании спектров кинетики люминесценции было установлено, что зависимость интенсивности от времени люминесценции носит моноэкспоненциальный характер, исследуемые соединения имеют малые времена люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия президента № СП-2681.2015.1)

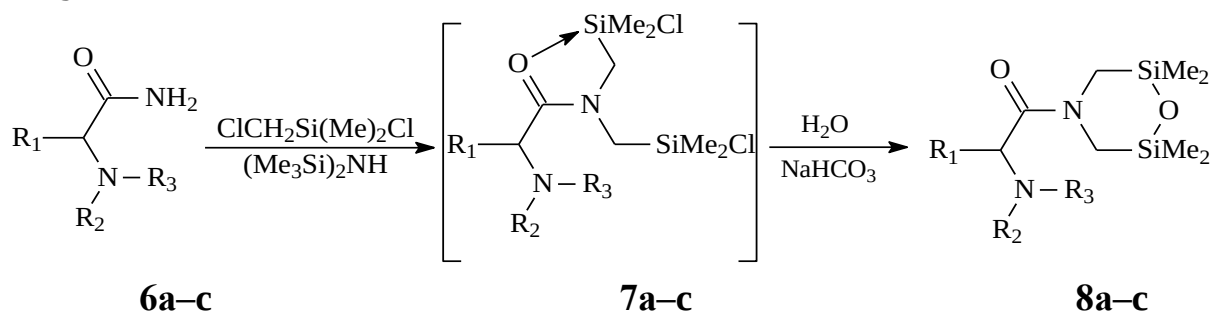
NOVEL SI-HYPERCOORDINATED COMPLEXES OF N-ORGANOSULFONYLPROLINE AND SARCOSE: STRUCTURE, STEREODYNAMIC BEHAVIOUR, BIOLOGICAL ACTIVITY AND *IN SILICA* STUDIES

V.V. Negrebetsky, E.P. Kramarova, A.G. Shipov, A.A. Korlyukov,
T.A. Shmigol, Yu.I. Baukov

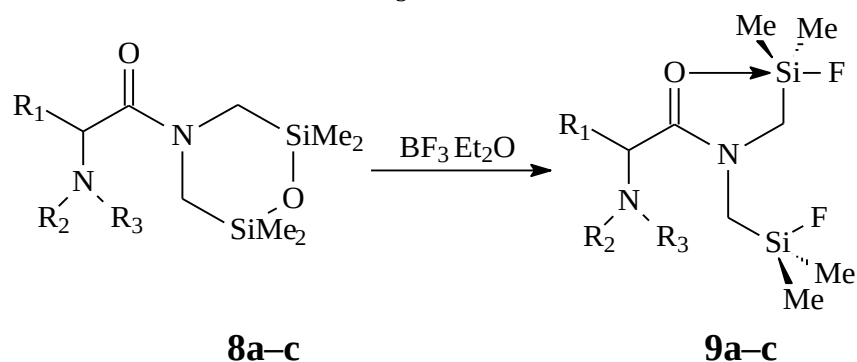
N.I. Pirogov Russian National Research Medical University, Moscow,
Russia

negrebetsky1@rsmu.ru

(O→Si)-chelate difluorides **9a–c**, containing one penta- and one tetracoordinate silicon atoms were synthesized by silylmethylation of amides $R_3R_2NCH(R_1)C(O)NH_2$, subsequent hydrolysis of hydrolytically unstable intermediates (**7a–c**) into 4-acyl-2,6-disilamorpholines (**8a–c**) and the reaction of the latter compounds with $BF_3 \cdot Et_2O$.



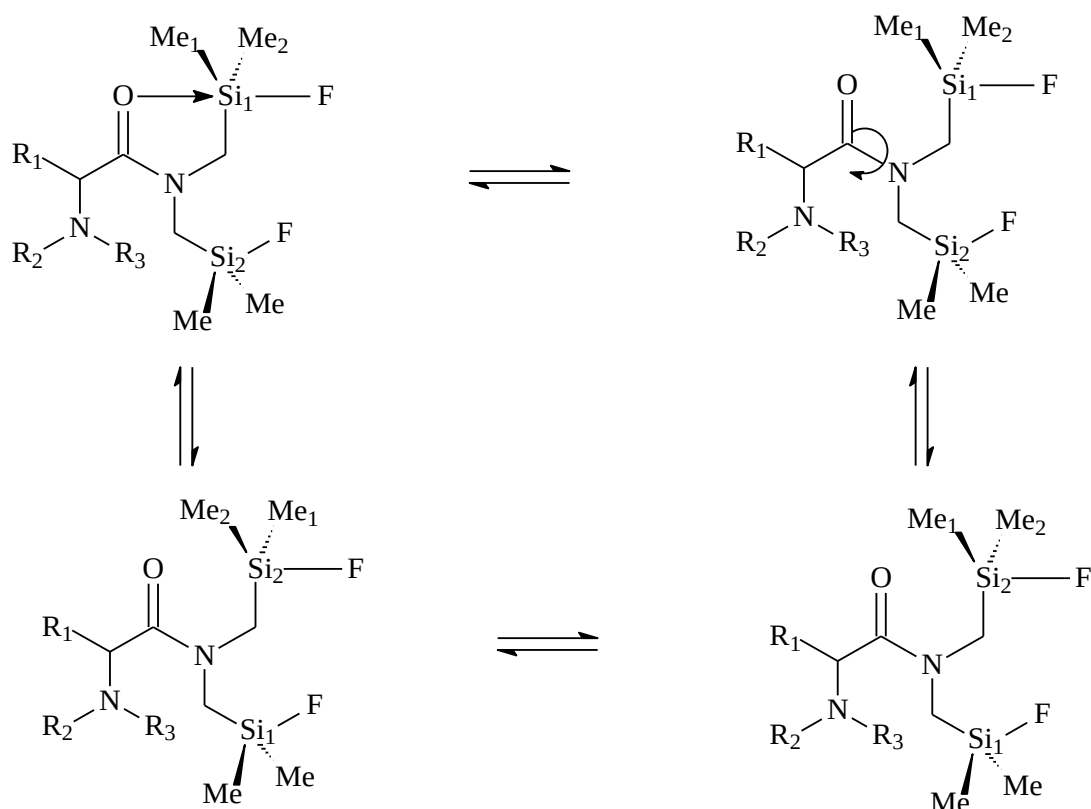
(a) $R_1R_2 = (CH_2)_3$, $R_3 = \text{Ms}$; (b) $R_1R_2 = (CH_2)_3$, $R_3 = \text{Ts}$; (c) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Me}$, $R_3 = \text{Ms}$



(a) $R_1R_2 = (CH_2)_3$, $R_3 = \text{Ms}$; (b) $R_1R_2 = (CH_2)_3$, $R_3 = \text{Ts}$; (c) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Me}$, $R_3 = \text{Ms}$

The structures of disilamorpholines **8a,c** and difluoride **9a** were confirmed by X-ray diffraction study. According to IR and NMR data, the O→Si coordination in solutions of these compounds was weaker than that in the solid state due to effective solvation of the Si–F bond.

A permutational isomerisation involving migration of carbonyl group from one dimethylfluorosilyl to another (similarly to derivatives urea¹) leads to an exchange of equatorial Me groups at the pentacoordinate Si atom in complexes **9a–c** was detected (¹H DNMR, hybrid PBE0 functional and 6-311G(d,p) basis set (Gaussian 03W)) and its activation parameters were determined.



In silico estimation of possible pharmacological effects and acute rat toxicity made by PASS Online and GUSAR Online services (<http://www.way2drug.com>) showed a perspective of their further pharmacological investigation.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant Ns. 16-03-00957).

1. Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Pestunovich V.A. Molecular design of neutral intramolecular complexes bearing two silicon atoms anchored by a carbonyl oxygen atom: N,N'-bis(silylmethyl)propylene ureas // Chem. Eur. J. 2006., V. 12., P. 2021–2031.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) НА ГЕОМЕТРИЮ ИХ КООРДИНАЦИОННОГО УЗЛА И МЕХАНИЗМЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

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

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

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

Известно, что β -дикетонатные комплексы лантаноидов(III) обладают интенсивной люминесценцией при облучении УФ-светом. При этом они отличаются низкой фотостойкостью, которая является существенным препятствием для их применения в устройствах оптоэлектроники.

Проведенные нами исследования фотофизических свойств застеклованных пленок на основе β -дикетонатных комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{phen}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}$, CPDK_{3-7} – β -дикетон 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион, phen – 1,10-фенантролин) показали следующие интересные с фундаментальной и прикладной точек зрения результаты. Исследуемые пленки полностью устойчивы к деструктивному воздействию УФ-облучения. В пленках $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{phen}$ интенсивность люминесценции существенно увеличивается под действием продолжительного облучения образцов УФ-лазером. Более того, яркостью люминесценции пленок $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{phen}$ можно управлять путем комбинирования УФ-лазерного облучения и определенных режимов термической обработки. Обнаружена уникальная способность пленки $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{phen}$ на порядок увеличивать интенсивность люминесценции в присутствии кислорода. На основании имеющихся экспериментальных данных (а также первых лабораторных устройств оптоэлектроники) можно уверенно говорить о создании новых оптических материалов с управляемыми люминесцентными свойствами.

Учитывая вышесказанное, особую актуальность приобретают вопросы, касающиеся механизмов изменения фотофизических свойств пленок $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{phen}$. В докладе представлены результаты анализа данных оптической спектроскопии (спектры люминесценции, поглощения, возбуждения, кинетики люминесценции), которые ясно показали зависимость фотофизических свойств комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{phen}$ от особенностей локальной структуры образцов. Квантово-химические расчеты указывают на сильную корреляцию геометрии координационного узла и скорости переноса энергии между лигандами и ионом $\text{Ln}(\text{III})$. Изучение особенностей безызлучательной релаксации триплетного уровня лигандов позволяет утверждать, что данный процесс сопровождается внутримолекулярными вращениями.

В докладе обсуждается роль структуры образца и возможности её изменения в электронно-возбужденном состоянии β -дикетонатных лигандов в процессе длительного облучения УФ-светом. Экспериментальные данные подтверждают, что лазерная УФ-модификация пленки $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{phen}$ сопровождается изменением её структуры. При этом оказывается, что изменение структуры образца отражается на процессах безызлучательной релаксации, в результате чего открываются возможности управления интенсивностью люминесценции β -дикетонатных комплексов. В докладе также рассматривается влияние способа изготовления пленки на её внутреннюю структуру, координационный узел комплекса и его фотофизические свойства. Помимо этого обсуждается роль агрегатов в антенном эффекте, процессах переноса энергии и механизмах безызлучательной релаксации.

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

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ(III) С БЕНЗОИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

А.А. Николаев, А.А. Капустина, Ф.А. Колоколов

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

Исследованию комплексных соединений лантаноидов как перспективных электролюминофоров в последнее время уделяется значительное внимание, так они позволяют получать OLED с высокими значениями КПД и дающие так называемый «чистый» свет. Однако в литературе встречается крайне мало исследований, касающихся способностей данного класса соединений к пленкообразованию.

Объектом исследования в данной работе являлось комплексное соединение тербия(III) с 2-бензоилбензойной кислотой ($Tb(BBz)_3$). Методом spin-coating были получены тонкие пленки индивидуального соединения, для которых были записаны спектры их фотолюминесценции и сделаны микрофотографии поверхности (см. рисунок 1).

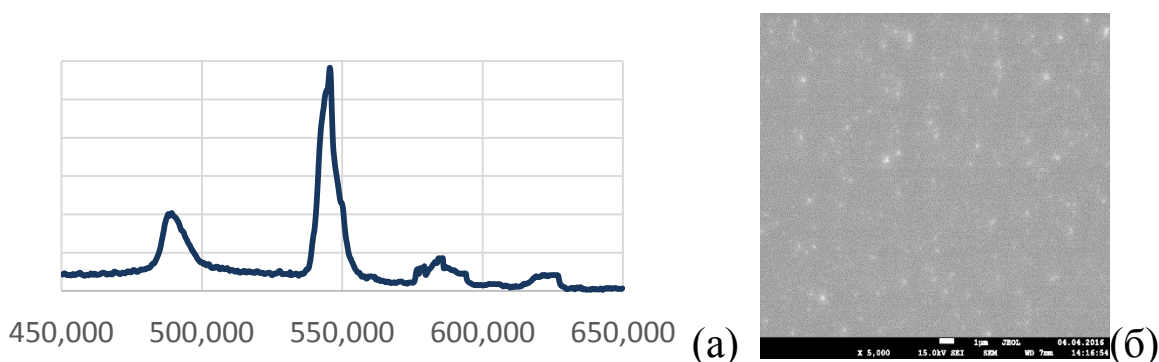


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции тонкой пленки $Tb(BBz)_3$ (а) и микрофотография поверхности пленки, полученная на электронном микроскопе (б)

Как видно из фотографии на рисунке 1б, пленки индивидуального соединения имеют множественные кристаллические вкрапления, что говорит о плохой пленкообразующей способности $Tb(BBz)_3$.

С целью улучшения качества получаемых пленок было произведено допирование комплекса в полимерную матрицу из поли(N-винилкарбазола) (PVK). Были так же изучены фотолюминесценция и поверхность тонких пленок, полученных на основе смеси PVK:Tb(BBz)₃ (10:1) (см. рисунок 2).

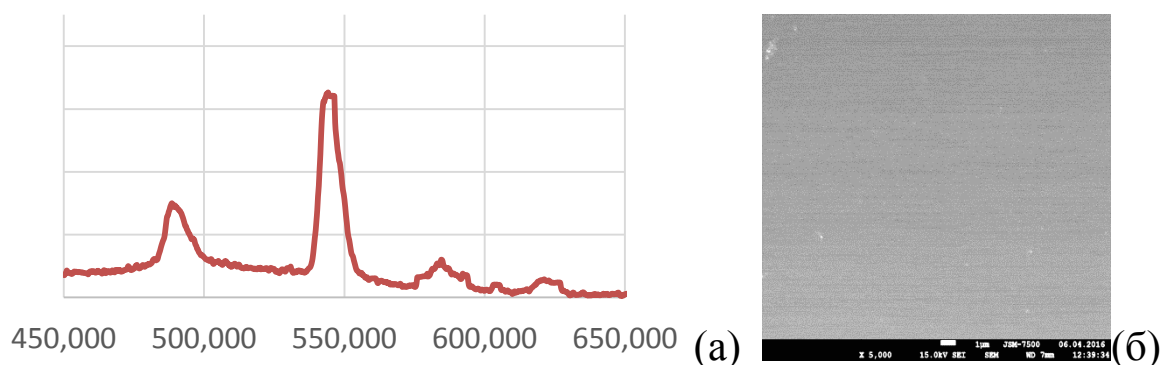


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции тонкой пленки PVK:Tb(BBz)₃ (10:1) (а) и микрофотография поверхности пленки, полученная на электронном микроскопе (б)

Из фотографии на рисунке 2б видно значительное улучшение качества получаемых пленок: отсутствуют кристаллические включения, пленка выглядит ровной и однородной.

Нами был получен OLED со структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK:Tb(BBz)₃/Al, для которого был записан спектр его свечения при напряжении на диоде 15 В (см. рисунок 3). На соотнесении спектров фото и электролюминесценции тонкой пленки PVK:Tb(BBz)₃ видно, что в OLED-устройстве наблюдается свечение комплекса тербия.

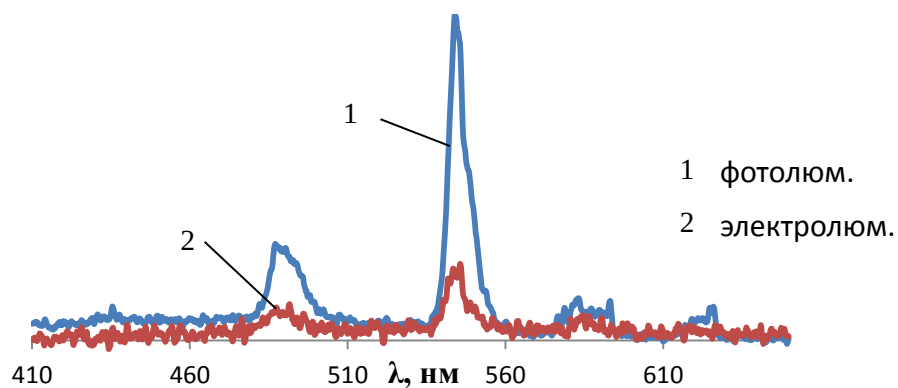


Рис. 3. Спектр электролюминесценции тонкой пленки Tb(BBz)₃ в сравнении со спектром ее фотолюминесценции

ДФТ РАСЧЕТ И АНАЛИЗ ^{13}C ЯМР СПЕКТРОВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ С $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

А.И. Петров¹, И.Д. Дергачёв²

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

²University of Nevada, Reno, USA

sfupetrov@gmail.com

Координационная химия органических дисульфидов находит применение в интерпретации процессов переноса и действия противораковых препаратов на организм человека, а также в создании сорбентов и прекурсоров для получения нанопорошков и пленок сульфидов металлов. Однако, в настоящее время она не достаточно изучена и систематизирована.

Ввиду сложности в интерпретации взаимодействия органических дисульфидов с ионами металлов, основополагающей задачей исследования является разработка универсальной стратегии установления состояния дисульфидной связи. Перспективным является использование методов и подходов молекулярной спектроскопии, а также *ab initio* расчетов, которые являются альтернативой в случае невозможности проведения эксперимента.

При комплексообразовании с ионами металлов, образующиеся комплексы могут быть с сохранением дисульфидной связи и координацией через нее. Однако, так как сера в органических дисульфидах имеет формальную степень окисления (-1), дисульфидная связь может диспропорционировать с образованием комплексов сульфениковой (0) или сульфениковой (+2) кислот и тиола (-2), а также окисляться с образованием сульфониновой кислоты (+4). Эти процессы рассмотрены на примере комплексообразования L-цистина, цистамина, DL-гомоцистина и 3,3'-дитиопропионовой кислоты с $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в солянокислых водных растворах. Продуктами реакций являются монокомплексы с координацией через атом серы.

В настоящей работе рассматривается применимость ^{13}C ЯМР-спектроскопии для установления состояния дисульфидной связи при взаимодействии с ионами металлов в водных растворах.

Данные по ^{13}C ЯМР сдвигам C_α атомов алифатических тиолов (R-SH), дисульфидов (R-S-S-R), сульфениковых (R-SOH), сульфиниковых (R-SO₂H) и сульфониковых (R-SO₃H) кислот были проанализированы с использованием базы данных NMRDBSHIFT2 и литературных источников.

Геометрия лигандов и соответствующих комплексов была оптимизирована в GAMESS US на уровне DFT/PBE0/Def2-SVP. ^{13}C ЯМР сдвиги были рассчитаны в DALTON на уровне DFT/PBE0/Def2-TZVP. Неспецифическая сольватация учитывалась с помощью PCM (SMD). Усредненные результаты расчетов и анализа литературных данных приведены в Таблице 1.

Таблица 1

^{13}C ЯМР сдвиги для C_α						
Химический сдвиг, ppm						
Объект	Лиганд (эксп)	Лиганд (DFT)		Комплекс (эксп)	Комплекс (DFT)	
		Gas	Sol		Gas	Sol
R-SH	27	31	32	32	33	34
R-S-S-R	39	39	38	-	41	44
R-SOH	41	43	45	-	53	51
R-SO ₂ H	56	54	55	55	57	61
R-SO ₃ H	55	51	54	-	-	-

Согласно Таблице 1, ^{13}C ЯМР-спектроскопия позволяет устанавливать состояние дисульфидной связи. Однако, ввиду близости и возможного перекрытия значений химических сдвигов для свободного лиганда и его комплекса, необходимо дополнительное применение КР спектроскопии для установления колебаний S-S, S-O и M-S.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-33-00395 мол_а).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИЗКО- И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

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

¹*Институт химии ДВО РАН*

г. Владивосток, Россия

²*Морской государственный университет*

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

nvpetrochenkova@mail.ru

Макромолекулярные металлокомплексы (ММК) представляют собой уникальный класс гибридных материалов: модифицирование полимеров ионами металлов значительно расширяет их функциональные возможности и позволяет использовать в качестве светотрансформирующих сред, светофильтров специального назначения, концентраторов солнечной энергии, оптических сенсоров.

С целью получения функциональных полимерных материалов, обладающих фото- и термостабильностью синтезированы карбоксилато-бис-β-дикетонаты Eu(III) с акриловой и метакриловой кислотами. Получены полимеры на основе акрилато-бис-дибензоилметаната Eu(III) (Eu(Dbм)₂Асг) и алкил(мет)акрилатов и стирола, а также макромолекулярные комплексы Eu(III) и Tb(III) с сополимерами на основе акриловой кислоты и алкилметакрилатов. Изучены спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства синтезированных ММК и их низкомолекулярных аналогов.

Установлено, что при фотолизе ММК Eu³⁺ или Tb³⁺ на основе сополимеров акриловой кислоты и алкилметакрилатов интенсивность фотолюминесценции Eu³⁺ и Tb³⁺ не уменьшается, а заметно возрастает [1].

Полученные интенсивно люминесцирующие полимеры на основе Eu(Dbм)₂Асг фотохимически устойчивее низкомолекулярных аналогов, внедренных в полимерную матрицу. Исследование фотохимического поведения полимерных композиций Eu(Dbм)₂Асг в полистироле и в полиметилметакрилате показало, что интенсивность

люминесценции увеличивается со временем облучения в отличие от полимерных композиций на основе низкомолекулярных соединений Eu(III).

Установлено, что карбоксилато-*бис*- β -дикетонаты Eu(III) с акриловой и метакриловой кислотами обладают оптическими хемосенсорными свойствами. Действие на них паров аммиака и метиламина приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu(III) [2].

Полученные данные свидетельствуют о том, что лантанидсодержащие ММК, представляющие собой уникальный класс гибридных материалов перспективны для разработки полифункциональных оптических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Дальний Восток” № 0065-2015-0038.

1. Mirocnik A.G., Petrochenkova N.V. Enhancement of luminescence during photolysis of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes with acrylic acid-based macromolecular ligands // J. Luminescence. 2013., V. 134., P. 906–909.

2. Mirocnik A., Petrochenkova N., Shishov A., Emelina T., Sergeev A., Leonov A. Optical amines and ammonia sensors based on europium(III) luminescent complexes // Solid State Phen. 2016., V. 245., P. 204–210.

ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ И $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*И.П. Поздняков^{1,4}, А.А. Мельников², Д.Б. Васильченко³,
А.В. Задесенец³, Е.М. Глебов^{1,4}, В.Ф. Плюснин^{1,4}*

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

²*Институт социологии РАН, г. Москва, Россия*

³*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

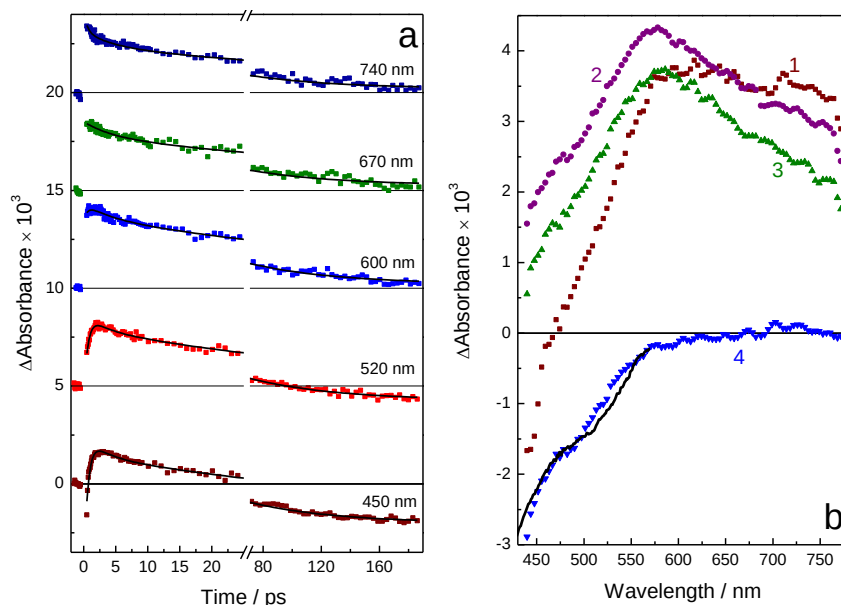
⁴*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия
pozdneyak@kinetics.nsc.ru*

Синтез и исследование фотохимических свойств комплексов платины(IV), перспективных в качестве пролекарств для фотодинамической терапии (ФДТ), являются одним из важных направлений в современной химии.

Перспективными кандидатами для ФДТ могут быть иодидные комплексы Pt(IV), содержащие этилендиамидный фрагмент. Было показано, что продукты фотолиза этих комплексов могут платинировать ДНК аналогично хорошо известному цисплатину [1, 2].

В данной работе два смешанно-лигандных комплекса Pt(IV): *cis*-, *trans*- $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ (1) и *cis*-, *trans*- $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (2), перспективных как пролекарства в ФДТ, были синтезированы и исследованы методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{воз}} = 400$ нм, $E_{\text{имп}} \approx 2,5$ мкДж/имп, $\tau_{\text{имп}} \approx 100$ фс).

Для обоих комплексов обнаружена мультиэкспоненциальная динамика (см. рисунок), которая была объяснена последовательным заселением Франк-Кондоновского возбужденного состояния, его быстрой релаксацией в нижнее возбужденное состояние (0,7 – 0,8 пс), колебательным охлаждением и сольватацией последнего состояния (4 – 6 пс) и его исчезновением с образованием конечных фотопродуктов (75 – 90 пс). Показано, что наблюдаемая динамика слабо зависит от pH и структуры исходного комплекса.



Фемтосекундный фотолиз комплекса (2) при pH 6.

a – кинетические кривые изменения поглощения на выбранных длинах волн. Гладкие кривые – результат трехэкспоненциальной подгонки по формуле: $\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_3}} + A_4$ **b** – спектры интермедиатов. 1 – спектр в "нулевое" время (сумма всех амплитуд); 2 – спектр после окончания электронного перехода ($A_2(\lambda) + A_3(\lambda) + A_4(\lambda)$), 3 – спектр после окончания сольватации и колебательной релаксации ($A_3(\lambda) + A_4(\lambda)$), 4 – спектр после окончания всех быстрых процессов ($A_4(\lambda)$). Гладкая линия – разностный спектр начального комплекса (2) и конечного фотопродукта(-ов)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 15-13-10012).

1. Kratochwil, N.A., Zabek, M., Range, K.-J., Bednarski P.J. Synthesis and X-ray crystal structure of *trans*-, *cis*-[Pt(OAc)₂I₂(en)]: A novel type of Cisplatin analog that can be photolyzed by visible light to DNA-binding and cytotoxic species *in vitro* // J. Med. Chem. 1996., V. 39., P. 2499–2507.

2. Kratochwil, N.A., Parkinson, J.A., Bednarski, P.J., Sadler, P.J. Nucleotide platination induced by visible light // Angew. Chem. 1999., V. 111., P. 1566–1569.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ С КООРДИНИРОВАННЫМИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Е.Д. Речицкая, А.Н. Махиня, М.А. Ильин

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

*Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, г.Новосибирск, Россия
liza.beletskaya@gmail.com*

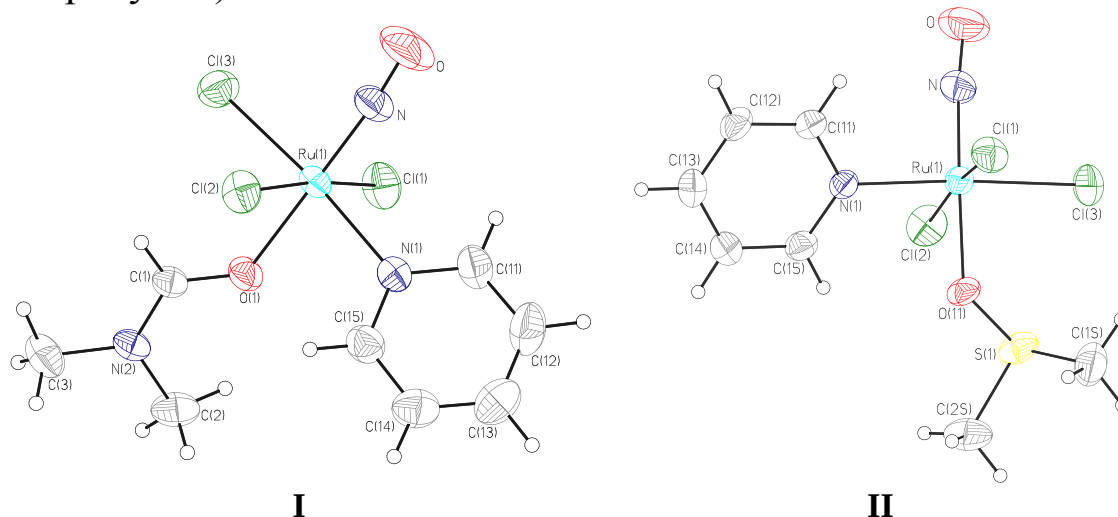
В 1992 г. журнал Science назвал оксид азота(II) молекулой года, что было вызвано открытием чрезвычайной важности этой молекулы для таких биологических процессов, как передача нервных импульсов, регуляция кровяного давления, поддержание иммунитета [1]. Ранее известный как вредный компонент, загрязняющий атмосферу, в малых количествах оксид азота(II) оказался незаменимым биохимическим медиатором.

Изменение локальных концентраций NO в теле человека может быть лечебным, такое вмешательство осуществимо с помощью специальных молекул-переносчиков и молекул-захватчиков. Комплексные соединения Ru(II) и Ru(III) с NO являются хорошими кандидатами на эту роль. Показана их способность снижать кровяное давление, активность против лейшманиоза, трипаносомоза, раковых клеток различных видов, некоторые такие препараты уже проходят клинические испытания [2]. Их эффективность, токсичность и растворимость могут изменяться в зависимости от лигандов [3].

При нагревании *гран*-[Ru(NO)Py₂Cl₃] в растворе диметилформамида (ДМФА) происходит удаление одной молекулы пиридина, в результате образуется неизвестное ранее соединение **I**, содержащее координированную молекулу ДМФА (см. рисунок). Полученный комплекс обладает высокой стабильностью, что вызывает интерес для дальнейшего изучения соединений такого типа, например с целью функционализации поверхностей, содержащих амидные группы.

Мы предположили, что в среде другого кислородсодержащего растворителя будет происходить подобное превращение. Однако

нагревание раствора *транс*-[Ru(NO)Py₂Cl₃] в диметилсульфоксиде (ДМСО) не приводит к координации последнего. Как выяснилось, для осуществления замещения необходимо добавление ДМФА, в результате образуется соединение **II**, содержащее координированную молекулу ДМСО (см. рисунок).



Строение комплексов **I** и **II** по данным РСА

В результате были разработаны методики синтеза *оc*-[Ru(NO)Py(DMF)Cl₃] (**I**) и *оc*-[Ru(NO)Py(DMSO)Cl₃] (**II**) с выходами ~ 70 %. Соединения охарактеризованы методами РСА, элементного анализа, ¹H, ¹³C ЯМР- и ИК-спектроскопии. Планируются исследования противоопухолевой активности полученных соединений (MTT-тесты).

1. Cech T.R., Bennett D., Jasny B., Kelner K.L., Miller L.J. The Molecule of the Year // Science. 1992., V. 258., P. 1861.

2. Hartinger C.G., Jakupec M.A., Zorbas-Seifried S., Groessl M., Egger A., Berger W., Zorbas H., Dyson P.J., Keppler B.K. A new redox-active anticancer agent – preclinical development and results of a clinical phase i study in tumor patients // Chemistry & Biodiversity. 2008., V. 5., P. 2140–2155.

3. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. Biological activity of ruthenium nitrosyl complexes // Nitric Oxide. 2012., V. 26., P. 38–53.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ СУРЬМЫ(III) И ТЕЛЛУРА(IV) С ВНЕШНЕСФЕРНЫМИ КАТИОНАМИ: СТРОЕНИЕ, ТЕРМОХРОМНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Т.В. Седакова, А.Г. Мирочник

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

stortat@yandex.ru

В докладе представлены результаты исследования взаимосвязи строения, спектрально-люминесцентных и термохромных характеристик комплексных соединений галогенидов сурьмы(III) и теллура(IV) с внешнесферными катионами [1, 2].

Интенсивная люминесценция сурьмы(III) и теллура(IV) позволяет использовать их для получения эффективных люминофоров для люминесцентных ламп, катодо- и рентгенолюминофоров. Следует отметить, что до настоящего времени остаются дискуссионными вопросы, связанные с механизмом люминесценции ртутеподобных ионов, взаимосвязью строения координационного полиэдра s^2 -иона, стереохимической активностью неподеленной электронной пары, спектрально-люминесцентными и термохромными свойствами соединений.

Проведено систематическое исследование взаимосвязи строения, спектрально-люминесцентных, термохромных свойств соединений. Установлено, что факторами, способствующими интенсификации люминесценции s^2 -иона являются островное строение анионной подрешетки и слабые искажения координационного полиэдра Sb(III) и Te(IV).

В соединениях галогенидов сурьмы(III) и теллура(IV) с внешнесферными азотсодержащими органическими катионами обнаружен линейный реверсивный термохромизм, обусловленный изменением асимметрии (A) полосы s^2 -иона.

Обнаружено, что при идеальном строении координационного полиэдра теллура(IV) уменьшение его размера и повышение энергии A-полосы в спектрах диффузного отражения, возбуждения и люминесценции иона Te(IV)? способствует

уменьшению Стоксова сдвига и интенсификации люминесценции иона Te(IV).

В рамках конфигурационно-координатной модели выявлен механизм тушения люминесценции в комплексных соединениях сурьмы(III) и теллура(IV): наличие длинноволновой компоненты А полосы в спектрах возбуждения люминесценции (диффузного отражения) говорит об эффективном пересечении потенциальной энергии основного (1S_0) и возбужденного (3P_1) состояний s^2 -иона и диссипации энергии электронного возбуждения.

Обнаружен эффективный перенос энергии электронного возбуждения с уровней сурьмы(III) на резонансные уровни европия(III) в люминесцирующей композиции на основе ПЭВД, содержащей комплексные соединения сурьмы(III) и европия(III). Комплексные соединения сурьмы(III) с N,N'-дифенилгуанидином, интенсивно люминесцирующие при комнатной температуре и обладающие повышенной фотоустойчивостью, предложены в качестве активаторов светотрансформирующих полимерных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Дальний Восток» № 0065 – 2015 – 0017.

1. Седакова Т.В., Мирочник А.Г. Люминесцентные и термохромные свойства комплексов галогенидов теллура(IV) с цезием // Опт. спектр. 2016., Т. 120., № 2., С. 100–105.

2. Vovna V.I., Dotsenko A.A., Korochentsev V.V., Shcheka O.L., Os'mushko I.S., Mirochnik A.G., Sedakova T.V., Sergienko V.I. Electronic structure and luminescence of antimony(III) halide complexes with N,N'-diphenylguanidine // J. Molecular Structure. 2015., V. 1091., P. 138–146.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ИНТЕРМЕДИАТОВ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДИТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.И. Соловьев^{1,3}, В.Ф. Плюснин^{1,3}, А.А. Шубин^{2,3}

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

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

³*Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, г. Новосибирск, Россия
solovyev@kinetics.nsc.ru*

Современное развитие компьютерной техники позволяет применять вычислительные методы в разных областях химии. В научных работах квантово-химические расчеты часто используются для подтверждения экспериментальных данных. Большой интерес представляет определение точной геометрии и физико-химических свойств короткоживущих частиц, для которых не применим рентгеноструктурный анализ. Эта задача особенно актуальна для определения механизма фотохимических превращений различных частиц, например дитиолатных комплексов переходных металлов. В литературе можно встретить работы, посвященные определению механизма появления интермедиатов в фотохимии этих комплексов [1, 2] методом импульсного фотолиза, но точное строение этих промежуточных частиц остается неизвестным. Проведенные исследования спектральных и кинетических характеристик активных промежуточных частиц, образующихся в фотохимических превращениях комплексов данного класса, а также квантово-химические расчеты их характеристик позволят подтвердить предполагаемые механизмы.

Цель работы – определение геометрии и расчет электронного спектра поглощения для дитиолатных комплексов переходных металлов, интермедиатов и конечных продуктов их фотохимических реакций. Расчеты проводились в программе Gaussian 09 для дитиолатных комплексов $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$

(см. рисунок 1) и $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{i-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ и нескольких интермедиатов, появляющихся в фотохимии этих комплексов (один из них представлен на рисунке 2).

Расчет точной геометрии проводился с помощью теории функционала плотности - методом DFT. Для повышения точности были сделаны дополнительные расчеты с учетом влияния растворителя согласно модели PCM (Polarizable continuum model). Полученную геометрию использовали для расчета электронного спектра методом TD-DFT. Проведенные расчеты велись в приближениях обменных функционалов B3LYP и UB3LYP, PBE и UPBE с использованием различных базисов волновых функций.

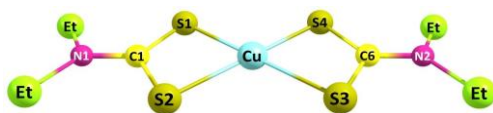


Рис. 1. Строение дитиокарбаматного комплекса $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$, рассчитанного методом DFT/UB3LYP/6-31+G(d,p).

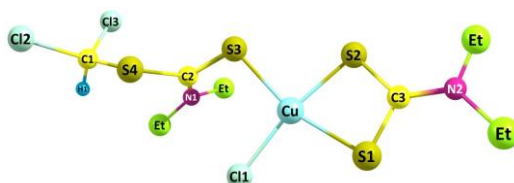


Рис. 2. Строение интермедиата $[\text{ClCu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)(\text{SC}(\text{NEt}_2)\text{SCHCl}_2)]$, рассчитанного методом DFT/PCM-PBE/6-311+G(d,p).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00692)

1. Plyusnin V., Kolomeets A., Grivin V., Larinov S., Lemmetyinen H. Photochemistry of dithiocarbamate Cu(II) complex in CCl_4 // J. Phys. Chem. A. 2011., V. 115., P. 1763–1773.

2. Plyusnin V.F., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Solovyev A.I., Lemmetyinen H., Tkachenko N.V., Larionov S.V. Femtosecond spectroscopy of the dithiolate Cu(II) and Ni(II) complexes // Dalton Transaction. 2014., V.43., P. 17766–17773.

УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ АМИДАМИ 2,2'-БИПИРИДИЛ-6,6'-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Ц.Б. Сумянова, А.В. Иванов, Н.Е. Борисова

*Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Россия
ts.sumyanova90@gmail.com*

Лантаноиды и их комплексы широко распространены в промышленности, медицине, сельском хозяйстве, поэтому изучение термодинамических параметров образования комплексов и их свойств является важной задачей аналитической химии. Целью работы было определение состава и констант устойчивости комплексов замещенных амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбонновых кислот (Таблица 1) с трехвалентными лантаноидами.

Таблица 1.

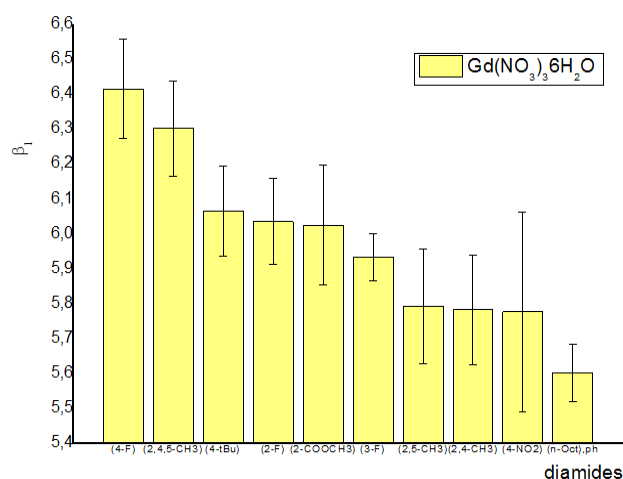
Амиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбонновых кислот

Сокращение	R ₁	R ₂	Структура
(2,4,5-CH ₃)	Et	(2,4,5-CH ₃)ph	
(2,4-CH ₃)	Et	(2,4-CH ₃)ph	
(2,5-CH ₃)	Et	(2,5-CH ₃)ph	
(4-tBu)	Et	(4-tBu)ph	
(2-F)	Et	(2-F)ph	
(3-F)	Et	(3-F)ph	
(4-F)	Et	(4-F)ph	
(2-OOCH ₃)	Et	(2-OOCH ₃)ph	
(n-Oct)-ph	ph	(n-Oct)	
(4-NO ₂)	Et	(4-NO ₂)ph	

Константы устойчивости комплексов определены титрованием в абсолютном ацетонитриле на спектрофотометре Hitachi U-1900. Состав образующихся комплексов устанавливали методом изомолярных серий. Константы устойчивости рассчитывали по закону Бугера-Ламберта-Бера, закону аддитивности оптических плотностей, уравнению материального баланса [1].

Нами получены следующие результаты:

- 1) Все исследованные комплексы лантаноидов с лигандами имеют стехиометрию 1:1;
- 2) Зависимость констант устойчивости от природы заместителя в лиганде проиллюстрирована на примере нитрата гадолиния(III) (см. рисунок);



- 3) Наблюдали зависимость константы устойчивости от природы заместителя. Устойчивость увеличивается в ряду: (n-Oct)-ph < (4-NO₂) < (2,4-CH₃) < (2,5-CH₃) < (3-F) < (2-COOCH₃) < (2-F) < (4-tBu) < (2,4,5-CH₃) < (4-F);

4) Для диамидов с донорными заместителями устойчивость комплексов падает от La к Eu. Устойчивость комплексов с Gd и поздними лантаноидами носит более сложный характер: для заместителей с +M-эффектом наблюдается рост устойчивости от Gd до Lu, а для заместителей с +I-эффектом напротив - снижение. Устойчивость комплексов с диамидами, содержащими электроноакцепторные заместители (2,4,5-CH₃), (4-NO₂), (n-Oct)-ph, (2-COOCH₃), растет от La до Eu и снижается от Gd к Lu.

Работа выполнена при финансовой поддержке соглашения с Министерством образования РФ (№14.604.21.0082 RFMEFI60414X0082).

1. Schalley Ch.A. Analytical methods in supramolecular chemistry. W. 2007.

ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ МЕЗО-ЗАМЕЩЕНИЯ В BODIPY-ЛЮМИНОФОРАХ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ

***С.Д. Усольцев, Е.Е. Молчанов, В.О. Курзин, М.В. Шипалова,
Е.А. Банакова, К.В. Ксенофонтова, О.С. Водянова,
Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев***

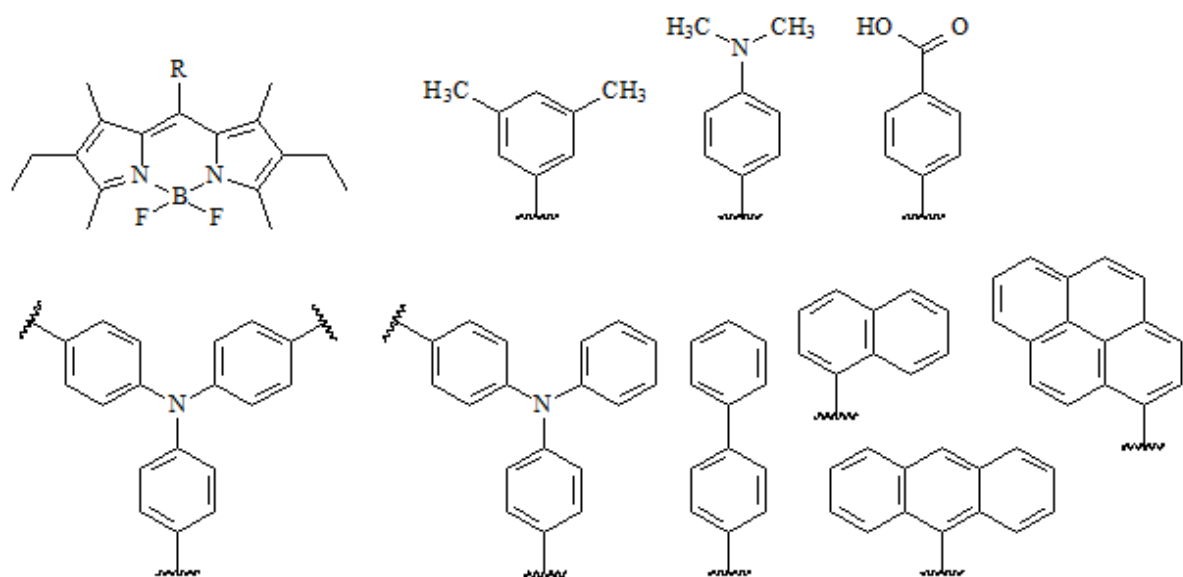
*Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
sergeyusoltsev@yahoo.com*

BODIPY или бор-дипирриновые флуоресцентные красители привлекают интерес учёных за счёт своих уникальных фотофизических и химических характеристик. Узкие полосы поглощения и флуоресценции, малая величина Стоксова сдвига, высокий квантовый выход флуоресценции и т.д. [1] делают BODIPY практически идеальной основой для светопреобразующих систем, материалов оптоэлектроники и биомедицинских маркеров. Показано, что модификация мезо-положения бор-дипирриновых люминофоров позволяет добиться высокой чувствительности к широкому диапазону параметров среды – таким как pH и динамическая вязкость [2].

Возможность точной настройки оптических параметров модификацией ядра BODIPY и ON/OFF тушение флуоресценции за счёт переноса заряда с мезо-заместителя при определённых, заранее выбранных условиях, ставят на первый план изучение вопроса структура-свойство.

В настоящей работе представлены текущие разработки в области получения молекулярных сенсоров на основе BODIPY (см. рисунок). Обсуждаются проектирование таких систем, их синтез, идентификация и их дальнейшее изучение на предмет проявления желаемой активности.

Представлены системы, проявляющие отклик в электронных спектрах флуоресценции при изменении динамической вязкости среды, при изменении полярности окружения и чувствительные к присутствию в растворе аминов. Соединения, обсуждаемые в работе, показаны на рисунке.



2,6-диэтил-1,3,5,7-тетраметил-BODIPY и заместители, успешно введённые в мезо-положение

В работе также обсуждается возможность получения тонкоплёночных материалов на основе BODIPY и приводятся данные по структуре и спектральным свойствам плёнок Ленгмюра-Шеффера на основе соединений с объёмными ароматическими заместителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 16-03-01028, 15-33-20002) и гранта Президента РФ (МК-8835.2016.3).

1. Loudet A., Burgess K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties // Chem. Rev. 2007., V. 107(11), P. 4891–4932.

2. Marfin Y.S., Merkushev D.A., Usoltsev S.D., Shipalova M.V., Rumyantsev E.V. Fluorescent Properties of 8-Substituted BODIPY Dyes: Influence of Solvent Effects // Journal of fluorescence. 2015., V. 25(5), P. 1517–1526.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСОВ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С 3d-ЭЛЕМЕНТАМИ (Cr–Zn)

Ф.Ф. Чаусов^{1,2,3}, Н.В. Сомов⁴

¹Удмуртский государственный университет, г.Ижевск, Россия

²Физико-технический институт УрО РАН, г.Ижевск, Россия

³Институт механики УрО РАН, г.Ижевск, Россия

⁴Национальный исследовательский университет
им. Н.И. Лобачевского, г.Нижегород, Россия

chaus@udsu.ru

Синтезированы, выделены и структурно охарактеризованы комплексы нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты с Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn.

В умеренно кислой и слабокислой среде лиганд четырежды протонирован, а все металлы координируются в кислородном октаэдре, в двух вершинах которого – атомы О двух разных PO₃-групп лиганда, ещё в одной – атом О соседней молекулы лиганда, в трех остальных – молекулы воды (см. рисунок 1, а).

При pH = 8 – 9 лиганд полностью депротонируется, при этом Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn образуют координационную связь с атомом N. При этом для Co(II), Cu(II) и Zn имеет место тригонально-бипирамидальная конфигурация (см. рисунок 1, б); атом Ni(II) координирован в конфигурации октаэдра, включающего дополнительную молекулу воды (см. рисунок 1, в).

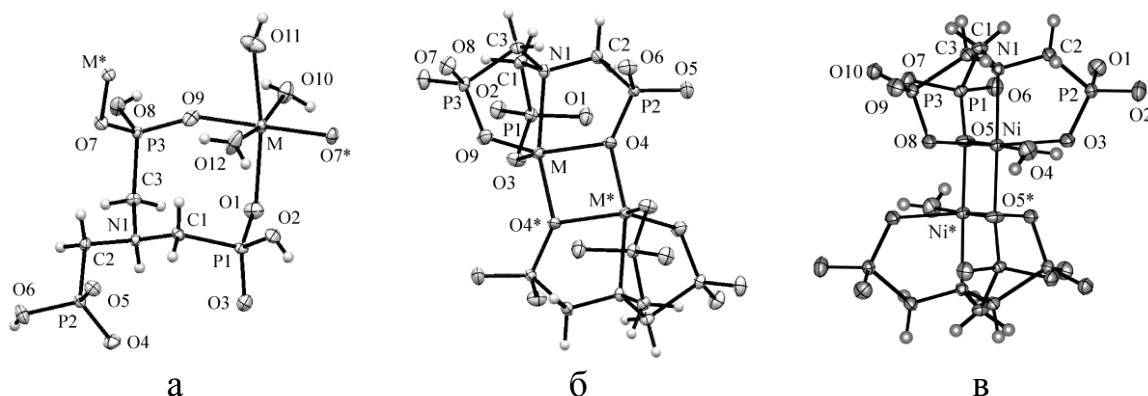


Рис. 1. Строение координационной сферы изученных комплексов

Таким образом, в ряду полностью депротонированных комплексов имеет место морфотропный переход, отсутствующий в ряду протонированных комплексов.

По-видимому, конфигурация координационной сферы депротонированных комплексов определяется компромиссом между тригональной симметрией лиганда и октаэдрической симметрией кристаллического поля, стабилизирующего ион 3d-элемента. Для ионов Co(II), Cu(II) и Zn разность значений энергии экстрастабилизации в октаэдрическом и тригонально-бипирамидальном поле E_{CF} сравнительно невелика [1] и не превосходит работу упругой деформации лиганда W_{LD} . В результате для этих элементов симметрия координационной сферы определяется структурой лиганда. Для иона Ni(II) энергия экстрастабилизации октаэдрическим полем экстремально велика [1], вследствие чего $E_{CF} > W_{LD}$ и фактором, определяющим симметрию координационной сферы, оказывается электронное строение центрального атома (см. рисунок 2).

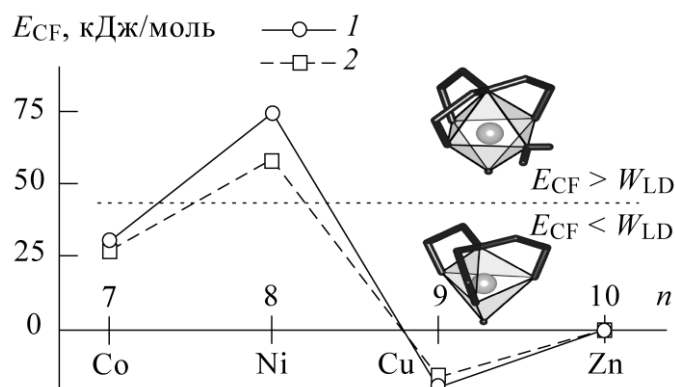


Рис. 2. Влияние числа 3d-электронов n на конфигурацию комплекса с депротонированным нитрилотрисметиленфосфонат-ионом

Полученные результаты позволяют дать оценку работы упругой деформации депротонированного нитрилотрисметиленфосфонат-иона в интервале 30 – 70 кДж/моль.

1. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л. 1976.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА И КАДМИЯ С ИОНАМИ Fe^{2+} :
СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ГЕТЕРОПОЛИНУКЛЕАРНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

**Ф.Ф. Чаусов^{1,2,3}, Н.В. Сомов⁴, Р.М. Закирова¹, А.А. Алалыкин¹,
С.М. Решетников¹, В.Г. Петров³, М.А. Шумилова³**

¹Удмуртский государственный университет, г.Ижевск, Россия

²Физико-технический институт УрО РАН, г.Ижевск, Россия

³Институт механики УрО РАН, г.Ижевск, Россия

⁴Национальный исследовательский университет
им. Н.И. Лобачевского, г.Нижний Новгород, Россия

chaus@udsu.ru

Прежние исследования ингибирования коррозии стали нитрилотрисметиленфосфонатными металлокомплексами показали, что механизм защитного действия органофосфонатов обусловлен совместным влиянием нескольких факторов, одним из которых является взаимодействие указанных комплексов с образующимися при коррозии ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} с включением Fe во внутреннюю координационную сферу комплекса. Ю.И. Кузнецовым была выдвинута гипотеза об образовании на корродирующей поверхности стали слоя труднорастворимых полинуклеарных комплексов $[Fe^{II}_xM_yntp_mH_k]$, где $ntp = \{N(CH_2PO_3)_3^{6-}\}$ [1]. Однако соответствующие обменные реакции не были изучены, их продукты не были выделены и исследованы.

В настоящей работе методом встречной диффузии в геле изучено взаимодействие ингибиторов коррозии $Na_4[Zn\ ntp] \cdot 13H_2O$ и $Na_4[Cd(H_2O)ntp] \cdot 7.5H_2O$ с Fe^{2+} . Впервые выделены образующиеся гетерополинуклеарные комплексы $[Zn_{0.5}Fe^{II}_{0.5}(H_2O)_3ntpH_4]_n$ (I) и $[Cd_{0.125}Fe^{II}_{0.875}(H_2O)_3ntpH_4]_n$ (II), участвующие в формировании защитного слоя на поверхности стали при ингибировании коррозии нитрилотрисметиленфосфонатными металлокомплексами. Получены монокристаллы комплексов (I) и (II) (см. рисунок 1).

Методами РСА, ЭДРС, ИК- и КР-спектроскопии исследованы их состав, структура и свойства.

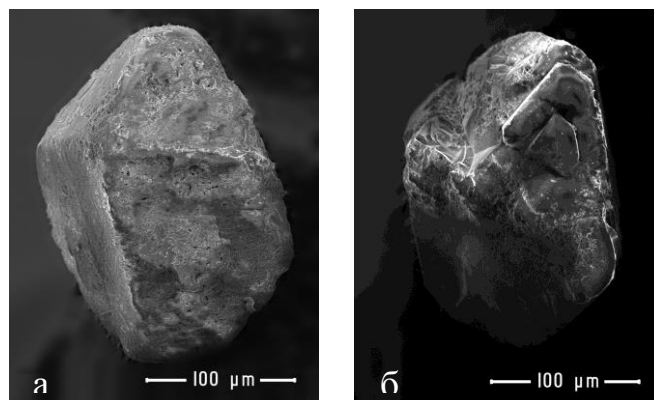


Рис. 1. Монокристаллы комплексов (I) (а) и (II) (б)

Комплексы близки по структуре к описанному ранее комплексу $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ntp}]_n$ [2] и представляют собой гетероцепные неорганические полимеры, содержащие в полимерной цепи, наряду с атомами Zn или Cd, атомы железа (рис. 2).

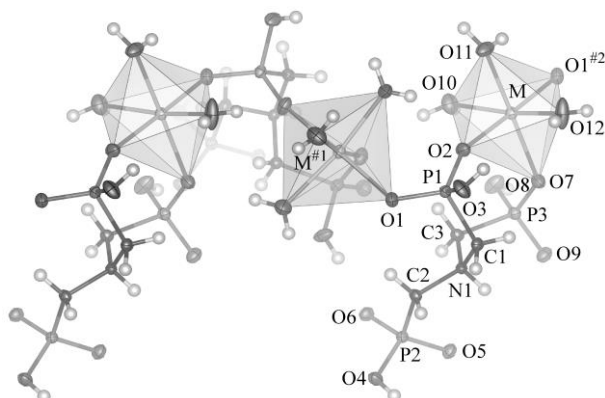


Рис. 2. Структура комплексов (I) и (II). Эллипсоиды тепловых колебаний соответствуют вероятности 50 %. Симметрично эквивалентные позиции: $\#1$ $x, -y-1/2, z+1/2$; $\#2$ $x, -y-1/2, z-1/2$

1. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // Успехи химии. 2004., Т. 73., № 1., С. 79–93.

2. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // Inorg. Chem. Comm. 2005., № 8., P. 254–258.

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИИ ИОНОВ ВАНАДИЯ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

А.Е. Шавкунова, Н.Т. Шардаков

*Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия
shavkunova-ae@yandex.ru*

Основной структурный блок кристаллов тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [1] состоит из двух тетраэдров BO_4 и двух треугольников BO_3 , объединенных в одну группу (см. рисунок 1).

Атомы кислорода в позициях 2 и 3 соединяют BO_3 -треугольники с BO_4 -тетраэдрами, соединенными между собой атомом кислорода в позиции 4. Атомы кислорода в позиции 1 соединяют структурные блоки между собой.

Катионы лития находятся внутри сильно искаженных тетраэдров, образованных атомами кислорода в позициях 1, 2, 3 одной BO_3 -группы и атомом кислорода в позиции 3 другой BO_3 -группы. Сильное искажение тетраэдров приводит к тому, что часть катионов лития попадает в октаэдрическое окружение с изменением координационного числа до 6.

Плавление кристалла приводит к потере дальнего порядка, однако ближний порядок сохраняется и в расплавах, и в стеклах, полученных при «замораживании» расплава. На ИК-спектрах стекол присутствуют полосы, соответствующие колебаниям как BO_3 -, так и BO_4 -групп, т.е. координационные числа атомов бора в стекле $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ сохраняются. Напротив, для ионов лития потеря дальнего порядка приводит к смене координационного числа и в стеклах оно равно 6.

Ион V^{5+} в кислородных стеклах имеет, как правило, координационное число равное 4 и в виде тетраэдров VO_4 может встраиваться в сетку стекла, занимая позицию II атомов бора.

Для иона V^{3+} более характерна октаэдрическая координация, поэтому он преимущественно будет занимать позиции ионов лития.

Координационное число иона V^{4+} в стеклах также преимущественно равно 6.

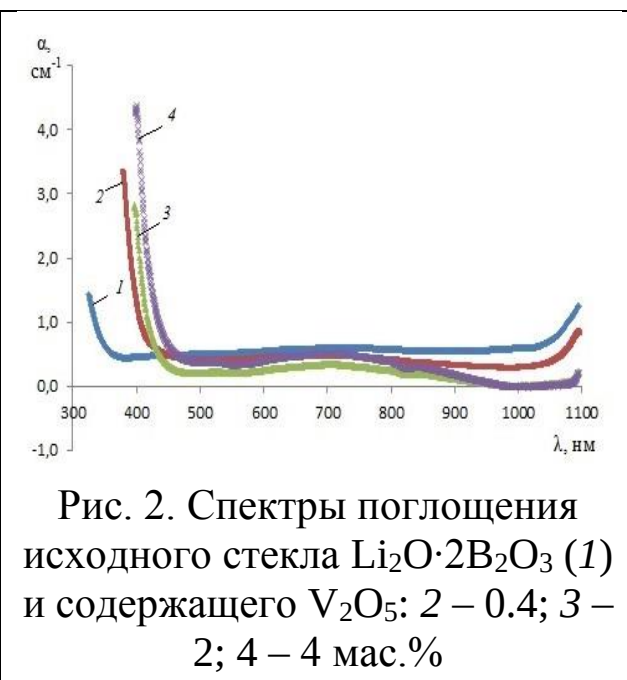
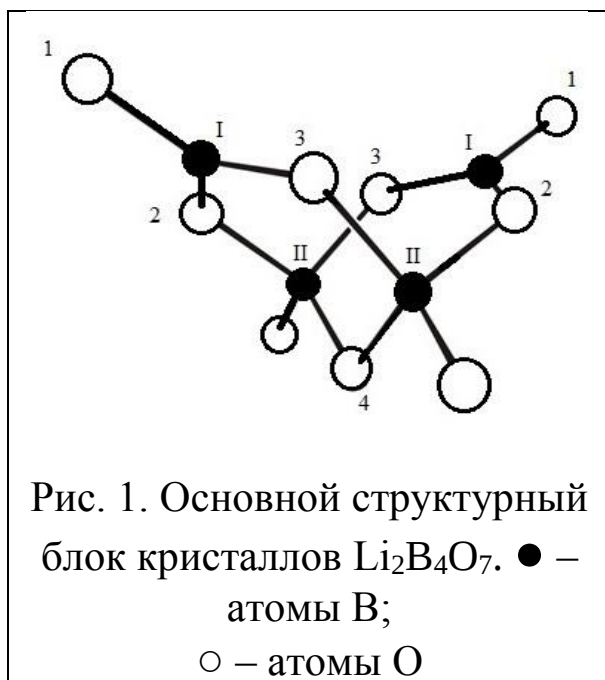
Изменение координации ионов ванадия должно приводить к

изменению расщепления его энергетических уровней, изменению зонной структуры стекла и, как следствие, к изменению оптических свойств. Однако до сих пор это явление не изучено, несмотря на то, что литий-боратные стекла, активированные ионами ванадия, являются перспективными материалами микро- и оптоэлектроники.

Целью данной работы было исследование влияния ионов V^{5+} , V^{4+} и V^{3+} на спектры поглощения стекол $Li_2O \cdot 2B_2O_3$.

Образцы для исследований представляли собой диски диаметром 40 мм и толщиной 4 и 8 мм, спектры поглощения которых снимали на спектрометре Helios Delta в диапазоне 315 – 1100 нм. Содержание оксидов V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 в стекле составляло 0,4, 2 и 4 мас. %.

Образцы были прозрачны во всем видимом диапазоне. Область фундаментального поглощения стекла $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ начинается с $\lambda \approx 380$ нм (см. рисунок 2). Введение оксидов ванадия смещает край фундаментального поглощения в длинноволновую область. Величина смещения зависит от концентрации и степени окисления ванадия.



1. Krogh-Moe J. The crystal structure of lithium diborate, $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ // Acta Crystallographica. 1962., V. 15., P. 190–193.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОНТРАСТНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ МРТ

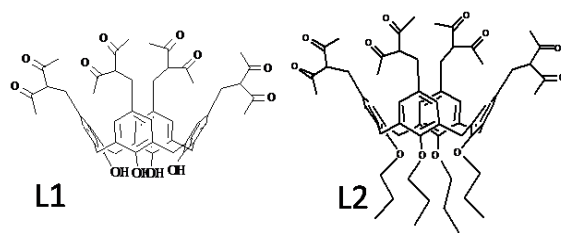
*Н.А. Шамсутдинова^{1,2}, С.Н. Судакова¹, С.Н. Подъячев¹,
А.Р. Мустафина^{1,2}*

¹*Институт органической и физической химии
имени А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань*

²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань
nataliyashams@gmail.com*

Одним из наиболее информативных методов исследования внутренних органов и тканей является метод магнитно-резонансной томографии (МРТ). Для увеличения разрешения томографических снимков применяются различные контрастные агенты (КА), обладающие высокой релаксационной эффективностью. Применяемые в настоящее время коммерческие контрастные агенты, чаще всего, основаны на моноядерных комплексах гадолиния(III) и характеризуются коэффициентами релаксационной эффективности (КРЭ) порядка 3 – 5 мМ⁻¹с⁻¹. В литературе можно найти множество гадолиний-содержащих структур, обладающих гораздо более высокими значениями КРЭ. Применение в качестве КА в *in vivo* диагностике этих структур часто ограничено их токсичностью и способностью к деградации в биологическом окружении.

Создание полиэлектrolитной оболочки вокруг парамагнитного комплекса, а также модификация ее поверхности представляется перспективным способом решения этой проблемы. В данной работе была использована эффективная методика включения комплекса, определяющего физико-химические свойства наночастиц, в состав их ядра и создания защитной гидрофильной оболочки с помощью методики послойной адсорбции полиэлектrolитов на поверхности наноразмерных темплатов. Твердое ядро было получено путем переосаждения гадолиние-вых комплексов с макроциклическими лигандами L1 и L2 (см. рисунок) из органического в водный раствор полиэлектrolита, заряд которого противоположен заряду поверхности образующихся нанотемплатов.



Структуры лигандов L1 и L2

В ходе работы были определены коэффициенты спин-решеточной (r_1) и спин-спиновой (r_2) релаксационных эффективностей для полученных коллоидов в различных магнитных полях (0,47, 1,41, 2,9 и 14,1 Тл). Значения r_1 в полях низкой напряженности (менее 1,5 Тл) превышают аналогичный параметр для коммерческих КА на основе моноядерных комплексов гадолиния(III). Установлено, что с ростом напряженности магнитного поля происходит значительное увеличение соотношения r_2/r_1 . На основе полученных данных были рассчитаны молекулярные времена корреляции для водных растворов полученных коллоидов. Кроме того, с помощью таких методов, как трансмиссионная электронная микроскопия, динамическое светорассеяние, а также различные рентгеновские структурные методы анализа, была установлена морфология ядра изучаемых коллоидов. Полученные в ходе работы магнитно-релаксационные характеристики коллоидов находятся в соответствии с размерами твердых темплатов в ядре коллоидов и со степенью их гидратированности, которая в свою очередь зависит от толщины полиэлектролитной оболочки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-33-00068 мол_а.

1. Shamsutdinova N.A., Gubaidullin A.T., Odintsov B.M., Larsen R.J., Schepkin V.D., Nizameev I.R., Amirov R.R., Zairov R.R., Sudakova S.N., Podyachev S.N., Mustafina A.R., Stepanov A.S. Polyelectrolyte-stabilized nanotemplates based on Gd(III) complexes with macrocyclic tetra-1,3-diketones as a positive MR contrast agents // Chemistry Select. 2016., V. 1(7), P. 1377–1383.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С NHC КАРБЕНАМИ

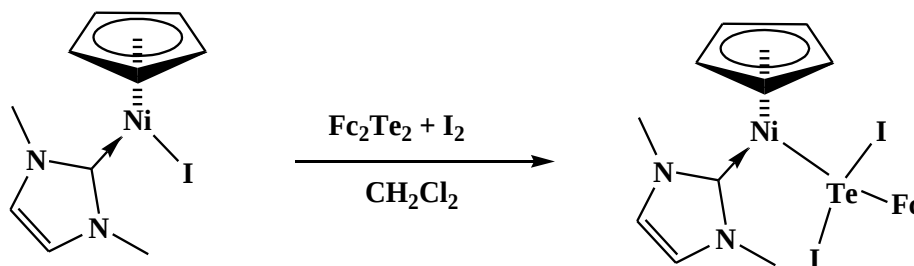
**С.С. Шаповалов, О.Г. Тихонова, И.В. Скабицкий,
А.А. Пасынский**

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

Благодаря уникальным свойствам N-гетероциклических карбенов стабилизировать высоко- и низкоспиновые комплексы соединения переходных металлов на их основе играют большую роль в материаловедении, медицине и особенно катализе [1].

При взаимодействии $(\text{dmsO})_2\text{PtCl}_2$ с $\text{Me}_2\text{Im}^+\text{I}^-$ в CH_2Cl_2 в присутствии Cs_2CO_3 образуется анионный плоскоквадратный комплекс платины, содержащий карбеновый лиганд, два координированных атома хлора и атом иода.

Новый гетерометаллический комплекс $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{FcTeI}_2$, полученный из $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$, Fc_2Te_2 и I_2 (см. рисунок), содержит связь Te-Ni (2,44 Э), укороченную по сравнению с суммой ковалентных радиусов (СКР = 2,62 Э [2]), и две удлиненные связи Te-I (2,97 Э и 3,00 Э, СКР = 2,77 Э).



Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект МК-5105.2015.3).

1. Liu B., Liu X., Chen, Chen C. and Chen W. Carbene Transfer Reactivities of Nickel(II)–N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Applications in the Synthesis of Metal–NHC Complexes // *Organometallics*. 2012., V. 31., P. 282–288.

2. Cordero B., Gmez V., Platero-Prats A.E. et al. Covalent radii revisited // *Dalton Trans.* 2008., V. 21., P. 2832–2838.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

*М.А. Шестопалов^{1,2}, Ю.А. Воротников^{1,2}, Н.А. Воротникова^{1,2},
К.А. Брылев^{1,2}, Ю.В. Миронов^{1,2}*

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

*²НИИ клинической и экспериментальной лимфологии, г.
Новосибирск, Россия
shtopy@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена с общей формулой $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^n$ (где X это внутренние неорганические лиганды: Cl, Br или I, а Y – внешние органические/неорганические лиганды) проявляют фотолюминесценцию в видимой и ближней инфракрасной областях с высокими значениями квантового выхода и времени жизни. Данное свойство позволяет им выступать в качестве фотосенсибилизаторов в процессах генерации синглетного кислорода. Благодаря этим свойствам кластерные комплексы молибдена могут найти ряд приложений в областях биологии и медицины, например, в качестве агентов для биовизуализации или фотодинамической терапии, или в комбинации этих методов – тераностике. Однако использование данных комплексов напрямую в биологических системах затруднено в связи с их низкой устойчивостью в водной среде при биологических pH. Одним из методов решения данной проблемы является включение комплексов в органическую или неорганическую матрицу, что позволит ограничить их контакт с окружающей средой.

Диоксид кремния давно вошел в обиход ученых как удобная матрица для получения функциональных материалов. В связи с этим, очевидно, что методы получения частиц диоксида кремния различной морфологии хорошо изучены.

В данной работе для получения частиц диоксида кремния, допированных кластерным комплексом $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6\}]$, было выбрано два подхода: метод Штобера для получения

микрочастиц с диаметром ~ 500 нм и метод обратной микроэмульсии для получения наночастиц с диаметром ~ 50 нм. Выбранными методами был получен ряд материалов с различным содержанием кластерного комплекса. Для всего спектра материалов были изучены люминесцентные свойства и эффективность генерации синглетного кислорода. На основании полученных данных был проведен анализ влияния размера частиц и содержания кластерного комплекса на люминесцентные свойства материалов. Было показано, что для обоих типов частиц при увеличении концентрации кластерного комплекса наблюдается закономерное увеличение фотофизических характеристик с последующим их уменьшением, что связано с эффектом концентрационного тушения. Причем наилучшие характеристики как для микрочастиц, так и для наночастиц, были зарегистрированы для материалов с одинаковой концентрацией кластерного комплекса, однако для наночастиц значения оказались выше примерно в два раза (максимальное значение абсолютного квантового выхода для микрочастиц – 8 %, для наночастиц – 12 %). Изучение эффективности генерации синглетного кислорода показало, что наночастицы показывают большую степень конверсии кислорода (~ 7 %) в сравнении с микрочастицами (~ 3 %), что связано с закономерным увеличением площади поверхности материала при уменьшении размеров частиц. Таким образом, можно сказать, что уменьшение размеров частиц материала положительно сказывается как на люминесцентных свойствах материала, так и на эффективности генерации синглетного кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-14-00192)

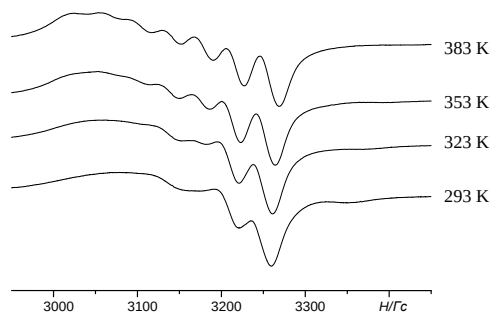
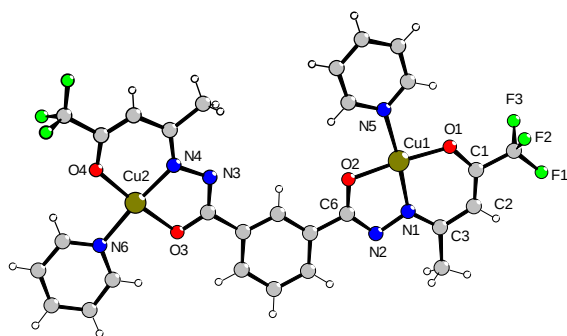
ЭФФЕКТЫ СПЕЙСЕРИРОВАНИЯ В ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.Ф. Шultzин, О.В. Конник, А.Н. Гусев

Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия
shulvic@gmail.com

Разделение фрагментов молекулы протяженной группой атомов (спейсером) широко применяют в биоорганической химии при конструировании низкомолекулярных биорегуляторов. Эффекты спейсирования координационных полиэдров в координационной химии малоизучены. Тем не менее, можно наметить основные направления спейсерного подхода к регулированию свойств координационных соединений:

1. Управление магнитным поведением парамагнитных комплексов за счет изменения длины и природы спейсера. Этот прием лучше всего изучен на примере спейсированных биядерных комплексов меди(II), в спектрах ЭПР которых часто наблюдается сигнал из семи линий СТС за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя ядрами меди (см. рисунок 1).



$$g = 2,113; a_{\text{Cu}} = 37,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}; \\ J = 0,37 \text{ cm}^{-1}$$

Рис. 1. Структура и спектр ЭПР раствора комплекса меди(II) с ацилдигидразоном 1,3-бензолдикарбоновой кислоты и ТФА

2. Управление интенсивностью люминесценции биядерных комплексов лантанидов с ацилгидразонами алифатических дикарбоновых кислот, построенных по типу тройного геликата (см. рисунок 2).

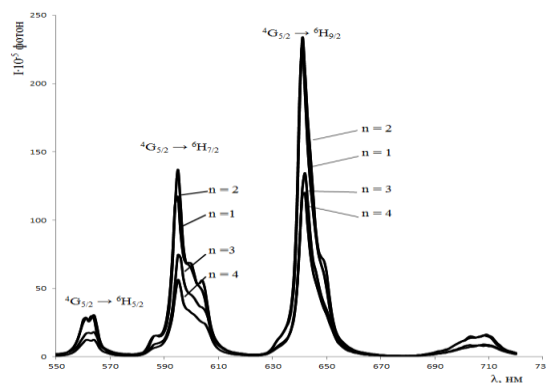
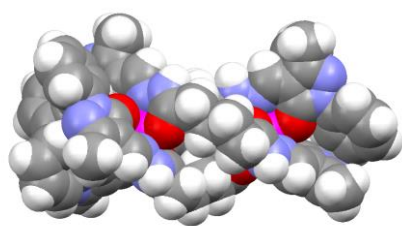


Рис. 2. Упаковка спейсеров в тройную спираль в биядерных комплексах лантанидов с диацилгидразонами 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-она и спектры люминесценции биядерных комплексов самария $[\text{Sm}_2\text{L}_3] \cdot n\text{Solv}$

3. Управление магнитными свойствами высокосимметричных полиядерных комплексов лантанидов (см. рисунок 3).

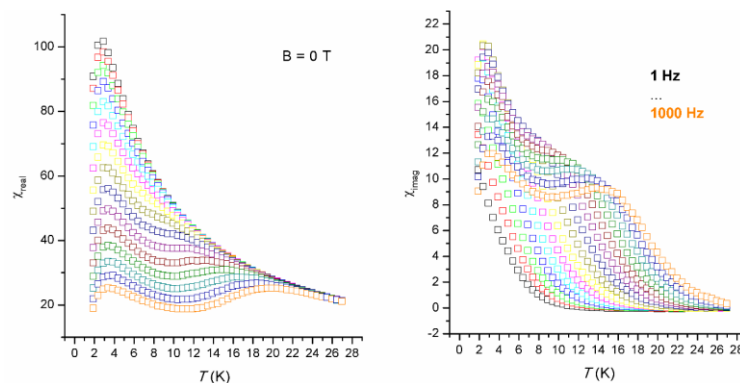
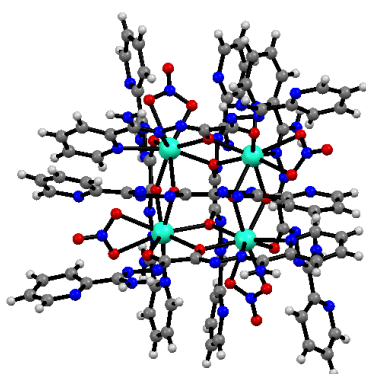


Рис. 3. Структура и частотная зависимость магнитной восприимчивости тетраядерного комплекса диспрозия с бис(пиколиламидразоном) щавелевой кислоты

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-03-02769 и 16-03-00386) и Министерства образования и науки (базовая часть государственного задания в сфере научной деятельности, проект 3874).

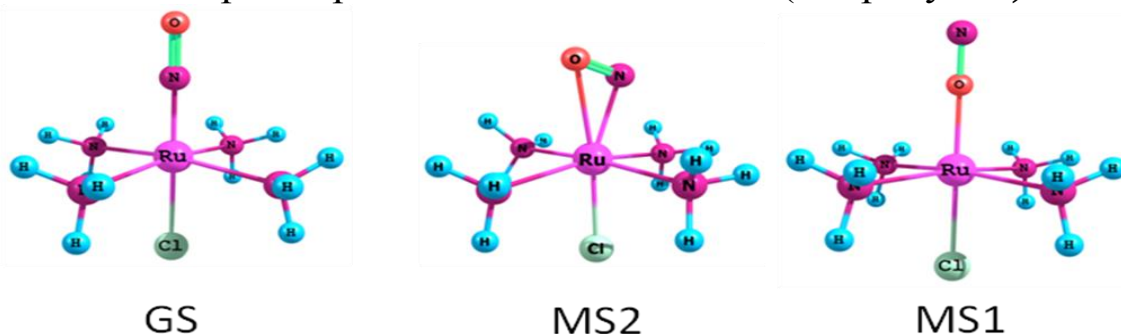
ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С КООРДИНИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ АММИАКА И ПИРИДИНА

Р.Д. Ямалетдинов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
ruslan712@gmail.com*

Активное изучение химии нитрозокомплексов рутения связано с перспективой применения этих соединений в качестве прекурсоров биологически активных препаратов, а также создания полифункциональных фотоактивных материалов.

Перспектива создания фотоактивных материалов из нитрозокомплексов основывается на явлении обратимой связевой изомерии. В основном состоянии (GS) группа NO координирована к центральному атому металла атомом азота. При облучении светом определенной длины волны основное состояние может переходить в два метастабильных: MS1 – группа NO координирована атомом кислорода или MS2 – NO координирована обоими атомами (см. рисунок).



Различные изомеры комплексной частицы
 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$

Объединение экспериментальных исследований метастабильных состояний, в которые комплекс переходит при облучении светом, и квантово-химических расчетов позволило нам прояснить механизм фотоизомеризации, определить влияние лигандов на изменение координации NO и сделать практические предложения по контролированию активационного барьера.

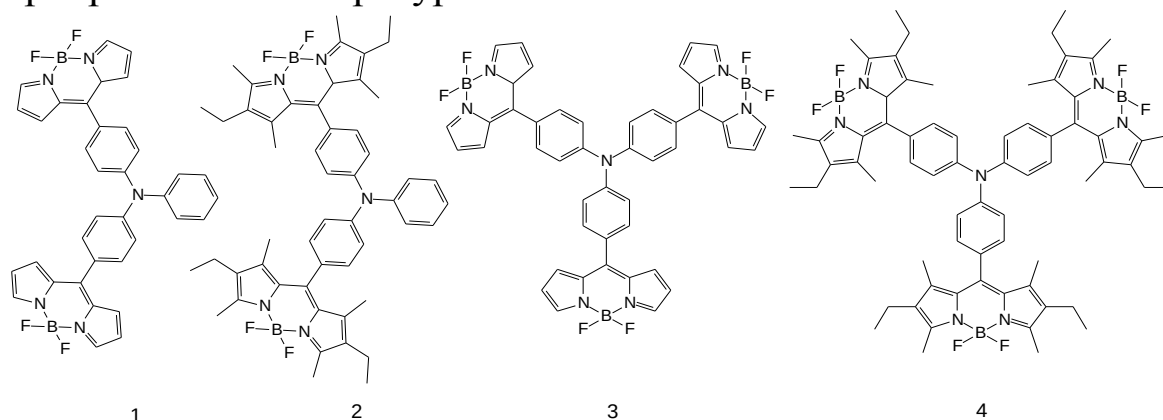
ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ НЕСКОЛЬКИХ BODIPY ДОМЕНОВ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ БОРДИПИРРИНОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

*Е.А. Банакова, Е.Е. Молчанов, М.В. Шипалова,
Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев*

*Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
liza.banakova@gmail.com*

Борфторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) давно зарекомендовали себя как эффективные люминесцентные сенсоры.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектральных характеристик бордипирриновых люминофоров, содержащих в своем составе несколько BODIPY доменов (см. рисунок). Для этого был проведен синтез соединений, сочетающих в одной структуре два или три BODIPY домена, с целью увеличения интенсивности изменения аналитического сигнала при увеличении pH среды. Соединения синтезированы по методике *one pot*, что позволило повысить выход целевого продукта. Полученные BODIPY выделены, очищены методом гель-проникающей хроматографии, идентифицированы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, MALDI TOF-спектрометрии. Определены фотофизические свойства этих соединений в органических растворителях различной природы в условиях варьирования температуры.



Структурные формулы исследуемых бордипирриновых
люминофоров

При спектрофотометрическом анализе свойств исследуемых соединений среднее значение молярного коэффициента поглощения для индивидуальных BODIPY, составляющее около 60000 л/(моль·см), увеличивается с добавлением в состав молекулы дополнительных BODIPY доменов до 150000 л/(моль·см), а в некоторых растворителях еще больше. Определено влияние растворителей различной природы на проявление соединениями спектральных характеристик.

Изучено изменение спектральных характеристик в условиях варьирования температуры. В соответствии с данными для мономерного фенил-замещенного BODIPY при идентичных изменениях температуры падение флюоресценции составляет порядка 20 %, когда для наших соединений оно – около 10 %, что свидетельствует о влиянии отдельных BODIPY доменов друг на друга. В работе обсуждается возможность взаимодействия отдельных BODIPY доменов друг с другом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-03-01028, № 15-33-20002), а также гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-8835.2016.3).

СИНТЕЗ НОВЫХ ТЬ(III)-СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ДЕКОРИРОВАННЫХ Ag(0)

**С.Л. Беспалова¹, О.Д. Бочкова², С.В. Федоренко², М.Е. Жилкин¹,
И.Р. Низамеев², А.Р. Мухаметшина¹, А.Р. Мустафина²**

¹*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, г. Казань,
Россия*

²*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
Казань, Россия*

sveta.bespalova.93@mail.ru

В настоящее время большой интерес представляют многофункциональные наночастицы, которые обладают одновременно химическими, фотофизическими, каталитическими или электрохимическими свойствами. Ag(0) наночастицы привлекают внимание исследователей в связи с их сенсорными и каталитическими свойствами. В растворе они термодинамически неустойчивы, их стабилизация Ag(0) наночастиц путем фиксации их на силикатных наночастицах имеет ряд преимуществ. Силикатные наночастицы характеризуются биосовместимостью, хорошей диспергируемостью в водной среде и физико-химической стабильностью. Силикатные наночастицы на основе комплексов

ТЬ(III) с *пара*-сульфонатотиакаликс[4]ареном (ТьTCAS) обладают интенсивной люминесценцией.

В данной работе получены аминосиликатные наночастицы, покрытые наночастицами серебра и содержащие комплекс ТьTCAS внутри полимерной матрицы. Предложен метод и механизм равномерного покрытия силикатной поверхности серебряными наночастицами под действием пероксида водорода. Полученные силикатные наночастицы сохраняют свою интенсивную люминесценцию и имеют люминесцентный отклик на некоторые серосодержащие субстраты. Наночастицы охарактеризованы методами ПЭМ, УФ и люминесцентной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00112 мол_а

КОМПЛЕКСЫ РЕНИЙ(V)ПОРФИРИНОВ С ПИРИДИНОМ И С ПИРИДИЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ПИРРОЛИДИНИЛ C₆₀ ФУЛЛЕРЕНА

Н.Г. Бичан, Е.Н. Овченкова, Т.Н. Ломова

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской
академии наук, г. Иваново, Россия
bng@isc-ras.ru*

Направленное замещение и присоединение по аксиальной оси металлопорфиринов специфических лигандов: биоактивных органических оснований, макромолекул, таких как производные пирролидинилфуллеренов, позволяет сконструировать супрамолекулы, способные к индуцированному разделению заряда, что перспективно с точки зрения разработки фотоактивных материалов для преобразования солнечной энергии [1]. Разнообразные возможности модификации комплексов порфиринов с металлами с высокой координационной ёмкостью, в частности с рением(V), делают их перспективными платформами для формирования на их основе донорно-акцепторных систем.

В докладе рассмотрены реакции комплексов (5,15-бис(4'-метоксифенил)-3,7,13,17тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфинато) рения(V) с пиридином (Py) и с 2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-ил)метилпирролидинил-[3',4':1,2][60]фуллереном Py₃F.

Реакция O=Re(Cl)P с пиридином изучена спектрофотометрическим методом молярных отношений в среде толуола при 298 К, при постоянной концентрации комплекса рения(V) ($2,03 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и различными концентрациями пиридина ($8,23 \cdot 10^{-5}$ – 3,1 моль/л). Было обнаружено, что реакция протекает в 2 стадии, выделяются два семейства спектральных кривых, в которых сохраняются изобестические точки соответственно при 507 нм и 487 нм. Анализ зависимостей $\lg I - \lg C_{Py}$ позволяет определить число молекул Py, участвующих в равновесии. При малых концентрациях Py ($8,23 \cdot 10^{-5}$ – $6,20 \cdot 10^{-2}$ моль/л) для первой равновесной стадии

определены стехиометрическое соотношение комплекс:Ру 1:1 и константа равновесия K_1 , равная $(4,7 \pm 1,1) \cdot 10^2$.

Вторая равновесная стадия наблюдается при концентрациях Ру $8,68 \cdot 10^{-2}$ – $11,17$ моль/л и характеризуется значительно меньшей константой K_2 , равной $(9,7 \pm 2,5) \cdot 10^{-2}$ л²/моль², стехиометрическое соотношение комплекс:Ру 1:2.

Для дальнейшего изучения возможности формирования донорно-акцепторных диад были выбраны $O=Re(OPh)P$ и $O=Re(OH)P$.

В ЭСП $O=Re(PhO)P$ в CH_2Cl_2 при добавке Ru_3F во времени полоса переноса заряда при 477 нм постепенно смещается до 513 нм. Такие же спектральные изменения наблюдаются при добавлении Ru_3F в раствор в CH_2Cl_2 $O=Re(OH)P$. Изменения ЭСП аналогичны представленным в работе [2] при формирования донорно-акцепторной диады на основе $O=Re(PhO)MPOEP$. Количественные характеристики изученных реакций представлены в докладе.

На основании проведенных исследований можно заключить, что синтезированные комплексы рения являются активными в практически важных реакциях присоединения по аксиальной оси биоактивных органических оснований и сильных электронных акцепторов – пиридил-замещенных пирролидино[60]фуллеренов.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований»

1. Koeppel R., Troshin P.A., Fuchsbaue, Lyubovskaya R.N., Sariciftci N. S. Photoluminescence Studies on the Supramolecular Interactions Between a Pyrrolidinofullerene and Zinc-Phthalocyanine Used in Organic Solar Cells // Full. Nanotub. Carb. Nanostr. 2006., V. 14., P. 441–446.

2. Тюляева Е.Ю., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н., Семейкин А.С. Вариации в функциональном замещении макрогетероцикла и строение стабильных форм рений(V) порфиринов // ЖОрХ. 2014., Т. 50., № 9., С. 1376–1383.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ АПОРФИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ ГЛАУЦИНА И ПОЛУЧЕННОГО В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ДЕС-ГЛАУЦИНА

***Н.И. Борисенко, Е.В. Ветрова, С.С. Хазриева, О.В. Филонова,
А.В. Лекарь, Е.В. Максименко, А.Ф. Бугаева***

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

Vetrova-ev@yandex.ru

Природный апорфиновый алкалоид глауцин – (S)- N- метил-1,2,7,8-тетраметоксидибензо[de,g]октагидрохинолин, выделяемый из мачка желтого, обладает широким спектром биологической активности. В последнее время активно развиваются исследования по оптимизации методов получения производных апорфина, с целью получения новых фармакологически активных препаратов и снижения их токсичности. С использованием субкритической воды в НИИ ФОХ ЮФУ разработан метод получения фенонтренового соединения – дес-глауцина – (д-ГЛ) из глауцина (ГЛ) [1]. Дес-глауцин (1-[2-(N-метиламиноэтил)]-3,4,6,7-тетраметоксифенантрен) обладает высокой фармакологической активностью и меньшим токсическим эффектом по сравнению с глауцином.

Цель данной работы изучение антиоксидантной активности природных апорфиновых алкалоидов глауцина (ГЛ) и полученного в субкритической воде дес-глауцина (д-Гл). Антиоксидантную активность алкалоидов изучали в антирадикальной реакции с ДФПГ (1,1-дифенил-2-пикрилгидразида) и билюминесцентным методом. ДФПГ является стабильным свободным радикалом и при смешивании с ГЛ или д-ГЛ, восстанавливается и переходит в стабильную нерадикальную форму, процесс восстановления сопровождается изменением оптической плотности в области 517 нм. В работе изучена скорость изменения оптической плотности ДФПГ ($\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ нм}$) в присутствии разных концентрациях ГЛ и д-ГЛ.

Показано, что скорость реакции дес-глауцина с ДФПГ в несколько раз выше, чем для глауцина. Влияние дес-глауцина также сопровождается большими изменениями в спектре

поглощенияДФПГ и эффект увеличивается с ростом концентрации алкалоида. Результаты расчетов антиоксидантной активности глауцина и дес-глауцина подтверждают значительное превосходство дес-глауцина в антиоксидантной активности по сравнению с глауцином.

Для анализа биологического действия ГЛ и д-ГЛ на бактериальные клетки использовали рекомбинантные биолуминесцентные штаммы *E.coli*, содержащие промоторы soxS, чувствительные к окислительному повреждению. *In vivo* супероксид-устраняющую активность ГЛ и д-ГЛ оценивали по снижению индукции Sox-оперона *E.coli* (MG1655 pSoxS_lux), вызванной обработкой бактерий перекисью водорода (H₂O₂). Результаты показали, что при добавлении алкалоида в тестовую систему с перекисью происходит значительное ингибирование индукции Sox-оперона, вызываемое H₂O₂, что приводит к уменьшению интенсивности биолуминесценции. Как для глауцина, так и дес-глауцина получены высокие значения протекторной активности по сравнению с другими, ранее изученными антиоксидантами. Результаты подтверждают возможность использования апрофиновых алкалоидов в качестве дополнительной неферментативной антиоксидантной системы для защиты живых организмов в условиях окислительного стресса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания по проекту № 1895 и, частично, (С.С. Хазриева) Гранта Президента РФ для государственной поддержки Ведущих научных школ НШ-8201.2016.3

1. Borisenko S.N., Bicherov A.V., Pavlyuk O.V. et. al. Development of a method for des-glaucine production in a subcritical water medium // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009., V. 3., № 8., P. 1131–1133.

2. Zavilgelsky G.B., Kotova V.Yu., Manukhov I.V. Action of 1,1-dimethylhydrazine on bacterial cells is determined by hydrogen peroxide. // Mutation Research. 2007., V. 634., P. 172–176.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЛИКОЗИДОВ СОЛОДКИ И ПЛЮЩАСО СТРЕПТОЦИДОМ

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

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

Vetrova-ev@yandex.ru

Известно, что снижение терапевтических доз лекарственных веществ и пролонгирование действия возможно при их комплексообразовании растительными гликозидами [1, 2]. В качестве перспективных комплексообразователей в работе изучены тритерпеновые гликозиды корня солодки и плюща: глицирризиновой кислоты (1) и хедерогенинов плюща: α -хедерина, (3-О- α -L-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-О- α -L-арабинопиранозидхедерагенина) (2) и хедерасапонина С (3), (3-О- α -L-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-О- α -L-арабинопиранозил-28-О- α -L-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 6)-О- β -D-глюкопиранозидхедерагенина [3]. Стрептоцид (СТЦ) относится к группе сульфаниламидных лекарственных препаратов. Он плохо растворим в воде. Оказывает противомикробное действие по отношению к стрептококкам, гонококкам, кишечной палочке и прочим бактериям.

Комплексы получали путем смешивания растворов, содержащих различные соотношения гликозидов и стрептоцида (в молярном соотношении). Использовали растворитель – смесь 70 % водного раствора C_2H_5OH и $CHCl_3$ в соотношении 3:1, по объему. Полученную смесь выдерживали при 40 °С в течение 1,5 ч при постоянном перемешивании. Органические растворители отгоняли в вакууме.

Масс-спектрометрические измерения осуществлены на спектрометре «BrukerDaltonicsmicrOTOFQ» с прямым вводом пробы и ионизацией электрораспылением. Детектирование отрицательных и положительных ионов осуществлялось в интервале от 50 до 3000 Да с точностью не менее $1 \cdot 10^{-2}$ Да. Результаты масс-спектрометрии в сочетании с данными

УФ-, видимой спектрофотометрии однозначно доказывают образование супрамолекулярных структур в (1)-СТЦ, (2)-СТЦ и (3)-СТЦ.

В ходе работы было установлено, что наиболее устойчивым является комплекс, в котором молярное отношение гликозида и стрептоцида составляет 1:1. Для сапонины **2** в масс-спектрах дополнительно зарегистрированы гетерогенные супрамолекулярные комплексы с СТЦ в составе 2:1 и 2:2, что указывает на большую эффективность связывания СТЦ по сравнению с **1** и **3**.

Полученные результаты открывают перспективу создания новой формы антибактериального препарата СТЦ с использованием тритерпеновых гликозидов плюща и корня солодки.

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

1. Толстикова Т.Г., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. На пути к низкодозным лекарствам // Вестник РАН. 2007., Т. 77., № 10., С. 867–874.

2. Vetrova E.V., et al. Study of molecular complexation of glycyrrhizic acid with chloramphenicol by electrospray ionization mass spectrometry // J. Natur. Scien., Biol. Med. 2015., V 6., P. 40–43.

3. Lekar A.V., Vetrova E.V., Borisenko N.I., et al. Mass spectrometric study on plant glycosides molecular complexation with streptocid (sulfanilamide) // Russian J Bioorg Chem. 2012.; V. 38., P. 749–752.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ АГЛИКОНА ГЛИЦИРРЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ГИПОГЛИКЕМИЧЕСКИМИ ПРЕПАРАТОМ БЕНЗИМИДОЗОЛОМ

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

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

Vetrova-ev@yandex.ru

Интерес к производным бензимидазола (БМЗ) обусловлен их высокой биологической активностью и широким спектром действия (спазмолитическим, антиагрегационным, гипотензивным, антиоксидантным, гипогликемическим т.д.). В частности, дигидрохлорид 9-диэтиламиноэтил-2,3-дигидроимидазо[1,2-а]бензимидазол обладает выраженными гипогликемическими свойствами (влияет на секрецию инсулина и утилизацию глюкозы в периферических тканях) и оказывает антиагрегантное действие (производит определенный эффект деагрегации тромбоцитов) [1].

Цель данной работы состояла в изучении и сравнении супрамолекулярных комплексов глицирризиновой кислоты (ГК) и её агликона глицирретиновой кислоты (ГЛК) с производным бензимидазола (на примере дигидрохлорида 9-диэтиламиноэтил-2,3-дигидроимидазо[1,2-а]бензимидазола) (БМЗ) с использованием метода масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Для определения состава комплексов ГК и ГЛК с БМЗ получены масс-спектры для образцов, синтезированных с различным мольным соотношением хозяин:гость. При использовании ГК в качестве комплексообразующего агента в масс-спектрах положительных ионов зарегистрировано образование нековалентных комплексов с БМЗ в составе 1:1, 2:1, 3:1, 3:2 и 4:1 [2]. Комплексы зарегистрированы в виде протонированных и катионизированных Na^+ и K^+ ионов. Связывание БМЗ молекулами ГЛК приводит к образованию супрамолекулярных комплексов, имеющих в составе от 3 до 7 молекул ГЛК и одну молекулу БМЗ (3:1, 4:1, 5:1, 6:1 и 7:1). Таким

образом, показано, что процессы самоассоциации ГЛК и связывания БМЗ являются конкурирующими. В отсутствии дополнительного источника катионов преимущество имеют процессы комплексообразования БМЗ.

При этом, увеличение мольной доли ГЛК (или ГК) в образцах приводит к увеличению интенсивности пиков соответствующих гетерогенным комплексам с БМЗ.

Можно ожидать проявления новых фармакологических свойств у гетерогенных супрамолекулярных комплексов БМЗ, создаваемых на основе ГК или ГЛК, как за счет возможного улучшения биодоступности, так и за счет синергетических эффектов.

Полученные результаты позволяют рассматривать ГК и ГЛК в качестве перспективных комплексообразующих агентов при создании новых лекарственных форм БМЗ, а масс-спектрометрию как быстрый и надежный метод для регистрации состава супрамолекулярных комплексов при производстве новых низкодозных лекарственных форм.

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

1. Spasov A., Yozhitsa I.N., Bugaeva L.I., Anisimova V.A. Benzimidazole derivatives: spectrum of pharmacological activity and toxicological properties // *Pharmaceutical Chemist. J.* 1999., V. 33., № 5., P. 232–243.

2. Borisenko S.N., Lekar A.V., Vetrova E.V., Borisenko N.I. Mass Spectrometry of supramolecular complexes of Glycyrrhizic acid and benzimidazole derivatives // *Chemistry of Natural Compounds.* 2013., V. 49., № 5., P. 969 – 971.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АНТИБИОТИКА ЛЕВОМИЦЕТИНА С САПОНИНАМИ СОЛОДКИ И ПЛЮЩА

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

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

Vetrova-ev@yandex.ru

Левомецетин (**ЛВ**) (хлорамфеникол) относится к антибиотикам широкого спектра действия. Его применяют для лечения брюшного тифа, сальмонеллеза, бруцеллеза, менингита, хламидиозов, глазных инфекций, гнойных ран и других заболеваний [1]. Но, не смотря на широкий спектр действия, препарат может оказывать токсическое действие на кроветворную систему, вызывать психомоторные расстройства, спутанность сознания, галлюцинации, аллергические реакции, снижать слух и зрение, подавляет микрофлору кишечника.

Снижению побочных эффектов способствует уменьшение терапевтической дозы препарата за счет создания новых лекарственных форм левомецетина, основанных на использовании супрамолекулярных комплексов с растительными гликозидами на примере сапонина солодки [2] и плюща [3].

Обсуждаются данные по масс-спектрометрии молекулярных комплексов глицирризиновой кислоты (**1**) и хедерогенинов плюща. α -хедерина (3-О- α -L-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-О- α -L-арабинопиранозид хедерагенина) (**2**) и хедерасапонина с (**3**) (3-О- α -L-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-О- α -L-арабинопиранозил-28-О- α -L-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)-О- β -D-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 6)-О- β -D-глюкопиранозид хедерагенина [3]. Результаты масс-спектрометрии в сочетании с данными УФ-, видимой спектрофотометрии однозначно доказывают образование супрамолекулярных структур в (**1**)-ЛВ, (**2**)-ЛВ и (**3**)-ЛВ.

В системе (**1**)-ЛВ зафиксирован пик однозарядного иона с m/z 1143, который приписан комплексу $[M^1 + M^{ЛВ} - H]$ [2].

Тогда как, в системе **(2)-ЛВ** зафиксирован характеристический пик иона с m/z 1071,7, который приписан гетерокомплекса **(2)-ЛВ** $[M^2+M^{ЛВ}-H]^-$. Его относительная интенсивность составляет 7,4 %. Комплекс α -хедерина с левомецетином оказался наиболее устойчивым среди изученных комплексов этого гликозида с парацетамолом и стрептоцидом.

Показано, что молекулярный комплекс левомецетина с монодесмозидным гликозидом α -хедерином оказался наиболее устойчивым и более склонен к комплексообразованию с левомецетином за счет наличия свободной карбоксильной группы в его агликонной части.

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР МС) для быстрого анализа молекулярных комплексов антибиотиков с растительными тритерпеновыми сапонинами.

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

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства. Изд. 13-ое в 2
Харьков: Торсинг. 1997., Т. 2., 592 с.

2. Vetrova E. V., at al. Study of molecular complexation of glycyrrhizic acid with chloramphenicol by electrospray ionization mass spectrometry // J. Natur. Scien. Biol. Med. 2015., V 6., P. 40–43.

3. Зузук Б.М., Куцик Р.В., Зузук Л.И. Плющ вьющийся *Hedera helix* L. // Провизор. 2003., № 12., С. 13–14.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВЯЗЫВАНИЯ ГЛИЦИРРЕТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ АНТИБИОТИКА СТРЕПТОМИЦИНА

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

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

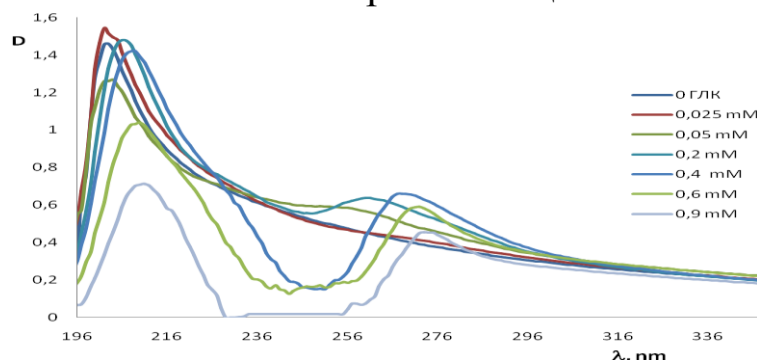
Vetrova-ev@yandex.ru

Актуальность представленных исследований обусловлена тем, что стрептомицин (СТ) эффективен при лечении самых различных заболеваний, вызываемых грамположительными, грамотрицательными и кислотоустойчивыми бактериями. Особенно эффективен СТ к возбудителю туберкулеза *Mycobacterium tuberculosis hominis*. Но, наряду с высокой эффективностью при лечении инфекционных заболеваний, использование СТ сопровождается сильными токсическими эффектами, также для антибиотика характерно чрезвычайно быстрое привыкание к нему бактерий и выработка стрептомициноустойчивых форм, что приводит к необходимости повышения доз препарата и усилению негативных эффектов. Решением данной проблемы может быть создание новой формы антибактериального препарата в виде комплексов с глицирретиновой кислотой (ГЛК), что позволит снизить побочные эффекты и увеличить биодоступность препарата [1].

Целью данного исследования было изучение связывания тритерпеноидом растительного происхождения – глицирретиновой кислотой – широко используемого антибиотика стрептомицина с целью создания новой молекулярной формы антибактериального препарата.

Спектры поглощения СТ при разных концентрациях ГЛК представлены на рисунке. При добавлении ГЛК регистрировали смещение максимума поглощения СТ от 203 нм (при ГЛК = 0 мМ) до 210 нм (ГЛК = 0,9 мМ). Кроме того, с ростом концентрации ГЛК в образце зарегистрировано формирование дополнительного пика в спектре поглощения СТ в

области 260 – 270 нм. При добавлении 0,05 мМ ГЛК появилось плечо в области 260 нм в спектре поглощения СТ.



Спектры поглощения стрептомицина СТ (0,1 мМ) при разных концентрациях ГЛК

При увеличении концентрации ГЛК до 0,4 мМ и выше зарегистрирован пик с $\lambda_{\max} = 270$ нм. Дальнейшее увеличение концентрации ГЛК приводит к смещению $\lambda_{\max}$ в длинноволновую область, и при концентрации 0,9 мМ максимум поглощения достигает $\lambda_{\max} = 273$ нм. Сдвиг полос поглощения комплекса в длинноволновую область, а также появление нового пика поглощения в области 260 – 270 нм при концентрациях ГЛК от 0,05 до 0,9 мМ указывают на то, что с ростом концентрации ГЛК происходит укрупнение комплекса с СТ и изменение его стехиометрии. На основе изменения оптической плотности в максимуме поглощения СТ ($\lambda_{\max} = 203$ нм) с использованием формулы Бенеси-Хилдебранда рассчитана константа стабильности комплекса ($K = 1,4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-2}$), величина которой указывает на высокую устойчивость супрамолекулярных гетерогенных комплексов ГЛК-СТ, что открывает перспективы создания новой формы антибактериального препарата на основе ГЛК.

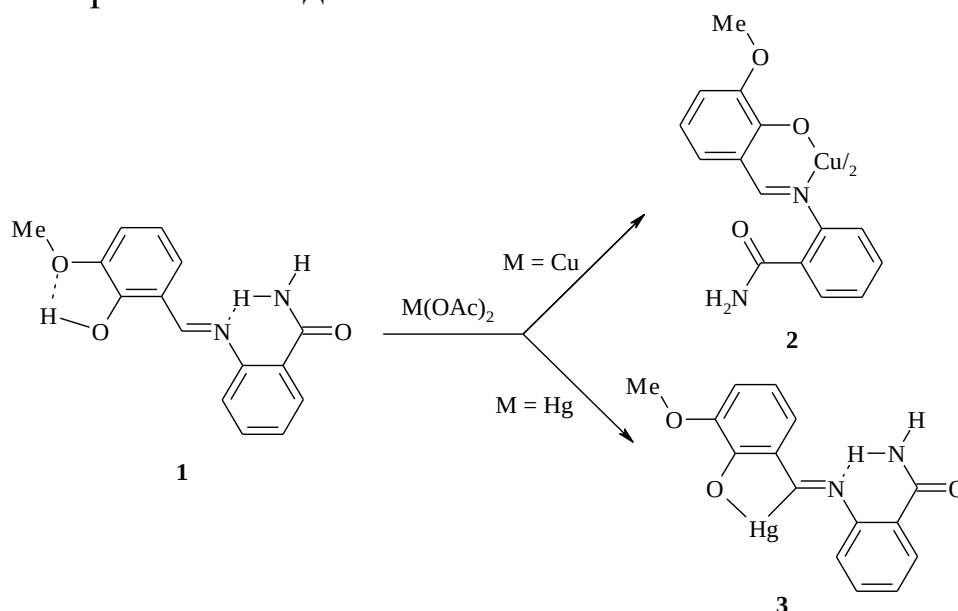
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания по проекту № 1895.

1. Silva Jr. W.F., et al. Combination of extracts from *Aristolochia cymbifera* with streptomycin as a potential antibacterial drug // SpringerPlus. 2013., V. 2., P. 430–437.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИМИНА 3-МЕТОКСИСАЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И АНТРАНИЛАМИДА С ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Г.С. Бородкин, И.С. Васильченко, И.Г. Бородкина,
А.В. Бичеров, С.Б. Зайченко, Ю.Ф. Мальцев, А.С. Бурлов
НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону
nmr@ipoc.sfedu.ru*

Хотя альдимины антраниламида типа **1** известны в течение некоторого времени, их комплексообразование с переходными металлами ранее исследовано не было.



Нами показано, что образование комплексов большинства ионов переходных металлов с имином **1** практически не происходит, что, по-видимому, связано с необычным «развернутым» строением данного азометина. Однако в реакции **1** с ацетатом двухвалентной меди образуется хелат **2**. С другой стороны, взаимодействие **1** с ацетатом двухвалентной ртути идет по пути цикломеркурирования и приводит к ртутьорганическому соединению **3**.

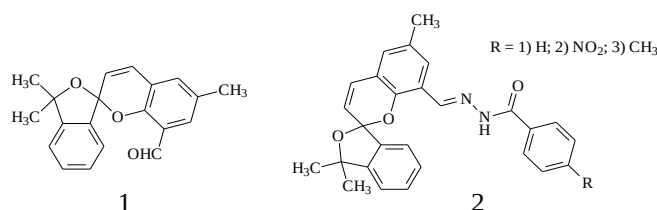
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проектная часть государственного задания тема № 4.967.2014/К)

НОВЫЕ ГИДРАЗОНЫ СПИРОПИРАНА РЯДА 3,3-ДИМЕИЛ-[2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2,1-[2]-ОКСАИНДАНА] КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И КВАНТОВО- ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

А.О. Буланов, Ю.П. Туполова, Т.В. Швыдко, Е.Е. Танаева
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
bob_1999@mail.ru

Комплексные соединения, содержащие спиропирановый фрагмент, могут с одной стороны обладать фотохимической активностью, а с другой стороны, введение ионов переходных металлов в состав таких систем позволяет стабилизировать фотоиндуцированную форму и использовать подобные соединения для прикладных целей.

В этой связи нами был синтезирован новый спиропиран, содержащий свободную формильную группу в бензопирановой части молекулы, функционализация которой позволила получить серию гидразонов на его основе.



Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также методами квантово-химического моделирования.

Нами были проведены квантово-химические расчеты с целью моделирования электронного и пространственного строения нового спиропирана, в том числе его электронных спектров, а также гидразонов на его основе. Исследованы ацидохромные свойства гидразонов и реакция их комплексообразования с ионами солей переходных металлов в растворе. Также изучены магнитные свойства моно- и биядерных комплексных соединений гидразонов выделенных в аморфном виде.

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

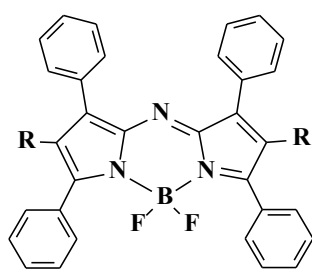
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЗА-BODIPY В РАСТВОРАХ

Н.А. Бумагина¹, Е.В. Антина¹, Р.Т. Кузнецова²

¹Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, Россия

*²Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
nad@isc-ras.ru*

В докладе обсуждается влияние тяжелого атома (брома) в 2,6-положениях пиррольных циклов тетрафенилзамещенных аза-дипиррометенов на люминесцентные свойства их комплексов с бором(III) (соединения **1** и **2**) в растворах.



1: R = H, **2:** R = Br

Спектры поглощения комплексов **1** и **2** расположены в видимой и ближней ИК-области с максимумом интенсивной $S_0 \rightarrow S_1$ полосы в диапазоне 643 – 658 нм и высокими коэффициентами экстинкции (79000 л/моль·см в хлороформе). По сравнению с типичными алкилзамещенными BODIPY спектры поглощения **1** и **2** более чем на 100 нм смещены в длинноволновую область, что обусловлено заменой метинового мезо-спейсера на азот и введением в пиррольные ядра четырех фенильных групп, частично вступающих в сопряжение с дипиррометеновой π -системой BODIPY.

BODIPY красители **1** и **2** флуоресцируют в области 666 – 676 нм. Спектры флуоресценции зеркально отражают спектры поглощения со Стоксовыми сдвигами 20 – 28 нм. Наибольший (20 % в этаноле) квантовый выход флуоресценции дает не галогенированный аза-BODIPY **1** ($\lambda_{\text{возб}} = 600$ нм). Вследствие проявления эффекта тяжелого атома интенсивность флуоресценции дибром-замещенного аза-BODIPY **2** уменьшается почти в 10 раз по сравнению с не галогенированным комплексом **1**.

При замораживании раствора в этаноле полоса флуоресценции аза-BODIPY **1** сужается, растет по интенсивности, при этом кроме максимума на 675 нм проявляются колебательные

максимумы на 640, 710 и 740 нм. Долгоживущее излучение проявляется для аза-BODIPY **1** только в виде замедленной флуоресценции с максимумом на 675 нм. При этом из колебательных максимумов в замедленной флуоресценции проявляются только максимальный (675 нм) и самый длинноволновый (740 нм). Это подтверждается совпадением в пределах погрешности времен жизни: 0,6 – 0,7 мс при регистрации на 675 нм и 0,65 мс при регистрации на 740 нм, а также соответствием максимумов полос в спектрах поглощения и возбуждения. При возбуждении в УФ-полосе (310 нм) время затухания замедленной флуоресценции на 675 нм увеличивается в 2 раза и в пределах погрешности совпадает со временем затухания коротковолновой фосфоресценции ($\lambda_{\text{max}} = 505$ нм), характерной для такого возбуждения (1,2 мс).

Как правило, эффект «тяжелого» атома проявляется в уменьшении эффективности флуоресценции и увеличении выхода интеркомбинационной конверсии и фосфоресценции. Однако, для соединения **2** при регистрации на приборе Cary Eclipse фосфоресценция отсутствует, что может быть обусловлено коротким (менее 100 мкс) временем жизни триплетов в этом соединении в результате высокой безызлучательной Т-Т дезактивации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00611 мол_а.

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА 2-(N-ТОЗИЛАМИНО БЕНЗИЛИДЕН)-2'-ИМИНОАЛКИЛПИРИДИНОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

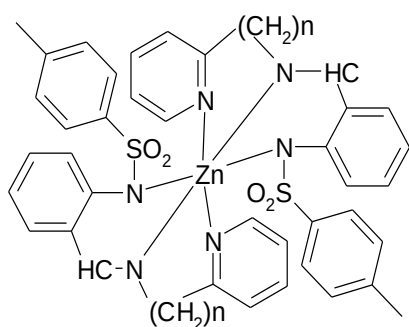
*А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Т.П. Лысакова¹, Н.И. Макарова¹,
Д.А. Гарновский³*

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

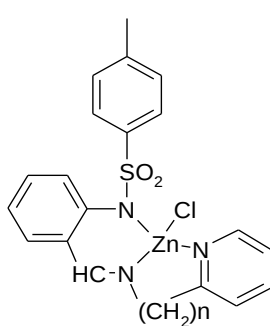
²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

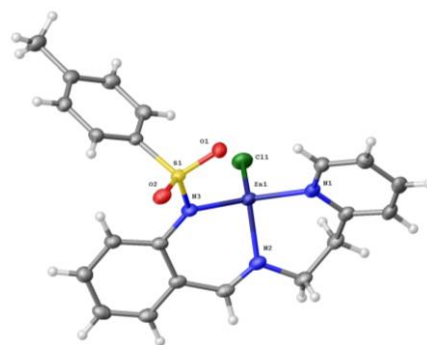
С целью расширения серии люминесцирующих комплексов для эмитирующих слоев OLED синтезирован ряд металлохелатов цинка бидентатных азометиновых лигандов 2-тозиламинобензальдегида и 2-аминоалкилпиридинов: бис-[2-(N-тозиламинобензилиден)-2'-иминоалкилпиридинато] цинк(II) (**Ia,б**) и хлоро-[2-(N-тозиламинобензилиден)-2'-иминоалкил-пиридинато] цинк(II) (**IIa,б**).



Ia,б (n= 1, 2)



IIa,б (n= 1, 2)



IIб

Структура комплекса **IIб** по данным РСА

Строение комплексов **Ia,б**, **IIa,б** подтверждено данными элементного анализа ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Методами квантовой химии в приближении функционала плотности DFT (B3LYP/6-31G(d), программа Gaussian-03) получены структурные параметры оптимизированных молекул комплексов **Ia,б**, **IIa,б**. В рамках метода DT-DFT рассчитаны их ЭСП, характеристики которых оказались близкими к экспериментальным значениям. Строение комплекса **IIб** ZnLCl установлено методом РСА.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) и фотолюминесцентные (ФЛ) свойства **Ia,б**, **IIa,б** исследованы в растворе ДМСО ЭСП растворов **Ia,б**, **IIa,б** в ДМСО характеризуются сходными по форме и положению, но отличающимися по интенсивности, длинноволновыми полосами поглощения с максимумами при 351 (**IIa**, **IIб**) и 353 (**Ia**, **Iб**) нм и молярными коэффициентами экстинкции в максимумах этих полос, принимающими значения 4230, 7770, 5910 и 10640 моль·л⁻¹·см⁻¹ для соединений **Ia,б**, **IIa,б** соответственно.

При УФ-облучении растворы **Ia,б**, **IIa,б** в ДМСО при комнатной температуре люминесцируют. Квантовые выходы ФЛ соответственно равны $\phi = 0,22(\text{Ia})$, $0,28(\text{Iб})$, $0,20(\text{IIa})$, $0,20(\text{IIб})$. Максимумы полос флуоресценции комплексов **IIa** ZnL^1Cl и **Ia** $\text{Zn}(\text{L}^1)_2$ совпадают ($\lambda_{\text{max}} = 451$ нм). Комплексы цинка с шестичленным хелатным узлом с участием азометинового и пиридинового атомов азота: **IIб** ZnL^2Cl и **Iб** $\text{Zn}(\text{L}^2)_2$, также излучают одинаково, но в более коротковолновой области ЭС ($\lambda_{\text{max}} = 435$ нм). Эффективность ФЛ **Iб** и **IIб**, в которых реализуются структуры с четырьмя или двумя шестичленными металлоциклами, в сравнении с **Ia**, **IIa**, в которых реализуется два шести- и два пятичленных цикла или один шести и один пятичленный циклы, приблизительно в полтора раза выше.

Согласно данным РСА в **IIб** пиридиновый атом азота дополнительно координирует к иону цинка, что делает такую структуру более жёсткой. Аналогичная дополнительная координация к цинку атома азота пиридинового типа наблюдается и для комплексов **Ia,б** и **IIa**.

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.742.2014/К).

ХЕЛАТЫ Cu, Ni, Co И Zn С 2-ТОЗИЛАМИНО-ИЛИ ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЁННЫМИ БЕНЗИЛИДЕН-3',4'-ДИМЕТОКСИФЕНИЛЭТИЛИМИНАМИ

*А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Т.П. Лысакова¹, Н.И. Макарова¹,
Д.А. Гарновский³, С.И. Левченко³, Ю.С. Куринная¹*

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,

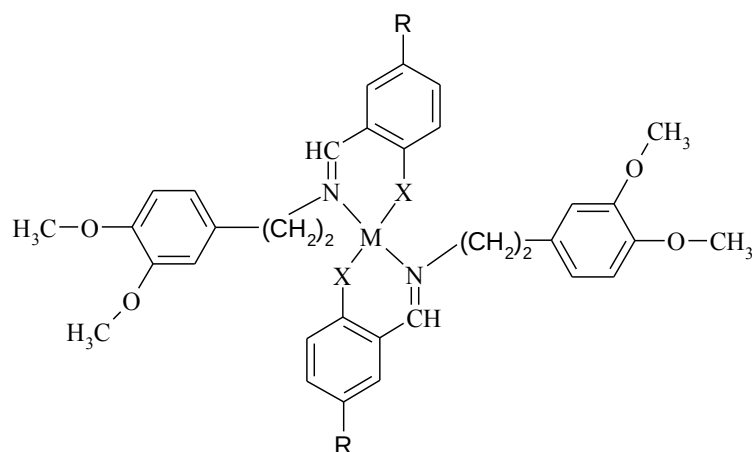
г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физики ЮФУ, *г. Ростов-на-Дону, Россия*

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

anatoly.burlov@yandex.ru

Получена серия металлохелатов бидентатных азометиновых лигандов, производных 2-тозиламинобензальдегида или замещенных 2-гидроксibenзальдегидов и аралкиламинов типа **Ia-г**, **IIa-г**.



X = NTs, M = Cu (**Ia**), Ni (**Iб**), Co (**Iв**), Zn (**Iг**)

X = O, M = Cu (**IIa**), Ni (**IIб**), Co (**IIв**), Zn (**IIг**)

Строение комплексов **Ia-г**, **IIa-г** изучено методами элементного анализа, ИК-, ¹H ЯМР-, рентгеновской спектроскопии поглощения и РСА.

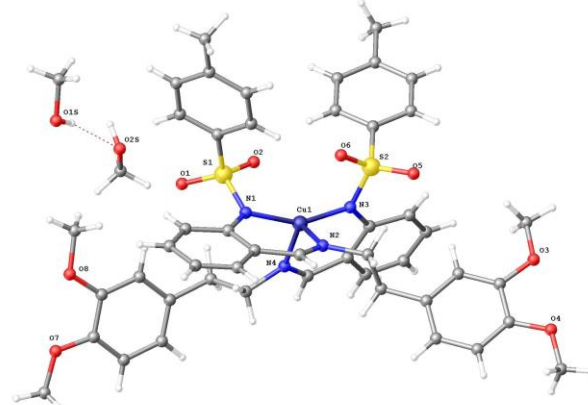
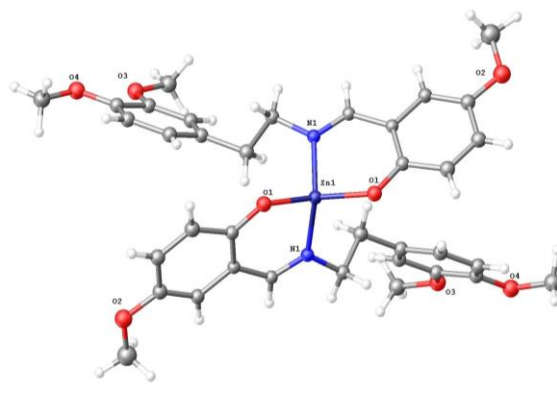
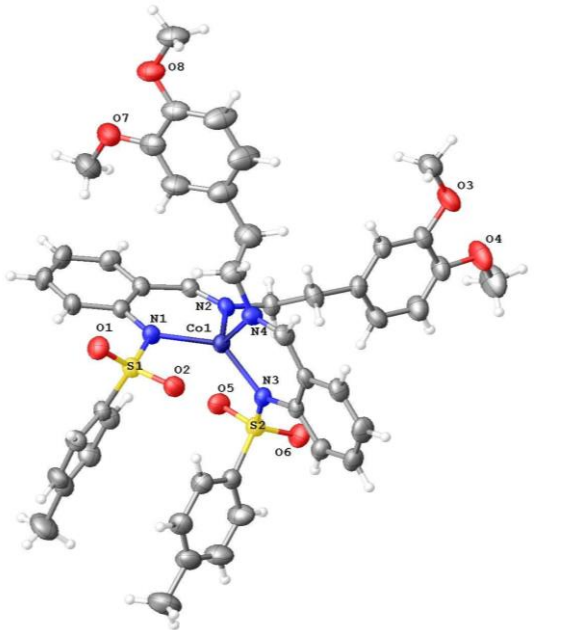
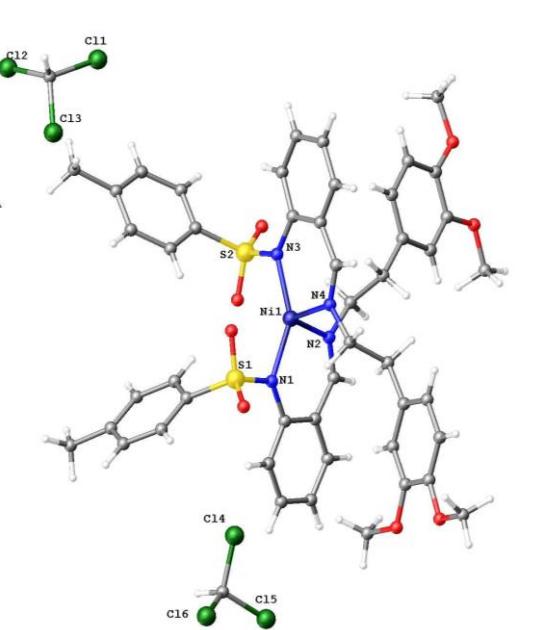
Комплексы цинка **Iг** и **IIг** проявляют фотолуминесцентные свойства и излучают в фиолетовой и синей областях спектра: $\lambda_{\text{фл}} = 427$ нм и $\lambda_{\text{фл}} = 442$ нм с квантовыми выходами флуоресценции 0,33 и 0,36 соответственно и обладают термической стабильностью до температур от 195 до 248 °С.

Кристаллическая структура **Ia,б,в** и **IIг** (R = OCH₃) установлена методом монокристаллической рентгеновской

дифракции. Комплексы **Ia,б,в** являются изоструктурными, координационный центр имеет тетраэдрическое строение N₄.

Все комплексы **Ia,б,в** и **IIa,б,в** парамагнитны. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ соответствуют их тетраэдрическому строению.

Для всех комплексов **Ia-г**, **IIa-г** определено локальное атомное строение координационных полиэдров методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS и XANES). Полученные параметры ближайшего атомного окружения ионов металлов в комплексах находится в хорошем соответствии с данными РСА.

	
Ia, R = H	IIг, R = OCH ₃
	
Iв, R = H	IIб, R = H

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.742.2014/К).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И ЦИНКА С 2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬ-2'-ИМИНО-2' -ЭТИЛ- 1,3-ПРОПАНДИОЛОМ

**А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Т.А. Лысакова¹, В.Н. Хрусталева³,
Я.В. Зубавичус³, Т.В. Лифинцева⁴, Т.А. Мазепина¹,
С.И. Левченко⁵**

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

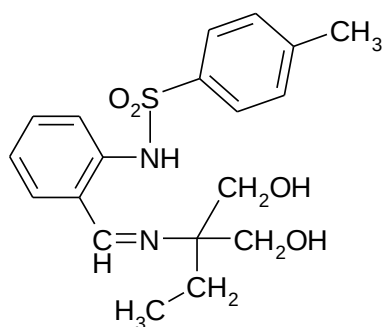
²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

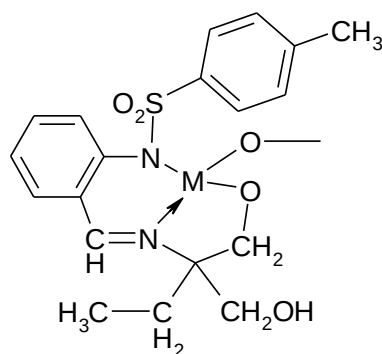
⁴Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

⁵Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
v_vlasenko@rambler.ru

Три- и тетрадентатные азометиновые соединения представляют интерес, так как на их основе могут быть получены би- и полиядерные комплексы, обладающие различными функциональными свойствами. Конденсацией 2-(N-тозиламино)бензаладегида с 2-амино-2-этил-1,3-пропандиолом получен азометин I и биядерные комплексы меди и цинка II а,б на его основе.



I H₃L

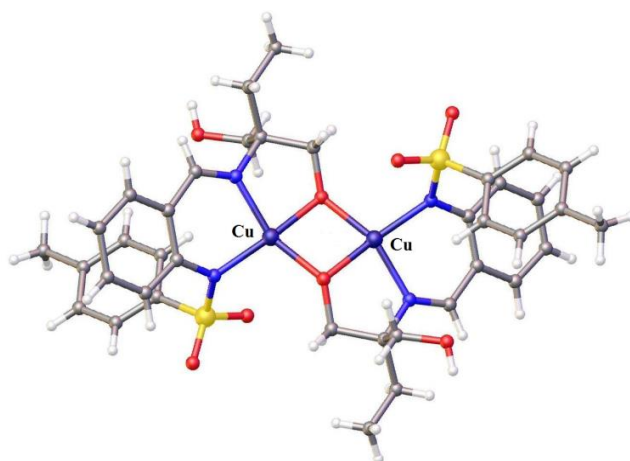


II Cu(a), Zn(б)

В ИК спектре I присутствуют широкая размытая полоса поглощения $\nu_{OH, NH}$ в области 3407 см^{-1} , полосы поглощения при 1633 см^{-1} ($\nu_{CH=N}$), 1331 см^{-1} (ν_{as}), 1155 см^{-1} (ν_{sSO_2}). Согласно данным элементного анализа полученные комплексы имеют состав MLN. В ИК-спектрах комплексов сохраняется уширенная полоса поглощения 3386 см^{-1} (OH), а полосы $\nu_{CH=N}$, ν_{asSO_2} и ν_{sSO_2} по

сравнению с лигандом I понижаются и проявляются, соответственно, при 1610, 1280 и 1132 см^{-1} , что свидетельствует о хелатном характере комплексов.

Локальное атомное строение комплексов II установлено из анализа EXAFS рентгеновских K-краев поглощения.



Молекулярная структура комплекса IIa

Для комплекса меди IIa выполнен РСА (см. рисунок). Комплекс имеет димерное строение. В координации к металлу участвует атом кислорода одной из спиртовых групп. Вторая спиртовая группа не участвует в координации. В димерном комплексе реализуются два шести- и пятичленных металлоцикла объединенные через мостиковые атомы кислорода одной из спиртовых групп. Вторая спиртовая группа не участвует в координации к металлу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00503.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 2-(N-ТОЗИЛАМИНО) ИЛИ (ГИДРОКСИ)БЕНЗАЛЬ-N'-(4,5-ДИМЕТОКСИ-2-НИТРОФЕНИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИН: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ

*А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², А.А. Бичеров¹, А.В. Бичеров¹,
С.Б. Зайченко¹, В.Н. Хрусталева³, Я.В. Зубавичус³,
Г.С. Бородин¹, А.В. Метелица¹*

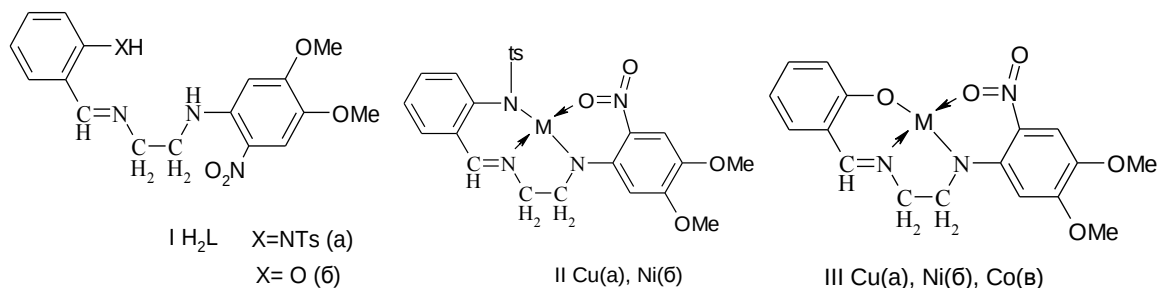
¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону,
Россия

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

³НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

Триденатные азометиновые соединения – производные 2-N-тозиламино- или 2-гидроксibenзальдегидов представляют интерес в связи с тем, что на их основе могут быть получены би- и полиядерные координационные соединения металлов, обладающие различными функциональными свойствами, в том числе: магнитными, люминесцентными.

Получены новые азометиновые соединения Ia,б и комплексы металлов на их основе II, III.

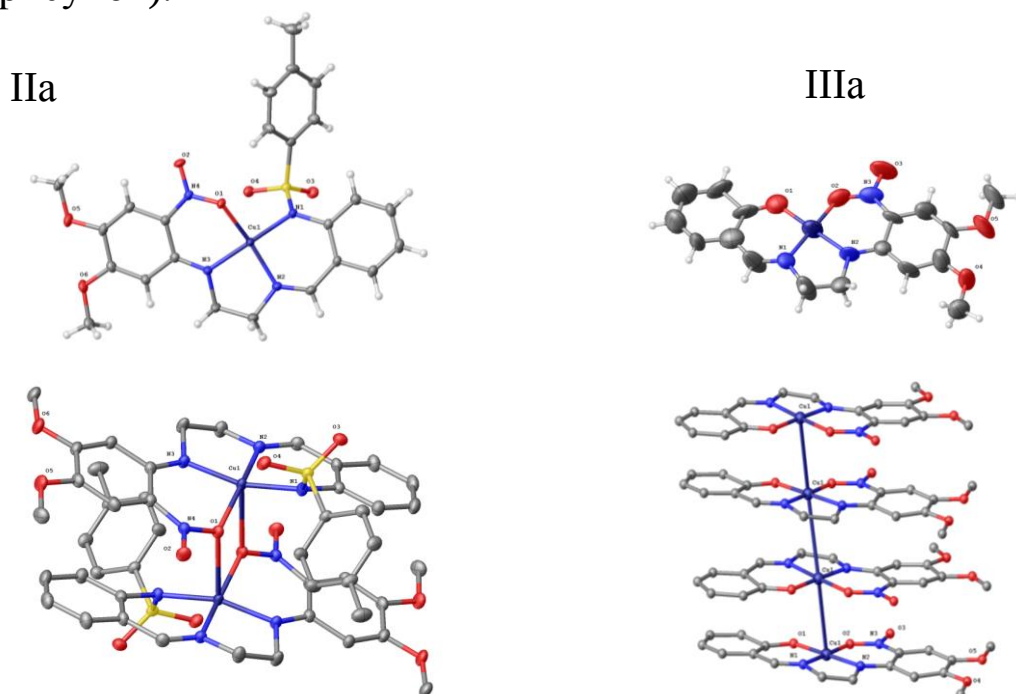


Строение Ia,б установлено методами ИК, ^1H ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре азометина Ia наблюдаются полосы поглощения ($\nu \text{ см}^{-1}$) 1633 ($\text{CH}=\text{N}$), 1337 (as SO_2), 1158 (s SO_2), а для Ib 1633 ($\text{CH}=\text{N}$), 1274 (Ph-O). В ^1H ЯМР наблюдаются синглетные сигналы протонов (δ , м.д., CDCl_3): Ia 8,35 ($\text{CH}=\text{N}$), 2,31 (CH_3), 8,50 (NH), 12,69 (NHTs); Ib 8,42 ($\text{CH}=\text{N}$), 8,64 (NH), 12,95 (OH) и найдены сигналы всех остальных протонов.

На основе соединений Ia,б получены комплексы соединений меди, никеля и кобальта IIa,б и IIIa-в. Согласно данным элементного анализа комплексы имеют состав ML . В ИК-спектре

IIa,б полоса поглощения $\nu_{\text{CH=N}}$ незначительно (на 12 см^{-1}) повышается до 1645 см^{-1} , а полосы $1301\text{ (}\nu_{\text{as}}\text{ SO}_2\text{)}$, и $1132\text{ (}\nu_{\text{s}}\text{ SO}_2\text{)}$ понижаются по сравнению с лигандом Ia. В ИК-спектрах комплексов IIIa,б по сравнению с лигандами Ia,б полосы $1629 - 1631\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{ CH=N}$) незначительно понижаются, а полосы $\nu\text{ (Ph-O)}$ повышаются до $1313 - 1320\text{ см}^{-1}$. Такое ИК-спектральное поведение свидетельствует о реализации при комплексообразовании хелатных структур.

Для комплексов IIa и IIIa выполнен РСА. Наличие в молекулах лигандов нитрогруппы в орто-положении к аминному фрагменту приводит к координации ее по атому кислорода (см. рисунок).



Атомная структура молекул IIa и IIIa и их упаковка в кристаллах

В кристалле IIa образуются центросимметричные димеры $[\text{CuL}]_2$. Плоско-квадратная координация атома меди дополняется до квадратно-пирамидальной атомом O(1) с расстоянием $\text{Cu-O(1)}\ 2,555\text{ \AA}$. В кристалле IIIa образуются цепочки молекул, вытянутые вдоль оси c, с межмолекулярными связями $\text{Cu}\dots\text{Cu}\ 3,404\text{ \AA}$.

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.742.2014/К).

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С N,N-БИС[2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬ]ДИАМИНОДИПРОПИЛ-ИМИНОМ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

*А.С. Бурлов¹, М.С. Коробов¹, В.Г. Власенко², Т.П. Лысакова¹,
Г.С. Бородкин¹, Ю.В. Кощиченко¹, Д.А. Гарновский³*

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,

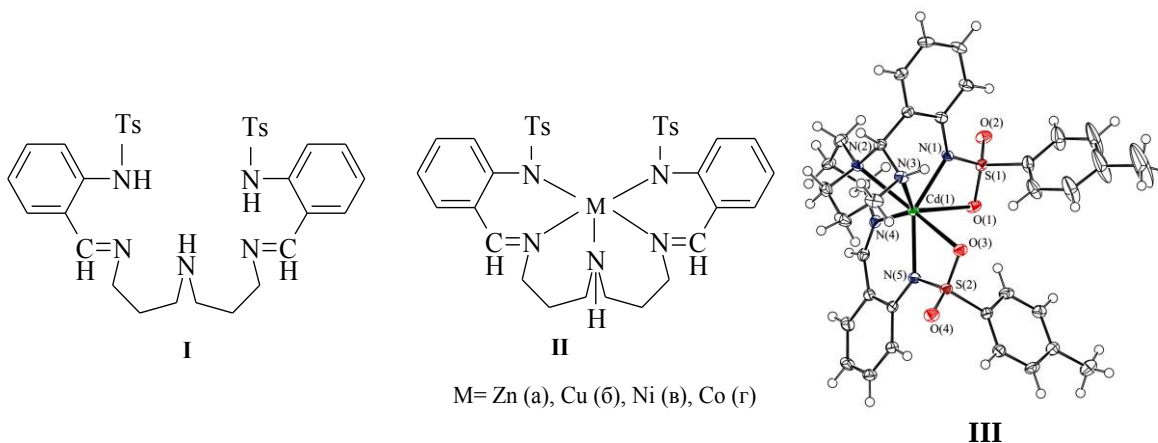
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

anatoly.burlov@yandex.ru

Конденсацией 2-(N-тозиламино)бензальдегида и диаминодипропиламина в спирте в атмосфере аргона осуществлен синтез N,N-бис[2-(N-тозиламино)бензаль]диаминодипропилимина – потенциального полидентантного азометинового лиганда **I**. На его основе получены комплексы цинка, кадмия, меди, никеля и кобальта **IIa-г** и **III** (M = Cd).



В ИК-спектре **I** наблюдаются интенсивные полосы поглощения 1630 (ν CH=N), 1286 (ν_{as} SO₂) и 1156 (ν_s SO₂) см⁻¹. В ¹H ЯМР-спектре **I** (CDCl₃) наблюдаются сигнал протонов CH=N групп при 7,22 м.д. и уширенный синглет от протонов NH групп при 8,21 м.д. Строение полученных комплексов **IIa-г** и **III** установлено методом РСА, рентгеновской спектроскопии поглощения.

Из данных РСА и анализа EXAFS установлено, что в комплексе цинка **IIa** реализуется тетраэдрическая конфигурация,

в которой ароматические фрагменты обеих частей эквивалентны. В ^1H ЯМР-спектре CH_3 группы резонируют при 2,24 м.д., протоны тозильной части – при 7,37 и 6,99 м.д., протоны $\text{CH}=\text{N}$ – при 8,12 м.д., а в прохиральных CH_2 группах протоны при одном и том же атоме углерода имеют разные химические сдвиги и спектр сильнополюсной части практически удваивается, что подтверждает псевдотетраэдрическую структуру комплекса.

Совсем иная картина наблюдается в ЯМР ^1H спектрах комплекса кадмия(III). Так, для $\text{CH}=\text{N}$ группы сигнал протона, с характерным наличием сателлитов с $^3J(^1\text{H}-^{111}\text{Cd}) \approx 30$ Гц, наблюдается при 8,20 и 3,99 м.д., сигнал протонов метильной группы тозильных фрагментов – при 2,27 и 2,30 м.д.. Удвоены сигналы ароматических протонов альдегидного и тозильного фрагментов, а большинство сигналов алифатической части молекулы получили дополнительное расщепление. Сигнал протона NH группы остался синглетным при 3,09 м.д., что также подтверждено дейтерированием. Резонанс протона альдегидной группы при 3,99 м.д. характерен для аминальных производных. Из этого следует, что в комплексе **III** координация с кадмием осуществляется по атомам азота $\text{CH}=\text{N}$ группы одной части молекулы и атомами азота аминальной группы другой части молекулы. Уширенный синглетный сигнал принадлежит аминальному протону, который и не должен удваиваться. Данные РСА подтверждают такое строение комплекса кадмия(III).

Изучены фотолюминесцентные (для **IIa**, **III**) и магнитные (для **IIб-г**) свойства комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ НШ 8201.2016.3. ИК и ЯМР экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ “Молекулярная спектроскопия”.

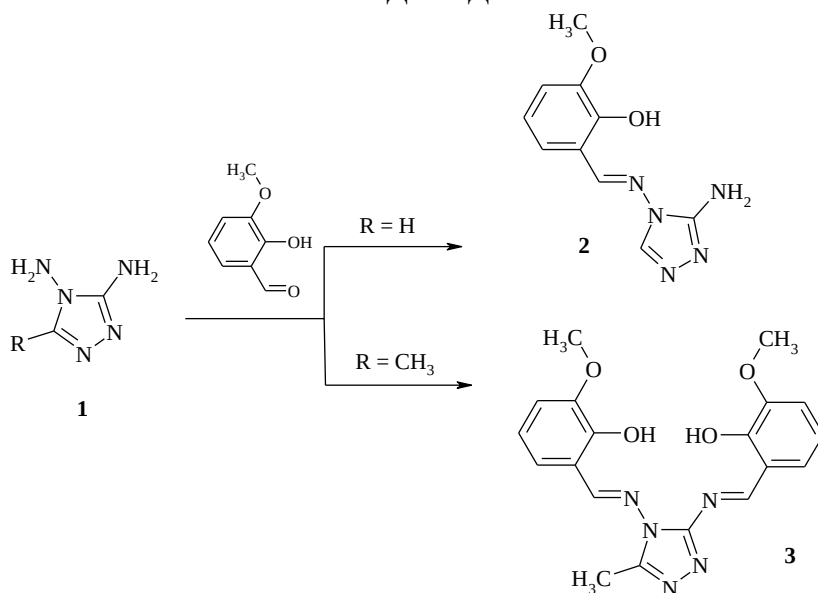
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ЛИГАТИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОТРИАЗОЛОВ

*И.С. Васильченко, Т.В. Ковалева, Т.А. Кузьменко, А.И. Пыщев,
С.Б. Зайченко, Г.С. Бородин, А.С. Бурлов*

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

vas@ipoc.sfedu.ru

В продолжение исследований комплексообразующей способности альдиминов N-аминоазолов нами получены 1,5-диаминотриазолы **1** и исследовано их взаимодействие с 2-гидрокси-3-метоксибензальдегидом.



По результатам спектральных исследований (ИК, ¹H, ¹³C, ¹⁵N ЯМР) показано, что диаминотриазол (**1**: R = H) в реакции с 2-гидрокси-3-метоксибензальдегидом даже в жестких условиях (кипячение в бутаноле в присутствии катализатора) образует моноанил **2**, тогда как реакция его метилпроизводного (**1**: R = CH₃) уже при нагревании в метаноле приводит к бис-азометину **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета (проект № 213.01-07-2014/09), с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 1-САЛИЦИЛИДЕНИМИНО-2- ГИДРОКСИМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА

*И.С. Васильченко¹, Т.А. Кузьменко¹, В.Г. Власенко²,
Я.В. Зубавичус³, С.Б. Зайченко¹, Г.С. Бородкин¹, А.С. Бурлов¹*

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,

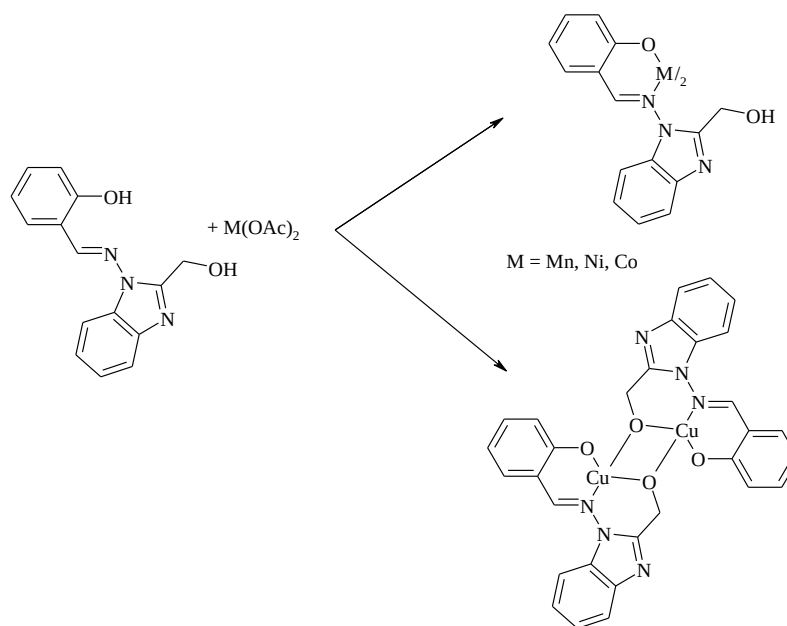
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

vas@ipoc.sfedu..ru

Взаимодействие азометина, полученного из салицилового альдегида и 1-амино-2-гидроксиметилбензимидазола, с ацетатами двухвалентных металлов (Mn, Ni, Co) приводит к образованию мооядерных комплексов состава $M(HL)_2$, где HL – монодепротонированный азометин, тогда как в реакции с ацетатом меди образуется биядерное соединение состава Cu_2L_2 .



Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета (проект № 213.01-07-2014/09), с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ОРТО-ГИДРОКСИФЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛА

*Н.И. Викрищук¹, Л.Д. Попов¹, А.Д. Белдовская²,
Ю.В. Ревинский³, И.Е. Михайлов^{3,4}, С.В. Курбатов¹*

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

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

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

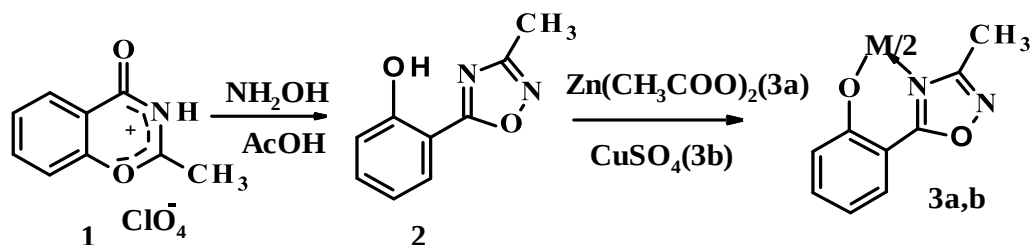
⁴НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

natvi2004@mail.ru

Орто-гидроксифенилоксадиазолы занимают особое место среди бидентантных гетероциклических лигандных систем с =N-(О-фенольным) координационным узлом, что обусловлено их широкой востребованностью и высокой практической значимостью. Они используются при создании высокоэффективных органических и металлокомплексных люминофоров, электронно-транспортных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) и других электрооптических устройств [1]. В то время как спектрально-люминесцентные свойства 1,3,4-оксадиазолов достаточно подробно изучены, подобная информация для 1,2,4-оксадиазолов встречается довольно редко.

Поэтому целью данной работы стало получение металлокомплексов Zn(II) **3a** и Cu(II) **3b** на основе 5-(2'-гидроксифенил)-3-метил-1,2,4-оксадиазола **2** и исследование их спектрально-люминесцентных свойств. Синтез целевых продуктов был осуществлен по следующей схеме:



M = Zn (3a), Cu (3b)

Строение комплексов **3a,b** установлено с помощью элементного анализа и ИК-, УФ-, ЯМР ^1H спектроскопии. Для

исследования спектрально-люминесцентных свойств соединений **3a,b** были сняты и изучены их электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции [2].

Металлокомплексы **3a,b** поглощают в более длинноволновой области (361 – 366 нм), чем оксадиазол **2** (248 – 315 нм) из-за наличия в них полосы переноса заряда между лигандом и металлом, при этом максимум их полосы люминесценции ($\lambda^{\text{фл}}_{\text{макс}} = 421 - 430$ нм) занимает промежуточное положение между испусканием бензоидной и хиноидной формами. Комплекс Zn(II) **3a** с жесткой тетраэдрической конфигурацией, препятствующей безизлучательной дезактивации его возбужденного состояния, интенсивно люминесцирует ($\phi = 0,115 - 0,334$) в фиолетовой области ($\lambda^{\text{фл}}_{\text{max}} = 427 - 429$ нм) видимого спектра, что позволяет отнести его к эффективным металлокомплексным люминофорам. Хотя комплекс **3b** излучает в близкой области ($\lambda^{\text{фл}}_{\text{макс}} = 421 - 430$ нм), однако его квантовый выход люминесценции очень низкий ($\phi = 0,001$) из-за его парамагнитных свойств, о чем свидетельствуют значение эффективного магнитного момента при 298 К ($\mu_{\text{эфф}} = 2,23\mu_{\text{B}}$, где μ_{B} – магнетон Бора равный $927,4009 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл) комплекса **3b** и уширенный интенсивный сигнал в его спектре ЭПР ($g_{\parallel} = 2,086$, $g_{\perp} = 2,027$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 4.129.2014/К.

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. 32–45.

2. Михайлов И.Е., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Душенко Г.А., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 5-арил-3-метил-1,2,4-оксадиазолов и их хелатных комплексов с Zn(II) и Cu(II) // ЖОХ. 2016., Т. 86., № 5., С. 791–801.

СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АДДУКТОВ 2-АМИНО-1-ЭТИЛ-БЕНЗИМИДАЗОЛА В N,N,S-ХЕЛАТАХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МЕДИ И ЦИНКА

**В.Г. Власенко¹, Д.А. Гарновский², А.С. Бурлов³, Н.И. Макарова³,
А.И. Ураев³, Я.В. Зубавичус⁴, Г.Г. Александров⁵**

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

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

³НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

⁴НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

⁵Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
v_vlasenko@rambler.ru

Электрохимическим методом получены смешанно-лигандные комплексы кобальта(I), никеля(II), меди(III) и цинка(IV) на основе N,N,S-тридентатного основания Шиффа и 2-амино-1-этилбензимидазола.

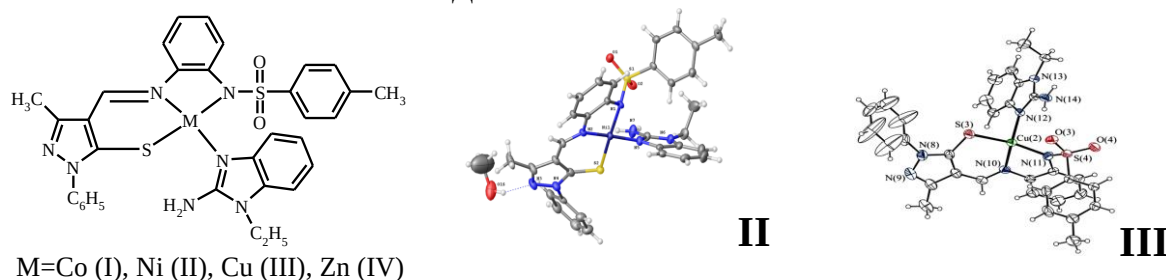


Рис. 1. Структурная формула и вид молекул II, III по данным РСА

Строение полученных соединений доказано данными ИК-, ¹H ЯМР-спектроскопии (для IV) и магнетохимических измерений (для I-III). Изучены электронные спектры поглощения комплексов. Строение II, III подтверждено результатами РСА (см. рисунок 1). Локальное атомное строение комплексов I-IV установлено из анализа EXAFS рентгеновских K-краев поглощения. Показано, что ближайшее окружение ионов металлов в комплексах I – IV состоит из трех атомов азота и одного атома серы. Полученные структурные параметры координационных центров оказались в хорошем согласии с полученными структурными данными для оптимизированных структур

комплексов, полученными из квантово-химических расчетов в приближении DFT (B3LYP/6-31G(d)). Проведена интерпретация полос электронных спектров поглощения (ЭСП) комплексов на основе расчетов TD-DFT.

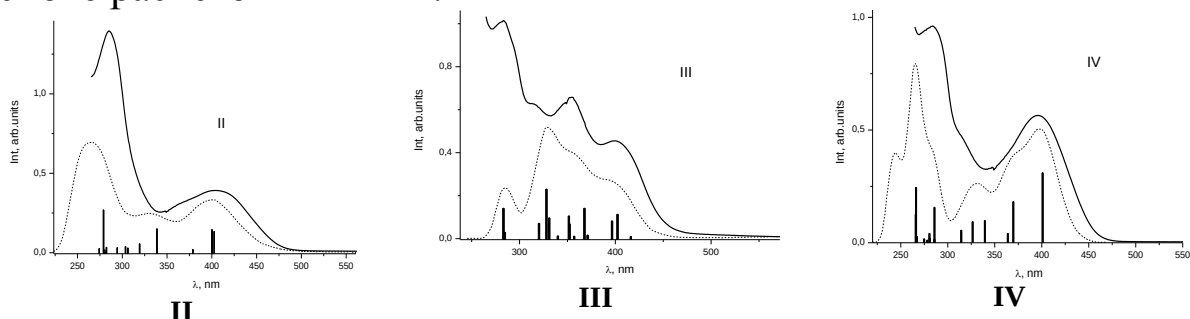


Рис. 2. ЭСП раствора II-IV в ДМСО, эксперимент – сплошная линия, теория – пунктир

На рисунке 2 сопоставлены экспериментальные и теоретические ЭСП, вертикальными линиями показаны длины волн электронных переходов, ординаты линий равны значениям силы осциллятора соответствующих электронных переходов. Все ЭСП комплексов II – IV имеют длинноволновый максимум поглощения в узком интервале 397 – 405 нм, который отвечает электронным переходам между фронтальными МО. В ЭСП комплекса цинка IV длинноволновый максимум при 398 нм обусловлен, в основном, электронному переходу с π -связующей орбитали (ВЗМО) на π^* -разрыхляющую орбиталь (НСМО) и имеют характер внутрилигандного переноса заряда типа ${}^1\text{ILCT}$, причем наиболее существенно электронная плотность меняется на атоме серы тозиламинового фрагмента. В отличие от ЭСП комплекса цинка IV в ЭСП комплекса никеля II длинноволновый максимум при 405 нм связан с двумя электронными переходами с практически вырожденных ВЗМО и ВЗМО-1 на НСМО. Другим отличием является то, что эти электронные переходы, в существенной мере, носят металл-лигандный перенос заряда ${}^1\text{MLCT}$, наряду с ${}^1\text{ILCT}$ π - π^* -типа с преимущественным изменением электронной плотности на одном из атомов серы тозиламинового фрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00503.

СТРУКТУРА И РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА НА ОСНОВЕ (2'-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)АМИНО-2-(4-ГИДРОКСИБУТИЛАМИНО)БЕНЗИМИДАЗОЛА

*В.Г. Власенко¹, А.С. Бурлов², Т.А. Кузьменко²,
А.Т. Козаков¹, А.В. Никольский¹, Г.Г. Александров⁴*

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

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

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

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

С целью получения новых моно- и биядерных магнетоактивных комплексов синтезирована новая полиидентатная лигандная система 1-(2'-гидроксибензилиден)амино-2-(4-гидроксибутиламино)бензимидазол **I**, и, на ее основе, комплекс кобальта **II**.

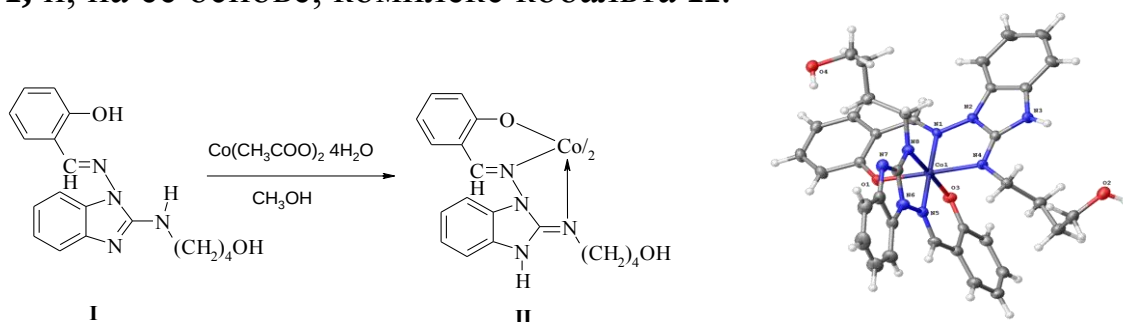


Рис. 1. Схема синтеза и молекулярная структура **II**

Азометин **I** вступает в комплексообразование как монодепротонированный лиганд. Комплекс **II** имеет состав CoL_2 , $\mu_{\text{эфф.}} = 2,09$ М.Б. (294 К), что характерно для спин-спаренного октаэдрического (d^2sp^3) комплекса Co.

Методом РСА определена кристаллическая структура **II**. Комплекс **II** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P-1$ ($a = 10,0293(6)$ Å, $b = 12,4896(7)$ Å, $c = 14,2246(8)$ Å, $\alpha = 104,6380(8)^\circ$, $\beta = 105,5071(8)^\circ$, $\gamma = 94,7771(8)^\circ$) (см. рисунок 1). Два монодепротонированных **I** координируют с кобальтом и образуют октаэдрическую структуру комплекса **II** с двумя пяти- и

двумя шестичленными металлоциклами. Координированные к металлу бензимидазольные фрагменты двух лигандов находятся в различных таутомерных формах: аминной и иминной. Спиртовая группа бензимидазольного фрагмента лиганда **I** не участвует в координации к кобальту.

При выращивании кристаллов Co^{2+} может окисляться кислородом воздуха до Co^{3+} . Для проверки степени окисления кобальта получены рентгеноэлектронные спектры (РЭС) с поверхности образцов с помощью рентгеновского фотоэлектронного микроскопа ESCALAB 250. Свободная от загрязнений поверхность создавалась скрайбированием монокристалла алмазным надфилем в вакууме в камере подготовки образца при давлении порядка $1 \cdot 10^{-6}$ Па. РЭС регистрировались для исходного монокристалла (см. рисунок 2-1), после его размолота (2) и свежего мелкокристаллического порошка (3) **II**.

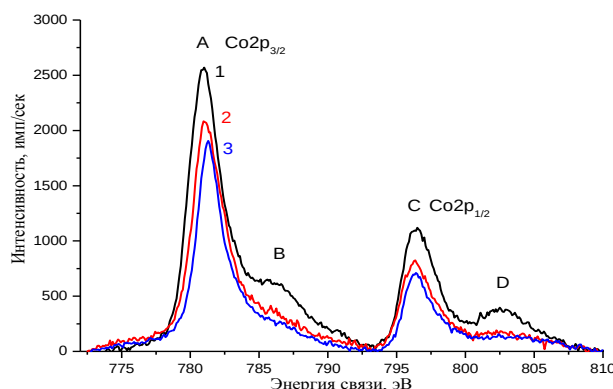


Рис. 2. Co 2p рентгеновские фотоэлектронные спектры **II**

Все Co 2p РЭС **II** имеют максимумы (А и С), обусловленные электронными переходами с Co $2p_{3/2,1/2}$ и их энергетические характеристики для исх. монокристалла **II** соответствуют состоянию иона Co^{2+} ($2p^5 3d^8 L^{-1}$). Максимумы РЭС В и D являются сателлитами переноса заряда и их энергетическое положение и высокая интенсивность в случае размолотого кристалла (2) и свежих мелкокристаллических порошков (3) характерны для Co^{3+} ($2p^5 3d^7$), в соответствии с данными РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ЮФУ № 213.01.-07.2014/11ПЧВГ.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ 2-АМИНО-1-ЭТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА ХЕЛАТОВ МЕДИ, КОБАЛЬТА И ЦИНКА В N,N,S-ЛИГАНДНОМ ОКРУЖЕНИИ

**В.Г. Власенко¹, Д.А. Гарновский², Г.Г. Александров³,
С.И. Левченков², Я.В. Зубавичус⁴, А.И. Ураев⁵, А.С. Бурлов⁵**

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

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

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

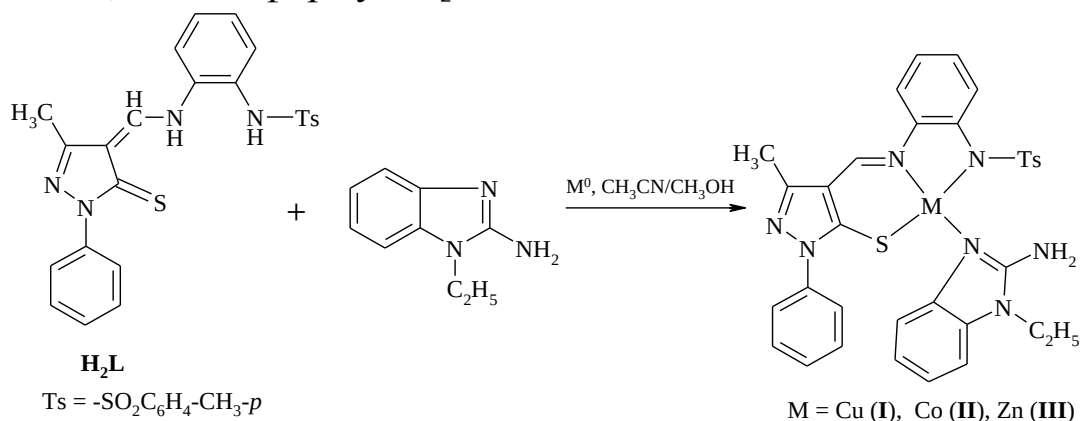
⁴НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

⁵НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

garn@sfedu.rsu.ru

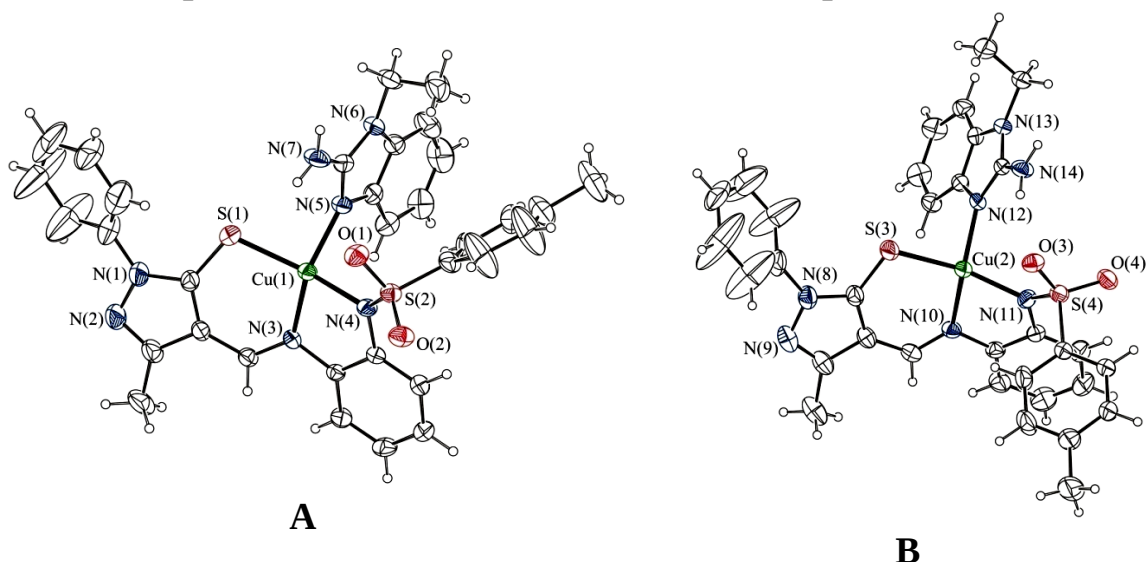
Электрохимическим методом получены аддукты 2-амино-1-этилбензимидазола (**L¹**) хелатов меди(I), кобальта(II) и цинка(III) на основе N,N,S-тридентатного тозиламинофункционализированного меркаптопиразол-содержащего основания Шиффа (**H₂L**) – продукта конденсации 2-тозиламиноанилина с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-тиолом, общей формулы [**MLL¹**].



Строение и состав комплексов подтверждены данными CHN-элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H спектроскопии, магнетохимических и рентгеноспектральных измерений. Моноядерное строение аддукта меди(II) с локализацией координационной связи на эндоциклическом атоме азота

пиридинового типа 2-амино-1-этилбензимидазола доказано результатами РСА.

Локальное атомное строение **I** – **III** установлено из анализа EXAFS рентгеновских *K*-краев поглощения. В результате произведенных расчетов модельных EXAFS показано, что ближайшее окружение ионов металлов в комплексах **I** – **III** состоит из трех атомов азота и одного атома серы.



Структура молекул **A** (слева) и комплекса **I B** (справа)

Моноядерное строение аддуктов **I** – **II** подтверждено результатами магнетохимических измерений: $\chi_g = 1,815$, $\mu_{\text{эфф}} = 1,98$ МБ и $\chi_g = 10,90$, $\mu_{\text{эфф}} = 4,34$ МБ для **I** и **II**, соответственно. В монокристалле комплекса **I** содержатся две независимые молекулы: **A**, включающая атом Cu(1), и **B**, включающая атом Cu(2) (см. рисунок). Координационный полиэдр атомов меди в комплексе **I** может быть описан как тетраэдрически искаженный квадрат. В обеих молекулах дианионный остаток азометина L^{2-} -тридентатно координирован к ионам меди(II) аминным и азометиновым атомами азота и атомом серы меркаптопиразольного фрагмента. Четвертое координационное место занимает атом азота пиридинового типа молекулы 2-амино-N-этилбензимидазола.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00503а.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА BODIPY С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В 8-ПОЛОЖЕНИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И БЕЛКОВЫХ СИСТЕМАХ

О.С. Водянова, Б.А. Кочергин, Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев
Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
hello_oy@mail.ru

Существует несколько главных физико-химических характеристик различных медико-биологических систем: рН среды, ионная сила, вязкость и полярность; также значительный интерес представляет определение в биосистемах наличия определенных катионов, анионов и молекул. Данная аналитическая задача наиболее полно решается с использованием методов молекулярной сенсорики, которая находит в настоящее время все более широкое применение, что связано с высоким аналитическим откликом химических соединений и хорошей селективностью по отношению к анализируемым веществам и свойствам. Перспективным является изучение борфторидных комплексов дипирринов. Использование сольватационных и структурных эффектов позволяет точно отрегулировать спектральные характеристики соединений данного класса и применять их в качестве эффективных молекулярных сенсоров. Самые сильные флуоресцентные свойства были достигнуты при изучении BODIPY с объемным заместителем в 8-м положении. Однако влияние сольватного микроокружения на спектральные и фотофизические свойства у данных соединений полностью не изучено. В этой связи исследование бордипирриновых люминофоров в качестве потенциальных молекулярных сенсоров жидкофазных и биосистем является актуальной задачей современной аналитической и физической химии.

В работе был изучен ряд BODIPY, имеющих объемные ароматические заместители в 8-м положении дипирринового лиганда, в условиях варьирования природы индивидуального растворителя, состава бинарного растворителя, температуры и концентрации белка в системе. Доказана принадлежность

некоторых представителей ряда BODIPY к классу флуоресцентных молекулярных роторов, установлена зависимость проявления данных свойств от природы ароматического заместителя в 8-м положении, определены вклады, влияющие на изменения спектральных характеристик изучаемых соединений. Установлено заметное увеличение интенсивности флуоресценции красителей в присутствии белка, позволяющее использовать данные соединения в качестве сенсоров гидрофобных частей белков. Проведено компьютерное моделирование энергии молекулярных орбиталей, сечения поверхности потенциальной энергии в условиях варьирования значений диэдрального угла, молекулярный докинг исследуемых соединений в белковую глобулу. Анализ зависимостей спектральных и фотофизических свойств соединений в растворах от характеристик растворителей (полярности, вязкости) и присутствия в системе белка позволил определить векторы возможного практического применения данных соединений в молекулярной сенсорике. Развитием работы является экстраполяция полученных результатов для анализа реальных систем, в том числе биологически-активных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-03-01028 и 15-33-20002)

1. Loudet A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chem. Rev. 2007., № 107., С. 4891–4932.

2. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, 2006.

3. Haidekker M.A., Theodorakis E.A. Molecular rotors – fluorescent biosensors for viscosity and flow // Org. Biomol. Chem. 2007., № 5., С. 1669–1678.

4. Marfin Y.S., Merkushev D.A., Levshanov G.A., Rummyantsev E.V. Fluorescent properties of 8-phenylBODIPY in ethanol-ethylene glycol mixed solutions // J. Fluoresc. 2014., № 24., С. 1613–1619.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ВИДЕ КОМПЛЕКСА Cu_2HgI_4

М.О. Горбунова^{1,2}, Е.А. Распопова², И.А. Метелица^{1,2}

*¹Ростовский государственный медицинский университет,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

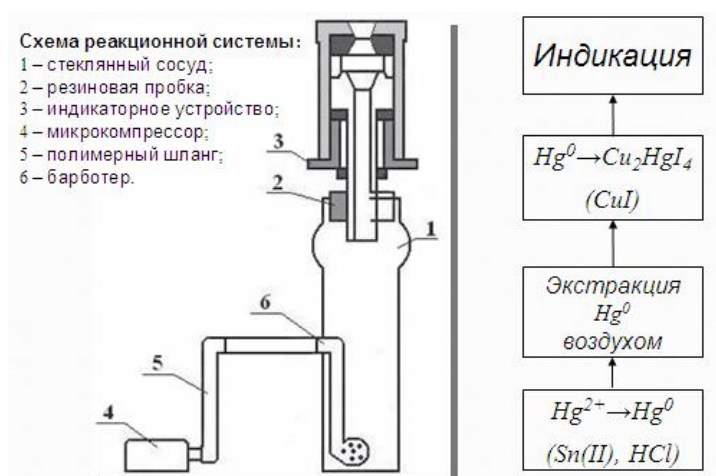
*²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
mg700@mail.ru*

В настоящее время все больше возрастает интерес к методам анализа с использованием твердофазных аналитических реагентов. В зависимости от способа измерения аналитического сигнала различают твердофазную спектрофотометрию, спектроскопию диффузного отражения (СДО), твердофазную люминесценцию, а также цветометрию.

Нами показана возможность определения лабильных форм ртути с предварительным концентрированием на целлюлозном сорбенте в виде иодидного комплекса. Методика объединяет в себе прием перевода ртути в холодный пар (используется в атомно-абсорбционном определении), и взаимодействие пара ртути с реактивной индикаторной бумагой (РИБ), содержащей иодид меди(I) (предложена ранее для анализа воздуха). Для проведения анализа используется реакционная система [1, 2], в которой проводится восстановление ртути до 0-валентного состояния (SnCl_2 , HCl), экстракция потоком воздуха из пробы и взаимодействие с иодидом меди(I) на поверхности РИБ, закрепленной в индикаторном устройстве (см. рисунок). В связи с тем, что ртуть динамично контактирует с РИБ, происходит концентрирование продукта реакции в реакционной зоне, что значительно повышает чувствительность методики. Так как сама реакция образования оранжево-коричневого комплекса Cu_2HgI_4 протекает на поверхности РИБ, т.е. вне раствора, определению не мешают другие компоненты анализируемой пробы.

Оптимальные условия определения и способ изготовления твердофазного аналитического реагента отрабатывали, используя метод СДО. Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR с приставкой

диффузного отражения DRA – 2500 и рассчитывали функцию Кубелки-Мунка (F).



В результате проведенных исследований установлено:

- из двух способов изготовления РИБ, а именно нанесение предварительно полученного иодида меди в виде пасты на поверхность носителя ($F_1 = 0,0315$) и последовательная пропитка целлюлозной основы растворами реактивов, взаимодействующих с образованием иодида меди непосредственно на носителе ($F_2 = 0,1858$), предпочтительным является метод импрегнации;

- время газовой экстракции – 20 минут, скорость подачи воздуха 2,8 – 3,0 л/мин;

- график зависимости F от содержания ртути в пробе линейен в диапазоне 0,025 – 0,4 мкг и описывается уравнением $y = 0,49x + 0,01$ ($R = 0,9918$), что позволяет сделать вывод о возможности определения ртути по разработанной методике с индикацией аналитического сигнала методами СДО и цветометрии.

1. Горбунова М.О., Абакумова Ю.В. Тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде с использованием газовой экстракции хлора // Вода: химия и экология. 2012., №3., С. 95–99.

2. Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э. Экстракционное визуально-тестовое определение хлора в воде с использованием реактивной индикаторной бумаги, импрегнированной метиловым оранжевым // Вода: химия и экология. 2014., № 12., С. 71–75.

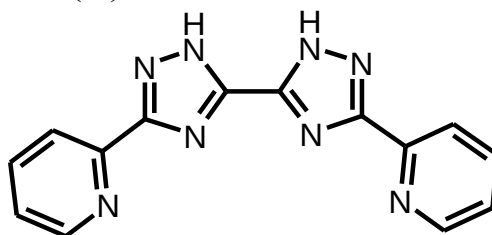
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИСГЕЛИКАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Ni(II) И Fe(II) С 5,5-ДИ(ПИРИДИН-2-ИЛ)-3,3-БИС(1,2,4-ТРИАЗОЛОМ)

А.Н. Гусев, И.О. Рюш, В.Ф. Шульгин

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

Гетероциклические лиганды, содержащие хелатирующие пиридилазольные фрагменты, соединенные углеводородным спейсером представляют собой удобные пролиганды для получения полиядерных координационных соединений. Варьирование длины мостиковой группы позволяет получать в мягких условиях комплексы с нетривиальной структурой и свойствами.

В данной работе представлены результаты исследования продуктов реакции 5,5-ди(пиридин-2-ил)-3,3-бис(1,2,4-триазола) с солями Co(II), Ni(II) и Fe(II).



Синтезированные комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии. По данным РСА исследуемые вещества представляют собой самоорганизованные биядерные трисгеликатные структуры (см. рисунок 1).

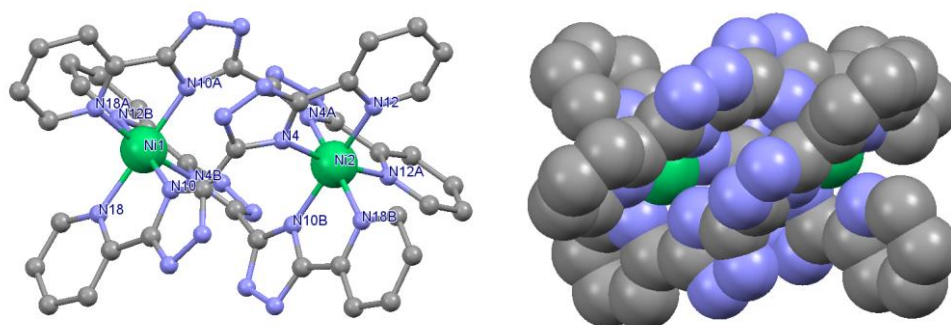


Рис.1. Строение комплекса никеля(II) с 5,5-ди(пиридин-2-ил)-3,3-бис(1,2,4-триазолом)

Координационные полиэдры центральных атомов образованы атомами азота пиридилтриазольных фрагментов трех разных лигандов и имеют октаэдрическую геометрию. Расстояние между ионами металлов варьирует в пределах 5,106 – 5,244 Å.

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости комплексов кобальта и никеля указывает на реализацию слабых обменных взаимодействий ($-J = 3,45 \text{ см}^{-1}$ – для комплекса никеля, $-J = 0,87 \text{ см}^{-1}$, $D = -57,9 \text{ см}^{-1}$ – для комплекса кобальта). Для свежеприготовленного образца комплекса железа(II) наблюдается реализация частичного спинового перехода ($S = 2 \rightarrow S = 0$) с $T_{1/2} = 160 \text{ К}$. Потеря двух молекул кристаллизационной воды приводит к изменению магнитного поведения и комплекс остается высокоспиновым в интервале температур 60 – 300 К.

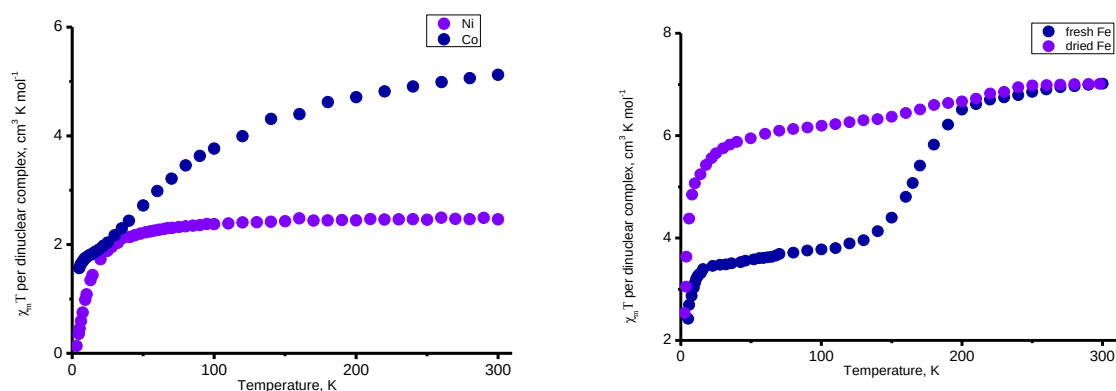


Рис. 2. Температурная зависимость χT для исследованных комплексов

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00386) и Министерства образования и науки (базовая часть государственного задания в сфере научной деятельности, проект 3874).

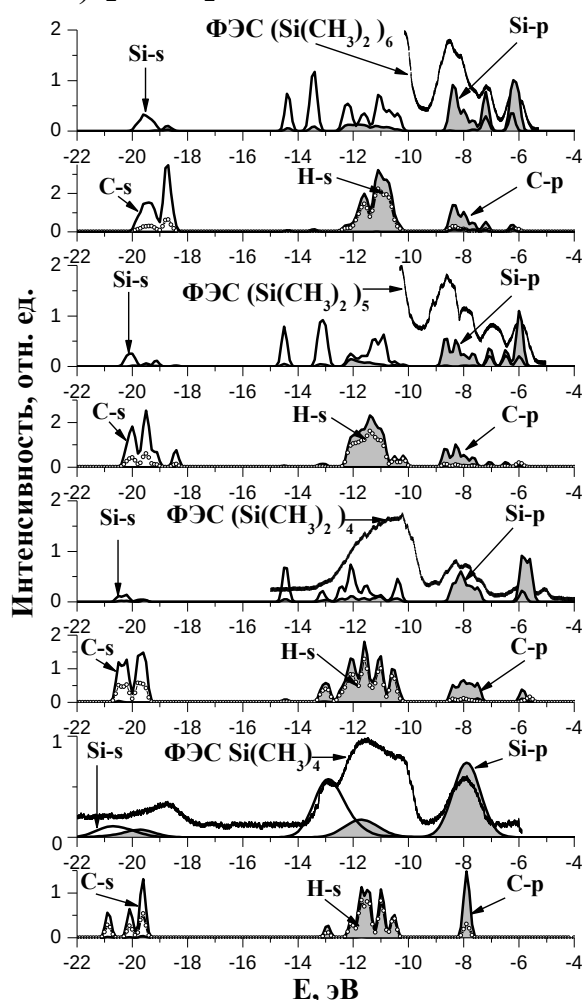
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ РЯДА ЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТИЛСИЛАНОВ

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

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

tdanil1982@yandex.ru

Электронное строение и особенности межатомных взаимодействий в ряду циклических метилсиланов $(\text{SiCH}_3)_n$, $n = 4 - 6$ проанализировано по результатам компьютерного моделирования методом теории функционала электронной плотности (ТФП) в сопоставлении с данными фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [1 – 3].



Фотоэлектронные спектры и РПЭС Si s,p; C s,p; H s циклических метилсиланов и тетраметилсилана

Оптимизация геометрии молекул проводилась с использованием гибридного функционала B3LYP и базиса

6-311G** программой Gaussian-03. Построенные распределения плотностей электронных состояний (РПЭС) по валентной полосе этих соединений и тетраметилсилана $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ приведены в совокупности с ФЭС (см. рисунок). Исследование электронного строения тетраметилсилана было проведено ранее методами ТФП и рентгеновской эмиссионной спектроскопии в работе [4]. Валентные уровни циклических метилсиланов образуют протяженную структуру, расположенную в интервале энергий от -22 эВ до -4 эВ. В отличие от структуры уровней $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, в верхней области валентной полосы циклических соединений присутствует группа уровней с энергиями ≈ -6 эВ. Вид и состав МО данной группы уровней указывает на то, что они образуются в результате $p_\sigma(\text{Si-Si})$ взаимодействий. Энергетические уровни соответствующие $s_\sigma(\text{Si-Si})$ связям расположены в области -14,5 эВ. Для циклических метилсиланов обнаружено уменьшение от 3,0 эВ до 1,7 эВ ширины области энергий, соответствующей основным взаимодействиям ($s\text{Si-pC-sH}$) с увеличением числа атомов кремния в цикле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00939 мол_а.

1. West R., Carberry E. Permethylpolysilanes: Silicon Analogs of Hydrocarbons // Science. 1975., V. 189., № 4198., P. 179–186.
2. Stuger H., Hengge E., Janoschek R. PE and UV spectra of linear and cyclic polysilanes and assignment by *ab initio* calculation // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 1990., V. 48., P. 189–201.
3. Bice J.E., Tan K.H., Bancroft G.M., Tset J.S. Variable-energy photoelectron study of the valence levels of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ and $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ and the Sn 4d levels of $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ // Inorg. Chem. 1987., V. 26., P. 4106.
4. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. Рентгеноспектральное и теоретическое исследование электронного строения тетраметилсилана // Известия РАН. Серия физическая. 2015., Т. 79., № 11., С. 1573–1576.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ Bi(III) С ЦЕФТРИАКСОНОМ МЕТОДАМИ ИК- И КР- СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Демина, Г.В. Новикова

*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
Nastia_95@mail.ru*

Цефтриаксон ($\text{H}_2\text{CefTria}$) – антибиотик III поколения цефалоспоринового ряда. Обладает антибактериальными свойствами относительно ряда грамположительных и грамотрицательных бактерий. Металлические комплексы цефтриаксона также проявляют фармакологические свойства. В тоже время, соединения висмута сами по себе применяются при лечении инфекций, вызванных бактериями *Helicobacter pylori*.

Цефтриаксон имеет несколько донорных атомов и относится к классу полидентатных лигандов. Наличие нескольких функциональных групп приводит к тому, что в ИК- и КР-спектрах наблюдается множество полос поглощения, что затрудняет их интерпретацию. Отнесение полос ИК- и КР-спектров цефалоспоринов проводят в сравнении со спектрами менее сложных исходных соединений (7-АЦК и 7-АДЦК).

В ИК-спектре комплекса $[\text{BiCefTria}(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается смещение полос валентных колебаний характерных для $\nu(\text{C}=\text{O})$ -лактам = 1770 см^{-1} ($\text{Na}_2\text{CefTria}$ - 1738 см^{-1}), что указывает на образование связи через атом кислорода β -лактамной группы. В ИК-спектре соединения $[\text{BiCefTria}(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит смещение полос характерных для $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$ -триазин, что говорит о связывании Bi(III) через атомы кислорода карбоксильной группы и триазинового цикла в положении 6.

В КР-спектре комплекса наблюдается полоса характерная для связи $\text{M}-\text{S}$ ($\nu(\text{Bi}-\text{S}) = 282 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует об участии атома серы в комплексообразовании.

Работа выполнена в СФУ в рамках госзадания Минобрнауки России на 2014-2016 годы (проект № 3049).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРО- И ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДАМИ *IN SITU* ЯМР- И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Г.Л. Денисов, А.А. Павлов, В.В. Новиков

*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
denisov0gleb@gmail.com*

В последние годы активно развивается техника *in situ* исследований методами ЯМР и ЭПР спектроскопии электрохимии и фотохимии [1, 2].

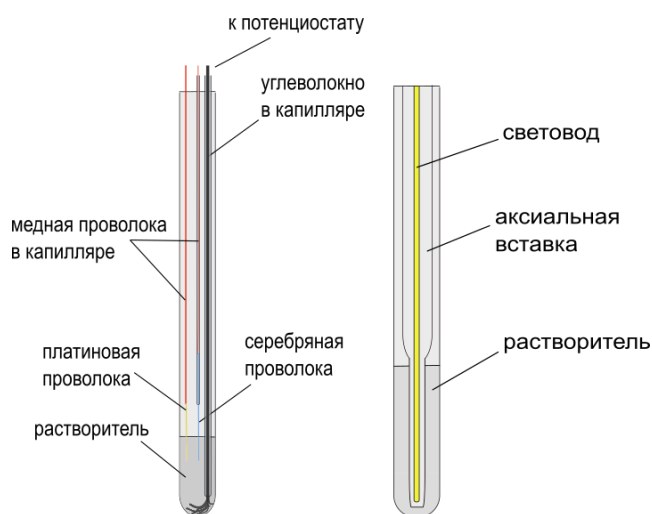
Так, например, метод ЭПР-спектроскопии электрохимии позволяет исследовать каталитические свойства комплексов переходных металлов в реакциях электрохимического окисления монооксида углерода и получения молекулярного водорода [3], а метод ЯМР-спектроскопии электрохимии применим для изучения малоустойчивых интермедиатов, возникающих в процессе фотохимических реакций [4].

Нами были сконструированы и протестированы ячейки для методов ЭПР-спектроскопии электрохимии и ЯМР-спектроскопии электрохимии.

Для электродов собранной ячейки выдвигались следующие требования: химически инертные и подходящие для широкого диапазона температур; небольших габаритов для ампул (4 мм для ЭПР и 5 мм для ЯМР). В качестве рабочего электрода было использовано углеродное микроволокно, позволяющее добиться

максимальной рабочей площади при минимальном диаметре.

В качестве материала для противоиэлектрода также использовали углеродное микроволокно или платиновую проволоку; серебряная проволока выполняла роль электрода сравнения.



При потенциале ниже $-1,3$ В относительно хлорсеребряного электрода нитробензол переходит в анион-радикал [5]. Для проверки собранной ячейки была успешно осуществлена данная электрохимическая реакция в резонаторе спектрометра ЭПР.

Ячейка для ЯМР-спектроскопии состояла из аксиальной вставки, препятствующей контакту раствора со световодом (см. рисунок б). Была проведена регистрация ^1H ЯМР-спектров в процессе цис-транс фотоизомеризации одного из известных дизамещенных этиленов.

Полученные ЯМР и ЭПР спектры полностью соответствуют ожидаемым результатам и подтверждают работоспособность сконструированных ячеек. В дальнейшем планируется продолжить исследование каталитических свойств комплексов переходных металлов (Ni, Co, Fe) в электрохимических реакциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 14-29-04063 офи_м.

1. Ugo B., Mohammed B. Review of advances in coupling electrochemistry and liquid state NMR // *Talanta*. 2015., V. 136., P. 155–160.

2. Sinha W., Deibel N. In-situ spectroelectrochemistry (EPR, UVe visible) and aggregation behavior of H_2 BDGP and Zn(II)BDGP // *Dyes and Pigments*. 2014., V. 107., P. 29–37.

3. Noemie E., Matthew B. Terpyridine complexes of first row transition metals and electrochemical reduction of CO_2 to CO // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014., V. 16., P. 13635–13644.

4. Kuprov I. Uniform illumination of optically dense NMR samples // *Journal of Magnetic Resonance*. 2004., V. 171., P. 171–175.

5. Wagenknecht H. Reaction of electrogenerated nitrobenzene radical anion with alkyl halides // *J. Org. Chem.* 1977., V. 42., № 11., P. 1836–1838.

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ $[\text{cis-Ca}(\text{OPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$
($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)**

**Д.В. Евтушок, Н.А. Воротникова, К.А. Брылев,
М.А. Шестопалов, Ю.В. Миронов**

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

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы с ядром $\{\text{M}_6\text{Cl}_8\}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) проявляют интенсивную люминесценцию в красной и ближней инфракрасной областях спектра. Это свойство делает их перспективными люминофорами для клеточной биовизуализации.

Взаимодействие октаэдрических кластерных комплексов $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{M}_6\text{Cl}_{14}]$ с комплексом $[\text{Ca}(\text{OPh}_3)_4\text{Cl}_2]$ в растворе ацетонитрил/вода приводит к образованию соединений $[\text{cis-Ca}(\text{OPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Кристаллы пригодные для РСА были получены путем медленного упаривания реакционной смеси (см. рисунок 1).

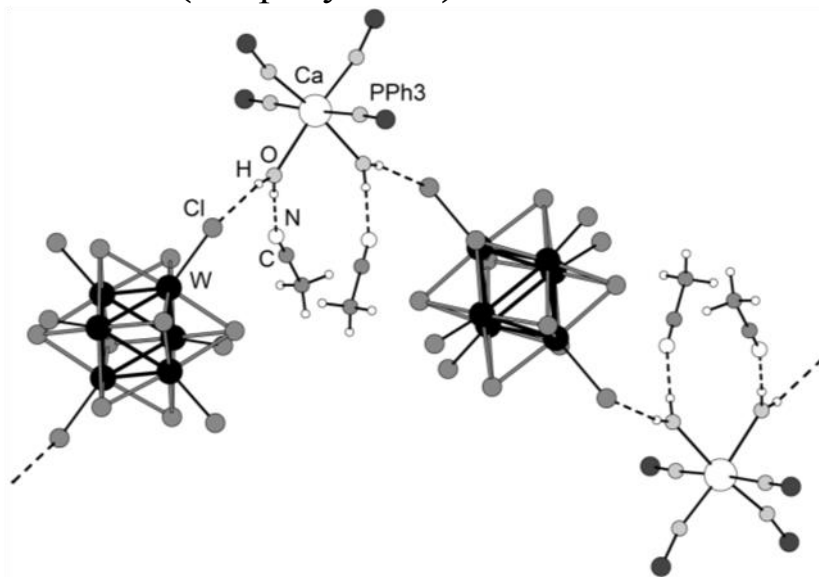


Рис. 1. Фрагмент упаковки кластерного комплекса
 $[\text{cis-Ca}(\text{OPh}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{W}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

При изучении химических свойств данных кластерных

комплексов было обнаружено, что при нагревании до температуры выше 80°C происходит удаление сольватных молекул ацетонитрила и двух координированных молекул воды с образованием кристаллической фазы состава $[\{trans\text{-Ca(OPPh}_3)_4\}\{M_6Cl_{14}\}]_\infty$. При этом происходит перераспределение лигандного окружения катионов Ca^{2+} с $cis\text{-Ca(OPPh}_3)_4(H_2O)_2$ на $trans\text{-Ca(OPPh}_3)_4Cl_2$, где Cl одновременно координирован и к молибдену/вольфраму в кластерном комплексе (см. рисунок 2).

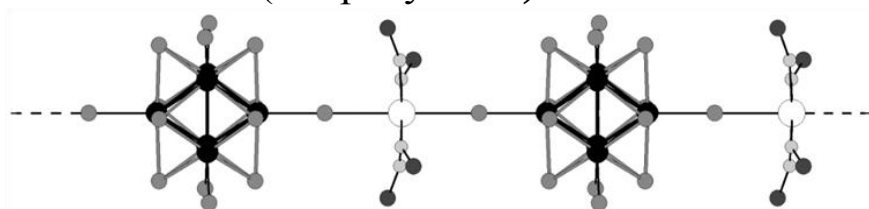


Рис. 2. Фрагмент упаковки кластерного комплекса $[\{trans\text{-Ca(OPPh}_3)_4\}\{M_6Cl_{14}\}]_\infty$ (M = Mo, W)

Кристаллы пригодные для РСА были получены из горячего ацетонитрильного раствора, содержащего комплексы $[Ca(OPPh_3)_4Cl_2]$ и $(H_2O)_2[M_6Cl_{14}]$ (M = Mo, W).

Для полученных соединений были изучены люминесцентные свойства, данные приведены в таблице 1. Наблюдается люминесценция в красной и ближней инфракрасной областях спектра. Интересно отметить, что квантовый выход люминесценции у соединений молибдена заметно выше, чем у аналогичных соединений вольфрама.

Таблица 1

Люминесцентные свойства

Соединение	λ_{em}/nm (298 K)	λ_{em}/nm (80 K)	$\tau_{em} /$ мкс (298 K)	$\tau_{em} /$ мкс (80 K)	Абс. Φ_{em} (298 K)
$[Ca(Ph_3PO)_4(H_2O)_2][Mo_6Cl_{14}]$	763	818	133	257	0,20
$[\{Ca(Ph_3PO)_4\}\{Mo_6Cl_{14}\}]_\infty$	762	804	215	296	0,31
$[Ca(Ph_3PO)_4(H_2O)_2][W_6Cl_{14}]$	783	815	3,8	19.4	0,06
$[\{Ca(Ph_3PO)_4\}\{W_6Cl_{14}\}]_\infty$	798	—	4,9	—	0,07

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда Фундаментальных исследований (грант № 16-34-00542).

СТРОЕНИЕ НОВЫХ ГИДРОКСИБЕНЗОАТОВ ЛАНТАНИДОВ И РОЛЬ СОСТОЯНИЙ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА «ЛИГАНД-МЕТАЛЛ» В ПЕРЕДАЧЕ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ К ИОНУ Eu^{3+}

**К.П. Журавлев¹, В.А. Кудряшова¹, А.В. Вологжанина²,
В.И. Царюк¹**

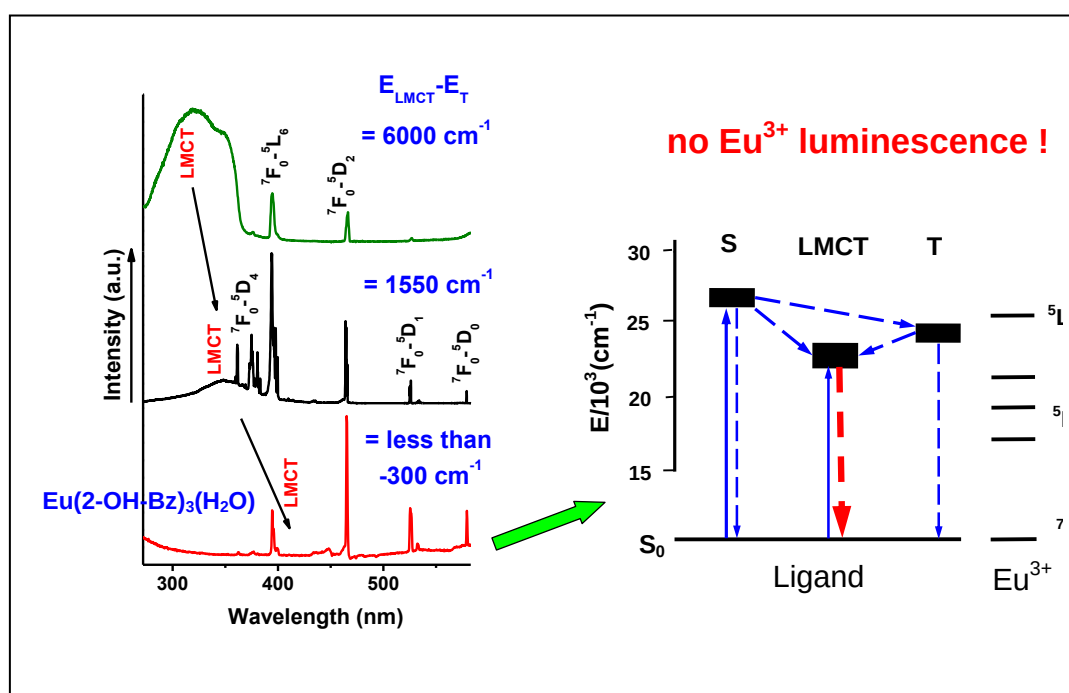
¹*Институт радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, Россия*

²*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
kpz225@mail.ru*

Изучены фотофизические характеристики серии гидроксibenзоатов европия и тербия $[\text{Eu}(2\text{-OH-Bz})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(3\text{-OH-Bz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TbNa}_3(2\text{-OH-Bz})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}_2(3\text{-OH-Bz})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5(3\text{-OH-HBz})$, $[\text{Tb}(4\text{-OH-Bz})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(2\text{-OH-5-OSCH}_3\text{-Bz})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$). Определены кристаллические структуры трёх новых соединений, одна из которых димерная, две полимерные. Представлены результаты изучения центров люминесценции Ln^{3+} , эффективности люминесценции гидроксibenзоатов и времен жизни состояний $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) и $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}). Обсуждаются процессы передачи энергии возбуждения к иону Ln^{3+} .

В соединениях европия идентифицированы состояния переноса заряда (СПЗ) «лиганд-металл», обусловленные специфическим связыванием лигандов с ионом Ln^{3+} . Продемонстрирована важная роль взаимного расположения электронных уровней лиганда, СПЗ «лиганд-металл» и 4f состояний иона Ln^{3+} . Рассмотрены процессы фотосенсибилизации гидроксibenзоатов европия, соответствующие трём случаям относительного расположения наиболее низких возбужденных синглетных и триплетных состояний лигандов и СПЗ «лиганд-металл»: энергия СПЗ ниже, чем энергия триплета в $[\text{Eu}(2\text{-OH-Bz})_3(\text{H}_2\text{O})]$, она совпадает с энергией синглетного состояния в $\text{Eu}_2(2\text{-OH-5-OSCH}_3\text{-Bz})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и она имеет промежуточное значение между энергиями синглета и триплета в $[\text{Eu}(3\text{-OH-Bz})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Очевидно, что СПЗ

«лиганд-металл» в гидроксibenзоатах европия может формировать интенсивный канал диссипации энергии возбуждения в кристаллическую решётку. Безызлучательные процессы, обусловленные СПЗ, являются наиболее эффективными при расположении этого состояния ниже наиболее низкого триплета лиганда в $[\text{Eu}(\text{2-OH-Bz})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (см. рисунок). Дополнительный канал тушения люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} ионов связан с прямыми безызлучательными процессами с участием валентных колебаний молекул H_2O и других тушителей. Времена жизни $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) и $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) состояний, равные при 77 К 0,28 – 0,45 мс и 0,54 – 1,51 мс, соответственно, согласуются с числом тушителей соединений. Наблюдается качественная корреляция между яркостью люминесценции гидроксibenзоатов и эффективностью безызлучательных процессов, обусловленных СПЗ «лиганд-металл» и непосредственно многофононной релаксацией.



Спектры возбуждения люминесценции трёх гидроксibenзоатов европия с разным относительным расположением энергетических уровней лиганда и СПЗ (слева) и упрощенная диаграмма передачи энергии в $[\text{Eu}(\text{2-OH-Bz})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (справа)

СИНТЕЗ И РЕДОКС-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА Ru(II) С ТРИДЕНТАТНЫМИ 2,4,6,8-ТЕТРА(ТРЕТ-БУТИЛ)-1,9-ДИОКСОФЕНОКСАЗИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

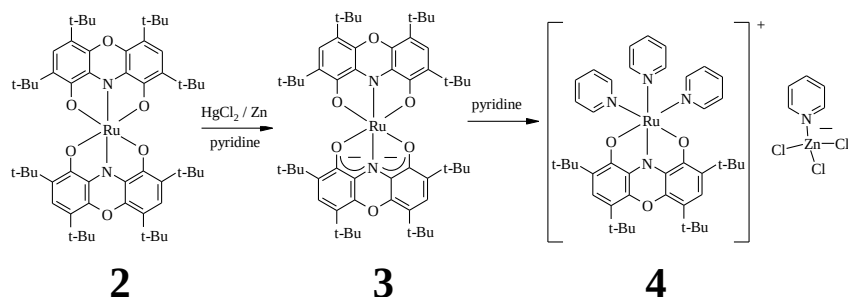
*Е.П. Ивахненко¹, В.И. Симаков¹, П.А. Князев¹, Т.Е. Ивахненко¹,
А.А. Боев¹, В.А. Кокорекин², К.А. Лысенко³, В.И. Минкин¹*

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

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

³Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
e.ivakhnenko@ipoc.sfedu.ru

Реакция редокс-активного тридентатного 2,4,6,8-тетракис(трет-бутил)-9-гидроксифеноксазин-1-она **1** с солью RuCl₃ (ДМФА) приводит к образованию бис-хелатного комплекса Ru(DOPO)₂ **2**.



Восстановление **2** амальгамой Zn в среде пиридина дает рутениевый комплекс **3**, в котором один из лигандов замещается на три молекулы пиридина (см. рисунок 1).

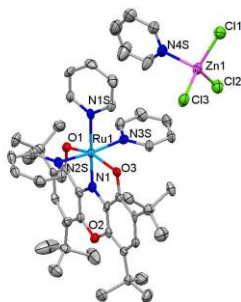


Рис. 1 Молекулярное строение комплекса **4**. Атомы Н и 3 молекулы бензола не показаны

Исследование методом спектроскопии ЭПР редокс-активных свойств комплекса **2** позволило обнаружить образование анион-радикального комплекса Ru(II), при одноэлектронном восстановлении его амальгамой Zn в растворе толуола (см. рисунок 2б).

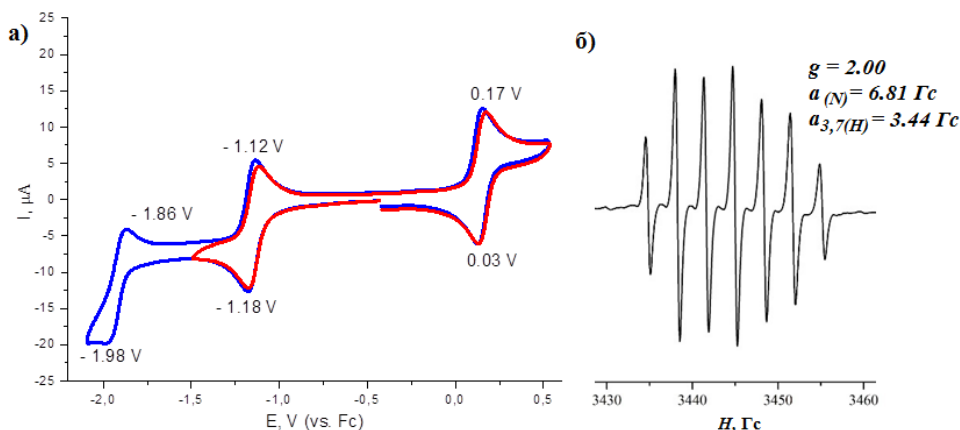


Рис. 2. а) ЦВА-кривая комплекса **2**, $C = 2$ mM, $0,1$ В/с, Pt, $0,1$ M Bu₄NBF₄ в CH₂Cl₂/MeCN (5/1); б) спектр ЭПР анион-радикала комплекса **2** в бензоле при 300 K

Исследование методом циклической вольтамперометрии комплекса **2** (см. рисунок 2а) в системе дихлорметан:ацетонитрил (5:1)/ $0,1$ M Bu₄NBF₄ на Pt-электроде показало, что для комплекса **2** характерна волна обратимого одноэлектронного восстановления лиганда до анион-радикала и вторая волна обратимого восстановления до дианиона **3**, тогда как волна окисления комплекса **2** соответствует обратимому окислению иона Ru²⁺/Ru³⁺.

Проведенное исследование позволяет предположить, что комплекс Ru **2** способен принимать участие в обратимых одноэлектронных редокс процессах, приводящих к образованию реакционноспособной восстановленной формы **3**, реакция с пиридином которой приводит к комплексу **4**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (базовая часть проекта № 213.01-2014/005).

ИЗУЧЕНИЕ ПЛЁНКООБРАЗУЮЩИХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

***А.А. Капустина, А.А. Николаев, М.В. Меркулов,
Ф.А. Колоколов***

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
Россия*

kapustina_annia@mail.ru

Исследование тонкопленочных материалов является важной и актуальной задачей современности. Их применение позволяет получать перспективные диоды, увеличивать эффективность солнечных элементов, модифицировать и защищать поверхности функциональных материалов.

Эта работа посвящена изучению свойств тонкоплёночных материалов, лежащих в основе органических светоизлучающих диодов.

Целью работы стало получение тонких плёнок на основе комплексных соединениях тербия(III) с бензоилбензойной кислотой ($\text{Tb}(\text{BBz})_3$), бензоилбензойной кислотой и фенантролином ($\text{Tb}(\text{BBz})_3\text{phen}$), феноксibenзойной кислотой и фенантролином ($\text{Tb}(\text{PhBz})_3\text{phen}$) и парадодецилоксибензойной кислотой ($\text{Tb}(\text{PDOBz})_3$). Плёнки получали методом центрифужного полива (spin-coating).

В ходе работы была установлена хорошая растворимость применяемых комплексных соединений в хлороформе, определены наилучшие параметры нанесения тонких плёнок из растворов. Была установлена однородность полученных плёнок и изучена их люминесценция (см. рисунок 1).

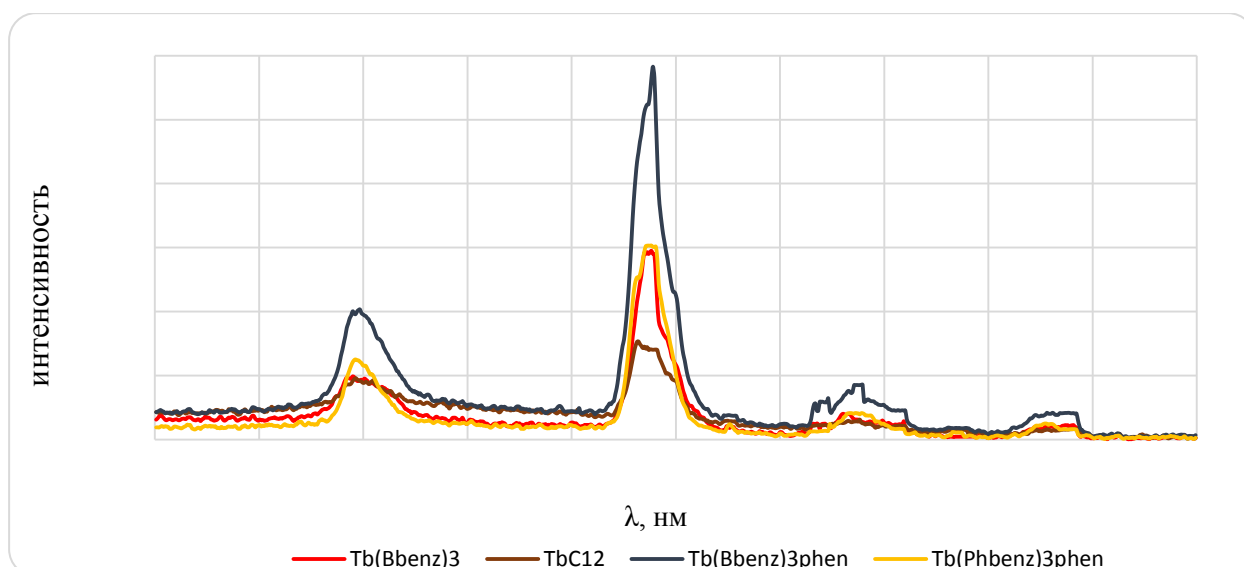


Рис. 1 спектры люминесценции тонких плёнок на основе $\text{Tb}(\text{BBz})_3$, $\text{Tb}(\text{PDOBz})_3$, $\text{Tb}(\text{BBz})_3\text{phen}$, $\text{Tb}(\text{PhBz})_3\text{phen}$

Также было проведено допирование комплексных соединений ($\text{Tb}(\text{BBz})_3$), ($\text{Tb}(\text{BBz})_3\text{phen}$), ($\text{Tb}(\text{PhBz})_3\text{phen}$) в полимерную матрицу поли-(N-винилкарбазола) (PVK) в соотношении 1:10 с целью уменьшения дефектов в пленках на их основе. Была установлена однородность полученных плёнок и изучена их люминесценция.

Было установлено, что комплексное соединение тербия с парадодецилоксибензойной кислотой способно к качественному плёнокообразованию (см. рисунок 2).

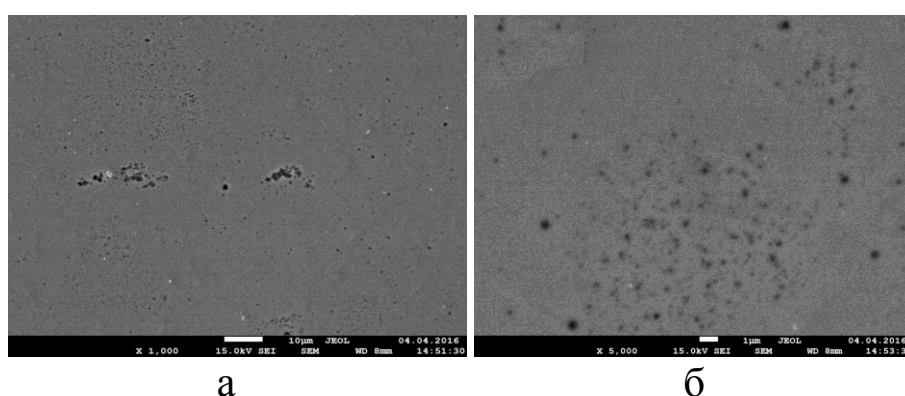


Рис. 2 а) фотография поверхности плёнки $\text{Tb}(\text{PDOBz})_3$ при увеличении в 1000 раз, б) фотография поверхности плёнки $\text{Tb}(\text{PDOBz})_3$ при увеличении в 5000 раз

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК АДДУКТОВ ТРИС(β-ДИКЕТОНАТОВ) ЕВРОПИЯ

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

В настоящее время интенсивно ведутся теоретические разработки и экспериментальные исследования люминесцентных материалов для органической электроники. Среди наиболее перспективных материалов в этом аспекте рассматриваются координационные соединения лантаноидов вследствие их специфического механизма люминесценции. Излучательные переходы ионов лантаноидов обусловлены f-f-переходами в 4f-слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными 5s- и 5p-оболочками. Последнее обеспечивает сужение линии испускания до 10 нм, недостижимое для других люминофоров. Вследствие этого цветопередача различных устройств на основе координационных соединений лантанидов должна отличаться высокой четкостью.

Особое внимание привлекают комплексы европия, которые могут быть востребованы в качестве компонентов эффективных красных эмиттеров устройств оптоэлектроники. Соединения на основе сочетания смешанных лигандов, общей формулы EuL_3Q , где L – представляет собой анион β-дикетоната, а Q – основание Льюиса, позволяют получить стабильные и нейтральные комплексы с хорошим квантовым выходом.

В работе было исследовано влияние оснований Льюиса на оптические свойства тонких пленок комплексов европия(III) (см. рисунок 1). Полученные комплексы при охлаждении из изотропной фазы стеклуются с образованием изотропных прозрачных пленок (см. рисунок 2), обладающих светопропусканием почти во всей видимой области спектра (см. рисунок 3а) и эффективной красной люминесценцией, интенсивность которой зависит от типа основания Льюиса (см. рисунок 3б).

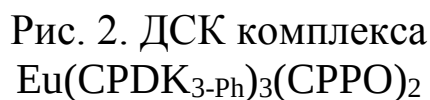
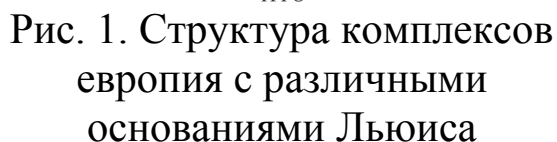


Рис. 3. Спектры
светопропускания (а)
и люминесценции (б)
комплексов европия
с различными основаниями
Льюиса

Максимальный перенос энергии достигается для комплексов с производными 1,10-фенантролина, при этом существенное влияние на интенсивность люминесценции оказывает светопропускающая способность полученных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента
МД-6102.2016.3

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\{Zn^{II}_2-Ln^{III}_2\}$ ($Ln=Eu, Gd,$ Tb, Tm) С АНИОНОМ 1-НАФТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

**С.Р. Кираев, С.А. Николаевский, М.А. Кискин, А.А. Сидоров,
И.Л. Еременко**

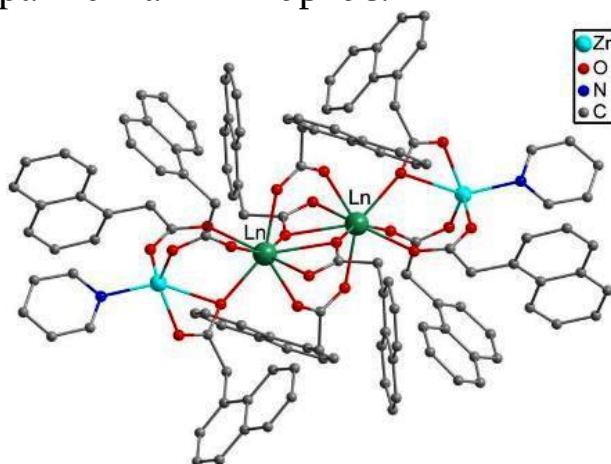
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия*

skirae@yandex.ru

Интерес к координационным соединениям лантанидов обусловлен их необычными люминесцентными свойствами, которые открывают возможности их применения в качестве потенциальных функциональных материалов. Состав и строение комплексов может существенно влиять на интенсивность люминесценции. Поэтому целью данной работы является изучение структурообразующего влияния заместителя в карбоксилатном анионе на молекулярное, кристаллическое строение и фотолюминесцентные свойства синтезируемых координационных соединений.

В исследовании был разработан новый метод синтеза гетерометаллических координационных соединений, основанный на перестройке металлоостова трёхъядерного комплекса $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$ [1] замещением пивалат-анионов (Piv) анионами 1-нафтилуксусной кислоты (1-naphac⁻). Применение этого метода позволило синтезировать систематическую серию координационных соединений $Zn^{II}-Eu^{III}$ с 1-naphac и такими лигандами, как 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин, 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин и пиридин (Py). Синтез комплекса с металлоцентрами $Zn^{II}-Tb^{III}$ был проведен взаимодействием нитратов цинка и тербия с 1-naphacH при использовании Py как в качестве органического основания, так и в качестве лиганда. Этот способ также позволяет синтезировать изоструктурные комплексы $[Zn_2Ln_2(1-naphac)_{10}(Py)_2]$ (см. рисунок) с $Ln = Eu, Gd$. При аналогичном синтезе из нитрата туллия образуется комплекс состава

$[\text{Zn}_2\text{Tm}_2(\text{NO}_3)_2(1\text{-naphac})_8(\text{Py})_2]$. Методом РСА было установлено, что все полученные комплексы имеют тетраядерный $\{\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{-Ln}^{\text{III}}_2\}$ металлоостов. Установлено, что в соединениях с бипиридиновой лигандной системой реализуются внутримолекулярные стэкинг-взаимодействия замещенных бипиридиновых лигандов с нафтильными фрагментами 1-нафхас.



Структура комплекса $[\text{Zn}_2\text{Ln}_2(1\text{-naphac})_{10}(\text{Py})_2]$, Ln = Eu, Gd, Tb

Таким образом, нами показано, что, несмотря на отделенность карбоксильной группы в 1-нафхасН $-\text{CH}_2-$ звеном от конденсированной ароматической системы, она формирует такие же типы комплексов, как ароматические карбоновые кислоты (бензойная, 1-нафтойная кислоты, и др.) [2, 3].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00176.

1. Е.Н. Егоров, Е.А. Михалёва, М.А. Кискин и др. Полиядерные пивалатные Zn–Eu-комплексы: синтез, строение и влияние эффекта антенны пиридиновых лигандов на фотолюминесцентные свойства // Изв. РАН. Сер.хим. 2013., № 10., С. 2141–2149.

2. M. Yin, J. Sun, et al. Synthesis and characterization of two tetranuclear heterometallic Tb(III)–Zn(II) complexes // J. Coord. Chem. 2005., V. 58., P. 335.

3. A. Goldberg, M. Kiskin, O. Shalygina, et al. Tetranuclear Heterometallic $\{\text{Zn}_2\text{Eu}_2\}$ Complexes with 1-naphthoate anions: synthesis, structure and photoluminescence properties // Chem. Asian J. 2016., V. 11., P. 604.

АНИЗОМЕТРИЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ В КАЧЕСТВЕ ДОПАНТОВ СВЕТОТРАНСФОРМИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.С. Крупин, М.Е. Карякин, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов
 Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
 krupin_91@mail.ru

Координационные соединения лантаноидов хорошо зарекомендовали себя в качестве источников монохроматического света. Их использование в качестве компонентов различных светопреобразующих и светоизлучающих материалов на полимерной основе является весьма многообещающим. Одним из наиболее распространенных полимеров для создания таких материалов является полиметилметакрилат (ПММА) благодаря хорошей светопропускающей способности, дешевизне и доступности.

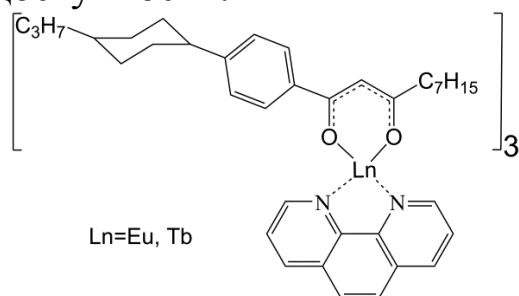


Рис. 1. Структурная формула комплексов

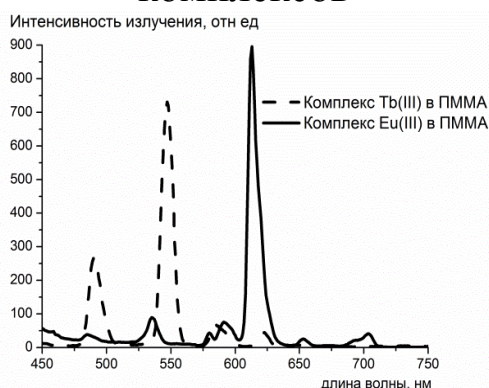


Рис. 2. Спектр излучения пленок

В работе исследована возможность получения светотрансформирующих пленок на основе полимерной матрицы ПММА и мезогенных комплексов Eu(III) и Tb(III) (см. рисунок 1), способных преобразовать УФ-излучение в видимое (см. рисунок 2).

Особенности строения мезогенных комплексов позволяют получать прозрачные высокоэффективные светопреобразующие пленки различной толщины при сравнительно малых концентрациях комплексов Eu и Tb в ПММА методами полимеризации *in situ* и *spin*

coating (напыления при вращении). Исследованы оптические свойства пленок с различным содержанием комплексов Eu и Tb в полимерной матрице и установлен механизм преобразования УФ-излучения в данных композитах. При изучении спектров пропускания обнаружено, что пленки практически полностью поглощают УФ-излучение и обладают высокой степенью пропускания (70 – 80 %) видимого света. Полученные пленки могут найти применение в качестве светотрансформирующих материалов.

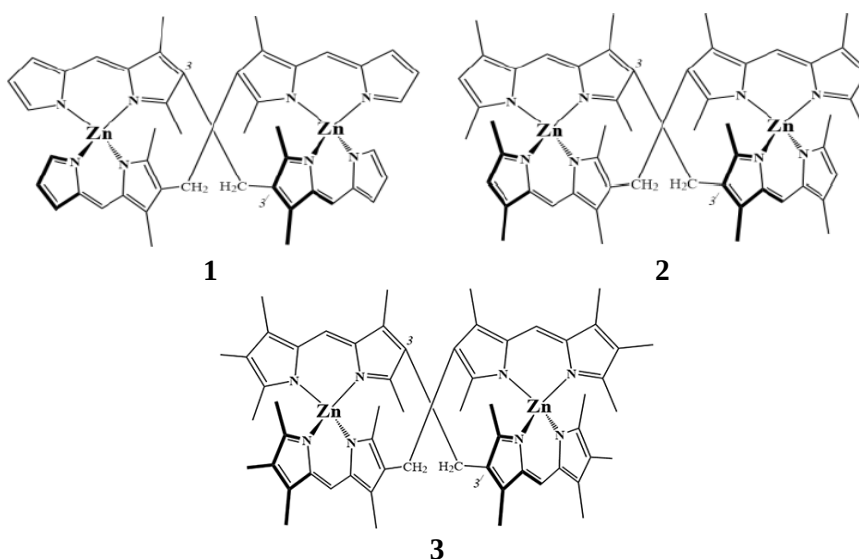
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №14-03-00136_а.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

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*

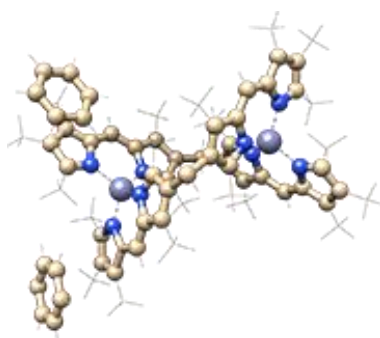
Одной из наиболее перспективных платформ для разработки новых люминофоров являются бис(дипиррометенаты) цинка(II) состава $[Zn_2L_2]$. Специфика люминесцентного поведения геликатов заключается почти в 100 % квантовом выходе флуоресценции (ϕ) в неполярных предельных углеводородах и заметном снижении ϕ (до 70 %) в ароматических средах. Сделано предположение, что причиной тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ является образование молекулярных комплексов $[Zn_2L_2(X)_n]$ посредством многоцентровых π - π -стекинг-взаимодействий ароматических π -систем растворителя и геликата. В связи с этим, целью работы стало получение и изучение состава, структурной организации, спектрально-люминесцентных свойств, термо- и энергетической стабильности кристаллосольватов бис(дипиррометенатов) цинка(II) с бензолом, толуолом, м-ксилолом $[Zn_2L_2(X)_n]$. В качестве объектов исследования выбраны геликаты $[Zn_2L_2]$ с тетра-, окта- и декаметилзамещенными 3,3'-бис(дипиррометенами):



Путем медленной выкристаллизации из насыщенных растворов в бензоле, толуоле и м-ксилоле были получены кристаллосольваты $[Zn_2L_2(X)_n]$, проведен их элементный анализ, РФА и изучены ИК-спектры, спектры поглощения и флуоресценции.

Спектрофлуориметрические исследования показали, что, по сравнению с $[Zn_2L_2]$, максимумы полос испускания спектров растворов $[Zn_2L_2(X)_n]$ в циклогексане смещены bathochromically на 1 – 4 нм (см. рисунок 1), а квантовый выход флуоресценции понижается в 1 – 4 раза.

Термогравиметрический и масс-спектральный анализ показали, что кристаллосольваты $[Zn_2L_2(X)_n]$ ($n = 1, 2$) образованы устойчивыми до $\sim 60 - 134^\circ C$ молекулярными комплексами с энергиями межчастичных взаимодействий от 35 до 95 кДж/моль. Результаты квантово-химического моделирования



(B3LYP(PCM)/6-31G(d,p)) обоснованы геометрия и возможные пути образования сольватов $[Zn_2L_2(X)_n]$. Показано, что в сольватокomплексах молекулы растворителя располагаются почти параллельно ароматическим системам внешних пиррольных циклов геликандов на расстоянии около 3 Å, что подтверждает эффективный π - π -стекинг.

Полученные результаты создают экспериментальную базу для разработок на основе $[Zn_2L_2]$ новых флуоресцентных сенсоров ароматических токсикантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00852 мол_а). Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере MBC 100K.

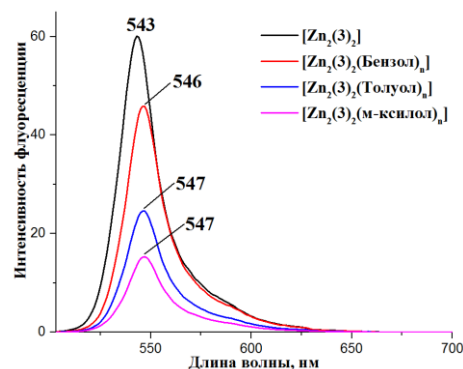


Рис. 1. Спектры флуоресценции кристаллосольватов $[Zn_2(3)_2(X)_n]$ в циклогексане

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОАНИОНА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНОМ Cd^{2+} МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Н.Л. Лаврик, Н.У. Муллоев

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
СО РАН, г. Новосибирск, Россия
lavrik@kinetics.nsc.ru*

Внимание к изучению свойств салициловой кислоты СК и её производных ПСК в последнее время связано с их широким применением в современной фармацевтике. В связи с этим несомненный интерес представляет изучение взаимодействия ПСК с различными элементами крови, и, в частности, с многочисленными ионами металлов Me^{n+} . Академический интерес представляет изучение способности аниона СК к образованию хелатных соединений.

В настоящей работе с помощью метода тушения флуоресценции (подход Штерна-Фольмера) была изучена эффективность взаимодействия салицилата натрия NaHSal с ионами Cd^{2+} (использовалась соль CdBr_2) в диапазоне величин $\text{pH} = 4 - 8$. Эффективность взаимодействия определялась по величине константы тушения $K_{\text{ШФ}}$ (константа Штерна-Фольмера).

Определённая величина константы тушения $K_{\text{ШФ}}$ составила $4,4 \text{ M}^{-1}$. Полученное значение $K_{\text{ШФ}}$ и известное время жизни флуоресценции HSal^- ($\sim 4 \cdot 10^{-9} \text{ с}$) позволило оценить константу скорости тушения K_q , которая получилась $\sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{с}^{-1}$. Значение K_q на порядок меньше диффузионно-контролируемой бимолекулярной константы скорости, которая в условиях проведения эксперимента должна составлять $\sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{сек}^{-1}$. Это различие объяснено наличием стерического фактора, величина которого $\sim 10^{-1}$.

Таким образом, моноанион HSal^- в темновых условиях слабо взаимодействует с ионом Cd^{2+} и не образует комплексов $\{\text{HSal}^--\text{Cd}^{2+}\}$. Это, по-видимому, связано с тем, что ион Cd^{2+} из-за своего размера (радиус иона $0,105 \text{ нм}$) не может достаточно близко подойти к хелатирующему сайту иона HSal^- .

ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОН 2-АЦЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА И ЕГО КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

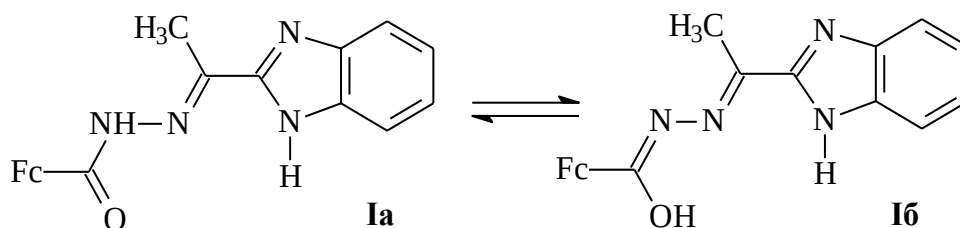
*С.И. Левченко^{1,2}, Е.А. Распопова¹, Л.Д. Попов¹,
А.Н. Морозов¹, И.Н. Щербаков¹, Ю.А. Пимонова¹,
М.П. Марусич¹, М.О. Горбунова^{1,3}*

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

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

³ Ростовский государственный медицинский университет,
г. Ростов-на-Дону, Россия
slevchenkov@sfedu.ru

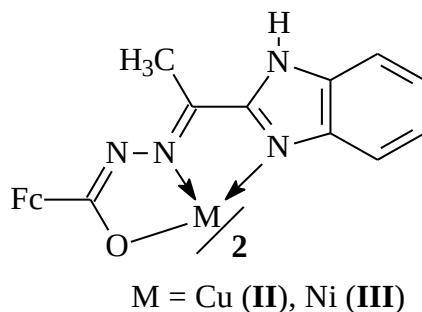
Проведено физико-химическое исследование и изучены комплексообразующие свойства новой потенциально двухосновной тридентатной лигандной системы – продукта конденсации 2-ацетилбензимидазола с гидразидом ферроценкарбоновой кислоты.



Ферроценоилгидразон 2-ацетилбензимидазола был изучен методами ИК-, ЯМР- и электронной спектроскопии. Соединение может существовать в виде двух основных таутомерных форм: гидразонной **Ia** и β-оксиязинной **Ib**. Данные ИК- и ПМР-спектроскопии позволяют предположить, что основной формой является гидразонная **Ia**. Оценка относительной устойчивости таутомеров была проведена с помощью квантово-химического расчёта их полной энергии и геометрии в газовой фазе и в этанольном растворе (DFT/B3LYP/6-311G(d)). Результаты расчётов позволяют предположить, что соединение **I** существует практически исключительно в форме **Ia**: полная энергия таутомера **Ib** выше на 6,4 ккал/моль и 7,4 ккал/моль в вакууме и в растворе соответственно.

Изучена зависимость спектров поглощения соединения **I** от pH раствора (этанол-вода). Показано, что как в щелочной, так и в кислой среде форма спектра изменяется, что обусловлено соответственно депротонированием гидразонного фрагмента и протонированием ферроценового фрагмента молекулы.

Гидразон **I** в метанольном растворе вступает в реакции комплексообразования с ацетатами меди(II) и никеля(II), образуя комплексы **II** и **III**, состав которых отвечает общей формуле $M(HL)_2$. Эффективные магнитные моменты комплексов **II** и **III** составляют при комнатной температуре соответственно 1,86 и 3,05 М.Б. и практически не изменяются при охлаждении до точки кипения жидкого азота (77,4 К), что указывает на их мооядерное строение. Результаты ИК спектроскопии комплексов свидетельствуют о тридентатной координации лиганда в монодепротонированной β -оксиазинной форме с образованием двух пятичленных металлхелатных циклов.



На основании совокупности полученных данных комплексам меди(II) и никеля(II) с ферроценоилгидразоном 2-ацетилбензимидазола приписано октаэдрическое строение.

Работа выполнена в рамках гранта ЮФУ № 213.01-07-2014/03ПЧВГ.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА И ПОЛУПРОДУКТОВ ЕГО СИНТЕЗА

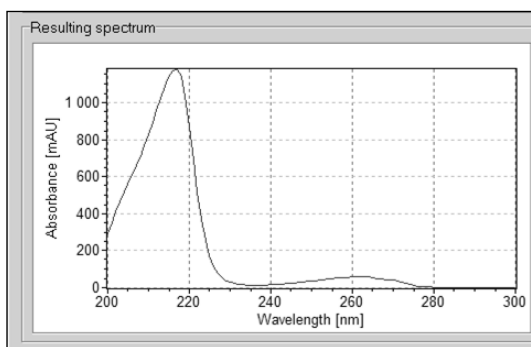
А.С. Лекомцев

*Российский университет кооперации, Волгоградский
кооперативный институт, г. Волгоград, Россия
a-lek@mail.ru*

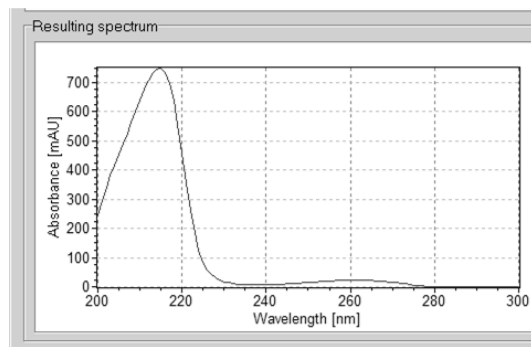
Аналитическое обеспечение процесса получения из хлорбензола (ХБ) 4,4'-дихлордифенилсульфона (ФС) – одного из мономеров в синтезе термостойких полиариленсульфоновых полимеров для электроники, электротехники, медицинской и строительной промышленности – является весьма актуальной задачей. В реакционных средах и техническом продукте могут также присутствовать 4-хлорфенилсульфокислота (СК) и 4-хлорфенилсульфохлорид (СХ).

Были изучены УФ-спектры этих соединений (см. рисунок). Все они характеризуются достаточно интенсивным поглощением в области 200 – 220 нм (у-связь). Соединения с развитой системой сопряжения (хлорбензолсульфохлорид и дихлорфенилсульфон) имеют интенсивные полосы в области 240 – 260 нм (п-π*- и π-π*-переходы), которые можно использовать для идентификации данных соединений.

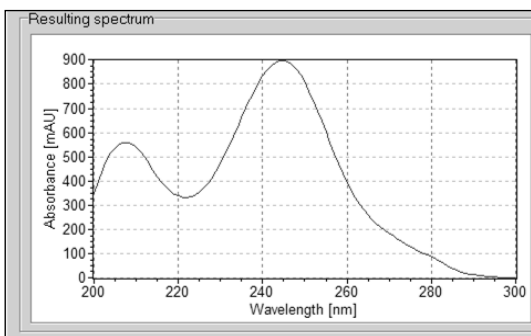
В дальнейшем при разработке метода анализа компонентов использовалось двухканальное детектирование на длинах волн 210 и 260 нм. Исследования проводились на жидкостном хроматографе Varian LC с УФ-детектированием (диодная матрица) и системой анализа хроматографических данных Galaxie. Разделение компонентов осуществлялось в режиме обращенно-фазовой хроматографии (колонок Varian 150·4,6 mm с неподвижной фазой Microsorb C18 (5 μm)). Режим хроматографирования: элюент – 20 % ацетонитрила + 40 % метанола + 40 % воды; скорость потока элюента – 0,5 мл/мин, время анализа – 20 мин. Идентификацию соединений осуществляли по соотношению интенсивностей сигнала детектора на указанных длинах волн, а также по их временам удерживания в приведенных условиях разделения (см. таблицу).



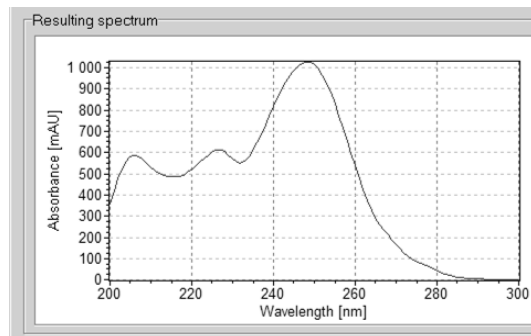
а)



б)



в)



г)

УФ-спектры: а) хлорбензола; б) 4-хлорфенилсульфокислоты; в) 4-хлорфенилсульfoxлорида; г) 4,4'-дихлорфенилсульфона

Таблица 1

Спектральные и хроматографические параметры компонентов технологических смесей процесса синтеза дихлордифенилсульфона

Компонент	с, мг/мл	Длина волны максимума интенсивности, нм	I ₂₁₀ /I ₂₆₀	Время выхода t _R , мин
ХБ	0,13	217 (1200); 263 (50)	0,07	10,16
СК	10	215 (750); 263 (50)	0,03	10,24
СХ	0,4	208 (550); 245 (900)	0,77	11,20
ФС	0,4	206 (600); 227 (600); 248 (1050)	1,02	18,41

Опираясь на полученные спектральные и хроматографические характеристики компонентов процесса синтеза дихлордифенилсульфона, были разработаны условия анализа реакционных сред и технического продукта. Апробация показала хорошее согласие с результатами других методов.

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНЕТИКА $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ И НАНОКЛАСТЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ

А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко

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

anyuto4ka2006@rambler.ru

Исследование атомного строения $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ и композитного материала на его основе, полученного путем стабилизации в полиэтиленовой матрице (далее $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]+\text{PE}$), проведено методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS дальней тонкой структуры спектров поглощения). Цель работы установить возможные структурные изменения в композитном наноматериале $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]+\text{PE}$ по сравнению с исходным молекулярным кристаллом $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$.

Количественные характеристики локального атомного окружения ионов Mn в исходном молекулярном кристалле $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ и композиционном наноматериале $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]+\text{PE}$ получены из анализа EXAFS Mn K- краев поглощения и сведены в таблицу.

Основной максимум МФТ при $r = 1,49 \text{ \AA}$ соответствует проявлению координационной сферы, состоящей из шести атомов кислорода с различными длинами связей от $1,87 \text{ \AA}$ до $1,90 \text{ \AA}$. Среднее значение радиуса первой кислородной координационной сферы из данных рентгеновской дифракции примерно равно $1,90 \text{ \AA}$.

Значения параметров локального окружения атомов Mn определены путем аппроксимации рассчитанного EXAFS к экспериментальному при варьировании параметров соответствующих координационных сфер (КС), используя программу IFFEFIT. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывались с использованием программы FEFF7. В качестве модельных соединений были взяты структурно охарактеризованные оксиды марганца и молекулярного кристалла $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$.

Как видно из таблицы радиус первой координационной сферы равен 1,90 Å. При переходе от исходного молекулярного кристалла к композитному наноматериалу [Mn₁₂O₁₂]+PE расстояние Mn-О увеличивается до 2,02 Å.

Таблица 1

Структурные характеристики, полученные из многосферной подгонки EXAFS Mn К-края исходного комплекса Mn₁₂O₁₂ и [Mn₁₂O₁₂]+PE (R – межатомные расстояния,

N – координационное число, б²-фактор Дебая-Валлера,

Q – целевая функция)

Соединение	R, Е	N	б ² , Е	Тип атома	Q, %
Mn ₁₂ O ₁₂	(1,825 –	(6)	-	O	3,0
	1,978) 1,90	6	0,01		
	(2,631, 2,757,	(4)	-	Mn	
	2,919, 3,063)				
	2,84		0,005		
[Mn ₁₂ O ₁₂]+PE	2,02	6	0,0032	O	2,0
	2,92	4	0,007	Mn	

В скобках приведены значения, полученные из рентгеновской дифракции

Расстояние Mn-Mn соответствующее второй координационной сфере (4 атома марганца), также увеличивается от 2,84 Е до 2,92 Е при переходе от исходного молекулярного кристалла к [Mn₁₂O₁₂]+PE. Кроме того, как видно из таблицы, фактор Дебая-Валлера для атомов кислорода первой координационной сферы уменьшается при переходе к композиционному наноматериалу.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ № 213.01-2014/011-ВГ.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭНАНТИОМЕРИЗАЦИИ БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

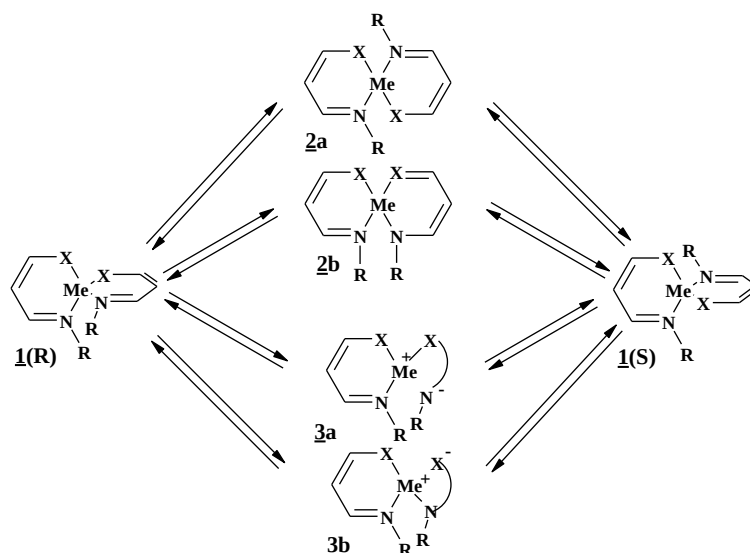
**И.А. Метелица^{1,2}, Ю.Р. Абубикерова¹, Е.А. Метелица¹,
М.О. Горбунова^{1,2}, Е.А. Распопова¹**

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

²Ростовский государственный медицинский университет,
г. Ростов-на-Дону, Россия

metelitsa13@mail.ru

В последнее время большое внимание уделяется бистабильным координационным соединениям в связи с развитием молекулярной электроники и спинтроники [1].



В связи с этим большое значение приобретает изучение структурной нежесткости бис-хелатных комплексов. Известно, что трудно, иногда невозможно, однозначно определить механизм перегруппировок, оставаясь в рамках чисто экспериментальных подходов, как в случае реакций внутримолекулярной энантиомеризации бис-хелатных комплексов Be(II) на основе гидрокси(тио)пропенальдиминоов. Поэтому использование теоретических квантово-механических методов представляется разумной альтернативой, способной дать возможность провести анализ вероятных механизмов энантиомеризации.

Установлено, что наличие объемного заместителя при атоме азота кардинально влияет на энергетическую предпочтительность возможных внутримолекулярных механизмов энантиомеризации бис-хелатных комплексов Be(II) **1**. Введение к атому альдиминного азота объемной алкильной группы, начиная с R = CH₃, приводит к обращению относительной устойчивости переходных состояний **2a** и **3a** и, как следствие, меняет механизм реакции энантиомеризации. Так, если для R = H (X = O, S) расчеты предсказывают предпочтительность механизма политопной перегруппировки по типу дигонального твиста с прохождением через транс-структуру переходного состояния **2a** (разность энергий **2a** и **3a** составляет 4,5 ккал/моль), то при введении более объемного заместителя преобладающим становится механизм диссоциативного разрыва-образования связи Be-N (разность энергий составляет 10,6 ккал/моль). Т.е. расчеты правильно воспроизводят экспериментальные данные о том, что в комплексах Be(II) (R = CH₃, X = O) энантиомеризация идет через диссоциативный механизм [2, 3].

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

1. Минкин В.И. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники // Изв. АН. Сер. хим. 2008., № 4., С. 673–703.

2. Minkin V.I., Pichko V.A., Abubikeroва I.A., Simkin B.Ya. An MNDO study of mechanisms of rapid intramolecular enantiomerization of bis-chelate Hg(II) complexes // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 1991., V. 27., № 2., P. 295–304.

3. Метелица Е.А., Метелица И.А., Горбунова М.О. Анализ механизмов внутримолекулярной энантиомеризации бис-хелатных комплексов Be(II) на основе гидроксид-(тио)пропенальдиминов // Химия: достижения и перспективы. Сборник научных статей. Ростов-на-Дону: издательство Южного федерального университета. 2016., №1., С. 81–83.

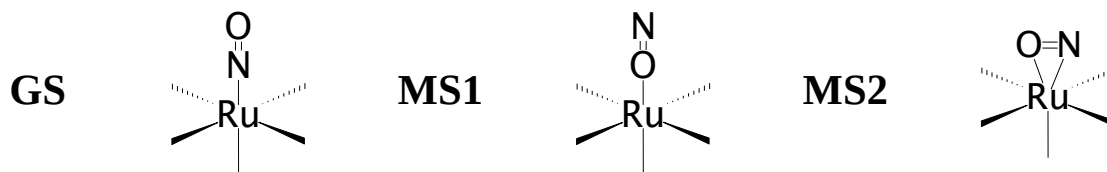
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ РЯДА НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

А.А. Михайлов^{1,2}, В.А. Воробьев^{1,2}, В.А. Емельянов^{1,2}

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

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия.
Leo397@mail.ru*

Явление фотоизомеризации нитрозокомплексов переходных металлов с образованием метастабильных состояний открыл Hauser для нитропрусида натрия в 1977 г. С тех пор различными методами было доказано, что метастабильные состояния являются структурными изомерами с отличной от стабильного состояния (**GS**) координацией нитрозогруппы (**MS1**, **MS2**).



В настоящей работе методом ИКС проведено исследование **MS1** в 23 синтезированных нами нитрозокомплексах рутения и показано, что при изомеризации происходит уменьшение волнового числа валентного колебания NO на $130 \pm 20 \text{ см}^{-1}$.

При температуре жидкого азота **MS1** сохраняется в течение длительного времени (до нескольких месяцев), но при повышении температуры комплекс возвращается в **GS**. Ключевой характеристикой устойчивости таких изомеров является температура этого возврата T_d . Об относительной устойчивости **MS1** можно судить и по времени его жизни после извлечения образца из жидкого азота и помещения в стандартные условия. В таблице 1 приведены такие максимальные «времена жизни», при которых в спектрах образцов еще регистрировались полосы, относящиеся к **MS1**.

Наибольшее время жизни **MS1** составило 2,5 – 3 мин, что заметно больше, чем для комплекса $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (около 2 мин), который, по литературным данным, имеет одну из самых высоких температур распада **MS1** $T_d = 261 \text{ K}$.

Таблица 1

Характеристики метастабильных состояний исследованных
нитрозокомплексов рутения

Формула комплекса	«Время жизни», с	$\nu(\text{NO})$ GS , см^{-1}	$\nu(\text{NO})$ MS1 , см^{-1}
<i>гран</i> - $\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_3]$	60	1900	1774
<i>цис</i> - $\text{Cs}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]$	60	1881	1743
<i>ос(тp)</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$	30	1884	1756
<i>тp</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$	30	1879 1859	1756 1736
<i>тp</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2]$	60	1935	1800
<i>тp</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	>120	1923	1790
<i>тp</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	1903	1770
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$	30	1884	1758
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$	60	1907 1882	1781 1760
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	30	1861	1716
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$	90	1938	1813
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_{1,5}\text{O})]_2\text{Cl}$	>120	1902 1874	1740 1717
<i>ос</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	90	1888	1755
<i>ос</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$	90	1923	1781
<i>ос</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$	30	1930	1810
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$	60	1917 1882	1796 1768
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$	90	1933	1811
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30	1936	1820
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2]$ $\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	1951	1828
<i>гран</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	90	1926	1814
<i>ос(цис)</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$	30	1904	1778
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	90	1929	1801
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90	1911	1799

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

А.А. Михайлов^{1,2}, В.А. Воробьев^{1,2}, В.А. Емельянов^{1,2}

¹ Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия

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

Leo397@mail.ru

Расчеты комплексных частиц методом функционала плотности позволяют более детально взглянуть на природу координационных соединений. Нитрозильные соединения рутения являются диамагнитными октаэдрическими комплексами с жестко зафиксированной координационной сферой и определенным электронным строением без вариативности в степенях окисления или спиновых состояниях, что обуславливает удобство этих соединений для тестирования набора функционалов. Например, важным результатом расчетов является колебательный спектр комплекса, который применим для интерпретации инфракрасных спектров соединений и отнесения полос поглощения к определенным типам колебаний.

Целью работы являлось тестирование широко известных функционалов (VWN и PW92 функционалы с локальной аппроксимацией электронной плотности; BP, BLYP, OLYP, PBE, OPBE, RPBE и revPBE с обобщенной аппроксимацией градиентов электронной плотности и гибридный B3LYP функционал) для расчета геометрических характеристик и колебательных частот в ряде нитрозокомплексов рутения. Расчеты проведены нами в пакете программ ADF-2016.

Как выяснилось при анализе данных для 10 катионных, нейтральных и анионных нитрозокомплексов рутения, функционалами, обеспечившими наилучшую сходимость этих параметров, являются VWN, OPBE и B3LYP. Стоит отметить, что для такого гибридного функционала, как B3LYP, большое расчетное время не оправдывает результатов, которые достижимы с той же точностью при расчете без корреляционных поправок или в функционале OPBE.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Gd(III), Eu(III) И Tb(III) С 4-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

А.А. Николаев, А.Н. Кулясов, А.А. Капустина, М.А. Муратиди, Ф.А. Колоколов

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

Комплексные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами обладают эффективной люминесценцией в видимой области, однако большинство таких соединений не растворимы в органических растворителях, что затрудняет их дальнейшее применение. Введение алкильного радикала в бензольное кольцо лиганда должно привести к увеличению растворимости комплексных соединений в неполярных органических растворителях и образованию аморфной пленки, что откроет перспективу для получения тонких пленок методом Spin Coating.

В связи с этим нами были синтезированы комплексные соединения гадолиния(III), европия(III) и тербия(III) с *пара*-додецилоксибензойной кислотой. Данный лиганд получали в две стадии: на первой стадии синтезировали *пара*-додецилоксибензальдегид взаимодействием додецилбромидом и *пара*-гидроксибензальдегида, на второй стадии образовавшийся альдегид окисляли реактивом Джонса при температуре ниже 5 °С. Полученную кислоту фильтровали и сушили до постоянной массы при температуре 80 °С.

Синтез комплексов осуществляли взаимодействием полученной кислоты с хлоридом гадолиния(III), европия(III) и тербия(III) в слабо кислой среде. Выход продуктов составил 70 – 75 %.

Все полученные соединения представляли собой белые порошки, которые хорошо растворимы в хлороформе. По данным термического анализа был определен состав комплексов, который отвечает общей формуле $LnL_3 \cdot nH_2O$, где $Ln = Gd^{3+}$, Eu^{3+} и Tb^{3+} , а L^- – *пара*-додецилоксибензоат-ион. Содержание металла

дополнительно проверяли комплексонометрическим титрованием. По данным ИК-спектроскопии была определена бидентатная координация лиганда с металлом по карбоксильной группе.

По спектру флуоресценции комплекса гадолиния(III) был определен триплетный уровень лиганда, который равен 20290 см^{-1} . Также были записаны спектры люминесценции комплексов европия(III) и тербия(III). Интегральная интенсивность комплекса европия(III) с данной кислотой в 4,3 раза больше интенсивности бензоата европия(III), а комплекса тербия(III) в 1,5 раза больше интенсивности бензоата тербия(III).

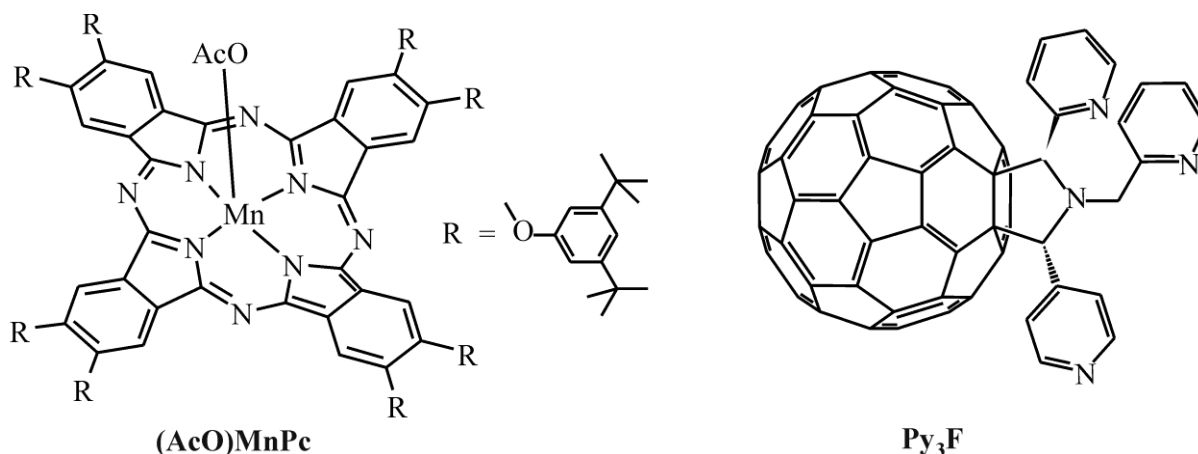
Пленкообразующие свойства комплексных соединений изучали на примере соединения тербия(III). Комплекс растворяли в хлороформе и раствор наносили на предварительно очищенную вращающуюся стеклянную подложку. Качество получаемых пленок предварительно оценивали по однородности их люминесценции, добиваясь равномерного свечения по всей площади. Для сравнения качества пленок аналогичным образом получали тонкие пленки комплексного соединения тербия(III) с 2-бензоилбензойной кислотой.

По данным электронной растровой микроскопии пленки комплекса с 2-бензоилбензойной кислотой имеют множественные кристаллические включения, в то время как в пленках 4-додецилоксибензоата таких вкраплений не наблюдалось, что говорит об их лучших пленкообразующих свойствах. Такое улучшение, вероятнее всего, объясняется наличием в структуре лиганда длинного алкильного заместителя.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ (ОКТАКИС-3,5-ДИ-ТРЕТ- БУТИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА МАРГАНЦА(III)

Е.Н. Овченкова, Н.Г. Бичан, Е.Ю. Тюляева, Т.Н. Ломова
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново,
Россия
enk@isc-ras.ru

Изучены количественные характеристики реакций образования и спектральные свойства донорно-акцепторных комплексов (ацетато)(октакис-3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)-фталоцианинато)марганца(III) ((AcO)MnPc) с пиридином (Py) и 2'-(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-ил)метилпирролидинил[3',4':1,2][60]фуллереном (Py₃F). Диады такого строения активно исследуются как антибактериальные агенты для антимикробной фотодинамической терапии [1 – 3].



Реакция (AcO)MnPc с Py и Py₃F изучена в толуоле при 298 К спектрофотометрическим методом. Добавление пиридина ($C_{\text{Py}} = 0,2 - 11,8$ моль/л) вызывает гипсохромный сдвиг на 17 нм интенсивной В-полосы при 403 нм в спектре раствора комплекса с сохранением четкой изобестической точки. При добавлении Py₃F ($C_{\text{Py}_3\text{F}} = (6,8 \cdot 10^{-4} \text{ ч } 1,0 \cdot 10^{-4})$ моль/л) к толуольному раствору (AcO)MnPc происходит падение интенсивности и небольшой гипсохромный и батохромный сдвиг на 2 нм В (403 нм) и Q-полосы (729 нм), соответственно.

Экспериментально установлено, что в обоих случаях имеет место образование аксиальных молекулярных комплексов стехиометрического состава 1:1. В докладе представлены соответствующие термодинамические и кинетические характеристики реакций. Проведена идентификация продуктов реакции методами УФ, видимой, ИК-спектроскопии. Принимая во внимание растущий интерес к проблеме поиска новых биологически активных супрамолекулярных систем на основе макрогетероциклических соединений, можно говорить о перспективности использования полученных данных в научных исследованиях в биомедицине.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-43-03013-р-центр-а.

1. Karimipour G., Kowkabi S., Naghiha A. New Aminoporphyrins Bearing Urea Derivative Substituents: Synthesis, Characterization, Antibacterial and Antifungal Activity // *Braz. Arch. Boil. Technol.* 2015., V. 58., P. 431–442.

2. Fedorova E., Klimova R.R., Tulenev Yu.A., Chichev E.V., Kornev A.B., Troshin P.A., Kushch A.A. Carboxylic fullerene C₆₀ derivatives: efficient microbicides against herpes simplex virus and cytomegalovirus infections in vitro // *Mendeleev Commun.* 2012., V. 22., P. 254–256.

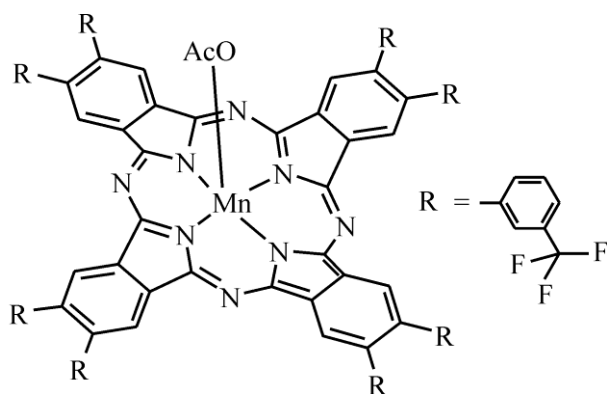
3. Lopes M., Alves C.T., Raju B.R., Gonsalves M.S.T., Coutinho P.J.G., Henriques M., Belo I. Application of benzo[a]phenoxazinium chlorides in antimicrobial photodynamic therapy of *Candida albicans* biofilms // *J. Photochem. Photobiology B: Biology.* 2014., V. 141., P. 93–99.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО КОМПЛЕКСА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПО ПЕРИФЕРИИ МАРГАНЕЦ(III)ФТАЛОЦИАНИНА С ПИРИДИНОМ

Е.Н. Овченкова, Н.Г. Бичан, Т.Н. Ломова

*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново,
Россия
enk@isc-ras.ru*

Наличие в составе молекул металлфталоцианинов функциональных заместителей, приводящих к появлению растворимости соединений, создает широкие возможности для изучения их координационных свойств. Кроме того, благодаря электронному влиянию заместителей на макрогетероцикл, функциональное замещение в молекулах металлфталоцианинов позволяет целенаправленно изменять их физико-химические свойства, в том числе и важные в практическом отношении. В настоящем сообщении изучена реакция образования донорно-акцепторного комплекса (ацетато)(октакис(3-трифторметилфенил)фталоцианинато) марганца(III) $(\text{AcO})\text{MnPc}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ с пиридином (Py).



$(\text{AcO})\text{MnPc}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ получен по методу [1], очищен хроматографически и идентифицирован по данным элементного анализа, электронной, ИК- и масс-спектроскопии. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$)): 397 (4,68), 514 (4,16), 677 (4,38), 738 (5,15).

Реакция образования донорно-акцепторного комплекса $(\text{AcO})\text{MnPc}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ с Py изучена спектрофотометрически методом молярных отношений в среде толуола при 298 К. Готовили серию растворов в толуоле с постоянной концентрацией комплекса марганца ($5,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и различными концентрациями пиридина ($1,24 \cdot 10^{-3}$ – $6,21$ моль/л). Связывание пиридина комплексом марганца(III) сопровождается

гипсохромным смещением *Q*-полосы (738 нм) на 4 нм и *B*-полосы (397 нм) на 12 нм с сохранением четких изобестических точек. (AcO)MnPc(3-CF₃Ph)₈ присоединяет одну молекулу Py, что определяется по тангенсу угла наклона графической зависимости $\lg(I) = f(\lg C_{Py})$ ($\text{tg}\beta = 0,95$). Константа устойчивости реакции $K_y = (2,4 \pm 0,6)$ л/моль.

Стехиометрическое отношение (AcO)MnPc(3-CF₃Ph)₈:Py, равное 1:1, и спектральная картина превращения позволяют записать уравнение:



Образование донорно-акцепторного комплекса (AcO)(Py)MnPc(3-CF₃Ph)₈ подтверждено данными УФ, видимой и ИК-спектроскопии. В докладе обсуждается влияние природы макроциклического лиганда на процесс координации пиридина.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

1. Ovchenkova E.N., Lomova T.N., Hanack M. Synthesis and characterization of some five-coordinated tetraazaporphyrin and phthalocyanine manganese(III) complexes // *Macroheterocycles*. 2010., V. 3., № 1., P. 63.

МЕТОД ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ

А.Л. Осипов, В.П. Трушина

*Новосибирский государственный университет экономики и
управления, г. Новосибирск, Россия
alosip@mail.ru*

В задачах идентификации структуры неизвестного химического соединения по данным спектроскопии молекул электронный спектр поглощения (ЭСП) используется для выявления хромофорной системы молекулы – большой группы атомов, которая в основном определяет форму кривой ЭСП. Соединения с одинаковыми хромофорными группами имеют близкие ЭСП при одинаковых условиях эксперимента. Это позволяет идентифицировать хромофорную систему неизвестного химического соединения путем сравнения его ЭСП с коллекцией ЭСП описанных соединений в базах данных [1]. Возникает задача поиска в большой коллекции ЭСП совокупности спектров $\varphi_i(\lambda)$, линейная комбинация которых с целочисленными коэффициентами α_i приближенно равна спектру исследуемого соединения $F(\lambda)$, т.е. $F(\lambda) \approx \sum_j \alpha_j \varphi_{ij}(\lambda)$. Пусть в некотором

пространстве заданы множество G функций $\varphi_i(\lambda), i=1, \dots, N$, функция $F(\lambda)$ и множество L целочисленных коэффициентов $\alpha_i, i=1, \dots, m$. Задача состоит в отыскании таких подмножеств $G_0 \subset G$ и $L_0 \subset L$, чтобы ошибка приближения в выбранной метрике не превосходит заданной величины:

$$\left\| F(\lambda) - \sum_j \alpha_j \varphi_{ij}(\lambda) \right\| \leq \varepsilon_0, \text{ где } 0 \leq \varphi_{ij}(\lambda) \in G_0. \text{ Величину } \varepsilon_0 \text{ выбирают,}$$

исходя из точности спектральных данных и вычислительного процесса. В работе предлагается эвристический алгоритм направленного перебора с последовательным усечением области поиска. В основе лежит поэтапная аппроксимация одним элементом $\varphi_{ih}(\lambda)$ с соответствующим целочисленным

коэффициентом α_h текущей разности между анализируемой спектральной функцией $F(\lambda)$ и линейной комбинацией аппроксимирующих элементов предыдущих этапов [1].

Алгоритм решения задачи сводится к следующему: упорядочивается по нормам начальное множество G функций $\varphi_i(\lambda), i=1, \dots, N$; вычисляется норма $\|F(\lambda)\|$; выполняется цикл поиска в динамических областях G_h таких элементов $\varphi_i(\lambda)$, которые

удовлетворяют неравенству
$$\left\| F(\lambda) - \sum_j \alpha_j \varphi_{ij}(\lambda) \right\| \leq \varepsilon_0.$$

При этом коэффициенты при анализируемых элементах $\varphi^S(\lambda)$ в S -м внутреннем цикле последовательно принимают значения

1, 2, ..., γ , где γ есть целая часть выражения $\frac{\left\| F(\lambda) - \sum_{j=1}^{S-1} \alpha_j \varphi_{ij}(\lambda) \right\|}{\|\varphi^S(\lambda)\|}$. При

этом все α_i и $\varphi_{ij}(\lambda)$ для $j=1, \dots, S-1$ фиксированы.; наборы α_i и

$\varphi_i(\lambda), i=1, \dots, n$, удовлетворяющие неравенству $\left\| F(\lambda) - \sum_j \alpha_j \varphi_{ij}(\lambda) \right\| \leq \varepsilon_0$ и

упорядоченные по величине ошибки, выводятся на печать.

В статье разработано программное обеспечение для реализации данного алгоритма на языке программирования С#. Был проведен модельный эксперимент по данным электронной спектроскопии при $N=5000, m=3$. В качестве функции $F(\lambda)$ выбирались линейные комбинации $\varphi_i(\lambda) \in G$ с коэффициентами $\alpha_i = 1, 2$. В зависимости от заданной величины ε_0 представление спектра $F(\lambda)$ было различным, однако всегда содержало искомую комбинацию. Результаты эксперимента свидетельствуют о высокой эффективности предложенного алгоритма.

1. Дробышев Ю.П., Нигматуллин Р.С., Соколов С.П. Представление электронного спектра поглощения через известные спектры поглощения простых хромофорных систем // Автометрия. 1975., № 1., С. 11–13.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БЕЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАДОЛИНИЯ(III) С БЕНЗОИЛБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

А.И. Офлиди, М.А. Назаренко, Ф.А. Колоколов

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

Применение электрохимического синтеза позволяет при анодном окислении лантаноида в неводном растворе лиганда в инертной атмосфере получать безводные координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, которые являются более эффективными и устойчивыми люминофорами по сравнению с аналогичными гидратированными комплексами.

Методами электрохимического анодного синтеза были впервые получены безводные координационные соединения Gd^{3+} с 2-бензоилбензойной, 2-(4-хлорбензоил)бензойной и 2-(4-фторбензоил)бензойной кислотами.

По данным спектров люминесценции синтезированных комплексных соединений Gd^{3+} рассчитаны энергии триплетных уровней 2-бензоилбензойной, 2-(4-хлорбензоил)бензойной и 2-(4-фторбензоил)бензойной кислот и составляют 20618 см^{-1} , 21930 см^{-1} и 22321 см^{-1} соответственно.

В анионе 2-бензоилбензойной кислоты отрицательный индуктивный эффект ослаблен встречным отрицательным индуктивным эффектом со стороны второго бензольного кольца.

Для галогензамещенных анионов бензоилбензойных кислот энергия возбужденного триплетного состояния обуславливается отрицательным индуктивным эффектом, что не мешает галогенам быть ориентантами первого рода. Увеличение энергии возбужденного триплетного состояния соразмерно электроотрицательности галогена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия президента № СП-2681.2015.1).

АНОДНЫЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С 2,4,5- И 2,4,6-ТРИМЕТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

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

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

В настоящее время электрохимический синтез является перспективным и доступным методом получения координационных соединений, в частности комплексов лантаноидов с триметоксибензойными кислотами, обладающих люминесцентными свойствами.

Синтез координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с 2,4,5- и 2,4,6-триметоксибензойными кислотами осуществляли в ацетонитрильном растворе лиганда по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке. Синтезы осуществляли при температуре 25 °С, начальная концентрация лиганда 0,05 моль/л, катодом служил платиновый электрод. Во избежание попадания примеси кусочков анода в реакционную смесь его помещали в чехол из хлопчатобумажной ткани.

Образовавшиеся в процессе синтеза растворимые комплексные соединения выделили при помощи выпаривания и высушили.

По данным ИК-спектров полученные вещества не содержат свободного лиганда, так как отсутствуют полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы.

Полученные комплексные соединения 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⁺.

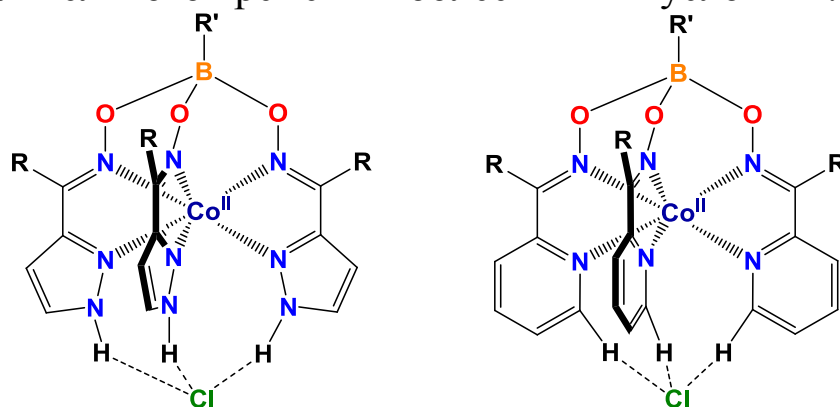
Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия президента № СП-2681.2015.1).

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОСПИНОВЫХ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)

А.А. Павлов, В.В. Новиков

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

Мономолекулярный магнетизм — явление медленной релаксации намагниченности молекулы благодаря наличию энергетического барьера U перехода из состояния $M_S = -S$ в состояние $M_S = +S$ и обратно. Перспективы практического применения мономолекулярных магнитов (МММ) состоят в использовании их для создания новых устройств хранения информации [1] и квантовых компьютеров [2]. К настоящему моменту разработано большое количество мономолекулярных магнитов на основе комплексов лантаноидов и переходных металлов, однако, характеристики существующих МММ не позволяют использовать их на практике при температурах больше нескольких кельвинов. Таким образом, разработка новых МММ с большими значениями барьера U является актуальной научной задачей, так как это позволит сохранять намагниченность в течение длительного времени в более мягких условиях.



Общие формулы изученных комплексов кобальта(II)

Объектами настоящего исследования были высокоспиновые клеточные комплексы кобальта(II) (см. рисунок), в которых центральный ион металла находится в лигандном окружении в форме тригональной призмы, что приводит к вырожденности

высшей дважды занятой и низшей однократно занятой d-орбитали иона кобальта(II). Такая вырожденность может приводить к большим значениям барьера U из-за значительного вклада орбитального углового момента.

Согласно данным АС и ДС магнитометрии, квантовохимических расчетов, а также спектроскопии ЯМР барьер U для данного класса комплексов колеблется в диапазоне от -130 до -150 см^{-1} , что являлось рекордным значением для комплексов кобальта(II) на момент проведения данной работы [3]. Также необходимо отметить, что спектроскопия ЯМР впервые была использована для оценки величины барьера U для мономолекулярных магнитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00233 мол_а.

1. Mannini M., Pineider F., Saintavrit P., Danieli C., Otero E., Sciancalepore C., Talarico A.M., Arrio M.-A., Cornia A., Gatteschi D. On-Surface Self-Organization of a Robust Metal–Organic Cluster Based on Copper(I) with Chloride and Organosulphur Ligands // *Nat. Mater.* 2009., V. 8., P. 194–197.

2. Winpenny R.E.P. Quantum information processing using molecular nanomagnets as qubits // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008., V. 47., P. 7992–7994.

3. Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Boulon M.-E., Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z, Winpenny R.E.P. A trigonal prismatic mononuclear cobalt(II) complex showing single-molecule magnet behavior" // *J. Am. Chem. Soc.* 2015., V. 137., C. 9792–9795.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ Pt-Fe МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

С.С. Подсухина, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин

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

svetlanapodsukhina@mail.com

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения исследованы наночастицы Pt-Fe с размерами около 4 нм в полиэтиленовой матрице. Установлено, что наночастицы Pt-Fe имеют структуру «металлическое ядро – оксидная оболочка». Ядро наночастиц состоит из металлической платины, тогда как оболочка – в основном из Fe_2O_3 . С целью определения термодинамических характеристик для металлического платинового ядра наночастиц Pt-Fe были получены температурно-зависимые EXAFS Pt L_3 – края поглощения и определены параметры ангармоничности межатомного потенциала, необходимые для расчета таких характеристик, как температуры плавления и Дебая.

В таблице приведены значения параметров локального окружения платины с учетом ангармоничности межатомного потенциала, которую характеризует величина третьего кумулянта $y(3)$.

Таблица 1

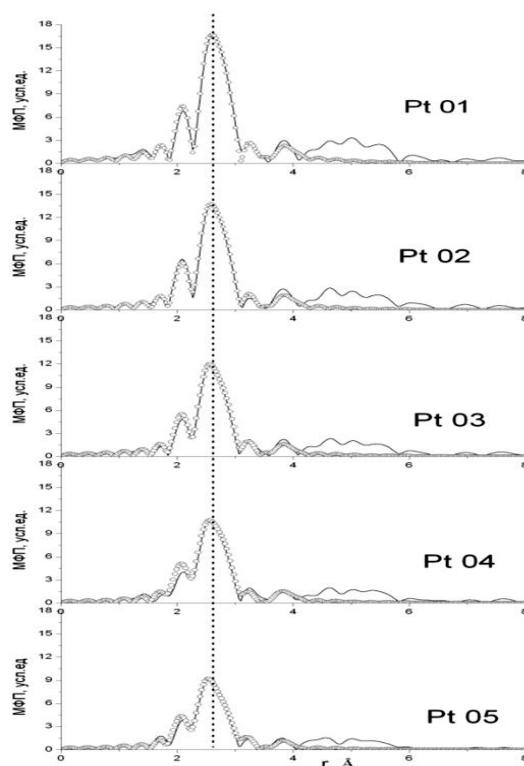
Параметры локального окружения платины для первой координационной сферы с учетом ангармоничности межатомного потенциала

Образец	t, °C	N	R, E	y^2, E^2	$y^{(3)}, E^3$	КС	Q
Pt фольга	23	12	2,79	0,0052	0	Pt-Pt	0,47*
Pt – Fe ПЭ 01	23	10	2,76	0,0060	0,000064	Pt-Pt	0,18
Pt – Fe ПЭ 02	68	10	2,76	0,0065	0,000130	Pt-Pt	0,38
Pt – Fe ПЭ 03	115	10	2,77	0,0075	0,000220	Pt-Pt	0,40
Pt – Fe ПЭ 04	152	10	2,78	0,0080	0,000270	Pt-Pt	0,40
Pt – Fe ПЭ 05	202	10	2,79	0,0090	0,000370	Pt-Pt	0,41

*r = 2,3 – 3,0

Анализ Модуль Фурье преобразования (МФП) с учетом кумулянтного разложения позволил определить параметры

ангармоничного межатомного потенциала, которые имеют значение: $a = 3,77 \text{ eV/\AA}^2$, $b = -1,53 \text{ eV/\AA}^3$ для наночастиц и $a = 4,56 \text{ eV/\AA}^2$, $b = -1,78 \text{ eV/\AA}^3$ для платиновой фольги.



МФП EXAFS $\chi(k)k^3$ LIII – края Pt наночастиц Pt-Fe при разных температурах

Исходя из полученных значений кумулянтов и параметров ангармоничности межатомного потенциала a , b рассчитаны такие термодинамические характеристики, как температура Дебая Θ_D и температура плавления T_{melt} для наночастиц Pt-Fe и фольги платины. Температура плавления оказалась равной $T_{\text{melt}} = 1630 \text{ K}$, что значительно меньше, чем в металлической платине $T_{\text{melt}} = 2041,4 \text{ K}$. Температура Дебая для наночастиц также уменьшается до $\Theta_D = 208 \text{ K}$ по сравнению с $\Theta_D = 230 \text{ K}$ для платиновой фольги.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках проектной части внутреннего гранта ЮФУ № 213.01.-07.2014/11ПЧВГ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ НАНОПОРОШКА МЕДИ В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ

***А.Г. Пономаренко, М.В. Бойко, А.Г. Калмыкова, Т.Г. Бойко,
М.В. Никогосов, И.В. Шевченко, Т.А. Ширяева***

*НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,
Россия
inves@mail.ru*

Процессы трения в смазочных маслах сопровождаются разнообразными химическими процессами с участием контактирующих металлов и компонентов смазочной среды. Наибольший практический интерес представляют трибохимические реакции, приводящие к снижению коэффициента трения и износа контактирующих металлов.

В наших предыдущих работах показано, что введение в смазочную среду координационных соединений переходных металлов приводит к формированию на сопряженных поверхностях тонкой пленки переходных металлов, в частности, меди и трибополимерной пленки, снижающей коэффициент трения и износ [1, 2].

Введение в смазочное масло нанопорошка меди приводит к неоднозначным результатам в зависимости от условий испытания и химического состава масла. При небольших удельных нагрузках наблюдается небольшое улучшение антифрикционных свойств, которые исчезают при повышении нагрузки и температуры вплоть до задира и сваривания поверхностей трения.

Регулировать трибохимические процессы можно введением ПАВ, лигандов и сложных эфиров, являющихся прекурсорами в реакции трибополимеризации. В работе исследовано влияние трибохимических активных добавок отдельно и при совместном присутствии на процессы формирования пленок на сопряженных поверхностях. Исследования проводили методами оптической, растровой электронной микроскопии, ИКС НПВО и рентгенофлуоресцентного анализа.

В результате исследований показано, что нанопорошок меди реагирует с лигандами и продуктами окисления сложных эфиров

с образованием координационных соединений, растворимых в маслах. На поверхностях трения обнаружена пленка металлической меди, наблюдаемая в оптический и электронный микроскопы, а также трибополимерная пленка. Формирование таких пленок в процессе трения улучшает триботехнические свойства масел.

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

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

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

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОНА 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ- 4-ФОРМИЛ-5-ГИДРОКСИПИРАЗОЛА

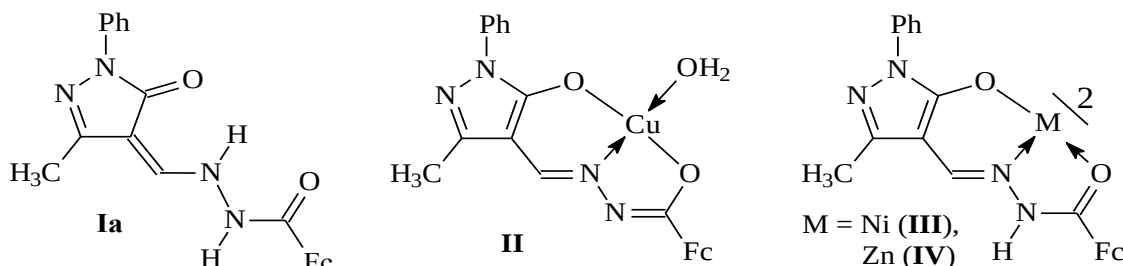
*Е.А. Распопова¹, С.И. Левченков^{1,2}, Л.Д. Попов¹,
И.Н. Щербаков¹, А.Н. Морозов¹, Д.С. Самородная¹,
Ю.О. Ткачева¹, К.Б. Гишко¹*

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

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

el_ras@mail.ru

Исследована новая потенциально двухосновная тридентатная лигандная система – продукт конденсации 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола с гидразидом ферроценкарбоновой кислоты, а также её комплексы с медью(II), никелем(II) и цинком(II).



Ферроценоилгидразон 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола был изучен методами ИК, ЯМР и электронной спектроскопии. Соединение может существовать в виде трёх основных таутомерных форм: пиразолоново-гидразонной **Ia**, гидроксипиразольно-гидразонной и пиразолоново-β-оксазинной. Данные ИК и ¹H ЯМР спектроскопии позволяют предположить, что основной формой является пиразолоново-гидразонная **Ia**. Оценка относительной устойчивости таутомеров была проведена с помощью квантово-химических расчётов их полной энергии и геометрии в газовой фазе и в этанольном растворе (DFT/B3LYP/6-311G(d)). Результаты расчётов позволяют предположить, что соединение **I** существует практически полностью в форме **Ia**:

полная энергия гидроксипиразольно-гидразонной и пиразолоново-б-оксиазинной форм выше соответственно на 4,45 и 29,9 ккал/моль в вакууме и на 6,00 и 22,4 ккал/моль в растворе.

Изучена зависимость спектров поглощения соединения **I** от рН раствора. Показано, что как в кислой, так и в щелочной среде форма спектра изменяется, что обусловлено соответственно протонированием и депротонированием молекулы. Отмечено, что протонирования ферроценового фрагмента не происходит.

Гидразон **I** вступает в реакции комплексообразования с ацетатами меди, никеля и цинка. Состав медного комплекса **II** отвечает формуле $\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а никелевого **III** и цинкового **IV** – формуле $\text{M}(\text{HL})_2$. Эффективные магнитные моменты комплексов меди и никеля составляют при комнатной температуре соответственно 1,86 и 3,02 М.Б. и практически не изменяются при охлаждении до точки кипения жидкого азота (77,4 К), что указывает на их мооядерное строение. Результаты ИК-спектроскопии комплексов **II** – **IV** указывают на тридентатную координацию лиганда в дважды депротонированной форме с ионами $\text{Cu}(\text{II})$ и в монодепротонированной – с ионами $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$.

Данные ^1H ЯМР-спектроскопии цинкового комплекса подтверждают координацию лиганда в монодепротонированной гидроксипиразольно-гидразонной таутомерной форме. Особенностью спектра комплекса является то обстоятельство, что *орто*-протоны замещённого цикlopентадиенильного кольца оказались неэквивалентны: в спектре имеются два синглета одинаковой интенсивности. При этом *мета*-протоны дают в спектре один синглетный сигнал.

На основании совокупности полученных данных комплексу меди(II) приписано тетрагонально-планарное строение, а комплексам никеля(II) и цинка(II) – октаэдрическое.

Работа выполнена в рамках гранта ЮФУ № 213.01-07-2014/03ПЧВГ.

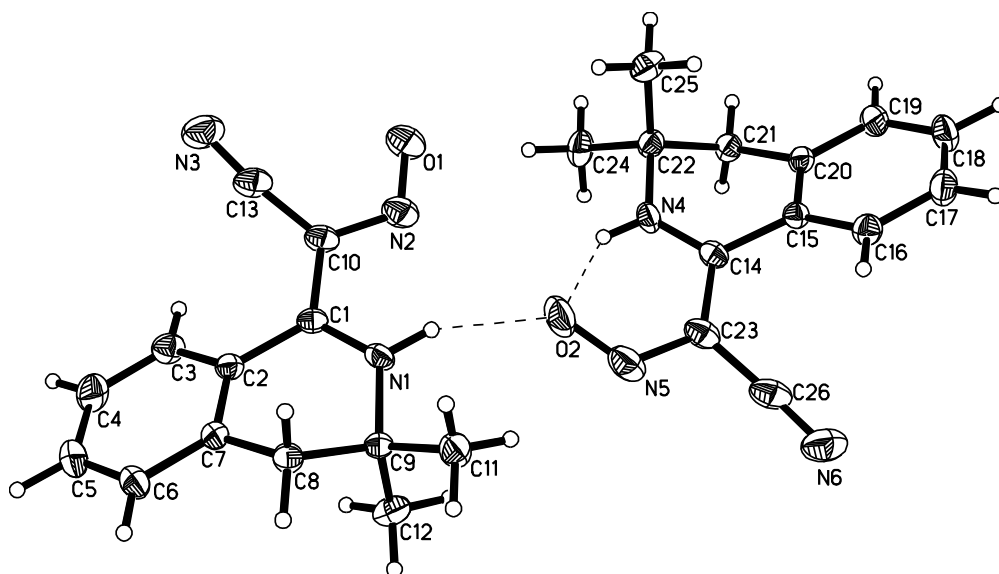
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА (2Z)-(3,3-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИЛ-1(2H)-ИЛИДЕН)НИТРОЗОАЦЕТОНИТРИЛА

В.С. Сергиенко¹, И.Н. Полякова¹, Е.И. Полякова²

¹Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
sergienko@igic.ras.ru

Определена кристаллическая структура (2Z)-(3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолил-1(2H)-илиден)нитрозоацетонитрила (I) ($T = 150$ К, $R1 = 0,0435$). Соединение (см. рисунок) кристаллизуется в виде *E-цис* и *Z-цис* изомеров нитрозо-таутомера. Две независимые молекулы I различаются разворотом нитрозо-группы относительно связи С-С между дигидроизохинолиновой группой и заместителем. Анализ длин связей выявляет их сопряжение и преобладающий вклад цвиттер-ионных структур с положительным зарядом на изохинолиновом фрагменте и отрицательным на заместителе. Молекулы, имеющие *E* и *Z* конформацию, объединены в димеры водородной связью N-H...O ($N\cdots O$ 2,922(3) Å). Группа N-H второй молекулы образует внутримолекулярную водородную связь N-H...O ($N\cdots O$ 2,544(3) Å), замыкающую шестичленный цикл. Изучены ИК и электронные спектры поглощения, проведено квантово-химическое моделирование I.



САМОСБОРКА В СИСТЕМЕ ZnX_2 – 2-(7-БРОМ-2-ОКСО-5-ФЕНИЛ-2,3-ДЕГИДРО-1Н-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-1-ИЛ)АЦЕТОГИДРАЗИД – САЛИЦИЛОВЫЙ АЛЬДЕГИД – ИЗОПРОПАНОЛ ($X = Cl, CH_3COO$)

**Л.С. Скороход¹, А.В. Пуля¹, И.И. Сейфуллина¹, В.Г. Власенко²,
А.Л. Тригуб³, Я.В. Зубавичус³**

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина

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

³Российский научный центр «Курчатовский институт»,
г. Москва, Россия
lborn@ukr.net

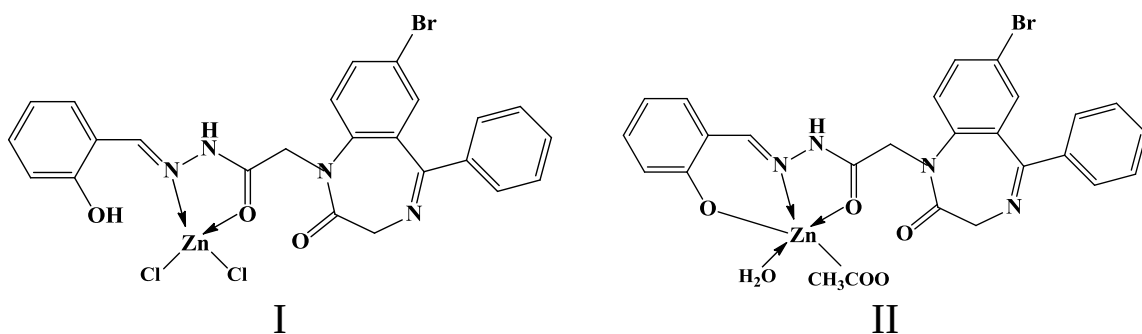
Один из путей создания новых лекарственных препаратов – модификация известных за счет введения в состав их молекул дополнительных групп и ионов биометаллов. Наиболее рационально это можно осуществить одностадийно, используя метод синтеза на матрице иона 3d-металла.

Впервые синтезированы координационные соединения Zn^{2+} взаимодействием биологически активных составляющих систем: $ZnCl_2$ ($Zn(CH_3COO)_2$) – 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразид (дневной транквилизатор «гидазепам» (Hydr)) – салициловый альдегид (HSal) – изопропанол $[Zn(HydrHSal)Cl_2]$ (I), $[Zn(HydrSal)(CH_3COO)(H_2O)]$ (II). Они охарактеризованы методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, измерением электропроводности.

Для исследования локального атомного окружения в I, II использован метод EXAFS-спектроскопии. В XANES I, II практически отсутствует предкраевая структура, что характерно для элементов с заполненной d-оболочкой. В модулях Фурье-трансформант EXAFS ZnK-краев (МФТ) комплексов I, II наблюдаются различия: основной максимум для I при $r = 1,78$ Е, для II – $r = 1,61$ Е, на основном пике (I) имеется плечо характерное для координационной сферы (КС) с меньшим радиусом. В результате многосферной подгонки данных EXAFS установлено, что первая КС для комплекса I состоит из двух атомов хлора с

расстоянием $Zn \cdots Cl = 2,23$ Е, одного атома азота $Zn \cdots N = 2,05$ Е и одного атома кислорода – $Zn \cdots O = 1,97$ Е, а для комплекса II наблюдаются три связи $Zn \cdots O/N$ со средним расстоянием $2,06$ Е и две с $1,96$ Е.

На основании совокупности полученных данных предложены схемы строения I, II:



КОМПЛЕКСЫ Cu(II), Zn(II) И Cd(II) С 1-(1H-БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ-МЕТИЛ)-1H-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

*К.С. Смирнова^{1,2}, Е.В.Лидер^{1,2}, А.С. Берёзин¹, Н.В. Куратьева¹,
А.С. Потапов³*

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

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

*³Национальный исследовательский Томский политехнический
университет, г. Томск, Россия
smirnova_ksenya96@mail.ru
lisalider@ngs.ru*

Интерес к производным бензотриазола и бензимидазола вызван тем, что эти классы соединений обладают биологической активностью широкого спектра, а их комплексы с металлами находят практическое применение в качестве фунгицидов, бактерицидов [1], ингибиторов коррозии [2], а также УФ-фотостабилизаторов. Данная работа посвящена синтезу и исследованию комплексов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с 1-(1H-бензимидазол-1-ил-метил)-1H-бензотриазолом (L) (см. рисунок 1).

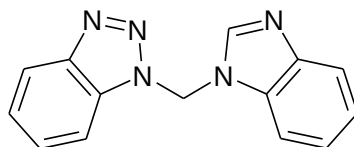


Рис. 1. Структурная формула лиганда

Были синтезированы комплексы состава: $[\text{CdL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{CdL}_2(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}_2(\text{ClO}_4)_2]$. Соединения изучены с помощью элементного, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, электронной и ИК-спектроскопии. С помощью рентгеноструктурного анализа установлена структура комплекса $[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2]$.

Показано, что лиганд координируется к цинку(II) монодентатно атомом азота имидазольного цикла. Интерес вызывает тот факт, что насыщенное донорными атомами кольцо триазола в координации к металлу не участвует (см. рисунок 2).

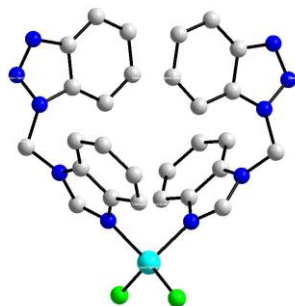


Рис. 2. Структура комплекса $[ZnL_2Cl_2]$

Особое внимание уделено оптическим свойствам полученных соединений. Изучены спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции поликристаллических образцов лиганда и комплексов цинка и кадмия (см. рисунок 3).

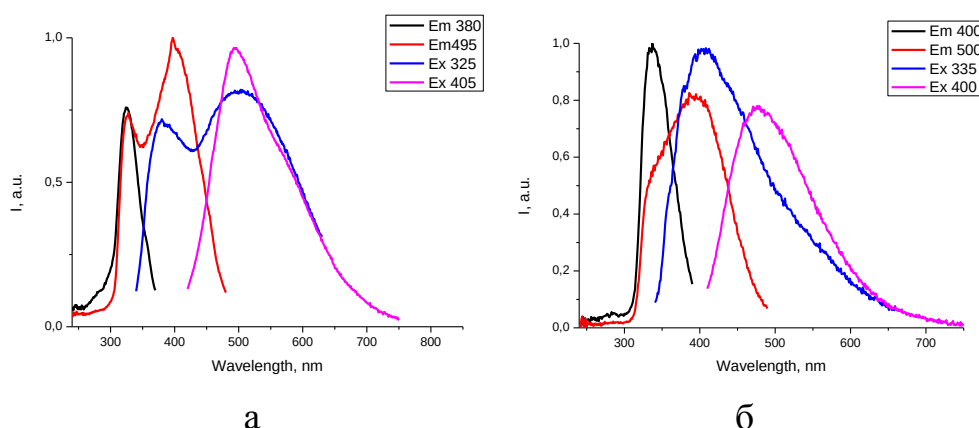


Рис. 3. Спектры ВЛ ($\lambda_{em} = 380$ и 495 нм) и ФЛ ($\lambda_{ex} = 325$ и 405 нм) образца L (а); спектры ВЛ ($\lambda_{em} = 400$ и 500 нм) и ФЛ ($\lambda_{ex} = 335$ и 400 нм) образца $[CdL_2Cl_2]$ (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00275 мол_а).

1. Boido A., Boido C.C., Sparatore F. Synthesis and pharmacological evaluation of aryl/heteroaryl piperazinyll alkyl benzotriazoles as ligands for some serotonin and dopamine receptor subtypes // *Farmaco*. 2001., V. 56., № 4., P. 263–275.

2. Reedijk J., Siedle A.R., Velapoldi R.A., Van Hest J.A.M. Coordination compounds of benzotriazole and related ligands // *Inorg. Chim. Acta*. 1983., V. 74., P. 109–118.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ С β -ДИКЕТОНАМИ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,

Владивосток, Россия

stblevskaya@ich.dvo.ru

Перспективными, по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза различных функциональных материалов, являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: экстракционно-пиролитический, золь-гель, осаждение из растворов органических и неорганических растворителей. В случае использования метода пиролиза экстрактов [1, 2] не требуется предварительного синтеза прекурсоров, а из-за относительной легкости удаления органического растворителя при варьировании в экстракционных системах органических соединений в качестве комплексообразователей и растворителей возможно получение при низкотемпературном термоллизе различных по составу и формам объектов, в том числе и наноразмерных. В этой связи актуальным становится исследование экстракции соединений РЗЭ из нитратных, хлоридных и других водных растворов различными классами экстрагентов и поиск эффективных экстракционных систем для получения наноразмерных форм простых и сложных оксидов РЗЭ и материалов на их основе.

Настоящее сообщение посвящено исследованию экстракции европия и тербия из водных хлоридных и нитратных растворов бензольными растворами ацетилацетона, хлорида триалкилбензиламмония, дипиридила и дифенилгуанидина, трибутилфосфата, бензойной кислоты в присутствии полифункциональных органических соединений: акриламида, фенантролина, диацетама-5, тинувина-622, трис-(гидроксиметил)-аминометана. На основании данных о распределении европия и тербия в экстракционных системах в сочетании с данными люминесцентной и ИК спектроскопии экстрактов обсуждается комплексообразование редкоземельных элементов с указанными

лигандами. Сделан вывод об образовании в органической фазе хорошо экстрагирующихся смешаннолигандных комплексных соединений европия и тербия.

Введение в экстракционные системы дополнительных полифункциональных лигандов, например таких, как 1,10-фенантролин, способных стабилизировать окружение иона-комплексобразователя, должно препятствовать образованию сольватов как с водой, так и с растворителями, что приводит к росту коэффициентов распределения редкоземельных элементов и получению насыщенных металлом органических фаз.

Для подтверждения возможности использования указанных экстракционных систем в низкотемпературном экстракционно-пиролитическом методе синтеза функциональных материалов исследованы термические свойства прекурсоров – насыщенных металлом органических фаз после предварительной отгонки растворителя при температуре 60 °С. Изучен состав продуктов пиролиза насыщенных экстрактов европия и тербия. Установлена возможность получения низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом наноразмерных материалов. Показана перспективность использования экстракционно-пиролитического метода для получения мультиферроиков – манганитов лантана и тербия, в том числе допированных ионами калия и серебра; ферриов европия различного состава, люминофоров на основе оксидов, оксисульфидов, полифосфатов, полиниобатов и политанталатов РЗЭ; защитных и каталитических покрытий на основе смешанных оксидов РЗЭ и других металлов на различных подложках.

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

2. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов // Российские нанотехнологии. 2010., № 1–2., С. 33.

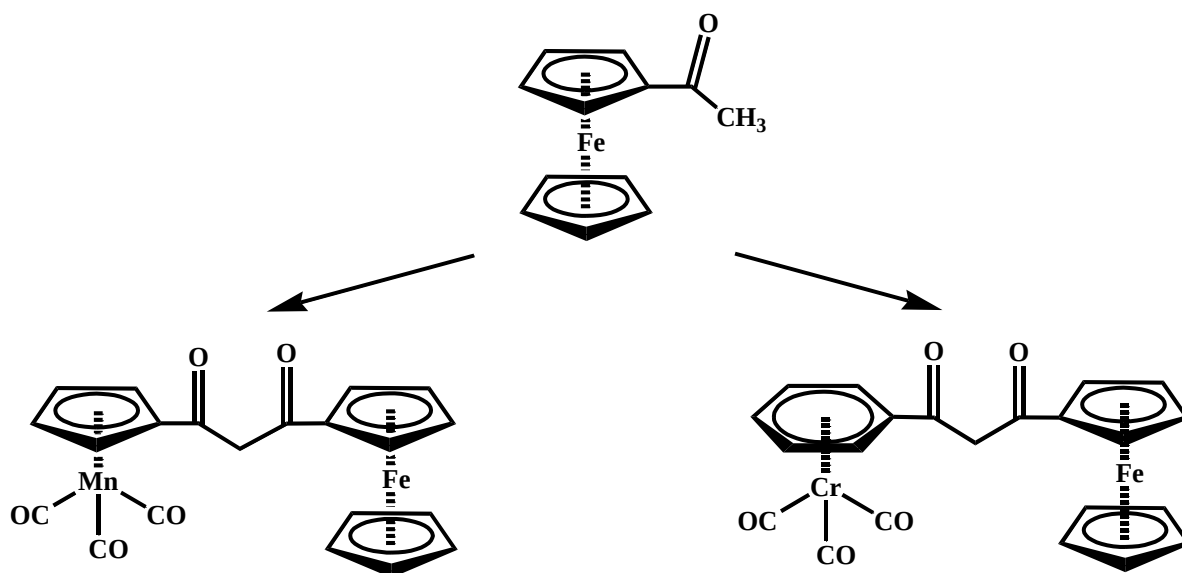
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ β -ДИКЕТОНАТЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

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

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
olga_tikhonova12@mail.ru*

Комплексы переходных металлов, содержащие ферроценильный заместитель, проявляют окислительно-восстановительные и нелинейно-оптические свойства [1, 2]. В связи с этим β -дикетоны с рядом заместителей $\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{Ph}$) были использованы в качестве хелатов для получения ряда комплексов переходных металлов [3, 4]. Недавние исследования показали, что некоторые соединения такого типа обладают SMM свойствами [5].

В нашем исследовании внимание уделено β -дикетонам, содержащим два разных металлосодержащих заместителя (см. рисунок). Были исследованы возможности их координации к атомам металлов и образования гетерометаллических пиразолов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект МК-5105.2015.3).

1. Deschenaux R., Schweissguth M., Vilches M.-T. Switchable Mesomorphic Materials Based on the Ferrocene–Ferrocenium Redox System: Electron-Transfer-Generated Columnar Liquid-Crystalline Phases // *Organometallics*. 1999., V. 18., P. 5553–5559.

2. Whittall I.R., Mcdonagh A.M., Humphery M.J. Organometallic Complexes in Nonlinear Optics I: Second-Order Nonlinearities // *Adv. Organomet. Chem.* 1998., V. 42., P. 291–362.

3. Zhao J., Mi L., Hou H. et al. The preparation of zinc ferrite nanorods by using single ferrocenyl complex as precursor // *Materials Letters*. 2007., V. 61., P. 4196–4198.

4. Cullen W.R., Rettig S.J., Wickenheiser E.B. Rhodium(I) complexes of β -diketonates and related ligands as homogeneous hydrogenation catalysts // *J. Mol. Catal.* 1991., V. 66., P. 251–269.

5. Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Rouziures M., Kiskin M.A., Clérac R., Novotortsev V.M. Synthesis, structure, and physical properties of new rare earth ferrocenoylacetonates // *Dalton Transactions*. 2016., V. 45., P. 6405–6417

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Ni(II) НА ОСНОВЕ НОВОГО БИС-ГИДРАЗОНА 2,6-ДИФОРМИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА

Ю.П. Туполова¹, Л.Д. Попов¹, А.А. Цатурян¹, С.А. Бородкин¹,
С.И. Левченко², И.Н. Щербаков¹, В.В. Луков¹, И.В. Панков¹

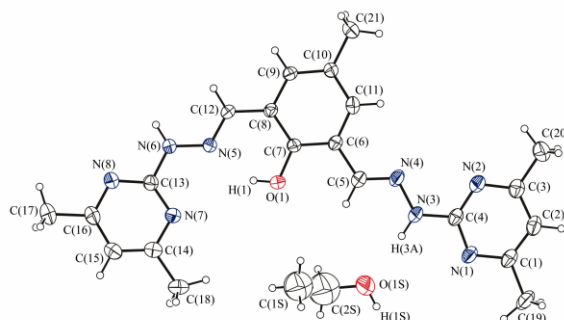
¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

tup_u@mail.ru

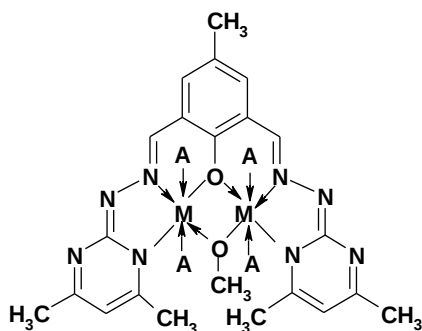
Синтез и физико-химическое исследование гомо- и гетероядерных координационных соединений переходных металлов является важным и актуальным направлением в современной координационной химии, в первую очередь, благодаря широким потенциальным возможностям их применения в различных областях науки и техники. Одним из наиболее значимых и актуальных свойств таких комплексов является их разнообразная магнетохимическая активность. Удобными моделями для выявления магнетоструктурных корреляций в обменно-связанных системах являются комплексные соединения на основе бис-гидразонов 2,6-диформил-4-Р-фенолов.

Настоящее исследование посвящено синтезу и физико-химическому исследованию строения и свойств нового бис-гидразона **I** – продукта конденсации 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина и 2,6-диформил-4-метил-фенола, а также комплексов Cu(II) и Ni(II) на его основе. Бис-гидразон **I** был изучен методами ИК, ЯМР, электронной спектроскопии и РСА. Молекулярное строение лиганда представлено на рисунке 1.



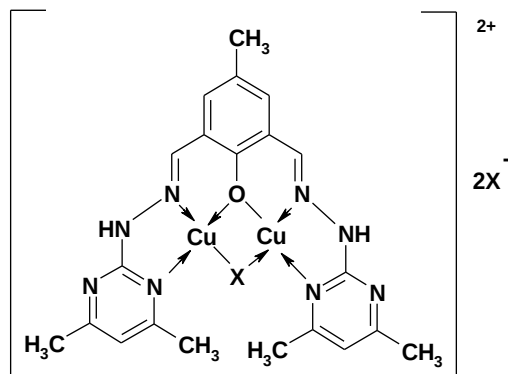
Структура бис-гидразона **I**

При взаимодействии **I** с солями Cu(II) и Ni(II) образуются биядерные комплексы типа **II** и **III**, способ координации лиганда в которых подтверждается данными ИК-спектроскопии. На внешнесферный характер координации галогенид-ионов в комплексах **III** указывают данные электропроводности растворов соединений.



M = Cu; M = Ni, A = CH₃OH.

II



X = Cl, Br

III

Изучение магнитных свойств комплексов меди(II) в температурном интервале 77,4 – 295 К выявило наличие обменного взаимодействия антиферромагнитного типа, величина которого зависит от природы экзогенного мостикового фрагмента. Кроме того, было установлено существенное влияние гетероциклического фрагмента бис-гидразона на магнитные свойства комплексов.

Эффективный магнитный момент комплекса никеля(II) при комнатной температуре составляет 3,04 М.Б., что указывает на искаженно-октаэдрическое строение хелатного узла, которое может реализоваться за счет дополнительной координации двух молекул растворителя. Подтверждением этому предположению являются результаты исследования спектра отражения данного металлохелата.

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

ЭПР НИЗКОСИММЕТРИЧНОГО КОМПЛЕКСА CrMnNOS_5

Е.А. Уголкина, И.В. Скабицкий, В.В. Минин

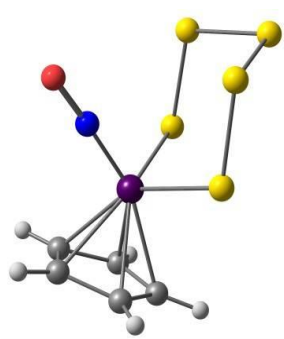
Институт общей и неорганической химии

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

ugolok11@trtk.ru

Для комплексов со спином $S = 1/2$, имеющих симметрию ниже ромбической, тензоры $\mathbf{g}$ и $\mathbf{A}$ (СТС) диагонализуются каждый в собственной системе координат и эти системы не совпадают.

Спектр ЭПР соединения CrMnNOS_5 в стекле описывается спиновым гамильтонианом с зеемановским и сверхтонким взаимодействием:



$$\hat{H} = \beta \hat{g} \hat{S} \vec{H} + \hat{I} \hat{A} \hat{S}$$

где $\mathbf{g}$ – g -тензор, $\mathbf{A}$ – тензор сверхтонкого взаимодействия, $S = 1/2$, $I = 5/2$.

Чтобы привести все тензоры в одну систему координат $\mathbf{A}$ – тензор требуется задать в системе координат g -тензора. Переход осуществляется с помощью последовательности поворотов на три угла Эйлера [1] (см. рисунок 1):

- поворот вокруг оси $\mathbf{z}$ на угол α ,
- поворот вокруг новой оси $\mathbf{y}_1$ ($\mathbf{N}$), на угол β ,
- поворот вокруг новой оси $\mathbf{Z}$ на угол γ .

Соответствующая матрица преобразования имеет вид [2]

$$T = \begin{vmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ -\cos \gamma \sin \beta & \sin \gamma \sin \beta & \cos \beta \end{vmatrix}$$

В результате в системе координат g -тензора $A = \tilde{T} A_0 T$, где тильда обозначает транспонирование матрицы и A_0 – диагональная матрица тензора $\mathbf{A}$ в собственной системе координат.

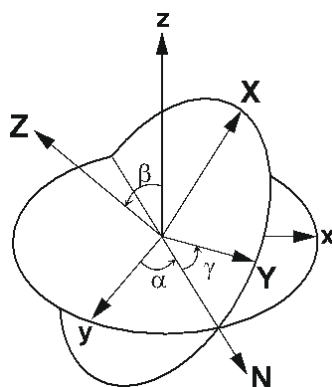


Рис. 1. Углы Эйлера α , β , γ при переходе из системы осей $x y z$ в систему осей $X Y Z$

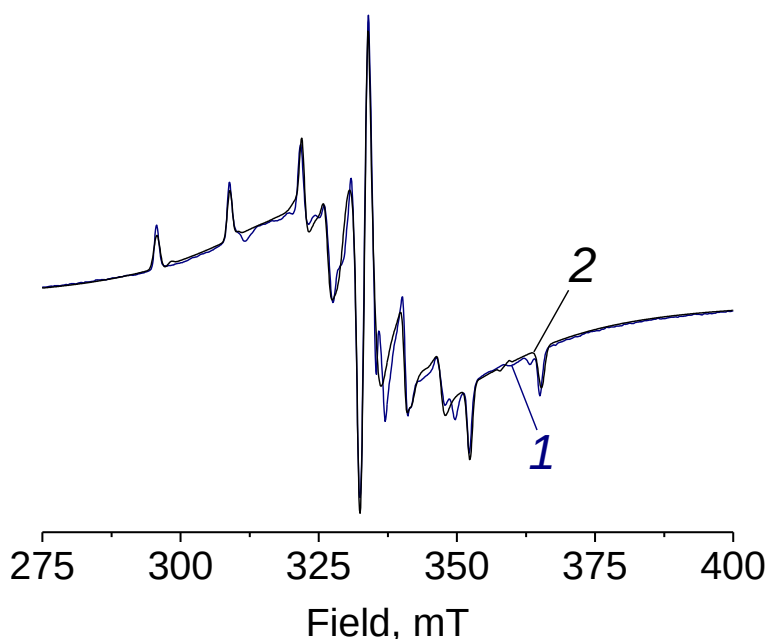


Рис. 2. Спектр соединения SrMnNOS_5 , 1 – эксперимент, 2 – теория. $g_z = 2,043$, $g_x = 1,994$, $g_y = 2,004$, $a = 1,289 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$
 $b = 4,777 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ $c = 3,225 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ $\alpha = 1,39^\circ$ $\beta = 27,70^\circ$ $\gamma = 0,33^\circ$

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

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука. 1974., 752 с.

2. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука. 1978., 831 с.

КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР $\{\text{Tb}(\text{OOSBu}^t)_3\}_n$: СИНТЕЗ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

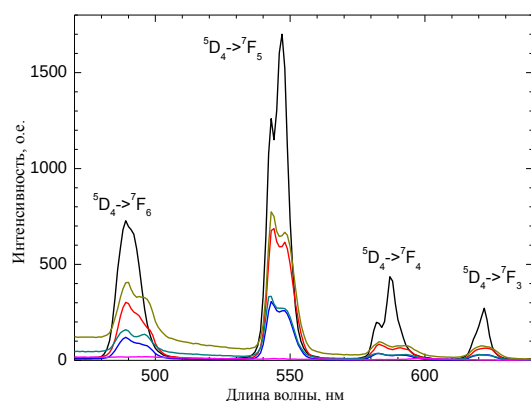
**И.Г. Фомина¹, В.И. Герасимова², Ю.С. Заворотный²,
Л.И. Кротова³, Г.В. Мишаков³, В.К. Попов³,
В.Н. Баграташвили³, И.Л. Еременко¹**

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

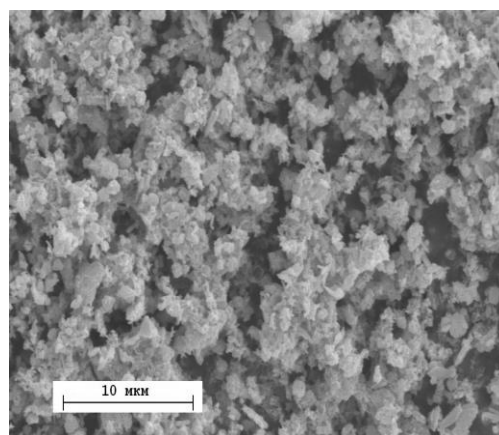
²НИИ Ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ, г. Москва,
Россия

³ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия
fomina@igic.ras.ru

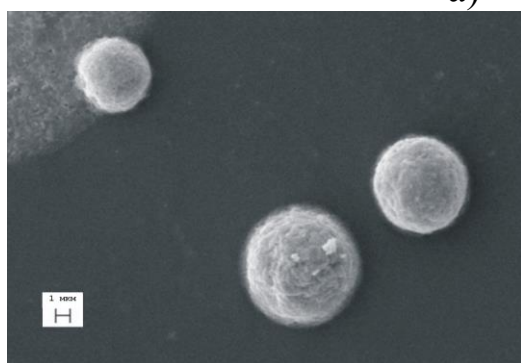
Металл-органические координационные соединения лантаноидов дискретного и полимерного строения, обладают уникальными физико-химическими свойствами и вызывают значительный интерес вследствие высоких перспектив их практического использования в качестве компонентов инновационных молекулярных материалов с разнообразными функциональными характеристиками: магнитными, оптическими, электрическими, сорбционными, каталитическими и др. В последние годы для получения новых материалов, в том числе полимерных и гибридных, активно применяют сверхкритические флюидные технологии (СКФ), которые, в отличие от процессов кристаллизации из растворов, позволяют направленно получать особо чистые однородные сухие микро- и наночастицы с контролируемым размером, морфологией и определенными физико-химическими свойствами, и легко поддаются масштабированию от лабораторных стендов до промышленных процессов. В настоящей работе установлена возможность получения координационного 1D полимера $\{\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$ [1] из исходного биядерного комплекса $(\text{Hpiv})_6\text{Tb}_2(\text{piv})_6$ в среде сверхкритического диоксида углерода (СК- CO_2). Обнаружено влияние размера и морфологии микрочастиц $\{\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$ на фотолюминесцентные (ФЛ) свойства (см. рисунок).



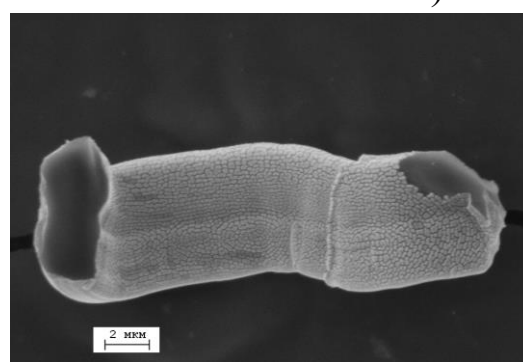
а)



б)



в)



г)

Спектры ФЛ комплексов $(\text{Hriv})_6\text{Tb}_2(\text{piv})_6$ (черный), $\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$ (красный); уменьшение диаметра Ферета [2] микрочастиц $\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$, полученных в среде СК- CO_2 , приводит к уменьшению интенсивности их ФЛ (желтый, синий, зеленый, серый), $\lambda_{\text{воз}} = 380$ нм (а); СЭМ изображения морфологии $\{\text{Tb}(\text{piv})_3\}_n$: поликристаллы, 90 МПа (б), сферы, 2 – 10 МПа (в), трубки, 10 МПа (г)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-23-0176).

1. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V.O., Aleksandrov G.G., Lysenko K.A., Puntus L.N., Gerasimova V.I., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Synthesis, Structure, Thermal Stability, and Magnetic and Luminescence Properties of Dinuclear Lanthanide(III) Pivalates with Chelating N-Donor Ligands // Eur. J. Inorg. Chem. 2012., № 22., P. 3595–3610.

2. Walton W.H. Feret's Statistical Diameter as a Measure of Particle Size // Nature. 1948., № 162., P. 329–330.

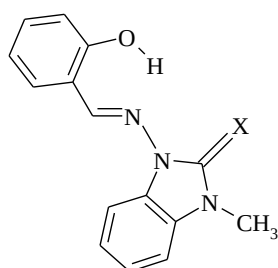
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИВАРИАНТНЫХ ПО СОСТАВУ КООРДИНАЦИОННОГО УЗЛА (MN_2O_2 , MN_2O_2X , $MN_2O_2X_2$) СТЕРЕОИЗОМЕРОВ КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Zn(II) И Cd(II)

Н.Н. Харабаев

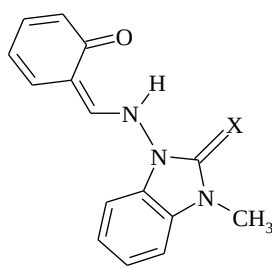
НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,
Россия

kharabayev@aaanet.ru

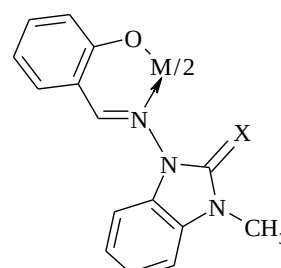
Наличие дополнительного донорного центра X (X = S, Se) в донорных молекулах хелатного (N,O)-типа (**1a**, **1b**) обуславливает конкуренцию тетра-, пента- и гексакоординации (см. рисунок 1) при формировании стереоизомеров бислигандных комплексов **1c**.



1a

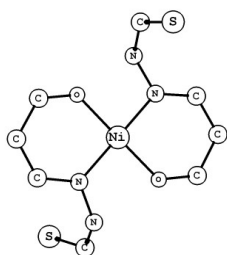


1b

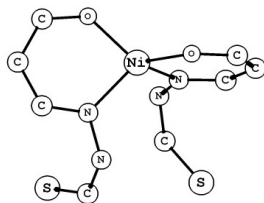


1c (k)

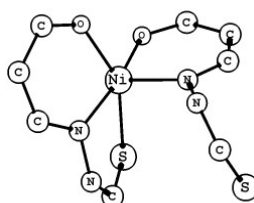
M = Ni(II), Zn(II), Cd(II); X = S, Se; k – координационное число
(k = 4 (MN_2O_2), 5 (MN_2O_2X), 6 ($MN_2O_2X_2$))



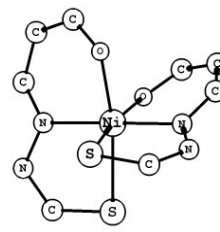
1c (k = 4)
(MN_2O_2)-tr-pl



1c (k = 4)
(MN_2O_2)-ps-tt



1c (k = 5)
(MN_2O_2X)



1c (k = 6)
($MN_2O_2X_2$)

Молекулярные фрагменты рассчитанных методом теории функционала плотности (DFT) стереоизомеров **1c** комплексов Ni(II) с тетра-, пента- и гексакоординацией атома металла (tr-pl – транс-планарная и ps-tt – псевдо-тетраэдрическая конфигурации)

Согласно расчетам относительной энергии (ΔE) **a**- и **b**-форм таутомеров **1** (**1a**, **1b**), наиболее выгодна енол-иминная **a**-форма. (Для **1** ($X = S$) $\Delta E = 7,4$ ккал/моль, для **1** ($X = Se$) $\Delta E = 7,7$ ккал/моль).

DFT-расчеты относительной энергии (как без учета (ΔE), так и с учетом (ΔE_{ZPE}) энергии нулевых колебаний) стереоизомеров **1c** ($k = 4, 5, 6$) комплексов Ni(II), Zn(II), Cd(II) показали (таблица):

1) для комплексов никеля наиболее выгодны пента- (особенно с учетом поправки на энергию нулевых колебаний) и тетра- (в *транс*-планарной конфигурации) координации атома металла;

2) для комплексов цинка более выгодна *псевдо*-тетраэдрическая конфигурация координационного узла;

3) для комплексов кадмия более выгодна пентакоординация.

Таблица 1

Относительные энергии ΔE и ΔE_{ZPE} (ккал/моль) стереоизомеров **1c** ($k = 4, 5, 6$; $X = S, Se$) бислигандных комплексов Ni(II), Zn(II), Cd(II)

Коорд. число	Коорд. узел	Спин	1c ($X = S$)		1c ($X = Se$)	
			ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
$k = 4$	NiN ₂ O ₂ (<i>tr-pl</i>)	0	0,0	0,7	0,0	0,8
$k = 4$	NiN ₂ O ₂ (<i>ps-tt</i>)	1	2,0	1,8	2,3	2,0
$k = 5$	NiN ₂ O ₂ X	1	0,3	0,0	0,4	0,0
$k = 6$	NiN ₂ O ₂ X ₂	1	1,6	1,1	2,2	1,6
$k = 4$	ZnN ₂ O ₂ (<i>ps-tt</i>)	0	0,0	0,0	0,0	0,0
$k = 5$	ZnN ₂ O ₂ X	0	2,2	1,7	1,8	1,5
$k = 6$	ZnN ₂ O ₂ X ₂	0	7,1	6,4	7,3	6,8
$k = 4$	CdN ₂ O ₂ (<i>ps-tt</i>)	0	2,2	2,4	3,0	3,1
$k = 5$	CdN ₂ O ₂ X	0	0,0	0,0	0,0	0,0
$k = 6$	CdN ₂ O ₂ X ₂	0	1,9	1,5	2,4	1,9

Квантово-химические расчеты проведены по программе Gaussian09 методом DFT с использованием функционала B3LYP в сочетании с базисом 6-311++G(d,p) для комплексов Ni(II) и Zn(II) и с базисом SDD для комплексов Cd(II).

Работа выполнена в рамках Проектной части Госзадания в сфере научной деятельности (проект № 4.742.2014/К).

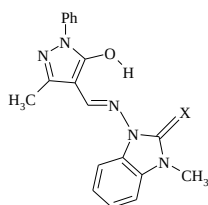
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕТРА-, ПЕНТА- И ГЕКСАКООРДИНАЦИИ В БИСЛИГАНДНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ Ni(II), Zn(II) И Cd(II)

Н.Н. Харабаев

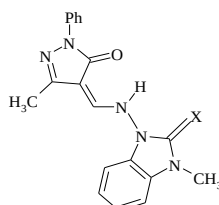
НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,
Россия

kharabayev@aanet.ru

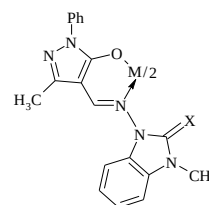
Методом теории функционала плотности (DFT) проведено квантово-химическое исследование относительной устойчивости тетра-, пента-, или гексакоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов **1c** на основе гетероциклических производных азометинов хелатного (N,O)-типа (**1a**, **1b**) с формированием координационного узла MN_2O_2 , MN_2O_2X или $MN_2O_2X_2$ ($M = Ni(II), Zn(II), Cd(II)$; $X = S, Se$).



1a



1b



1c (k)

$M = Ni(II), Zn(II), Cd(II)$; $X = S, Se$; k – координационное число ($k = 4 (MN_2O_2), 5 (MN_2O_2X), 6 (MN_2O_2X_2)$)

Согласно расчетам относительной энергии (ΔE) **a**- и **b**-форм таутомеров **1** ($X = S, Se$), более выгодна кетоениминная **b**-форма. (Для **1** ($X = S$) $\Delta E = 5,1$ ккал/моль, для **1** ($X = Se$) $\Delta E = 2,2$ ккал/моль.)

Из результатов квантово-химических расчетов относительной энергии (как без учета (ΔE), так и с учетом (ΔE_{ZPE}) энергии нулевых колебаний) стереоизомеров комплексов **1c** (таблица) следует:

1) для тетракоординированных стереоизомеров никелевых комплексов **1c** ($X = S, Se$) предпочтительной по сравнению с *транс*-планарной (*tr-pl*), является *псевдо*-тетраэдрическая (*ps-tt*) конфигурация, что обусловлено, согласно [1], влиянием пятичленных гетероциклов, аннелированных к металлоциклам;

2) для комплексов никеля **1c** ($X = S, Se$) сопоставление между собой полных энергий тетра-, пента- и гексакоординированных

стереоизомеров выделяет, как наиболее выгодные, пента- и гексакоординированные состояния центрального атома металла;

3) для комплексов цинка **1c** (X = S, Se) более выгодны пента- (особенно с учетом поправки на энергию нулевых колебаний) и *псевдо*-тетраэдрическая координация атома металла;

4) для комплексов кадмия более выгодна пентакоординация (в сочетании с гексакоординацией для комплексов **1c** (X = S)).

Таблица 1

Относительные энергии ΔE и ΔE_{ZPE} (ккал/моль) стереоизомеров **1c** ($k = 4, 5, 6$; X = S, Se) бислигандных комплексов Ni(II), Zn(II), Cd(II)

Коорд. число	Коорд. узел	Спин	1c (X = S)		1c (X = Se)	
			ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
$k = 4$	NiN ₂ O ₂ (<i>tr-pl</i>)	0	5,6	6,7	5,0	6,2
$k = 4$	NiN ₂ O ₂ (<i>ps-tt</i>)	1	0,0	0,0	0,0	0,0
$k = 4$	NiN ₂ O ₂ (<i>tr-pl</i>)	0	11,9	13,2	11,6	13,1
$k = 4$	NiN ₂ O ₂ (<i>ps-tt</i>)	1	6,3	6,5	6,6	6,9
$k = 5$	NiN ₂ O ₂ X	1	0,0	0,0	0,0	0,0
$k = 6$	NiN ₂ O ₂ X ₂	1	0,3	0,2	0,6	0,4
$k = 4$	ZnN ₂ O ₂ (<i>ps-tt</i>)	0	0,0	0,0	0,0	0,5
$k = 5$	ZnN ₂ O ₂ X	0	0,6	0,2	0,1	0,0
$k = 6$	ZnN ₂ O ₂ X ₂	0	4,8	4,1	4,9	4,5
$k = 4$	CdN ₂ O ₂ (<i>ps-tt</i>)	0	3,4	3,7	4,4	4,6
$k = 5$	CdN ₂ O ₂ X	0	0,0	0,0	0,0	0,0
$k = 6$	CdN ₂ O ₂ X ₂	0	0,9	0,7	1,8	1,4

Квантово-химические расчеты проведены по программе Gaussian09 методом DFT с использованием функционала B3LYP в сочетании с базисом 6-311++G(d,p) для комплексов Ni(II) и Zn(II) и с базисом SDD для комплексов Cd(II).

Работа выполнена в рамках Проектной части Госзадания в сфере научной деятельности (проект № 4.742.2014/К).

1. Харабаев Н.Н., Старилов А.Г., Минкин В.И. Теоретическое DFT-моделирование структуры бисхелатных комплексов Ni(II) на основе ароматических азометинов // Доклады АН. 2014., Т. 458., № 5., С. 555–558.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ 2,6-ДИФОРМИЛФЕНОЛА

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

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
caturyan@sfnedu.ru*

Комплексы переходных металлов с хелатирующими производными 2,6-диформилфенола могут рассматриваться в качестве фотосенсибилизаторов для солнечных элементов (dye-sensitized solar cells DSSC) [1].

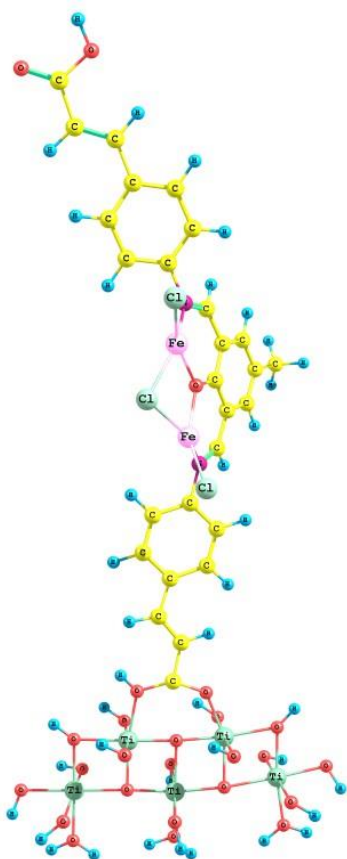


Рис. 1. Адсорбированная форма сенсибилизатора на кластере TiO_2

проводился по формуле 1, полученной на основании термодинамического цикла (см. рисунок 2) [2]. Полученные значения Red/Ox потенциалов позволяют сделать предположение

В рамках теории функционала плотности, проведено квантово-химическое моделирование электронного и пространственного строения, спектральных свойств серии координационных соединений Fe(II) с бис-азометином 2,6-диформил-4-трет-бутилфенола и пара-аминокоричной кислоты. Строение данной лигандной системы способствует реализации хемосорбции сенсибилизатора на поверхности полупроводника и переносу электронной плотности в возбужденном состоянии фотосенсибилизатора в зону проводимости (ЗП) полупроводника через концевые карбоксильные группы (см. рисунок 1).

Расчет электрoхимического потенциала сенсибилизаторов

о возможности использования исследуемых координационных соединений в DSSC с окислительно-восстановительной парой I^-/I_3^- .

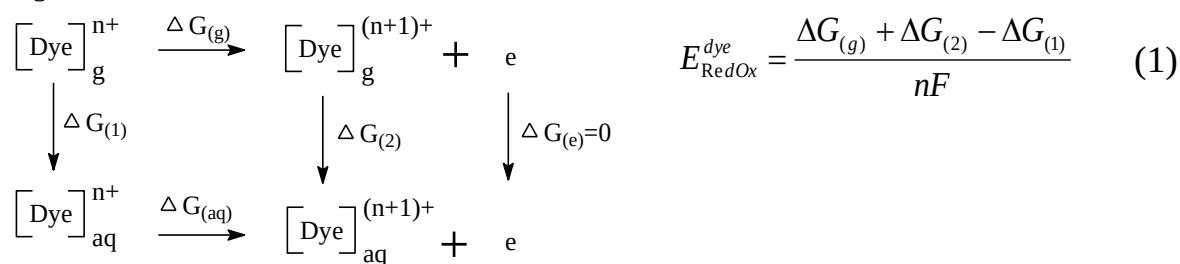


Рис. 2. Термодинамический цикл для расчета RedOx потенциала сенсбилизатора

В модельных электронных спектрах поглощения наблюдается батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения адсорбированной формы по сравнению с неадсорбированной.

Квантово-химическое моделирование проводилось с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с базисом 6-311G(d). Спектральные характеристики рассчитывались в рамках зависящей от времени теории функционала плотности (TDDFT) в среде ацетонитрила. Влияние среды учитывалось методом непрерывной поляризуемой среды (PCM).

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

1. Цатурян А.А., Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Щербаков И.Н., Аскалепова О.И., Луков В.В., Левченков С.И., Зубенко А.А., Коган В.А. Физико-химическое и теоретическое исследование основания Шиффа 2,6-диформил-4-трет-бутилфенола и мета-аминокоричной кислоты // Журнал общей химии. 2015., Т. 85., № 11., С. 1818–1825.

2. Mingjun S.Z.C. DFT and TD-DFT studies on osmacycle dyes with tunable photoelectronic properties for solar cells // Theor Chem Acc. 2014., V. 133., P. 1531.

ВЛИЯНИЕ МОДЕЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИХ КОЛЛОИДОВ

***Н.А. Шамсутдинова^{1,2}, С.Н. Судакова¹, С.Н. Подъячев¹,
Р.Р. Амиров², А.Р. Мустафина^{1,2}***

*¹Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия*

*²Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань,
Россия*

nataliyashams@gmail.com

Наночастицы, допированные комплексами переходных металлов, представляются перспективной основой для создания функциональных наноматериалов: сенсоров, маркеров и контрастных агентов для медицинской диагностики. Основой функциональности таких коллоидов служат свойства комплексов, входящих в их состав. Выбор комплексов тербия и гадолиния для создания наночастиц на их основе обусловлен их уникальными люминесцентными и магнитно-релаксационными характеристиками. Люминесцентные тербий-содержащие материалы и высокорелаксивные гадолиниевые комплексы нашли широкое применение в биоаналитической химии в качестве различных маркеров и зондов, а также потенциальных контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ). Однако для применения подобных структур в медицинской диагностике необходимо решить проблему стабильности их функциональных свойств в физиологических условиях, а также их токсичности. Создание наноструктур типа «ядро-оболочка» на основе подходящих по функциональным свойствам соединений представляется оптимальным способом решения проблемы стабильности их свойств в биологических системах. При этом функциональный комплекс заключается в оболочку, которая защищает его от деградации, взаимодействия с окружающей средой (общей массой раствора) и, как следствие, от потери функциональных свойств.

В нашей научной группе нашла широкое применение простая и универсальная методика, позволяющая получать

полиэлектролитные наночастицы типа «ядро-оболочка» на основе водонерастворимых комплексов. Основа этой методики заключается в переосаждении функционального комплекса из органического раствора в водный раствор полиэлектролита. Образующийся при этом мелкодисперсный осадок приобретает коллоидную стабильность вследствие адсорбции ионов противоположно заряженного полиэлектролита на его поверхности. Ранее были получены стабильные во времени тербий-содержащие коллоиды, обладающие высокой интенсивностью люминесценции, и аналогичные им гадолиний-содержащие коллоиды, обладающие высокими значениями констант релаксационной эффективности [1, 2].

Данная работа посвящена изучению влияния модельных биологических сред и физиологических условий на люминесцентные и парамагнитные свойства полиэлектролитных коллоидов на основе комплексов тербия(III) и гадолиния(III) с макроциклическими лигандами. В качестве модельной среды в данной работе были выбраны искусственный цереброспинальный раствор, а в качестве модельного белка – бычий сывороточный альбумин.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

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

2. Shamsutdinova N.A., Gubaidullin A.T., Odintsov B.M., Larsen R.J., Schepkin V.D., Nizameev I.R., Amirov R.R., Zairov R.R., Sudakova S.N., Podyachev S.N., Mustafina A.R., Stepanov A.S. Polyelectrolyte-stabilized nanotemplates based on Gd(III) complexes with macrocyclic tetra-1,3-diketones as a positive MR contrast agents // *Chemistry Select*. 2016., V. 1(7)., P. 1377–1383.

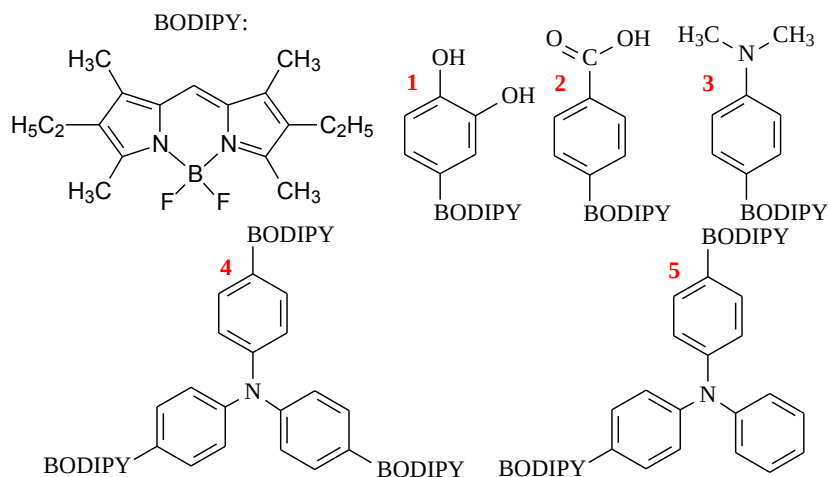
ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ BODIPY КАК ЛЮМИНИСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

М.В. Шипалова, Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев

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

Люминесцентные сенсоры, ввиду высокой чувствительности и селективности, находят все большее применение в различных областях науки и техники. В настоящее время существует множество флуоресцентных молекулярных сенсоров и многие из них являются коммерчески доступными. Однако необходимость в рН сенсорах с улучшенной селективностью и минимальным изменением микроокружения существует и сейчас. Перспективными флуоресцентными сенсорами являются борфторидные комплексы дипирринов (BODIPY), которые привлекают внимание исследователей ввиду их высокой устойчивости и наличия ярковыраженных хромофорных и флуоресцентных свойств. Изменение структуры хромофора и введение функциональных заместителей позволяет использовать соединения данного класса для определения свойств растворителей, молекул или отдельных ионов.

Целью данной работы является изучение спектральных характеристик N-диметиламино-, карбокси- и дигидроксипроизводных *ms*-фенил-bodipy и люминофоров, содержащих в своей структуре два и три BODIPY домена (см. рисунок), в органических и водно-органических системах в условиях варьирования рН среды, установление возможности использования карбоксипроизводного *ms*-фенил-BODIPY в качестве флуоресцентного индикатора на амины, а также совмещение диметиламино- и карбоксипроизводных *ms*-фенил-BODIPY соединений в растворе. В работе изучен ряд BODIPY, отличающихся природой заместителя в 8-положении дипирринового лиганда.



Структура исследуемых комплексов BODIPY

Данные соединения были исследованы в циклогексане, бензоле и дихлорметане, а также в смесях вода-этанол и вода-циклогексан. Исследуемые системы титровали водными растворами кислот (HCl : $c = 0,8, 1, 2, 7,9$ моль/л) и щелочей (KOH : $c = 1, 2$ моль/л), также органическими кислотами (CF_3COOH : $c = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и основаниями ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$: $c = 1 \cdot 10^{-4}, 7,158$ моль/л). Показано, что флуоресцентные свойства исследуемых соединений 1, 2 и 3 зависят от кислотности, определены константы кислотности исследуемых соединений. Изменения спектров носят обратимый характер при значениях pH 2 – 10, в более кислых или щелочных средах происходит необратимая деструкция комплексов 2 и 3. Установлена возможность использования карбокси-*ms*-фенил-BODIPY в качестве индикатора на амины. Показано, что исследуемые флуорофоры 2 и 3 могут взаимодействовать между собой, что приводит к росту интенсивности флуоресценции смеси по отношению к индивидуальным компонентам. Соединения 4 и 5 практически индифферентны к изменению pH . Детально результаты проведенного исследования будут представлены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-03-01028 и 15-33-20002).

1. B. Valeur 2001, Wiley-VCH Verlag GmbH 3-527-60024-8.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ ЦВИТТЕР-ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ SnCl_4

С ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНОМ 4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА

*Н.В. Шматкова¹, И.И. Сейфуллина¹, Д.Е. Архипов²,
А.А. Корлюков², Л.Н. Бугор¹, И.С. Линенко¹*

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

²Институт элементарной органической химии
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
nshmatova@ukr.net

Взаимодействием SnCl_4 с изоникотиноилгидразоном 4-диметиламинобензальдегида (Hldb) в ацетонитриле синтезирован комплекс-неэлектролит состава $[\text{SnCl}_4(\text{Idb} \cdot \text{H})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (III), при перекристаллизации которого из смеси $\text{CH}_3\text{OH}:\text{DMF}$ получен $[\text{SnCl}_4(\text{Idb} \cdot \text{H})] \cdot \text{DMF}$ (IV). Комплексы термически устойчивы до 310 – 340 °С, десольватация протекает в интервале 160 – 230 °С (CH_3CN) и 160 – 190 °С (DMF). Методами масс-спектрометрии, ПМР-, электронной и ИК-спектроскопии ПМР, электронной и ИК установлено, что в комплексах реализуется протонированная по $\text{N}_{(\text{py})}$ форма лиганда, связанная бидентатно-циклически через азометиновый атом азота и кислород оксиазинной группы, что подтверждено РСА.

Координационный полиэдр атома олова $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$ в III, IV – искажённый октаэдр (см. рисунок 1). В комплексах гидразон существует в цвиттер-ионной форме с протонированным атомом азота N1 пиридинового кольца гидразидного фрагмента и отрицательно заряженным координационным узлом олова.

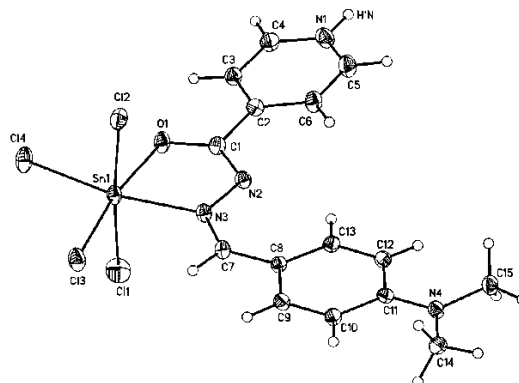


Рис. 1. Молекулярная структура $[\text{SnCl}_4(\text{Idb} \cdot \text{H})]$ в III, IV

Структура лиганда отвечает енольной форме с некоторым вкладом кетонной: в оксиазиновом фрагменте N3-C1-O1 происходит делокализация длин связей ($N3-C1 = 1,309$ Е и $C(1)-O(1) = 1,305$ Е).

В кристаллах III и IV молекулы $[SnCl_4(Idb \cdot H)]$ образуют водородные связи N-H...N и N-H...O с сольватными молекулами ацетонитрила и ДМФА. Водородная связь пиридиниевого фрагмента с ДМФА прочнее, чем в случае ацетонитрила. В структуре III слабое стекинг-взаимодействие наблюдается между фенильными заместителями, а в IV между фенильным и пиридиновым фрагментами (см. рисунок 2 с указанием расстояния между ними).

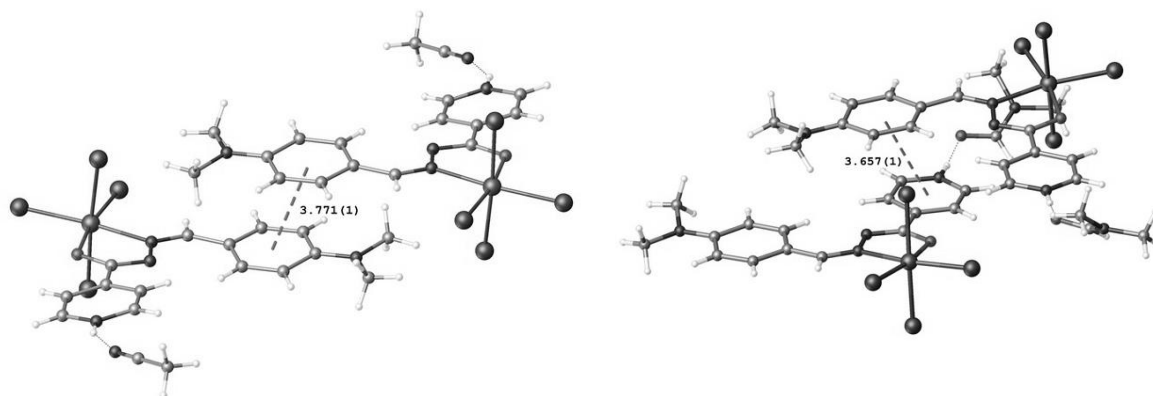


Рис. 2. Стекинг-взаимодействие в структурах III и IV

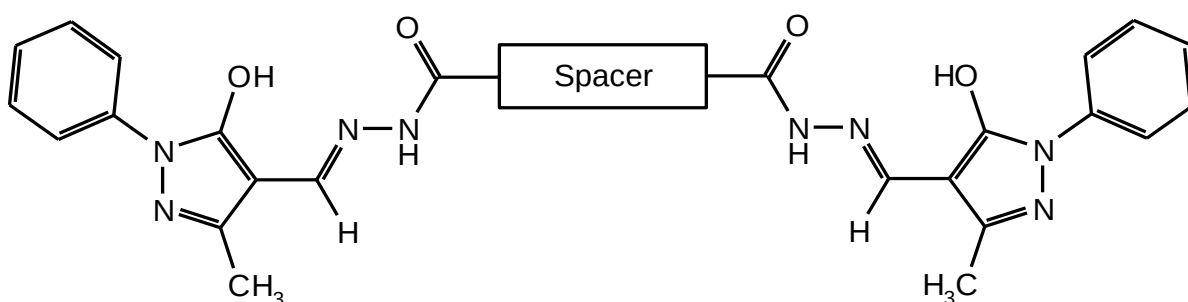
Таким образом, несмотря на высокую донорную способность апротонного, диполярного ДМФА, комплекс $[SnCl_4(Idb \cdot H)]$ сохраняет свой состав, структуру и протонированную форму лиганда, меняется только кристаллическая структура.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА

В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, Ю.И. Балуда

*Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия
shulvic@gmail.com*

Описаны синтез и результаты исследования координационных соединений лантанидов (неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий и диспрозий) с ацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и алифатических дикарбонových кислот, а также 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты.



Синтезированные соединения исследованы с применением методов элементного и термического анализа, инфракрасной и люминесцентной спектроскопии. Молекулярная и кристаллическая структура 10 соединений установлена по данным рентгеноструктурного анализа. Установлено, что комплексы на основе ацилгидразонов алифатических дикарбонových кислот (малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, имино- и оксодиуксусной) имеют биядерную структуру, в которой алифатические спейсеры плотно упакованы с образованием тройного геликата. Геометрия координационного полиэдра отвечает искаженной трехшапочной тригональной призме, основания которой образованы атомами кислорода трех бинуклеирующих лигандов, а вершины заняты атомами азота ($KЧ = 9$). Катионы лантанида удалены друг от друга на расстояние порядка 7 – 9 Е (см. рисунок 1).

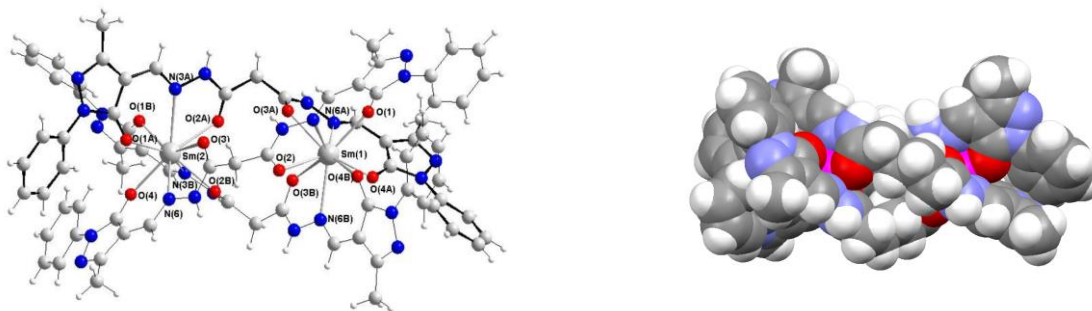


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_3]$ и упаковка алифатических спейсеров в тройную спираль

Координационные соединения неодима и самария проявляют четко выраженную зависимость интенсивности люминесценции от длины алифатического спейсера.

В комплексе диспрозия с ацилгидразоном 1,3,5-бензол-трикарбоновой кислоты (H_3L) катионы лантанида связаны с тремя хелатоформными группировками органических лигандов и образуют слегка искаженный тетраэдр. Лиганды ориентированы над гранями тетраэдра и связывают три катиона металла, расположенных в вершинах грани, образуя высокосимметричную молекулу, типичную для кластеров состава M_4L_4 (см. рисунок 2).

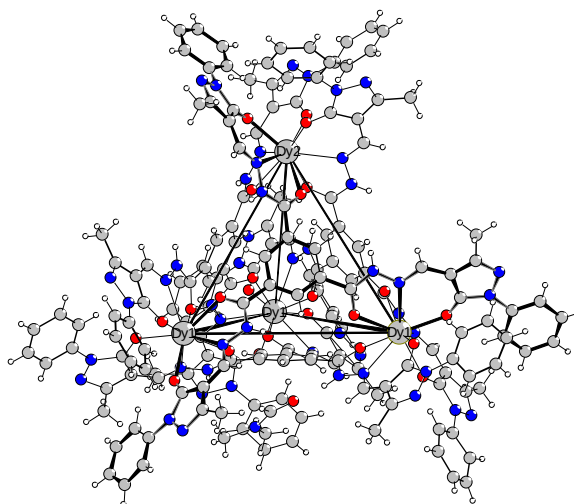


Рис. 2. Общий вид комплекса Dy_4L_4

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-03-02769) и Министерства образования и науки (базовая часть государственного задания в сфере научной деятельности, проект 3874).

ТЕТРАЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С БИС-АЗОМЕТИНОМ 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛА-2 И 4-ГИДРОКСИ-3-ФОРМИЛКУМАРИНА. СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

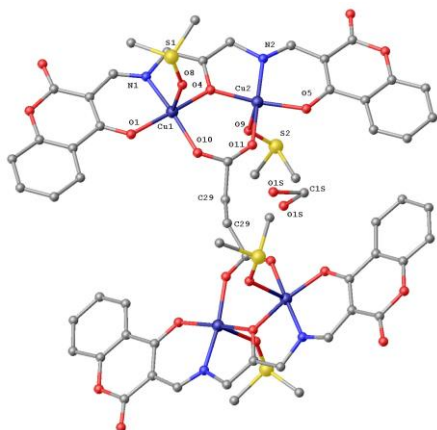
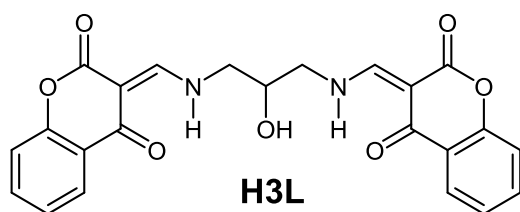
И.Н. Щербаков¹, Л.Д. Попов¹, С.И. Левченков²,
Г.Г. Александров³, А.А. Цатурян¹, О.В. Маевский¹, В.А. Козан¹

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

Синтезированы тетраядерные комплексы Cu(II) с полидентатным лигандом, полученным конденсацией 1,3-диаминопропанола-2 с 4-гидрокси-3-формилкумарином (H₃L) состава [(Cu₂L)₂(dca)(DMSO)_n(CH₃OH)_m], где dca – дикарбоксильный мостик (ацетилендикарбоновая кислота, n = 4, m = 1 (**1**) или 1,1'-дикарбокси-ферроцен (2), n = m = 0).



Интересной особенностью комплекса является практически плоское строение обменных фрагментов при аксиальной координации молекул DMSO ко всем металлоцентрам. Валентный угол Cu-O_{алк}-Cu составляет 132,3°, расстояние Cu-Cu равно 3,483 Å и биядерные фрагменты [Cu₂L]⁺ являются практически плоскими. Ранее для всех изученных ацетатно-мостиковых биядерных комплексов меди(II) на основе производных диаминопропанола при наличии координированной молекулы растворителя (DMSO или DMF) наблюдалась реализация конформации молекулы типа «крыша» с перегибом по линии C-O_{алк} и малым значением угла Cu-O_{алк}-Cu, порядка 110° [1].

По данным температурной зависимости магнитной восприимчивости, для соединения **1** и **2** зарегистрировано обменное взаимодействие антиферромагнитного типа. Так, для комплекса **1** при комнатной температуре величина $\mu_{\text{эфф}}$ составляет 1,73 М.Б. (в расчете на один ион металла), а при охлаждении до температуры 77 К $\mu_{\text{эфф}}$ падает до 1,12 М.Б. В приближении двух взаимодействующих центров рассчитанная величина параметра обмена составляет $2J = -240 \text{ см}^{-1}$ и -116 см^{-1} для соединений **1** и **2** соответственно.

Проведено квантово-химическое моделирование обменного взаимодействия для различных изомеров полученных соединений в рамках метода «нарушенной симметрии» (B3LYP/6-311G(d)). Проанализированы возможные каналы обмена между и внутри биядерных фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00788)

1. Shcherbakov I. N., Levchenkov S. I. et al. Triggering the Sign of Magnetic Exchange Coupling in a Dinuclear Copper(II) Complex by Solvent Molecule Coordination // Eur. J. Inorg. Chem. 2013., V. 2013., № 28., P. 5033–5043.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С БИС –АЗОМЕТИНОМ 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛА-2 И С 4-ГИДРОКСИ-3- ФОРМИЛ-6-МЕТИЛПИРОНА С НЕСИММЕТРИЧНЫМ ОБМЕННЫМ ФРАГМЕНТОМ. МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

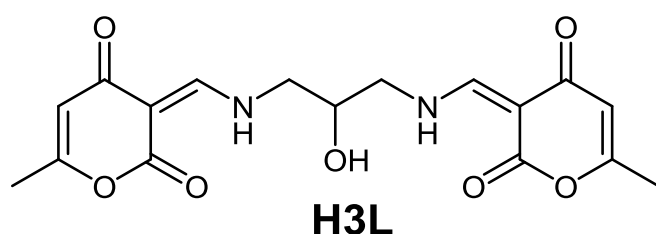
*И.Н. Щербаков¹, Л.Д. Попов¹, С.И. Левченков²,
Г.Г. Александров³, В.В. Луков¹, В.А. Коган¹*

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

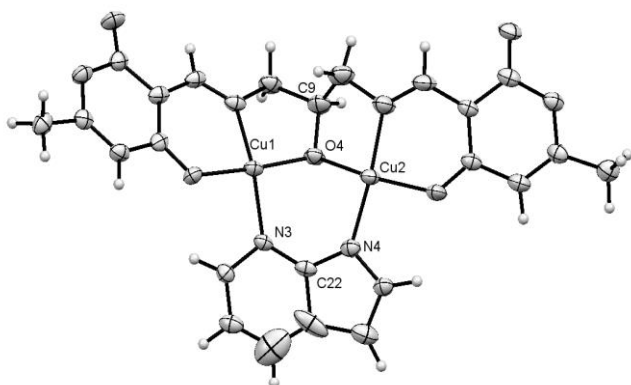
² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

³ Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, Россия
shcherbakov@sfedu.ru

Синтезированы биядерные комплексы Cu(II) с полидентатным лигандом, полученным конденсацией 1,3-диаминопропанола-2 с 4-гидрокси-3-формил-6-метилпироном (H₃L) состава [(Cu₂L)₂(μ₂-br)], где br = 7-азаиндолат- (1), ацетат (2), трифторацетат (3) и пиразолат (4) анионы.



полученных соединений методами ИК, электронной, EXAFS спектроскопии, магнетохимии и термогравиметрии.



Молекулярная структура комплекса 1

Комплексы резко отличаются по характеру и силе обменного взаимодействия, которая варьируется от антиферромагнитного (для комплексов 2, $2J = -108 \text{ см}^{-1}$, 4, $2J = -238 \text{ см}^{-1}$) до слабо- (соединение 3, $2J = +40 \text{ см}^{-1}$) и сильно ферромагнитного (1, $2J = +184 \text{ см}^{-1}$).

Для соединения **1** проведено рентгеноструктурное исследование, молекулярная структура представлена на рисунке. В комплексе реализуется конформация полидентатного лиганда с большим перегибом по линии связи C9-O4, угол Cu1O4Cu2 составляет 113,3°, расстояние $d(\text{Cu1-Cu2}) = 3,2545(10)$ Е, что и обуславливает значительное обменное взаимодействие ферромагнитного типа. Изогнутая конформация комплекса стабилизируется за счет аксиальной координации атома кислорода O7 пиринового фрагмента к двум ионам меди соседней молекулы комплекса, $d(\text{Cu1-O7}^{(i)}) = 2,525$ Е, $d(\text{Cu2-O7}^{(i)}) = 2,853$ Е, операция симметрии (i): 1-x, 1/2+y, 3/2-z. В результате, форма координационной сферы ионов меди близка к квадратной пирамиде, общее аксиальное положение в которых занимает атом O7. Благодаря такой координации молекулы комплекса объединяются в зигзагообразные цепи, вытянутые вдоль кристаллографической оси *b*.

Проведено квантово-химическое моделирование обменного взаимодействия для различных изомеров полученных соединений в рамках метода «нарушенной симметрии» (B3LYP/6-311G(d)). Сопоставление экспериментальных и расчетных данных указывает на реализацию в комплексах **2** и **4** симметричной конформации, а в комплексе **3** – аналогичной комплексу **1**. Свойства комплексов хорошо интерпретируются в рамках концепции «комплементарности» магнитных МО [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00788)

1. Левченков С.И., Щербаков И.Н., Попов Л.Д. и сотр. Биядерные комплексы меди(II) и никеля(II) на основе N,N'-бис-(3-формил-5-трет-бутилсалицилиден)1,3-диаминопропанола-2: физико-химическое и теоретическое исследование // Изв. АН. Сер. хим. 2014., Т. 63., № 3., С. 673–683.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, Д.А. Шевченко

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

В продолжение работ по электрохимическому синтезу комплексных соединений d-элементов с карбоновыми кислотами, нами была предпринята попытка синтеза и исследования соединений меди с никотиновой кислотой. Выбор лиганда продиктован его биологической активностью.

Лабораторная установка и методика синтеза описаны нами ранее [1].

Задачей данного исследования было изучение влияния параметров синтеза на процесс получения комплексных соединений. Нами исследована широкая гамма растворителей (этанол, изопропанол, ацетонитрил, ДМФА, ДМСО) и выявлены зависимости между характером используемого растворителя и результатами процессов синтеза. Полученные спектральные данные свидетельствуют о том, что оптимальным растворителем для синтеза исследуемых соединений является ДМФА. Кроме индивидуальных растворителей было исследовано влияние смешанных сред на процессы синтеза. В этом случае установлено, что наиболее предпочтительными являются смешанные системы, в состав которых входит до 90 % органического растворителя.

Исследование полученных веществ показало, что соотношение металл:лиганд составляет 1:2, а спектроскопические исследования позволили установить, что предполагаемое строение координационного узла в случае соединений, полученных путем электрохимического синтеза и классическим химическим методом замены лиганда, несколько различаются.

1. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О. Патент РФ № 2584007. Способ получения координационного соединения меди(II) с 1,10-фенантролином и DL-триптофаном.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЦИНКА(II)

***Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, Л.В. Меркулова, Н.В. Ткачев**
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
const-91@mail.ru*

Взаимодействие цинка с карбоновыми кислотами представляет значительный интерес.

Синтез целевых соединений осуществлялся как классическим методом обмена лигандов, так и электрохимически – путем анодного растворения цинка в растворах соответствующих кислот. Методика эксперимента была описана ранее [1].

В рамках данной работы нами было изучено влияние условий эксперимента на процесс электрохимического синтеза координационных соединений цинка(II) с карбоновыми кислотами. В результате проведенных опытов установлено, что при синтезе комплексных соединений цинка с никотиновой кислотой образуются вещества, в ИК-спектрах которых отсутствуют полосы, характерные для колебаний карбоксильной группы и появляются максимумы поглощения, характерные для карбоксилат-иона. Разность волновых чисел симметричных и асимметричных колебаний карбоксильной группы свидетельствует о бидентатной координации.

Проведен анализ зависимости выхода целевого соединения от соотношения компонентов растворителя, что позволило подобрать оптимальные условия синтеза.

Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии проведено сравнительное изучение комплексных соединений цинка, синтезированных электрохимически и классическим химическим методом обмена лигандов.

1. Зеленов В.И., Ильченко Г.П., Катков А.Е., Стороженко Т.П. Патент РФ № 2281935. Способ получения ацетилацетонатов металлов меди(II) и цинка(II).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА С РАСТИТЕЛЬНЫМИ МЕЛАНИНАМИ

Р.М. Багиров, Р.Э. Алиев, О.Ш. Багирова, Г.А. Турабова
Бакинский Государственный Университет,
г. Баку, Азербайджан
rafiqbagirov@list.ru

Меланины – темнокрашенные пигменты полимерной природы, широко распространены в животном, растительном и микробном мире. Характерной особенностью меланинов является наличие высокостабильных парамагнитных центров, разнообразных функциональных групп, а также системы сопряженных связей в их молекулах. В этой связи представляет интерес получение координационных соединений меланина с биометаллами, в частности с ионами железа, которые будут обладать свойствами, отличными от самих меланинов, что позволит использовать их в науке, технике и медицине.

В настоящей работе, приводятся и обсуждаются результаты экспериментальных исследований взаимодействия ионов железа с синтетическим L-ДОФА-меланином, меланинами, выделенными из кожуры бобов *Visia faba* (PM₁), черного винограда (PM₂) и семенных оболочек гречки (PM₃). Растительные меланины выделены по ранее описанной методике с небольшой модификацией [1]. Координационные соединения ионов железа с меланинами получали путем инкубирования пигментов в растворе ⁵⁷FeSO₄. Раствор ⁵⁷FeSO₄ получали растворением металлического α-⁵⁷Fe («Изотоп», Россия) в разбавленной (0,1 – 0,2 М) H₂SO₄ (ХЧ) в инертной среде. Полученный раствор хранили под слоем гептана, добавив избыток нерастворенного металлического α-⁵⁷Fe.

Исходный раствор ⁵⁷FeSO₄ и супернатанты после осаждения имеют идентичный дублетный ГР-спектр при температуре 80 К с параметрами (δI = 1,37 мм/с, ΔE = 3,38 мм/с, значение δI приведены относительно α-Fe) характерными для аквакомплексов Fe²⁺. Осадки имеют сложный ГР-спектр, состоящий, по крайней мере, из четырех парциальных спектров: двух дублетов и двух

секстетов с уширенными линиями. Центральный, менее интенсивный дублет ($\delta I = 1,31$ мм/с, $\Delta E = 3,29$ мм/с) характерен для высокоспиновых (ВС) комплексов Fe^{2+} . Более интенсивный центральный узкий дублет ($\delta I = 0,56$ мм/с, $\Delta E = 0,83$ мм/с) характерен для парамагнитных ВС комплексов ионов Fe^{3+} . Параметры секстетных парциальных спектров ($\delta I = 0,58$ мм/с, $\Delta E = 0,16$ мм/с, $B_{эф.} = 50,2$ Тл и $\delta I = 0,51$ мм/с, $\Delta E = 0,14$ мм/с, $B_{эф.} = 55,5$ Тл) также характерны для ВС комплексов ионов Fe^{3+} . Сравнивая параметры ГР-спектров, изученных нами осадков со значениями параметров ГР-спектров исходного раствора и известных из литературы параметров окислов и гидроокислов железа установлено, что они существенно отличаются [2]. Это свидетельствует о том, что исследованные нами осадки не являются механической смесью меланинов с исходным раствором или окислами и гидроокислами ионов Fe^{3+} , а являются координационными соединениями ионов железа с исследованными меланинами. Таким образом, растительные меланины способны образовывать комплексы с ионами железа как в его двух, так и в трехвалентном состоянии, причем при взаимодействии с ионами Fe^{2+} меланины их частично окисляют до Fe^{3+} с последующим комплексообразованием. Одновременное присутствие магнитной и дублетной компонент в ГР-спектрах, по видимому, связано с неоднородным распределением железосвязывающих центров в полимере меланина.

Исходя из полученных данных, можно полагать, что способность растительных меланинов эффективно связывать прооксидантные ионы Fe^{2+} может являться одним из возможных механизмов их антиоксидантных и протекторных свойств.

1. Бидзиля Н.И., Зезина Н.В. Выделения растительных меланинов и изучение их радиозащитных свойств // Физиол. и биохим. культурных растений. 1971., Т. 3., № 1., С. 55–60.

2. Фабричный П.Б., Похолок К.В. Мессбауэровская спектроскопия и её применение для химической диагностики неорганических материалов. М.: МГУ. 2012., 142 с.

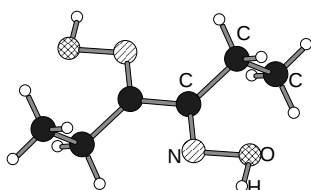
СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДИЭТИЛГЛИОКСИМА В КОМПЛЕКСАХ УРАНИЛА

*А.Г. Бейрахов, И.М. Орлова, Е.Г. Ильин, Л.В. Гоева,
М.Д. Суражская, А.В. Чураков, Ю.Н. Михайлов*

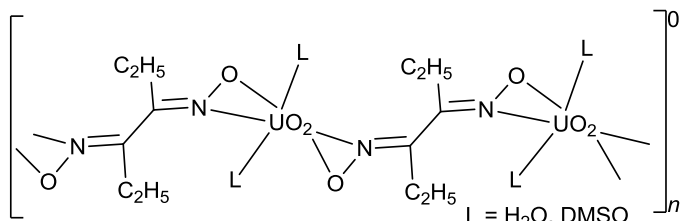
*Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
abey@igic.ras.ru*

Синтезированы и исследованы новые комплексы уранила с диэтилглиоксимом, особенностью которых является тетрадентатная мостиковая координация лиганда как в *цис*-, так и в *транс*-конформации. Методом РСА изучено строение органического лиганда ($C_6H_{12}N_2O_2$) и биядерного комплекса $(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_6H_{10}N_2O_2)(CO_3)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$.

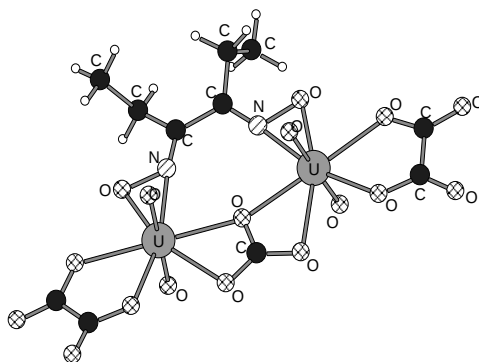
Определены ИК-спектральные характеристики различных способов координации диэтилглиоксима в комплексах уранила (см. рисунок).



Диэтилглиоксим ($\nu(C=N)$
1629; $\nu(NO)$ 965, 884 cm^{-1})



$[UO_2(C_6H_{10}N_2O_2)(L)_2]$
($L = H_2O$: $\nu(C=N)$ 1625; $\nu(NO)$ 965, 884)
($L = DMSO$: $\nu(C=N)$ 1669; $\nu(NO)$ 956, 876 cm^{-1})



$(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(C_6H_{10}N_2O_2)(CO_3)(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ ($\nu(C=N)$ 1697; $\nu(NO)$ 867 cm^{-1})

Схемы строения и спектральные характеристики различных способов координации диэтилглиоксима в комплексах уранила

АССОЦИАЦИЯ Gd(III) С ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТ-АНИОНОМ В ДМФА ПО ДАННЫМ ЯМР

В.Ю. Бузько¹, Д.В. Кашаев¹, Г.Ю. Чуйко¹, Х.Б. Кушхов^{1,2}

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

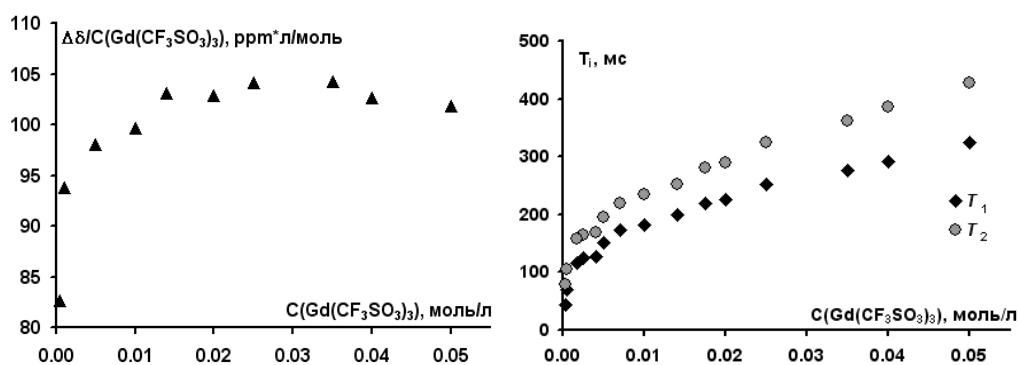
²Кабардино-Балкарский государственный университет

им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

buzkonmr@mail.ru

Нами было изучено взаимодействие иона Gd(III) с трифлат-анионом в безводном N,N-диметилформамиде (ДМФА) методом ЯМР путем анализа концентрационных зависимостей химических сдвигов ЯМР, ширины линий и времен магнитной релаксации протонов ДМФА и ядер ^{19}F трифторметансульфонат-анионов.

Обнаружено, что концентрационные зависимости химического сдвига и T_2 формильного протона ДМФА, как и времен магнитной релаксации ядер ^{19}F трифлат-анионов отражают ассоциацию трифлат-аниона с ионом Gd(III) в ДМФА (см. рисунок). Эти результаты согласуются с данными¹ о резком снижении координационного числа иона Gd(III) в безводном ДМФА с повышением температуры.



Относительное изменение химического сдвига формильного протона ДМФА (слева) и времен магнитной релаксации ядер ^{19}F трифлат-анионов (справа) в растворах трифлата Gd(III) в ДМФА

1. Бузько В.Ю., Кашаев Д.В., Сухно И.В., Панюшкин В.Т. Состояние сольватированных ионов Cd^{3+} в N,N-диметилформамиде по данным ^{17}O ЯМР // Журнал физической химии. 2010., Т. 84., С. 1378–1380.

КОНКУРЕНТНАЯ АССОЦИАЦИЯ La(III) С ХЛОРИД- И НИТРАТ-АНИОНАМИ В 1-Н-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ ХЛОРИДЕ

В.Ю. Бузько¹, Д.В. Кашаев², Г.Ю. Чуйко¹, Х.Б. Кушхов^{1,2}

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

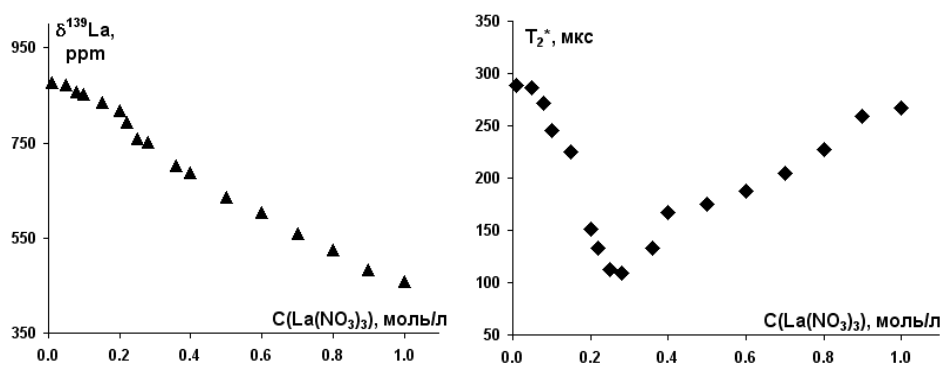
²Кабардино-Балкарский государственный университет

им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

buzkonmr@mail.ru

Низкотемпературные органические ионные жидкости обладают высокой селективной сольватирующей способностью, что позволяет разрабатывать новые технологические жидкостные экстракционные процессы разделения смесей ионов лантаноидов и актиноидов.

Нами было изучено взаимодействия иона La(III) с NO₃⁻ в 1-н-бутил-3-метилимидазолия хлориде (BMImCl) методом ЯМР на ядре ¹³⁹La при 120 °С. Обнаружено, что концентрационная зависимость химического сдвига ¹³⁹La имеет выраженный излом в области 0,2 – 0,3 моль/л, что свидетельствует о двукратном изменении КЧ иона La(III). Вид концентрационной зависимости времени спин-спиновой релаксации ядер ¹³⁹La отражает ассоциацию NO₃⁻ с La(III) с заменой хлорид-анионов (см. рисунок).



Химический сдвиг ¹³⁹La (слева) и время спин-спиновой релаксации ядер ¹³⁹La (справа) в растворах La(NO₃)₃ в BMImCl

Можно предполагать, что с увеличением концентрации La(NO₃)₃ в BMImCl сольватоккомплексы состава {[LnCl₆](BMIm)_n}⁽³⁻ⁿ⁾⁺ переходят в {[LnCl₄(NO₃)₂](BMIm)_n}⁽³⁻ⁿ⁾⁺.

МЕТОДЫ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИЗУЧЕНИИ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{HNR}_2)_2]\text{BF}_4$

*М.В. Быков, Г.В. Ратовский, Д.С. Суслов, В.С. Ткач,
М.В. Пахомова*

*Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия
bykov@chem.isu.ru*

В данной работе осуществлен синтез новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с аминными лигандами общего состава $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{HNR}_2)_2]\text{BF}_4$, где HNR_2 – диэтиламин, дибутиламин, диоктиламин, морфолин. Полученные комплексы были охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

В спектре комплекса с морфолиновыми лигандами, в области валентных колебаний N–H связей амина, наблюдается две ИК-полосы с максимумами при 3260 см^{-1} (ν_1) и 3340 см^{-1} (ν_2), причем соотношение интенсивностей $A_1/A_2 \approx 15$. Квантово-химические расчеты колебаний комплекса $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$ и его катиона были выполнены методом DFT (ORCA, def2-TZVP/def2-SVP). Значения рассчитанных волновых чисел 3253 см^{-1} (комплекс) и 3357 см^{-1} (катион) совпадают с экспериментальными значениями ν_1 и ν_2 . Следовательно, полоса ν_1 относится к колебаниям N–H группы, участвующей в образовании водородной связи с анионом BF_4^- , а полоса ν_2 обусловлена колебанием свободной N–H группы.

Рассчитанная геометрия комплекса предполагает образование водородных связей N–H групп обеих молекул морфолина с анионом BF_4^- . Для рассмотрения возможных структур, с отсутствием данной водородной связи, проведены DFT расчеты по оптимизации геометрии данного комплекса при различных расстояниях между B и Pd (от $4,5\text{ Å}$ до $6,5\text{ Å}$).

При малых расстояниях $l(\text{B-Pd})$ от $4,5\text{ Å}$ до $5,5\text{ Å}$, оптимальных для образования водородной связи с анионом, рассчитанные значения $\nu_1(\text{N-H})$ находятся в диапазоне $3100 - 3250\text{ см}^{-1}$. При больших расстояниях $l(\text{B-Pd})$ от 6 Å до $6,5\text{ Å}$ в процессе оптимизации происходит поворот ($\leq 60^\circ$) одной молекулы морфолина вокруг связи Pd–N, и по геометрическим

условиям N–H группа не может участвовать в образовании водородной связи с анионом BF_4^- . Рассчитанные значения ν_1 (N–H) (в диапазоне 3100 - 3250 см^{-1}) и ν_2 (N–H) (в диапазоне 3340 – 3430 см^{-1}) приближаются к экспериментальным — ν_1 и ν_2 .

Следовательно, в полученном кристалле комплекса $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$, помимо основной структуры, существуют дефекты кристаллической решетки, в которых анион BF_4^- находится на более значительных расстояниях от катиона, чем в основной структуре.

В ИК-спектре кристалла данного комплекса в интервале от 1000 см^{-1} до 1150 см^{-1} регистрируются три полосы, относящиеся к антисимметричному валентному колебанию BF_4^- , которое является трехкратно вырожденным для идеального тетраэдра. Под действием окружающих катионов тетраэдрическая симметрия аниона искажается, и вырождение снимается, что приводит к появлению трех полос поглощения 1117 см^{-1} , 1083 см^{-1} и 1032 см^{-1} .

В ИК-спектре растворов комплекса в MeCN (в CH_2Cl_2) регистрируются три полосы 1120 см^{-1} , 1087 см^{-1} и 1036 см^{-1} (1121 см^{-1} , 1082 см^{-1} и 1041 см^{-1}), причем расстояние между ними остается практически таким же как в кристалле. Идентичность окружения аниона BF_4^- в растворе и в кристалле свидетельствует, что в растворе сохраняются ассоциаты, включающие несколько пар катионов и анионов.

В спектрах модельного соединения $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ в кристаллической форме наблюдаются три полосы 1099 см^{-1} , 1050 см^{-1} и 1034 см^{-1} , а в растворе из-за нарушения взаимодействия между катионом и анионом, окруженными молекулами растворителя, наблюдается только одна полоса 1060 см^{-1} .

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы № 627 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию № 2014/5.

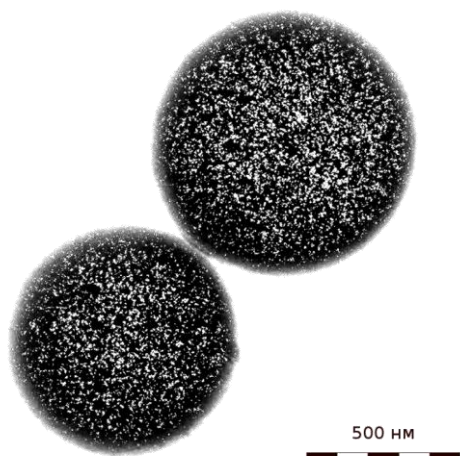
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И МОДИФИЦИРОВАННОЙ МАТРИЦЫ ПОЛИСТИРОЛА

**Н.А. Воротникова^{1,2}, М.В. Еделева³, К.А. Брылев^{1,2},
Ю.А. Воротников^{1,2}, М.А. Шестопалов^{1,2}**

¹Институт клинической и экспериментальной лимфологии
г. Новосибирск, Россия

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

³Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, Россия
vorotnikova@niic.nsc.ru



Данные просвечивающей
электронной
микроскопии для образца
{Mo₆I₈}@PS-COOH

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена $[\{Mo_6X_8\}X_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) проявляют ярко-красную люминесценцию с высокими квантовыми выходами и временами жизни до нескольких сотен микросекунд.

В данной работе особое внимание уделено изучению генерации синглетного кислорода исходными кластерными комплексами $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]$ (X = Cl, Br, I). Ввиду неустойчивости кластерных комплексов молибдена в воде, было предложено включить комплексы в органическую матрицу с целью дальнейшего применения в качестве агентов для клеточной биовизуализации. Известно высокое сродство молибдена к кислороду и азоту. Поэтому дальше кластерные комплексы были введены в реакцию радикальной сополимеризации стирола с метакриловой кислотой ($\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$) или 4-винилпипидином ($\{Mo_6X_8\}@PS-Py$) в присутствии поверхностно-активного вещества. После 18 часов

полимеризации были получены частицы сферической формы со средним диаметром 500 – 700 нм (см. рисунок). На приведенном рисунке также видно равномерное распределение молибдена по частице. Для полученных материалов были записаны спектры люминесценции. Образец $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@\text{PS-COOH}$ проявляет максимальный в данной серии квантовый выход, который равен 0,5 %. Материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@\text{PS-Py}$ не проявляют люминесцентных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-14-00192).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) С 2,2'-БИПИРИДИНОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

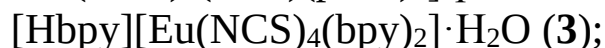
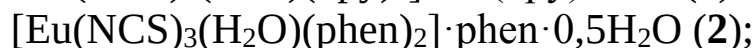
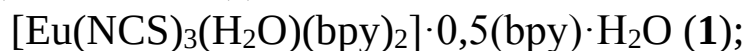
*А.В. Гавриков¹, С.П. Петросянц¹, А.Б. Илюхин¹,
В.И. Герасимова², Ю.С. Заворотный², Ж.В. Доброхотова¹*
¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия

²НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ, г. Москва,
Россия

penguin1990@yandex.ru

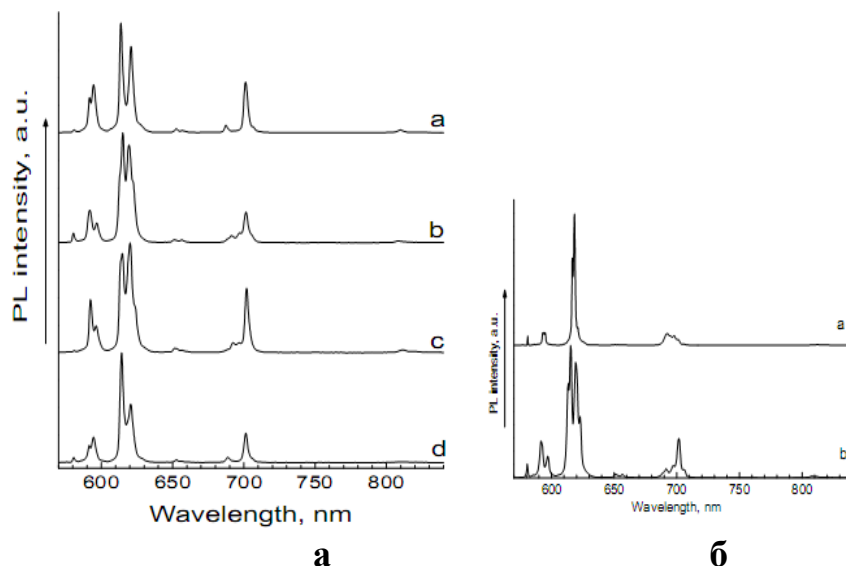
Трехзарядные катионы лантанидов (Ln) относятся к жестким комплексообразователям, наиболее прочные комплексы они образуют с N- или O-донорными лигандами. Классические бидентатные N-донорные лиганды – 2,2'-бипиридин (bpy) и 1,10-фенантролин (phen) – образуют с солями Ln координационные соединения разнообразного состава. В таких соединениях реализуются высокие (8 – 10) КЧ центральных атомов, а координационная геометрия зависит от стерических особенностей координированных ацидо-лигандов. Особое место среди ацидо-лигандов занимают тиоцианат-анионы – NCS⁻ – за счет небольшого размера, наличия жесткого донорного атома азота и практически линейной конфигурации.

В настоящей работе получены молекулярные и анионные тиоцианатные комплексы лантанидов с bpy и phen. Все выделенные соединения:



охарактеризованы РСА, установлен диапазон их термической стабильности. Для комплекса **2** удаление молекул воды из координационной сферы Eu при термической обработке сопровождается вхождением сольватного phen в координационную сферу Eu с образованием интермедиата {Eu(NCS)₃(phen)₃}. Комплексы **1** – **4** и {Eu(NCS)₃(phen)₃} при

возбуждении УФ излучением демонстрируют типичную для соединений европия фотолюминесценцию (ФЛ). В спектрах ФЛ присутствуют узкие полосы, характерные для электронных переходов иона Eu^{3+} с уровня $^5\text{D}_0$ на подуровни основного терма $^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$) (см. рисунок).



Спектры ФЛ: (а) **4** (а), **2** (b), **3** (с) и **1** (d) и (б) интермедиата (а) и **2** (b), 300 К ($\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм)

Для рассматриваемых комплексов установлен перенос энергии возбуждения с π^* -уровней лигандов на соответствующие близко расположенные $4f$ -уровни Eu^{3+} ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1 \rightarrow \text{T} \rightarrow ^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$). В спектре испускания интермедиата (см. рисунок) наблюдается штарковская структура полос ФЛ, отличная от **2**. Определены времена жизни уровня $^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} и рассчитан внутренний квантовый выход. Показано, что насыщенное координационное окружение N_8 для Eu более эффективно минимизирует вероятность безызлучательной дезактивации уровня $^5\text{D}_0$, то есть, обеспечивает более высокую вероятность излучательных переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$), чем в координационном окружении N_7O , где безызлучательные потери энергии, обусловленные наличием ОН-осцилляторов во внутренней координационной сфере, более значительны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10407).

О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Zn(II) С ГИСТИДИНОМ

Л.Х. Джабраилова, М.Х. Шамсутдинова

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

Medina_humaidovna@mail.ru

Известно [1], что гистидин, имея в своем составе четыре донорных группы (карбоксильная, аминогруппа, пиридиновый и пирольный атомы азота), является потенциальным тетрадентатным лигандом и проявляет разнообразные типы координации.

Используя данные квантово-химических расчетов, провели анализ различных способов координации гистидина в экваториальной плоскости бискомплекса Zn(II): гистамин-подобный тип связи, глицин-подобный тип связи, наличие систем, содержащих оба комплекса в различных соотношениях.

Установлено, что связь в аксиальном положении с донорной группой лиганда приводит к увеличению устойчивости комплексного соединения, а реализация того или иного типа связывания зависит от условий протекания реакций комплексообразования (рН, состав раствора). Расчеты были подтверждены данными ИК- и ЯМР-спектров. Показано, что в комплексных соединениях Zn(II) возможна бидендатная координация гистидина через имидазольную и карбоксильную группы.

Таким образом, можно предположить, что молекула гистидина выступает в качестве мостикового лиганда.

1. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Болотин С.Н. Координационная химия природных аминокислот. М.: Изд-во «Красант». 2008., 367 с.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА(VI) С 2-ГИДРОКСИТИОФЕНОЛОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОФЕНОЛОВ

*А.З. Залов, Н.А. Вердизаде, Ш.А. Ибрагимова,
А.Б. Гаджыева*

*Азербайджанский Государственный Педагогический
Университет, г. Баку, Азербайджан
Zalov1966@mail.ru*

Цель настоящей работы – изучение условий взаимодействия вольфрама(VI) с гидрокситиофенолами (ТФ), {2-гидрокситиофенол (ГТФ), 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ), 2-гидрокси-5-иодтиофенол} и аминофенолами (АФ). Из АФ использован 2(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (**АФ₁**), 2(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (**АФ₂**), 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (**АФ₃**).

Заряд комплекса был установлен методом электромиграции ионов. При электролизе растворов разнолигандного комплекса (**РЛК**) не наблюдалось их передвижения ни к аноду, ни к катоду, т.е. они электрически нейтральны.

ТФ охарактеризованы физико-химическими методами: ИК(KBr)- и ЯМР(300,18 МГц, C₆D₆)-спектроскопия.

ГТФ-ИК – 3470 см⁻¹ ν(OH), 3050 см⁻¹ ν(CH), 2580 см⁻¹ ν(SH), 1580 см⁻¹ ν(C₆H₅);

¹H ЯМР – δ 5,58 (s, 1H – OH), δ 3,35 (s, 1H – SH), δ 7,06 (s, 1H – Ar-H), δ 7,25 (s, 2H Ar-H), δ 7,41 (s, 2H Ar-H).

ГХТФ-ИК – 3460 см⁻¹ ν(OH), 2570 см⁻¹ ν(SH);

¹H ЯМР δ 5,70 (s, 1H – OH), δ 3,40 (s, 1H – SH), δ 7,05 (s, 2H Ar-H), δ 6,25 (s, 2H Ar-H).

ГБТФ-ИК – 3458 см⁻¹ ν(OH), 2568 см⁻¹ ν(SH);

¹H ЯМР δ 5,60 (s, 1H – OH), δ 3,35 (s, 1H – SH), δ 6,85 (s, 1H Ar-H), δ 7,15 (s, 2H Ar-H).

Максимальный аналитический сигнал при образовании РЛК наблюдается при 470 – 492 нм [$\epsilon = (2,54 - 3,98) \cdot 10^4$]. Было установлено, что спектрофотометрические характеристики и

интервал $pH_{\text{опт}}$ экстракции РЛК $W(VI)$ и $W(V)$ практически одинаковы. Идентичность спектров дает основание заключить, что при взаимодействии с ТФ $W(VI)$ восстанавливается до $W(V)$. Для экстракции РЛК испытаны растворители: CCl_4 , $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, C_6H_6 , C_6H_5Cl , $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,4 – 98,2 % $W(V)$ в виде РЛК. Для образования и экстракции РЛК оптимальным является: pH 3,3 – 4,7; $C_{\text{ТФ}} = 8,8 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{АФ}} = (0,72 – 1,0) \cdot 10^{-3}$ М. Экстракты РЛК $W(V)$ подчиняются закону Бера при концентрациях 0,05 – 3,2 мкг/мл. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода ($W(V):R:АФ = 1:2:2$). Комплексообразующей формой вольфрама является $WO(OH)^+$. РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,02 – 1,08$).

В ИК-спектрах РЛК в области $870 – 930 \text{ см}^{-1}$ появляется полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $WO(OH)^+$. Исчезновение полосы при 2570 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ДТМФ говорит о том, что $-SH$ группа участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области $3200 – 3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3460 см^{-1} показывает, что $-OH$ группа принимает участие в образовании связи с $W(V)$.

Большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, не мешают определению вольфрама. Мешающее влияние $Fe(III)$ устраняли тиогликолевой кислотой, $Ti(IV)$ – аскорбиновой кислотой, $Cu(II)$ – тиомочевинной, а $Mo(VI)$ и $Nb(V)$ оксалат-ионом. При использовании 0,01 М раствора ЭДТА определению не мешают $Ti(IV)$, $V(IV)$, $Nb(V)$, $Ta(V)$, $Mo(VI)$ и $Fe(III)$.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕЕНИЯ С N-ДОНОРНЫМИ ПЯТИЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

*А.А. Иванов, Д.И. Коновалов, Ю.А. Воротников, К.А. Брылев,
М.А. Шестопалов, Ю.В. Миронов*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
г. Новосибирск, Россия
ivanov338@niic.nsc.ru*

В работе представлены данные по синтезу и характеристике новых октаэдрических кластерных комплексов реения с N-донорными пятичленными гетероциклами, такими как имидазол (imzH), бензимидазол (bimzH), пиразол (pzH), 3-метилпиразол (3-Me₁pzH), 3,5-диметилпиразол (3,5-Me₂pzH), состава $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]\text{X}_2$ (Q = S, Se; X = Cl, Br, I; L = imzH, bimzH, pzH, 3-Me₁pzH, 3,5-Me₂pzH). Все комплексы были получены взаимодействием $\text{Cs}_n[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{X}_6]$ (n = 3, 4) с избытком органического лиганда в запаянных стеклянных ампулах в муфельной печи при 150 – 200 °С в течение двух суток. Ряд полученных соединений был охарактеризован рентгеноструктурным анализом.

Также для всей серии полученных кластерных комплексов были изучены люминесцентные свойства в твердом теле и в ДМСО (дегазированный и газированный раствор). В ходе данного исследования была обнаружена закономерность в изменении люминесцентных свойств в зависимости от структуры органического лиганда. Так, с увеличением количества метильных групп в структуре пиразола уменьшается квантовый выход и времена жизни и происходит смещение максимума эмиссии в более длинноволновую область. Для комплексов с имидазолом и бензимидазолом наблюдается схожая тенденция, но без сильного изменения значения квантовых выходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 15-33-20083).

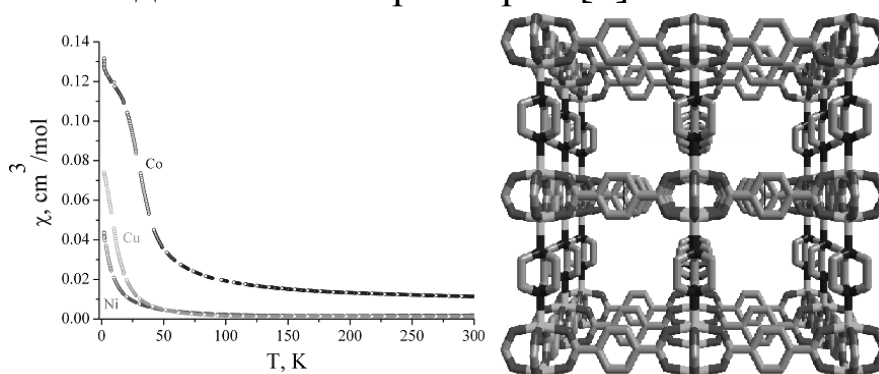
**МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТАХ
[M₂(C₈H₄O₄)₂·C₆H₁₂N₂] M = Co, Ni, Cu**

С.Г. Козлова¹, Д.П. Пищур¹, Д.Г. Самсоненко¹, И.А. Ткаченко²

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

² Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
sgk@niic.nsc.ru

Методом магнитной восприимчивости исследованы магнитные свойства в металл-органических сорбентах [M₂(C₈H₄O₄)₂·C₆H₁₂N₂] (M = Cu, Ni, Co) (см. рисунок). Поведение магнитной восприимчивости выше 100 – 150 К соответствует антиферромагнитным взаимодействиям между магнитными моментами ионов металла. Это взаимодействие является самым слабым для M = Co. При понижении температуры проявляется ферромагнитное взаимодействие, обусловленное обменными эффектами через лиганды C₈H₄O₄²⁻ и C₆H₁₂N₂. Полученные данные сопоставлены с данными калориметрии [1].



Слева: температурные зависимости магнитной восприимчивости [M₂(C₈H₄O₄)₂]·C₆H₁₂N₂. Справа: структура сорбентов, вид вдоль оси [010]

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-03-00036.

1. Paukov I.E. et al. Phase transitions and unusual behavior of heat capacity in metal organic framework compound Zn₂(C₈H₄O₄)₂·N₂(CH₂)₆ // J. Solid State Chem. 2014., V. 220., P. 254–258.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ 3-[(АРИЛ- ИЛИ ГЕТАРИЛАМИНО) МЕТИЛЕН]ХРОМАН-2,4-ДИОНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

**Е.В. Коршунова¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², А.И. Ураев¹,
В.Н. Хрусталева³, Я.В. Зубавичус³, Д.А. Гарновский⁴**

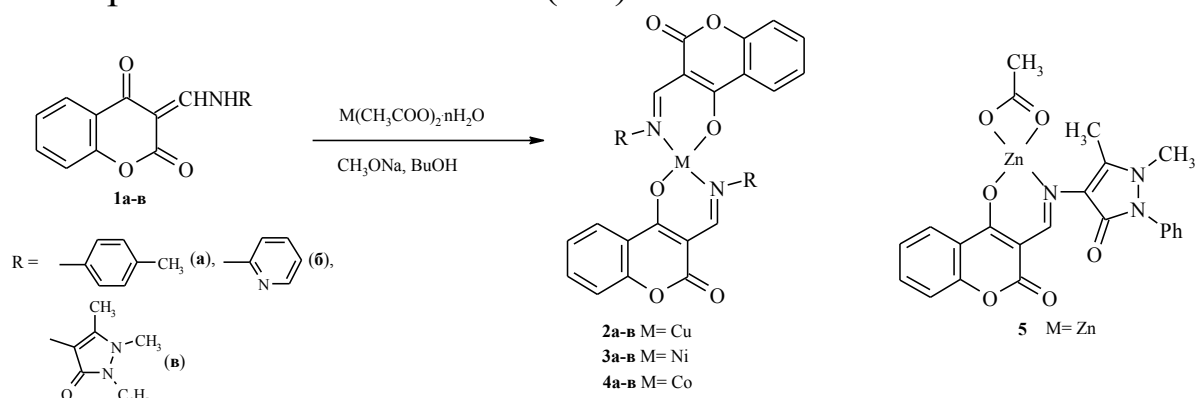
¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

⁴Южный Научный Центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
evsennikova@yandex.ru

Настоящая работа направлена на изучение комплексообразующей способности полидентатных N-арил(гетарил) аминометиленовых производных 2Н-хромен-2,4(3Н)-диона **1(a – в)** с ионами Cu(II) **2(a – в)**, Ni(II) **3(a – в)**, Co(II) **4(a – в)**, Zn(II) **5** в условиях химического (ХС) и электрохимического синтеза (ЭС).



Строение полученных соединений изучено методами ИК, ЯМР ¹H, рентгеновской спектроскопии поглощения. Из квантовохимических расчетов в приближении теории функционала плотности установлено, что для соединений **НЛ** наиболее выгодной является аминокетонная таутомерная форма.

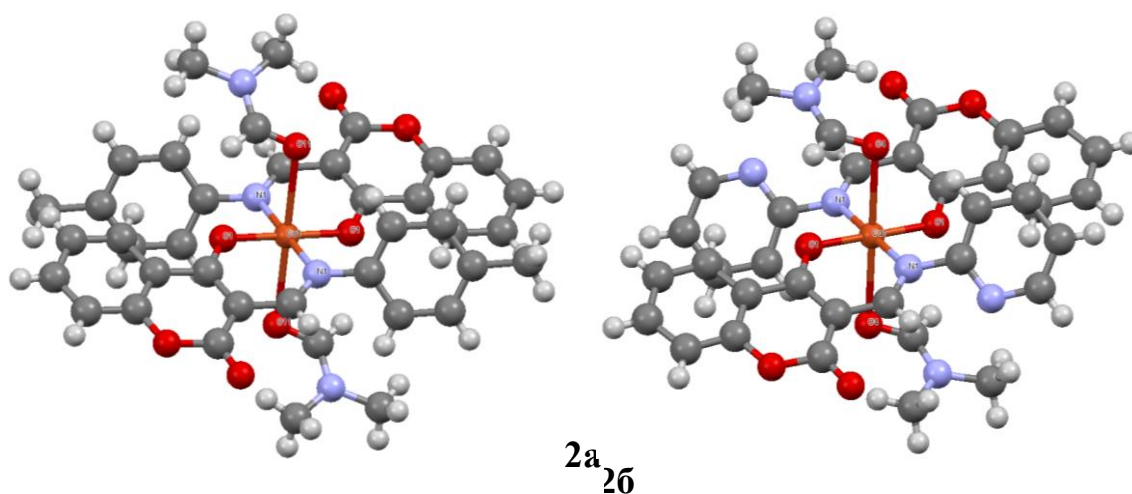
Анализ ИК- и ЯМР ¹H позволил установить, что в комплексах **2 – 5** стабилизируется азометиновая форма лигандов **1a – в** с сохранением ацетатной группы в комплексе **5**.

Комплексы **2 – 4** парамагнитны. Эффективные магнитные моменты комплексов меди **2(a – в)** $\mu_{\text{эфф.}} = 1,9 – 2,0$ М.Б. (298 К),

никеля **3(a – в)** $\mu_{\text{эфф.}} = 3,11 - 3,25$ М.Б. (298 К), кобальта **4(a – в)** $\mu_{\text{эфф.}} = 4,32 - 4,63$ М.Б. (298 К) и не меняются с понижением температуры, что свидетельствует о их мооядерном строении.

Локальное атомное строение в комплексах **2a** и **2в** установлено из анализа EXAFS Cu K-краев рентгеновских спектров поглощения. Найденные из подгонки средние радиусы первой КС состава 2O и 2N оказались близки $R = 1,93 \text{ \AA}$, $1,94 \text{ \AA}$, соответственно, для комплексов **2a** и **2в**.

Методом РСА определена кристаллическая структура **2a** и **2б**. Комплексы **2a** и **2б** кристаллизуются в пространственной группе *P*-1 в виде centrosymmetric мооядерного комплекса (см. рисунок). Атом Cu координирует два атома N и два атома O от двух хелатных структурно эквивалентных моноанионных лигандов в азометиновой таутомерной форме, и два атома O от двух структурно эквивалентных молекул диметилформамида, формируя искажённое октаэдрическое окружение атома металла.



Молекулярная структура комплексов меди **2a** и **2б**

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ЮФУ № 213.01-2014/005ВГ.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С ЗАМЕЩЕННЫМИ (БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ) ФЕНИЛМЕТАНОЛАМИ

**Ю.В. Кощенко¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², В.Н. Хрусталева³,
Я.В. Зубавичус³, А.Л. Тригуб³**

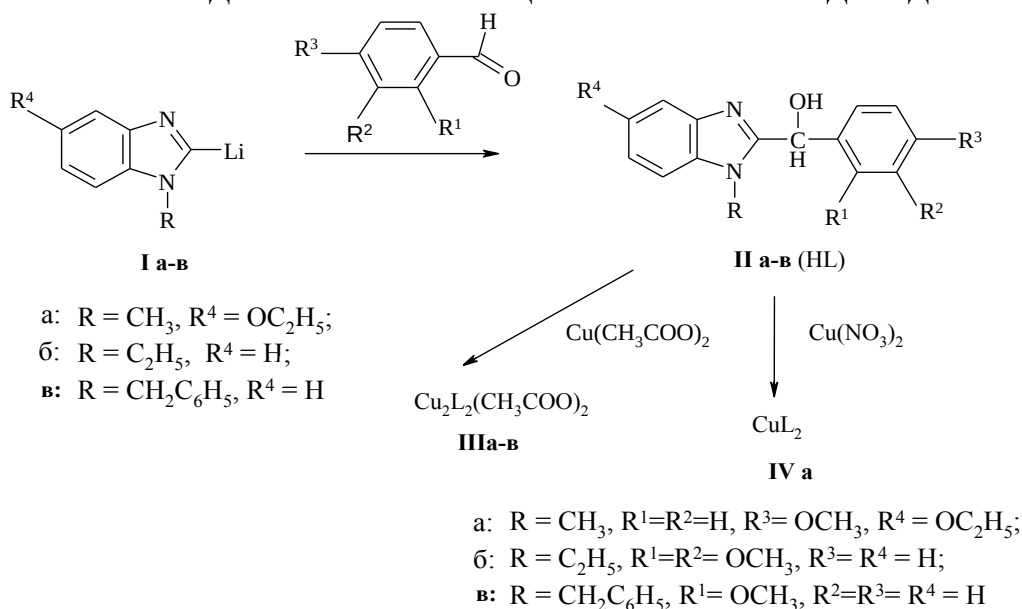
¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

³НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия
yukoshch@ipoc.sfedu.ru

Интерес к производным бензимидазола вызван тем, что среди них найдено много биологически активных соединений, в том числе спиртов бензимидазольного ряда. Гетероциклические соединения, содержащие спиртовые группы, являются также потенциальными бидентатными лигандами, которые в зависимости от условий синтеза и природы металла могут образовывать комплексы различного состава и строения.

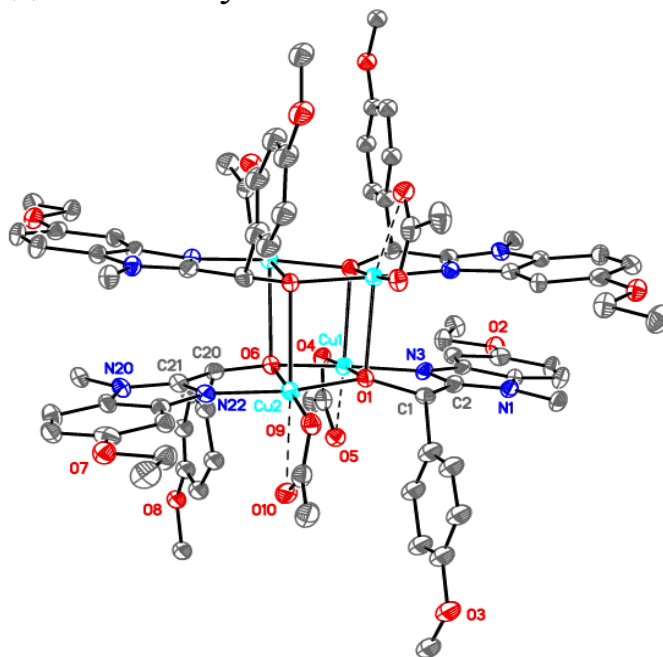
С целью синтеза комплексов меди были получены (бензимидазол-2-ил)фенилметаноламы **II** взаимодействием 2-литийбензимидазолов **I** с замещенными бензальдегидами.



Строение HL (**Ia – в**) изучено методами элементного анализа, ИК-, ¹H ЯМР спектроскопии.

Лиганды HL с ацетатом меди в спирте образуют димерные комплексы **III**, строение которых подтверждено данными РСА

комплекса **IIIa** (см. рисунок). Димерная структура в соединении **IIIa** образуется за счет мостиковых атомов кислорода спиртовых групп, а ацетатные группы монодентатно координированы к атомам меди. Кроме того, происходит межмолекулярное связывание между атомами меди и мостиковыми атомами кислорода соседней молекулы.



Молекулярная структура молекулы **IIIa**

При взаимодействии соединения HL (**IIa**) с нитратом меди в спирте получен комплекс состава CuL_2 (**IVa**).

Строение комплексов **III** и **IVa** изучено методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения. Из анализа XANES и EXAFS показано, что комплексы **III** имеют близкое локальное атомное строение и являются димерами, тогда как комплекс **IVa** имеет мономерное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки РФ в рамках государственного задания по проекту № 1895. ИК и ЯМР экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ “Молекулярная спектроскопия”.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ЦИНКА С 5-[(3-МЕТИЛ- 5-ОКСО-1-ФЕНИЛПИРАЗОЛ-4-ИЛИДЕН)МЕТИЛАМИНО]- 2-(2-ТОЗИЛАМИНОФЕНИЛ)- 1-ПРОПИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

**Ю.В. Кощенко¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко²,
Ю.В. Ревинский³, Я.В. Зубавичус⁴, А.Л. Тригуб⁴**

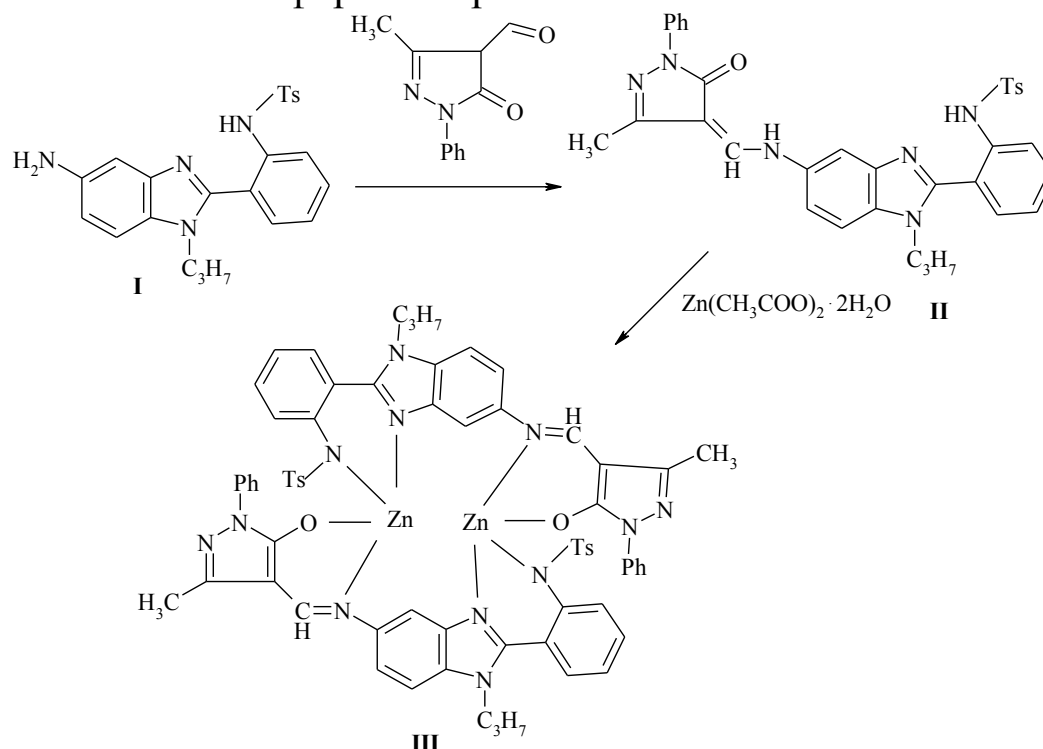
¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

⁴НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия
yukoshch@ipoc.sfedu.ru

С целью получения комплексов, флуоресцирующих в синей области, осуществлен синтез цинкового комплекса **III** действием дигидрата ацетата цинка в этаноле на 5-[(3-метил-5-оксо-1-фенилпиразол-4-илиден)метиламино]-2-(2-тозиламинофенил)-1-пропилбензимидазол (**II**), который был получен конденсацией 5-амино-2-(2-тозиламинофенил)-1-пропилбензимидазола (**I**) с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-оном.



Структуры полученных соединений **II** и **III** изучены методами ИК-, УФ-, ^1H ЯМР- и рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS).

В ИК-спектре лиганда **II** наблюдается полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ пиразолонового фрагмента при 1655 см^{-1} и полосы $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ при 1340 см^{-1} и $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ при 1165 см^{-1} . При образовании комплекса **III** с $\text{C}=\text{O}$ исчезает, частоты полос поглощения группы SO_2 понижаются и проявляются при 1297 и 1139 см^{-1} , что говорит о комплексообразовании по азоту сульфамидной группы.

В ^1H ЯМР-спектре соединения **II** сигнал протона NHSO_2 группы проявляется при $10,54$ м.д., группа CH-NH наблюдается в виде двух дублетов при $11,53$ м.д. (NH) и $8,75$ м.д. (CH). В комплексе **III** сигналы NHSO_2 и CH-NH групп исчезают и появляется сигнал протона CH=N при $\delta = 8,48$ м.д.

Такое ИК и ЯМР спектральное поведение свидетельствует о депротонировании лиганда при комплексообразовании с реализацией хелатной структуры, в которой лиганд переходит из аминометиленовой формы в азометиновую.

Из анализа XANES и EXAFS Zn K -края поглощения в комплексе **III** установлено, что в координационном центре ионы цинка имеют тетраэдрическое окружение из 3 атомов азота и 1 кислорода на среднем расстоянии $R = 1,99\text{ \AA}$, что подтверждает предложенную модель структуры этого комплекса.

Исследованы спектрально-адсорбционные и спектрально-люминесцентные свойства полученного комплекса **III** в растворе диметилсульфоксида при $T = 293\text{ K}$. Флуоресценция комплекса наблюдается в синей области спектра с максимумом полосы флуоресценции при 454 нм . Квантовый выход флуоресценции составляет $0,11$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки РФ в рамках государственного задания по проекту № 1895. ИК и ЯМР экспериментальные данные получены с использованием оборудования ЦКП ЮФУ “Молекулярная спектроскопия”.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ИОНА МЕДИ(II) ИЗ ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Я.Е. Крылова, Т.Б. Дробот, А.С. Левашов, Н.Н. Буков

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

Биодеградации подвергаются практически все материалы, используемые человеком. Общий ущерб, причиняемый объектам, составляет миллиарды долларов и достигает 50 % от всего объема коррозии.

Существует множество способов защиты металлоконструкций от воздействия агрессивных сред, биодеградации, коррозионного износа. Одним из наиболее распространенных методов является использование защитных покрытий.

Средства, предназначенные для защиты от обрастания, изготавливают на основе органических, металлических и органометаллических биоцидов.

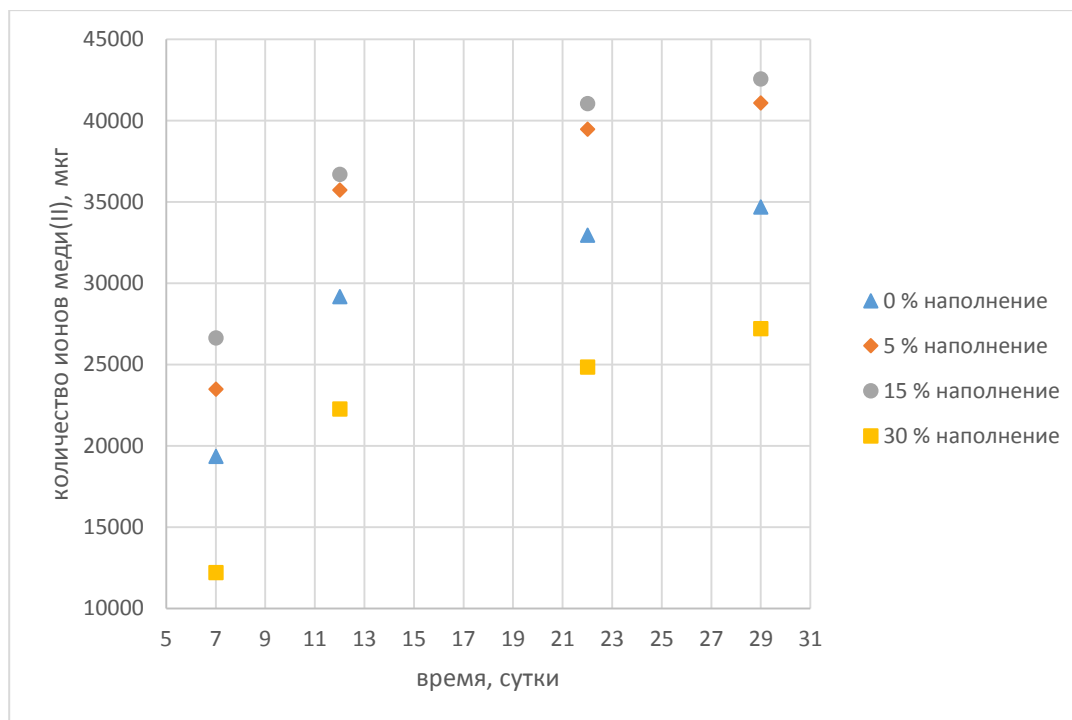
Нами были изучены процессы, происходящие при выщелачивании биоцида из эпоксидных полимерных композитов.

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы эпоксидных композиционных материалов площадью 25 см², толщиной 0,1 см. В качестве наполнителя использовалась микрослюда, наполнение – 5, 15, 30 %. Для сравнения изготовлен образец ненаполненного материала. В качестве вещества, моделирующего биоцид в составе композита, использован ацетат меди в количестве 5 % от полимерной матрицы.

Пластины были погружены в дистиллированную воду, процесс проводился при 90 °С для ускорения процесса выщелачивания.

Количественное определение ионов меди в растворе проводилось фотометрически по методике, основанной на детектировании комплекса меди с пиридазорезорцином [1].

Результаты приведены на рисунке.



Количество продиффундировавших ионов Cu(II)

Видно, что на начальных этапах эксперимента максимальное количество ионов меди выщелачивается из композита, наполненного 15 % микрослюды.

Полученные данные показали, что степень наполнения практически не влияет на количество продиффундировавших ионов.

Следует отметить, что после 24 часов испытаний образцы изменили цвет, что говорит о протекающем процессе гидролиза соли меди в объеме покрытия. Кроме того, возможны реакции комплексообразования ионов меди с гидроксильными и аминными группами полимерной матрицы. Вероятно, данные факторы являются причиной окончания процесса выщелачивания.

1. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. Молекулярная абсорбционная спектроскопия комплексов 4-(2-пиридилазо)резорцина как альтернатива атомной абсорбционной спектроскопии // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 1992., Т. 33., № 6., С. 570–574.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ(IV) С 2,6-ДИТИОЛ-4-ЭТИЛФЕНОЛОМ И ФЕНАНТРОЛИНОМ

К.А. Кулиев, Н.А.Вердизаде

Азербайджанский Государственный Педагогический

Университет, г. Баку, Азербайджан

kerim.kuliev.69@ mail.ru

В настоящей работе исследована возможность фотометрического определения V(IV) после экстракции его разнолигандного комплекса с 2,6-дитиол-4-этилфенолом (ДТЭФ) и фенантролином (Фен). Наилучшими растворителями оказались хлороформ и дихлорэтан. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,4 % V(IV) в виде V(IV)-ДТЭФ-Фен. Максимальная степень экстракции наблюдается при pH 6,9 – 7,8. В начале с увеличением кислотности исходного раствора экстракция V(IV) возрастает, а при дальнейшем увеличении постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизованной формы ДФ и, вероятнее всего в растворе они находятся в недиссоциированном виде. При $\text{pH} \geq 8,0$ комплекс практически не экстрагируется, что, видимо, связано с увеличением концентрации в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса $[\text{VO}(\text{ДТЭФ})_2]^{4-}$, так как диссоциация ДТЭФ по второй сульфгидрильной группе ($\text{pK}_2 = 8,72$) продолжает возрастать.

Максимум в спектре поглощения наблюдается при 612 нм, $\epsilon = 3,92 \cdot 10^4$. Батохромный сдвиг составляет 336 нм. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методом относительного выхода Старика Барбанеля, подтвердили методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Соотношение компонентов в молекулах комплекса соответствует $\text{VO(II):ДТЭФ:Фен} = 1:1:1$. Комплексообразующим ионом является VO^{2+} . При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДТЭФ, оказалось равным 2. Для образования разнолигандного комплекса в растворе необходима $1,0 \cdot 10^{-3}$ и $0,6 \cdot 10^{-3}$ М концентрация ДТЭФ и Фен соответственно.

В ИК-спектрах комплекса при 980 см^{-1} появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным

колебанием группы VO^{2+} . Уменьшение интенсивности ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемая в спектре ДТЭФ и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из $-\text{SH}$ групп участвует в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Исчезновение полосы поглощения при 3460 см^{-1} указывает на отсутствие в комплексе свободных $-\text{OH}$ групп. В ИК-спектрах комплекса появляются интенсивные полосы поглощения в области $1550 - 1569\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует об участии циклического атома азота в координации.

Термогравиметрическое исследование комплекса показало, что термическое разложение комплекса протекает в две стадии: при $490 - 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ разлагается Фен, а при $560 - 645\text{ }^{\circ}\text{C}$ – ДТЭФ. Конечным продуктом термолиза комплекса является V_2O_5 . Было установлено, что время контактирования фаз достигает 10 минут. После образования комплекс устойчив более 3 суток. Закон Бера соблюдается в интервале концентрации вольфрама $0,05 - 3,4\text{ мкг/мл}$. Константа устойчивости комплекса $\lg\beta = 10,92$.

Изучено также влияние посторонних ионов на точность определения ванадия. Мешающее влияние Mo(VI) , W(VI) , Fe(III) , Nb(V) , Ta(V) , Ti(IV) , Co(II) , Ni(II) и Pt(II) устраняли применением экстракции, изменением рН среды или же с помощью маскирующих реагентов. Исследование химико-аналитических и фотометрических характеристик комплекса составили основу для разработки эффективных методик экстракционнофотометрического определения ванадия в различных объектах.

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. 1986.

2. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск. 2009.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА(VI) С 2,6-ДИТИОЛ- 4-ЭТИЛФЕНОЛОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

К.А. Кулиев, А.М. Магеррамов, Н.А. Вердизаде

*Азербайджанский Государственный Педагогический
Университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@ mail.ru*

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия урана(VI) с 2,6-дитиол-4-этилфенолом (ДТЭФ) в присутствии ароматических аминов (АА). Из ароматических аминов использованы дифенилгуанидин и трифенилгуанидин.

Уран(VI) с ДТЭФ образует окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. Введением в систему АА наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

При изучении взаимодействия между ураном(VI) и ДТЭФ в присутствии АА установлено, что комплексы образуются в интервале $pH = 3,2 - 8,2$ ($pH_{opt} = 4,0 - 6,8$). При повышении $pH \geq 8,5$ экстракция РЛК урана(VI) практически не наблюдается, что, видимо, связано с увеличением концентрации свободных АА. Наилучшими растворителями являются хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. Все дальнейшие исследования проводили в хлороформе. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,9 – 99,2 % урана в виде РЛК.

При взаимодействии урана(VI) с ДТЭФ и АА образуется РЛК, окрашенные в желтый цвет. Максимальное светопоглощение наблюдается при 460 – 470 нм. Комплексообразование сопровождается батохромным сдвигом на 184 – 194 нм, так как хлороформный раствор ДТЭФ максимально поглощает при 278 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют $\epsilon = (3,23 - 3,45) \cdot 10^4$. РЛК урана(VI) с ДТЭФ и АА 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.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [1]. Соотношение $U(VI):DTЭФ:AA = 1:2:2$. Константы устойчивости комплексов рассчитывали методом пересечения кривых: $lg\beta = 13,32 - 14,56$. Было установлено, что $U(VI)$ в комплексах находится в гидролизованном состоянии, комплексообразующим ионом является UO_2^{2-} . Для экстрактов сохраняется закон Бера в пределах концентрации 0,05 – 3,6 мкг/мл.

В ИК-спектрах комплекса $U(VI)$ -ДТЭФ-АА в области 870 – 920 cm^{-1} появляется и интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы UO_2^{2+} . Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 cm^{-1} , наблюдаемое в спектре ДТЭФ, и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из -SH групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области 3200 – 3600 cm^{-1} с максимумом при 3465 cm^{-1} показывает, что -ОН группа принимает участие в образовании связи с центральным ионом. Обнаружение полос поглощения при 2285 cm^{-1} соответствует протонированному амину [2].

Определению урана (VI) не мешают любые количества щелочных и щелочноземельных элементов. Мешающее влияние $Mo(VI)$, $W(VI)$, $Fe(III)$, $Zr(IV)$, $Ti(IV)$, $Nb(V)$, $Ta(V)$, $Co(II)$ и $Ni(II)$ устраняли применением экстракции, изменением pH среды или же с помощью маскирующих реагентов. Разработанные методики определения урана применены к анализу почвы.

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. 1986.

2. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск. 2009.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА $[\text{OsThio}_5\text{X}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

*Е.К. Култышкина¹, О.В. Рудницкая¹, Е.В. Доброхотова¹,
Б. Курума¹, П.В. Дороватовский², И.В. Линько¹,
В.Н. Хрусталева¹*

¹Российский университет дружбы народов, г. Москва

²НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

ekultyshkina@mail.ru

Соединения $[\text{OsThio}_5\text{X}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**I**), Br (**II**)) синтезированы взаимодействием $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ с тиокарбамидом ($\text{Os}:\text{Thio} = 1:8$) в 6 моль/л HCl и 2 моль/л HBr , соответственно.

Кристаллы **I** и **II** хорошо растворимы в воде и спирте, ограниченно растворимы в ацетоне и конц. HCl (HBr) соответственно. ЭСП **I** в 0,5 моль/л HCl – λ_{max} , нм (ε): 400 пл (1420), 422 пл (1570), 485 (2970), в кристалле – 435 пл, 518, 546 нм; **II** в 0,5 моль/л HBr – λ_{max} , нм (ε): 485 (3200), в кристалле – 390 пл, 423 пл, 466 пл, 485, 530 пл, 560 нм (см. рисунок 1а).

ИК-спектры НПВО в области $4000 - 650 \text{ см}^{-1}$ близки и содержат полосы S-координированного тиокарбамида. ИК спектр НПВО, см^{-1} : $\nu(\text{C-S}) - 682$, $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2) - 1398$ (**I**) и 1394 (**II**), $\delta(\text{NH}_2) - 1607, 1627$ (**I**) и $1606, 1622$ (**II**), $\nu(\text{NH}_2) - 3157, 3263, 3328, 3360$ (**I**) и $3171, 3259, 3319, 3357$ (**II**). В ДИК спектрах НПВО присутствуют полосы поглощения при $258 - 259 \text{ см}^{-1}$, отнесенные к $\nu(\text{Os-S})$. Полосы поглощения, характерные для связей Os-Cl и Os-Br , проявляются при 277 и 206 см^{-1} (см. рисунок 1б).

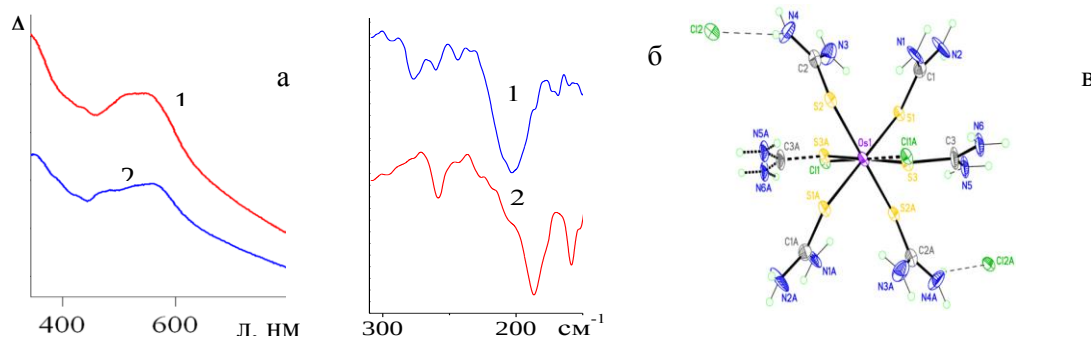


Рис. 1. ЭСП в поликристаллическом состоянии (а) и ДИК спектры НПВО (б) $[\text{OsThio}_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (1) и $[\text{OsThio}_5\text{Br}]\text{Br}_2$ (2), строение $[\text{OsThio}_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (в)

По данным РСА соединения изоструктурны, кристаллизуются в триклинной сингонии с параметрами ячейки: **I** – $a = 6,7500(13) \text{ \AA}$, $b = 8,3100(17) \text{ \AA}$, $c = 10,430(2) \text{ \AA}$, $\beta = 83,03(3)^\circ$, $\gamma = 81,96(3)^\circ$, $\gamma = 75,93(3)^\circ$; **II** – $a = 6,9500(14) \text{ \AA}$, $b = 8,4150(17)$, $c = 10,610(2) \text{ \AA}$, $\beta = 83,00(3)^\circ$, $\gamma = 82,10(3)^\circ$, $\gamma = 75,64(3)^\circ$; пространственная группа P-1, Z = 1.

Координационные полиэдры осмия – искаженные октаэдры (см. рисунок 1в). Расстояния Os–S равны 2,40 Е в **I** и 2,41 – 2,44 Е в **II**, причем самое большое (2,44 Е) для атома серы, находящегося в *транс*-положении к атому брома. Длина связи Os–Cl в **I** 2,40 Е, что больше, чем в $K_2[OsCl_6]$ (2,36 Е), а расстояние Os–Br в **II** равно 2,52 Е близко к 2,51 Е в $K_2[OsBr_6]$, что обусловлено более сильным *транс*-влиянием тиокарбамида по отношению к Cl.

Появление фиолетовой окраски растворов при выдержке **I** и **II** в конц. HCl и HBr свидетельствует об образовании тиокарбамидных комплексов осмия(IV). В твердую фазу выделены $[OsThio_2Cl_4]$ (**III**) и $[OsThio_2Br_4]$ (**IV**), представляющие собой мелкие синие и фиолетовые кристаллы квадратной формы.

Полученные кристаллы **III** и **IV** нерастворимы в воде и спирте, хорошо растворимы в ДМФА и ацетоне. ЭСП **III** в ацетоне – 409, 454 пл, 513, 606 нм, в кристалле – 401, 460 пл, 610 нм; **IV** в ацетоне – 385 пл, 467 пл, 494, 511 пл, 563, 696 нм, в кристалле – 479 пл, 538, 581 пл, 654 нм (см. рисунок 2 а, б).

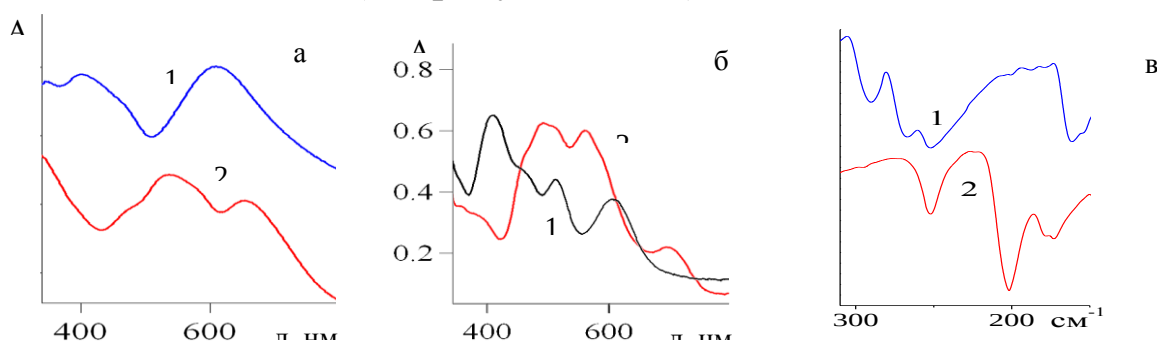


Рис. 2. ЭСП в поликристаллическом состоянии (а), в ацетоне (б) и ДИК спектры НПВО (в) $[OsThio_2Cl_4]$ (1) и $[OsThio_2Br_4]$ (2)

ДИК спектры НПВО **III** и **IV**: $\nu(Os-S) = 252 \text{ см}^{-1}$, $\nu(Os-Cl) = 290 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(Os-Br) = 202 \text{ см}^{-1}$, соответственно (см. рисунок 2в); отличия от **I** и **II** связаны с изменением степени окисления осмия.

СПЕКТРОМЕТР ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ ЗЕМЛИ

П.А. Куприянов, В.И. Чижик

Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, Россия

p.kupriyanov@spbu.ru

В последнее десятилетие наблюдается повышение интереса к получению спектров высокого разрешения ЯМР в магнитном поле Земли (см., например, [1 – 3]), поскольку выяснилось, что спектры ЯМР в слабых полях могут быть довольно сложными и неинформативными из-за косвенных гетероядерных спин-спиновых взаимодействий ядер, несмотря на отсутствие расщеплений вследствие различного электронного экранирования (отсутствие химических сдвигов). В результате, появляется возможность исследования косвенных спин-спиновых взаимодействий на новом уровне.

Основным недостатком ЯМР в слабых магнитных полях является низкая чувствительность из-за малости ядерной намагниченности и резонансной частоты (около 2 кГц в поле Земли). Компенсировать уменьшение интенсивности ЯМР-сигнала в слабых магнитных полях позволяют различные приемы, одним из которых является накопление сигналов, что требует высокой стабильности, прежде всего, выполнения резонансных условий.

Высокая однородность естественного магнитного поля Земли даёт принципиальную возможность получения рекордного разрешения спектральных линий ЯМР (ограничением служит только естественная ширина линий). Однако эту возможность трудно реализовать в условиях обычной лаборатории (например, в СПбГУ имеется для этой цели специальная загородная учебно-научная база).

Нами разработан и изготовлен спектрометр ЯМР в земном поле, который работает в здании физического факультета СПбГУ, то есть в условиях наводок от электрического оборудования и неоднородности поля Земли, создаваемого ферромагнитными металлическими частями интерьера и конструкциями здания, а

также при наличии повышенных флуктуаций магнитного поля (в том числе, из-за работы электротранспорта). Спектрометр содержит датчик сигналов ЯМР (LC-контур, настроенный на частоту около 2кГц), малошумящий предусилитель с полосовым фильтром, блок коммутации, контроллер, управляющий этим блоком и ЭВМ со звуковой картой (последняя используется в качестве АЦП).

Для компенсации флуктуаций магнитного поля предусмотрен второй (опорный) ЯМР-датчик и специальная методика, суть которой состоит в следующем: во втором датчике в качестве образца находится водородсодержащая жидкость с большим временем релаксации, которая даёт сильный сигнал ЯМР с одной узкой линией в спектре. Сигналы с обоих датчиков регистрируются одновременно и записываются в оцифрованном виде в память ЭВМ. Затем сигнал от опорного датчика обрабатывается с помощью специального алгоритма, который определяет частоту ЯМР с большой точностью. Эта частота используется для создания опорного сигнала при квадратурном детектировании. Таким образом, спектр сигнала от основного датчика становится независимым от флуктуаций магнитного поля и можно накапливать сигнал (если необходимо) в течение длительного времени. Данный метод был опробован на модельных сигналах, для чего была написана программа на языке СИ, которая производила необходимые преобразования и накопление спектра.

1. Robinson J.N., Coy A., Dykstra R., Craig D. Two-dimensional NMR spectroscopy in Earth's magnetic field // J. Magn. Res. 2006., Т. 182., № 2., С. 343–347.

2. Appelt S., Häsing F.W., Kühn H., Sieling U. Analysis of molecular structures by homo- and hetero-nuclear J-coupled NMR in ultra-low field // JPCHL 2007., Т. 440., № 4–6., С. 308–312.

3. Shim J.H., Lee S., Hwang S., Yu K. Two-dimensional NMR spectroscopy of ^{13}C methanol at less than 5 мТ // J.Magn.Res. 2014., Т. 246., № 4., С. 217–220.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИИ КОМПЛЕКСА ЦИНКА С ГИСТИДИНОМ

Д.А. Линдт, В.А. Волынкин, С.Н. Болотин

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

Исследованию комплексных соединений меди с гистидином посвящено огромное количество работ [1]. Связано это главным образом с биологической ролью данной системы. В то же время данных по комплексным соединениям гистидина с цинком практически нет.

Нами был проведен синтез и исследование комплексных соединений, образуемых L-гистидином с цинком(II). Полученные комплексные соединения выделены в индивидуальном виде, охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Для установления способа координации и определения структурных параметров был проведен расчет на основании данных ИК-спектров в средней и длинноволновой области. Расчет частот и форм нормальных колебаний гистидина и его комплекса цинком проводился с помощью программы [2].

При построении матрицы потенциальной энергии для гистидина первоначальные значения силового поля были взяты из литературы, затем при расчете эти параметры варьировались до совпадения с экспериментальным спектром. Полученные значения силовых постоянных связей и углов были перенесены на комплекс. Начальные значения силовых постоянных связи Zn-O и прилежащих углов были взяты из литературных данных и уточнены в ходе расчета.

1. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. М.: Издательство URSS. 2008., 251 с.

2. Абрамов Д.Е., Панюшкин В.Т., Буков Н.Н. // Свидетельство о регистрации Пр. ЭВМ № 200061171.

СИНТЕЗ МУЛЬТИМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РЕЦЕПТОРОВ НА БИОМАКРОМОЛЕКУЛЫ

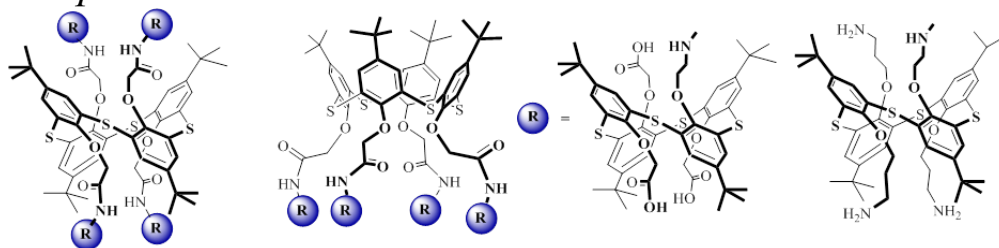
Р.В. Носов, И.И. Стойков

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань,
Россия*

romanosow@mail.ru

Разработка новых селективных синтетических рецепторов на биомакромолекулы (белки, ДНК) является предметом интенсивных исследований в органической химии. Мультимакроциклические системы на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена являются перспективными рецепторами на биомакромолекулы в связи с возможностью их функционализации различными фрагментами и способностью фиксировать требуемую пространственную ориентацию центров связывания.

Для синтеза мультитиакаликсаренов в качестве ядра нами были выбраны тетракислоты на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в конфигурациях конус и 1,3-альтернат.



В результате были получены пентакстиакаликс[4]арены с различными терминальными функциональными группами. Структура и состав полученных полимакроциклических систем были охарактеризованы рядом физико-химических методов: ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии, МАЛДИ-МАСС спектрометрии и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке – Гранта РФФИ (№ 16-33-01055 мол_а) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-1015.2016-4).

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОИОД- И ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНОВ КАДМИЯ(II)

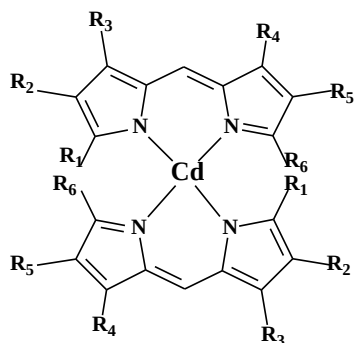
Е.Н. Нуранеева, Г.Б. Гусева, Е.В. Антипа, М.Б. Березин

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново,
Россия*

vhk-90@bk.ru

В настоящее время химия дипиррометеновых красителей –одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной науки. Широкие возможности практического применения соединений данного класса обусловили активный поиск новых хромофоров, наделенных улучшенными практически значимыми свойствами.

Дипиррометенаты d-металлов по спектральным характеристикам не уступают структурно-родственным порфиринам и BODIPY, но в отличие от них легко «конструируются» как в растворах, так и в биосистемах, что делает их не менее перспективными объектами исследований. Кроме того, высокая чувствительность спектрально-люминесцентных свойств к структурной модификации и изменению природы среды позволяют направленно управлять практически важными характеристиками хромофоров. К одной из основных задач фотоники координационных соединений дипиррометенов относится поиск способов воздействия на их хромофорные и флуоресцентные свойства за счет эффекта введения «тяжелых» атомов. В связи с этим нами получены комплексы Cd^{2+} с моноиод- и дибромзамещенными дипиррометенами и изучены их спектрально-люминесцентные свойства в неполярных предельных (циклогексан, гептан) и ароматических (бензол, толуол), протоно- и электронодонорных (хлороформ и пропанол, ДМФА соответственно) растворителях.



$[\text{Cd}(\text{L}^1)_2]$: $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_6 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{Et}$, $\text{R}_5 = \text{I}$

$[\text{Cd}(\text{L}^2)_2]$: $\text{R}_2 = \text{R}_5 = \text{Me}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{C}_5\text{H}_{11}$,

$\text{R}_1 = \text{R}_6 = \text{Br}$

$[\text{Cd}(\text{L}^3)_2]$: $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_6 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_5 = \text{Br}$

Состав и чистота синтезированных комплексов подтверждены результатами ^1H ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

По результатам спектральных исследований установлено, что красители $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2]$ – $[\text{Cd}(\text{L}^3)_2]$ имеют типичные для дипиррометенатов трехполосные спектры поглощения с наиболее интенсивной ($\epsilon \sim 86000 - 160000$ л/моль·см) длинноволновой полосой с λ^1_{max} в диапазоне 496 – 515 нм. Характеристики первой полосы поглощения весьма чувствительны как к структурным эффектам, так и к свойствам среды. Бромирование по 5,5'-позициям дает значительный (до ~ 12 нм) длинноволновый сдвиг λ^1_{max} и увеличение коэффициента экстинкции в $\sim 1,2$ раз в спектре $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2]$ по сравнению с моноион- и 4,4'-дибромзамещенными аналогами. Влияние природы среды проявляется в батохромном (до 4 нм) и гипсохромном (до 8 нм) сдвиге λ^1_{max} при замене универсально сольватирующих циклогексана, гептана на ароматические, протон- и электронодонорные растворители в следствие заметного вклада специфической сольватации отдельных фрагментов молекул хромофоров (p-p-стекинг, кислотно-основные взаимодействия, дополнительная координация, понижающей энергию $S_0 \rightarrow S_1$ электронного перехода).

Установлено, что все три комплекса являются довольно слабыми флуорофорами. Квантовый выход флуоресценции (ϕ_{fl}) максимален в неполярных предельных углеводородах (циклогексан, гептан) и для бромзамещенных комплексов $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cd}(\text{L}^3)_2]$ составляет 2,2 и 2,5 % соответственно. Для иодзамещенного аналога $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2]$ величина ϕ_{fl} не превышает 0,7 %. В ароматических растворителях излучение ослабевает, а в полярных и электронодонорных растворителях наблюдается сильное тушение флуоресценции ($\phi_{\text{fl}} \leq 0,5$ %) и уменьшение в $\sim 5 - 10$ раз времени жизни флуоресценции $[\text{CdL}_2]$. Причиной тушения флуоресценции в ароматических и полярных, в том числе, электронодонорных растворителях является высокая вероятность безызлучательной дезактивации возбужденного состояния в следствие усиления специфических взаимодействий в сольватной оболочке хромофорных молекул.

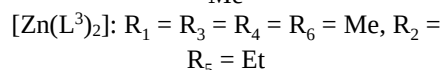
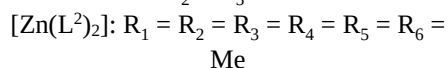
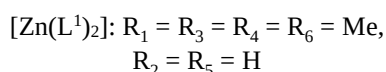
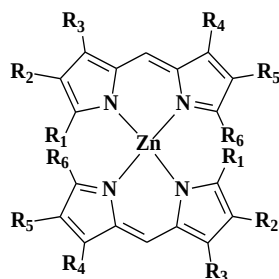
ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ ЦИНКА(II)

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

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново,
Россия*

vhk-90@bk.ru

Комплексы цинка(II) с дипиррометенами состава $[ZnL_2]$ являются сильными хромофорами и люминофорами и обладают рядом оптических свойств, обеспечивающих их применение в различных медицинских и технологических целях. Спектрально-люминесцентный анализ показал,



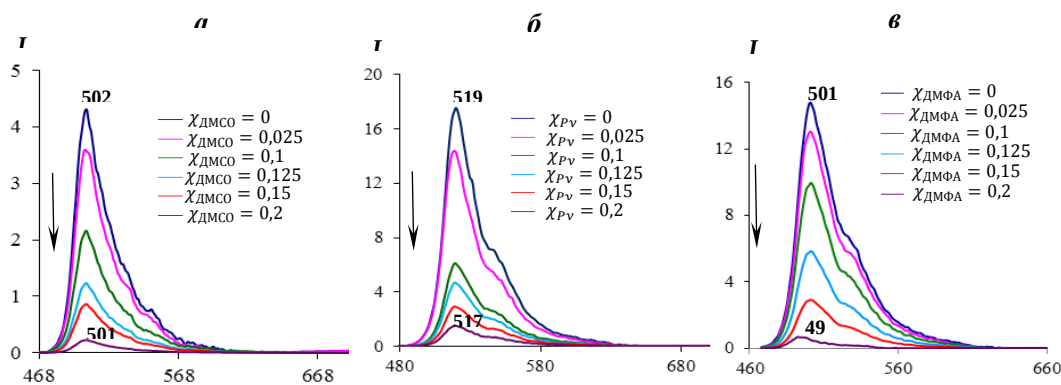
что дипиррометенаты $Zn(II)$ обладают высокой селективностью квантового выхода флуоресценции к полярности среды, что выгодно отличает эти соединения от широко используемых промышленных флуорофоров BODIPY, флуоресценция которых слабо зависит от природы растворителя.

В связи с этим, исследована зависимость квантового выхода флуоресценции комплексов $Zn(II)$ с

алкилзамещенными дипиррометенами от состава бинарных смесей, образованных растворителями разной полярности (X). В качестве люминофоров выбраны комплексы цинка(II) с 3,3',5,5'-тетраметил-,

3,3',4,4',5,5'-гексаметил- и 4,4'-диэтилзамещенными дипиррометенами $[Zn(L^1)_2] - [Zn(L^3)_2]$. Для всех систем (η - C_6H_{12} – X: ацетон (Ац), N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), триэтиламин (ТЭА), диэтиламин (ДЭА), пиридин (Py) наблюдается гипсофлорный (до 8 нм) сдвиг максимума полосы испускания и резкое тушение флуоресценции комплекса с ростом содержания полярного компонента X (см. рисунок 1).

При мольной доле полярного компонента 0,025 – 0,125 квантовый выход флуоресценции уменьшается в 2 раза, а при мольной доле 0,2 – в 8 – 20 раз.



Спектры флуоресценции хелатов $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ – (а), $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]$ – (б) и $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2]$ – (в) в бинарной смеси на основе циклогексана от мольной доли (χ) соразтворителя X

Вероятно, что причиной тушения флуоресценции $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ – $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2]$ является дополнительная координация на атомах $\text{Zn}(\text{II})$ электронодонорных молекул и образование супрамолекулярных комплексов $[\text{ZnL}_2 \cdot n\text{Solv}]$. Селективность сенсоров обоснована на основании экспериментально установленных линейных корреляций квантового выхода ϕ^f и рассчитанных в рамках модели Штерна-Фольмера кажущихся констант тушения флуоресценции $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ – $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2]$ от параметров электронодонорной способности и полярности аналитов (DN , Df , $\text{E}_\text{T}^\text{N}$). В качестве критерия идентификации аналита X предложен показатель относительного изменения интенсивности на выбранных длинах волн спектра флуоресценции $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ – $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2]$. Пределы детектирования токсикантов X с использованием люминофоров $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ – $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2]$ составляют от $\sim 10^{-6}$ до 10^{-8} моль/л в органических средах.

Полученные результаты представляют теоретическую базу для разработки на основе дипиррометенатов цинка $[\text{ZnL}_2]$ высокочувствительных флуоресцентных сенсоров полярности новых среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-43-03081-р-центр-а).

РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИИ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОДИАЗЕПИНА

М.В. Папезжук¹, В.А. Волынкин¹, Г.Д. Крапивин²

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

²*Кубанский государственный технологический университет,
г. Краснодар, Россия
vva@chem.kubsu.ru*

Препараты диазепинового ряда являются одними из наиболее применяемых в медицинской практике, так как они проявляют множество различных эффектов, в том числе транквилизирующий, седативный, миорелаксирующий, противосудорожный, антидепрессивный и снотворный.

В данной работе проведена предварительная оценка ряда новых химических соединений диазепинового ряда [1] с целью выявления соединений с наибольшей биологической активностью и дальнейшей их модификации путем получения комплексных соединений включения.

В работе исследовались следующие соединения: 1-метил-4,5-дигидро-6Н-пирроло[1,2-а][1,4]бензодиазепин-6-он (№1); 1-метил-4,5-дигидро-6Н-пирроло[1,2-а][1,4]бензодиазепин-6-тион (№2); 12-метил-7-(4-нитрофенил)-9Н-пирроло[1,2-а][1,2,4]триазоло[4,3-d][1,4]бензодиазепин (№3); 1-хлоро-7,9-диметил-11b-фенил-6,11b-дигидроазето[1,2-d]пиридо[3',2':4,5]тиено[2,3-f][1,4]дiazепин-2,5 (1Н,4Н)-дион (№4); 8,9-диметокси-1-метил-4,5-дигидро-6Н-пирроло[1,2-а][1,4]бензодиазепин-6-тион (№5). Оценка фармакологической активности проводилась с использованием сервиса PASSOnline [2].

На основании полученных данных была рассчитана проявляемая биологическая активность данных соединений. Из исследованных 5 производных наиболее перспективными с точки зрения биологической активности можно считать соединения 1 и 3.

Для соединений 1 и 3 была проведена процедура молекулярного докинга с использованием программного комплекса AutoDock. Предварительная оптимизация геометрии «хозяина» и «гостя» проводилась полуэмпирическим методом PM3 (HyperChem 8.0).

Таблица 1

Индекс предполагаемой биологической активности					
Тип активности	соединение				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
<i>Нейролептическая</i>					
<i>Антидепрессивная</i>	0,205	0,04			
<i>Транквилизирующая</i>					
<i>Миорелаксирующая</i>					
<i>Ноотропная</i>	0,47	0,029			
<i>противосудорожная</i>	0,276	0,003	0,506	0,098	

Следующим этапом был проведен поиск структур с наиболее вероятной геометрией для комплекса включения соединения 1-метил-4,5-дигидро-6Н-пиролло[1,2-а][1,4]бензодиазепин-6-она с β -циклодекстрином. Для каждой генерируемой конформации программой производится оценка, основанная на ряде параметров (поверхностной комплементарности, электростатических взаимодействиях, Ван-дер-Ваальсовском отталкивании и т.д.).

Для ряда наиболее перспективных конформаций были рассчитаны теплоты образования и определена энергия комплексообразования. На основе этих данных рассчитана геометрия и энергия для наиболее оптимальной структуры комплексного соединения включения 1-метил-4,5-дигидро-6Н-пиролло[1,2-а][1,4]бензодиазепин-6-она с β -циклодекстрином.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 2515).

1. Stroganova T.A., Red'kin V.M., Vasilin V.K., Krapivin G.D. Annelated Pyrrolo[1,2-a][1,4]diazepines in Mannich Reaction // J. Heterocyclic Chem. 2013., V. 50., P. 854.

2. Фильц О.А., Поройков В.В. Конструирование молекул с заданными свойствами с использованием библиотек структурных фрагментов // Успехи химии. 2012., Т. 81., № 2., С. 158–174.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИОННОЙ АКТИВАЦИИ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ «ПОЛИМЕР-СУЛЬФОКАТИОНИТ/ПРОТИВОИОН»

Н.Н. Петров, Т.В. Коваль, Н.Н. Буков, В.Т. Панюшкин

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
nikpetro@yandex.ru*

Современный уровень развития химии позволяет перейти к новым горизонтам при получении высокоэффективных интеллектуальных материалов. Становится возможным получение защитных, сенсорных, каталитических, энергетических материалов с заданными функциональными свойствами и повышенной долговечностью.

Исследования, проведенные нашей научной группой, свидетельствуют о высокой перспективности направления ионики гибридных органо-неорганических систем. При этом основополагающим свойством таких систем, представляющих основу перспективных функциональных материалов с антидеградационными и самодиагностическими функциями, является их активируемая ионная проводимость [1-3].

При этом, исходя из анализа работ в этой области, фундаментальные физико-химические механизмы данного явления до сих пор находятся под завесой. Так, явление скачкообразного уменьшения проводимости в системе «сульфокатионит-неорганический ион» при ее гидратации, в общем объясняется увеличением подвижности носителей заряда при увеличении влагосодержания. Однако эта обусловленность, на сегодняшний день, никак не связывается с изменениями структуры носителей заряда–неорганических противоионов.

Отсутствие информации о конкретных физико-химических процессах при активации ионной проводимости в данных системах не позволяет направленно манипулировать их свойствами и не раскрывает весь потенциал данного явления.

Таким образом, считаем крайне необходимым продолжать исследования в этой области, с учетом последних достижений в области неорганической и координационной химии при

совместном применении как электрохимической спектроскопии импеданса, так и уже ставших классическими рентгено-фазовых методов, методов ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, для выявления связи метаморфоз состава и функциональных свойств данных гибридных ионогенных матриц.

1. Сенсорное противокоррозионное покрытие / Территория НЕФТЕГАЗ. 2013., № 2., С. 62–65

2. Epoxy-Polyelectrolite Composites as a Basis of Intellectual Coating for Protection from Underfilm Corrosion on Cathodically Polarizable Structures // Solid State Phenomena. 2015., V. 227., P., 123–126.

3. Патент РФ № 2578243. Способ диагностирования скрытого коррозионного дефекта. Дата публикации 27.03.2016 г.

***Н.А. Полянская¹, М.А. Рябов¹, П.В. Страшинов^{1,2}, Р.В. Линко¹,
В.В. Давыдов¹***

²Институт элементоорганических соединений

lvitsa534@mail.ru

The ORTEP diagram of compound 6 shows the following bond lengths (Å):

- N1—O1: 2.096
- N1—O2: 2.115
- N1—O3: 2.179
- O1—C1: 2.133
- O2—C2: 2.011
- O3—C3: 2.036

Для высокоспинового комплекса характерно искаженное октаэдрическое строение (а), в котором ацетат-ион координирован бидентатно, а молекула ДМФА – монодентатно. Для низкоспинового комплекса характерно квадратное строение (б), в котором ацетат-ион координирован монодентатно, а молекула

ДМФА не связана с никелем и удерживается двумя водородными связями. Поскольку высокоспиновый комплекс на 40,8 кДж/моль более устойчив по сравнению с низкоспиновым комплексом, можно предположить, что выделенный комплекс имеет октаэдрическое строение координационного полиэдра с входением молекулы ДМФА во внутреннюю сферу комплекса (а).

MAS ЯМР ^{13}C СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА НОВЫХ ДИТИОКАРБАМАТНО- ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-РТУТИ(II)

Т.А. Родина¹, О.В. Лосева^{1,2}, А.В. Иванов²

*¹Амурский государственный университет, г. Благовещенск,
Россия*

*²Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru*

Препаративно выделены новые гетерометаллические комплексы золота(III)–ртути(II) ионного типа, включающие диалкилзамещенные дитиокарбаматные лиганды, общего состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]_2\text{X}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**1**), C_2H_5 (**2**), C_3H_7 (**3**), *iso*- C_3H_7 (**4**), C_4H_9 (**5**), *iso*- C_4H_9 (**6**); $\text{X} = [\text{HgCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$). Спектральные свойства полученных соединений исследованы методом MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии, а структурная организация установлена по данным РСА.

В MAS ЯМР ^{13}C спектрах кристаллических комплексов присутствуют многокомпонентные группы резонансных сигналов от дитиокарбаматных групп $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, а также $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{CH}_3$ групп алкильных заместителей лигандов. В сравнении с диалкилдитиокарбаматами ртути(II), а также исходными натриевыми солями, хим. сдвиги $\delta(^{13}\text{C})$ дитиокарбаматных групп в комплексах **1** – **6** характеризуются существенно меньшими значениями, что обусловлено перераспределением дитиокарбаматных лигандов во внутреннюю координационную сферу золота, электронная система которого может более эффективно участвовать в дополнительном экранировании ядер углерода $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп. Во всех случаях область дитиокарбаматных групп, $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, представлена двумя резонансными сигналами ^{13}C с соотношением интегральных интенсивностей 1:1, что указывает на присутствие в структурах комплексов двух структурно-неэквивалентных лигандов. Для установления молекулярной и кристаллической структуры комплексов был использован метод РСА.

По данным РСА кристаллическая структура соединений включает плоско-тетрагональные комплексные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]^+$ с низкоспиновым dsp^2 -гибридным состоянием золота. Анионная часть соединений представлена $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ (**1**) или $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (**2 – 6**), в которых ртуть(II) находится в состоянии sp^3 -гибридизации и формирует координационные полиэдры искаженно-тетраэдрического строения. В соединении **1** структурно-эквивалентные катионы включают два неэквивалентных дитиокарбаматных лиганда. В каждом из соединений **2 – 6** centrosymmetricheskie комплексные катионы представлены двумя изомерными формами А и В. Таким образом, в структуре всех исследованных комплексов присутствуют два структурно-неэквивалентных дитиокарбаматных лиганда, что полностью согласуется с данными MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Дальнейшая самоорганизация комплексов на надмолекулярном уровне идет за счет вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ между комплексными катионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]^+$ с формированием биядерных и трехъядерных образований, а также линейных или зигзагообразных полимерных цепей, по длине которых чередуются изомерные моноядерные, или моноядерные и биядерные, катионы. Структурное многообразие полученных соединений обусловлено присутствием в качестве структурных единиц $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]^+$, $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_4]^{2+}$, $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_6]^{3+}$ и цепей типа $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]^+\cdots[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_4]^{2+})_n$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]^+)_n$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проект № 15–I–3–001) и Министерства образования и науки РФ (проект № 1452.2014/9).

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА $(\text{ThioH})_2[\text{OsX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

*О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина, Е.В. Доброхотова,
В.С. Подвойская, У. Силла*

*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
orudnitskaya@rambler.ru*

Взаимодействием H_2OsX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с тиокарбамидом в конц. HX синтезированы $(\text{ThioH})_2[\text{OsCl}_6]$ (**1**) $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ (**2**). Соединения идентифицированы методами химического анализа, РФА, ИКС, ЭСП и РСА.

По сравнению с ИК спектром НПВО Thio в спектрах **1** и **2** появляются новые полосы при $2480, 974 \text{ см}^{-1}$ и $2430, 975 \text{ см}^{-1}$, соответственно, отнесенные к $\nu(\text{SH})$ и $\delta(\text{SH})$. Полоса $\nu(\text{CS}) = 730 \text{ см}^{-1}$ свободного тиокарбамида смещаются в комплексах до 695 (в **1**) и 682 (в **2**) см^{-1} . В ИК спектрах НПВО в длинноволновой области наблюдаются интенсивные полосы колебаний связей осмий-галоген октаэдрических комплексов: $\nu_3 = 299 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 167 \text{ см}^{-1}$ для **1** и $\nu_3 = 204 \text{ см}^{-1}$ для **2** (см. рисунок 1).

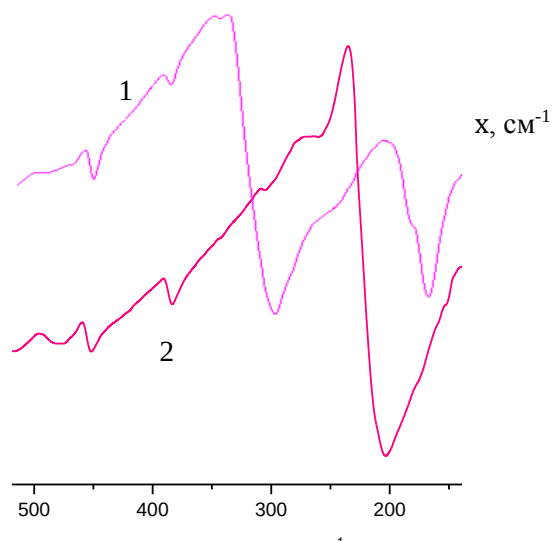


Рис.1. ДИК спектры
НПВО $(\text{ThioH})_2[\text{OsCl}_6]$ (**1**),
 $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ (**2**)

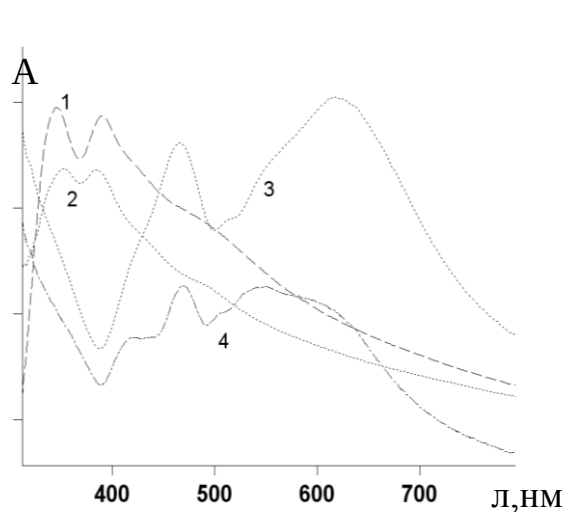


Рис.2. ЭСП суспензий в
вазелиновом масле K_2OsCl_6 (**1**),
 $(\text{ThioH})_2[\text{OsCl}_6]$ (**2**), K_2OsBr_6 (**3**),
 $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ (**4**)

ЭСП свежеприготовленных растворов комплексов **1** и **2** (таблица) свидетельствуют о наличии в их составе ионов

$[\text{OsX}_6]^{2-}$. Положение максимумов полос и их интенсивность зависят от растворителя, что особенно заметно в случае соединения **2**.

В ЭСП суспензии порошка **2** в вазелиновом масле (425 пл., 470, 510 пл., 551, 595 пл. нм) наблюдается более четкое по сравнению со спектром $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ расщепление полосы около 470 нм, а длинноволновая полоса претерпевает гипсохромный сдвиг. Спектры $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ и **1** (351, 385, 477 пл. нм) различаются незначительно (см. рисунок 2).

Таблица 1

Электронные спектры поглощения растворов $(\text{ThioH})_2[\text{OsX}_6]$

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{max, нм}} (\epsilon)$
1	H_2O	273 пл. (1200), 303 пл. (1250), 334 (8500), 342 пл. (8400), 370 (7900), 417 пл. (1200)
	0,5 моль/л HCl	272 пл. (1200), 301 пл. (1150), 333 (8300), 341 пл. (8100), 370 (7700), 415 (1000)
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	273 пл. (1500), 303 пл. (1100), 339 (9000), 346 пл. (8900), 372 (8300), 420 (1000)
	Ацетон	338 пл. (8900), 349 (9100), 373 (8300), 420 (1400)
2	H_2O	346 (690), 399 (5000), 420 (4800), 445 (7800), 489 (5900), 520 пл. (2800), 570 пл. (900)
	0,5 моль/л HBr	346 (840), 399 (5400), 420 (5200), 445 (8500), 489 (6400), 523 пл. (3000), 576 пл. (1000)
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	349 (820), 406 (5300), 422 (5400), 450 (8800), 493 (7000), 528 пл. (2700), 578 (920)
	Ацетон	350 пл. (1200), 405 пл. (5900), 422 (6400), 452 (10200), 495 (8300), 532 пл. (2900), 576 (1400)
	ДМФА	353 (580), 405 пл. (5100), 425 (8100), 458 (12600), 501 (8400), 532 пл. (3600), 581 (910),

Спектрофотометрическим методом изучено поведение **1** и **2** в растворах и оценены периоды полупревращения ионов $[\text{OsX}_6]^{2-}$ ($C_{\text{Os}} = n \cdot 10^{-4}$ моль/л). Водные и этанольные растворы во времени разлагаются с образованием осадка; на начальной стадии в этанольных растворах происходит, в основном, образование $[\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\text{X}_5]^-$ -ионов, а в воде – $[\text{OsThio}_6]^{3+}$ -ионов. В ацетоне образуются тиокарбамидные комплексы осмия(IV) $[\text{OsThioX}_5]^+$, устойчивые в течение нескольких месяцев. Бромоккомплекс **2** в растворах кинетически более лабильный, чем хлорокомплекс **1**.

БРОМОДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЙ КОМПЛЕКС ОСМИЯ(IV)

*О.В. Рудницкая¹, Е.К. Култышкина¹, Е.В. Доброхотова¹,
Т.А. Терёшина¹, В.А. Лазаренко², В.Н. Хрусталева¹*

¹Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

²НИЦ “Курчатовский институт”, г. Москва, Россия

orion379@mail.ru

Диметилсульфоксидные комплексы платиновых металлов широко исследовались, однако известно лишь одно соединение осмия(IV) – $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{OsCl}_5(\text{dms})]$.

В сообщении представлены результаты синтеза и исследования бромидного аналога $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{OsBr}_5(\text{dms})]$ (**1**).

Комплекс **1** получен в виде красных игольчатых кристаллов с выходом ~ 57 % из H_2OsBr_6 по следующей схеме:



В ИК-спектре **1** присутствуют широкая полоса поглощения катиона $\nu(\text{S}=\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}=\text{S})$ при 722 см^{-1} , O-координированного ДМСО $\nu(\text{SO})$ при 878 см^{-1} , и колебания CH_3 -групп $\sigma(\text{CH}_3)$ при 1029 см^{-1} , $\delta(\text{CH}_3)$ при 1422 см^{-1} . В длинноволновой области спектра НПВО полоса $\text{n}(\text{Os}-\text{Br})$ наблюдается при 215 см^{-1} .

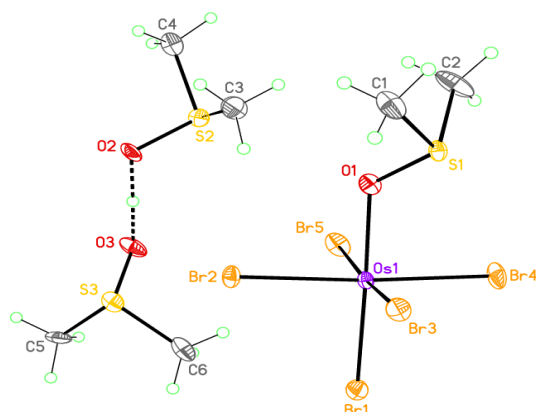


Рис 1. Строение **1**

Строение **1** установлено методом РСА (см. рисунок 1). Атом осмия имеет искаженное октаэдрическое окружение: $d(\text{Os}-\text{O}) = 2,058 \text{ Э}$, $d(\text{Os}-\text{Br})_{\text{транс}} = 2,443 \text{ Э}$ короче, чем $d(\text{Os}-\text{Br})_{\text{ср.экв.}} = 2,486 \text{ Э}$.

Комплекс **1** – первый структурно охарактеризованный диметилсульфоксидный комплекс осмия(IV).

В спектре ПМР раствора **1** в DMCO-d_6 присутствуют синглеты свободного (2,54 м.д.) и координированного (3,49 м.д.) ДМСО, соотношение интенсивностей 2:1.

В масс-спектре ESI/M^- водного раствора присутствуют изотопные пики при 590 (OsBr_5^- , 100 %), 526 (OsBr_4O^- , 5 %) m/z .

ЭСП растворов **1** имеют близкие спектры $\lambda_{\max}$, нм (ε): в воде: 334 (2360), 363 (2780), 380 пл. (2750), 431 (7250), 485 (4300); в 0,5 моль/л HBr: 264 (35600), 362 (2740), 380 пл. (2680), 429 (6750), 482 (3690), 525 пл. (2590); в 4 моль/л HBr: 367 пл. (2030), 387 пл. (2400), 426 пл. (5470), 439 (5720), 486 (3560), 525 пл. (2300); в этаноле: 324 пл. (2100), 354 (1950), 388 пл. (2170), 430 (7000), 442 (6900), 492 (4630), 530 пл. (2700), 583 пл. (800); в ацетоне: 352 (2040), 390 пл. (2280), 433 (7890), 447 (7820), 495 (5480), 530 пл. (2850), 583 пл. (730); в ДМСО – 289 пл. (7200), 327 (2600), 356 (2370), 400 (2740), 433 (7800), 452 (7760), 498 (5450), 534 пл. (3130), 586 пл. (790); в ДМФА: 360 (3076), 392 пл. (3326), 435 (7978), 440 (4668), 494 (4717).

Соединение лабильно в растворах. В этанольных, ацетоновых и водных растворах очень быстро происходит замещение ДМСО на молекулу растворителя (L); в 0,5 моль/л HBr образуется «зеленая акваформа»; в 4 моль/л HBr: $[\text{OsBr}_6]^{2-}$; в ДМСО идет замещение Br^- и восстановление осмия с образованием ионов $[\text{Os}^{\text{III}}\text{Br}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$.

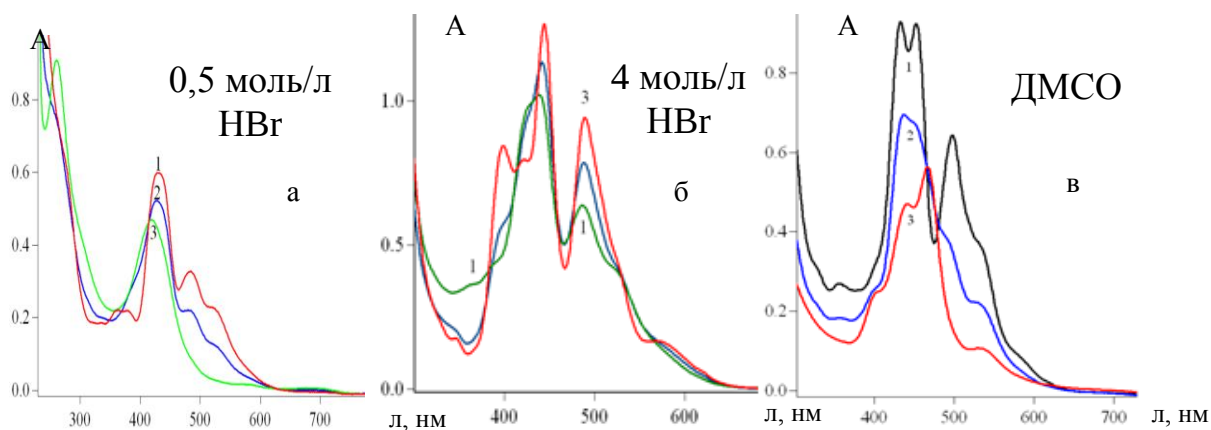
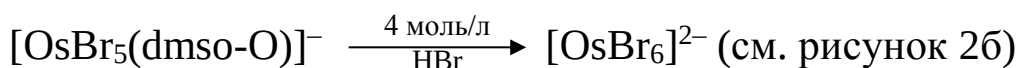


Рис. 2. Изменение ЭСП растворов **1**

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КРС КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТЕТРАХЛОРИДОМ СЕРЫ

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия
salyulev@ihite.uran.ru*

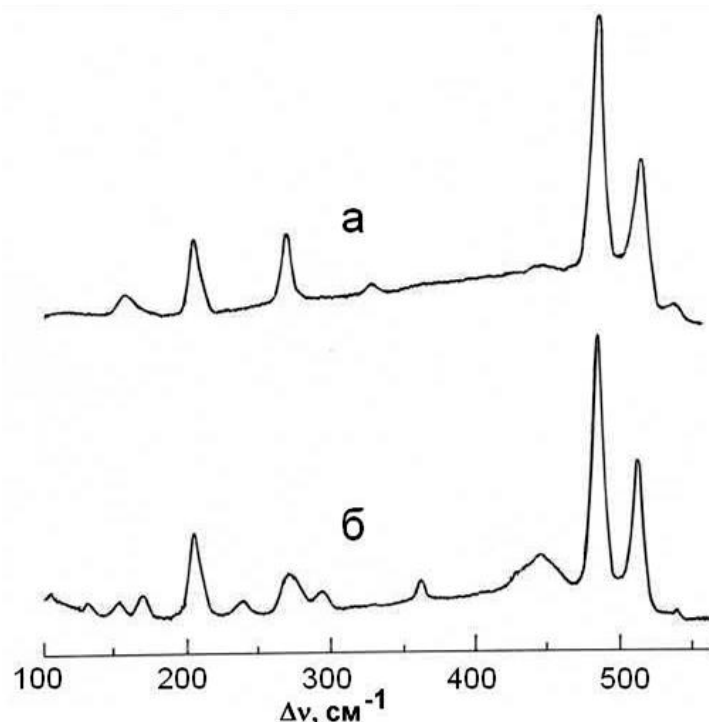
Сера в соединениях с хлором может иметь различную валентность. Высший хлорид (тетрахлорид) серы нестабилен даже при комнатной температуре в среде сильнейшего окислителя – жидкого хлора.

Нами по оригинальной методике (взаимодействием соответствующих хлоридов при различных температурах в присутствии жидкого или газообразного Cl_2 при повышенных давлениях – до 60 атм) синтезировано несколько новых и известных хлорокомплексов: $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{BeCl}_3]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{AlCl}_4]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{GaCl}_4]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{InCl}_4]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{Ti}_2\text{Cl}_9]$, $[\text{SCl}_3]_2 \cdot [\text{SnCl}_6]$, $[\text{SCl}_3]_2 \cdot [\text{HfCl}_6]$, $[\text{SCl}_3] \cdot [\text{Hf}_2\text{Cl}_9]$. Так как у комплексных соединений возможны различные стехиометрические составы, то в опытах варьировали мольно-долевые соотношения хлоридов серы и многовалентного элемента.

Показано, что с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) можно быстро и надежно фиксировать образование кристаллических ионных соединений $x[\text{SCl}_3]^+ \cdot y[\text{MCl}_n]^{m-}$, имеющих низкую растворимость в жидком Cl_2 , по появлению в спектрах соответствующих образцов характеристических полос входящих в их состав комплексных катионов $[\text{SCl}_3]^+$ и анионов $[\text{MCl}_n]^{m-}$. Спектры хлоридов регистрировали непосредственно через стенки запаянных реакционных кварцевых ампул с жидким хлором под микроскопом спектрометра “Renishaw U1000” (лазер мощностью 25 мВт с длиной волны 514,5 нм) [1].

С помощью спектроскопии КРС исследованы *in situ* твёрдые и жидкие фазы, образующиеся в системах, содержащих хлориды серы и различные поливалентные элементы в присутствии

жидкого Cl_2 . Установлено, что колебательные частоты пирамидальной группировки $[\text{SCl}_3]^+$ (C_{3v}) в выявленных хлорокомплексах варьируются в пределах: $\nu_1(\text{A}_1) = 492 \pm 10$, $\nu_2(\text{A}_1) = 274 \pm 5$, $\nu_3(\text{E}) = 510 \pm 15$, $\nu_4(\text{E}) = 211 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от типа комплексного аниона, а полосы ν_3 и ν_4 двукратно вырожденных колебаний катиона $[\text{SCl}_3]^+$ в присутствии анионов $[\text{GaCl}_4]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{BeCl}_3]^-$, $[\text{InCl}_4]^-$ и $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ расщеплены.



Спектры КРС новых кристаллических соединений $2[\text{SCl}_3]^+ \cdot [\text{HfCl}_6]^{2-}$ (а) и $[\text{SCl}_3]^+ \cdot [\text{Hf}_2\text{Cl}_9]^-$ (б)

Получены и систематизированы спектроскопические характеристики всех синтезированных хлорокомплексов.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

1. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. Исследование взаимодействия хлоридов поливалентных элементов и серы в среде жидкого хлора методом спектроскопии КРС // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Вуз.–Акад. сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2012., № 30., С. 107–113.

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЕЙ С ИОНАМИ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Е. Ситникова¹, І. Ііс², Р.О. Олехнович¹, М.В. Успенская¹

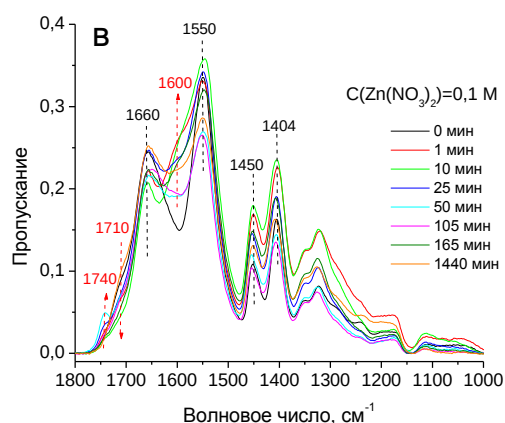
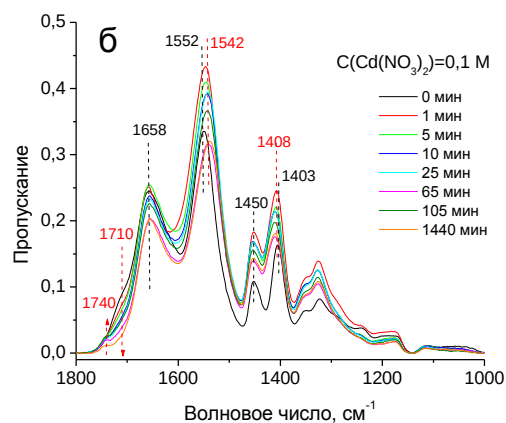
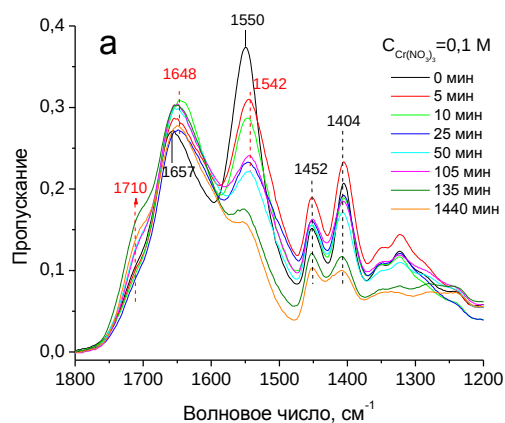
¹ *Университет информационных технологий, механики и оптики,
г. Санкт-Петербург, Россия*

² *IUT of Montpellier, University of Montpellier, France
kresenka@gmail.com*

Полимерные материалы находят все более широкое применение во многих видах сенсоров. Следует отметить, что каждый сенсор создается для решения какой-то конкретной практической задачи. Так, для применения хорошо абсорбирующего материала – акрилового гидрогеля – в качестве сенсора для обнаружения поливалентных ионов металлов в растворе, необходимо знать механизм сорбции этих ионов из раствора. В частности, представляет интерес вид комплексов с ионами металлов, образующихся на поверхности акрилового гидрогеля.

В работе была исследована сорбция ионов Cr(III), Zn(II) и Cd(II) из растворов их солей различных концентраций. Гидрогель представляет из себя сшитый сополимер на основе частично нейтрализованной акриловой кислоты (степень нейтрализации 0,8) и акриламида в соотношении 70:30. Гидрогель был получен радикальной полимеризацией. В качестве сшивающего агента использовался N,N-метилен-бис-карбамид.

ИК спектры гидрогелей записывались через определенные промежутки времени сорбции с помощью приставки НПВО на ИК спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker. Для образцов гидрогеля, сорбирующих из раствора нитрата хрома полоса 3357 см⁻¹ слегка сместилось на первой минуте сорбции ионов Cr³⁺, что указывает на то, что группы -ОН и -NH₂ вовлечены в адсорбцию ионов металлов, также полосы 1658 и 1550 см⁻¹ смещаются на 1646 см⁻¹ и 1541 см⁻¹, что указывает на взаимодействие между ионами Cr³⁺ с -COO⁻ и -CONH₂ групп.



ИК спектры сополимера акриламида и акриловой кислоты при сорбции ионов металла из раствора нитрата хрома (а), нитрата кадмия (б) и нитрата цинка (в) через определенные промежутки времени

При сорбции из раствора нитрата кадмия можно наблюдать уменьшение интенсивности полос поглощения 1550 см^{-1} связи COO^- и смещение в сторону меньших частот. Кроме того, уменьшается интенсивность полосы 1710 см^{-1} , ответственной за колебание карбоксильной группы в акриловой кислоте. То есть, в координацию ионов кадмия вовлечены группы $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$.

Ионы цинка, как видно из спектров, образуют с гидрогелем комплексы с функциональными группами $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$.

Таким образом, полиэлектролитный гель образует комплексы разных видов с различными ионами металлов и в зависимости от валентности металла скорость образования комплексов различна.

ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(0) НА ОСНОВЕ БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА) КОБАЛЬТА И 1,4-БИС(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)-2,3-ДИМЕТИЛ- 1,4-ДИАЗАБУТА-1,3-ДИЕНА)

Ю.Ю. Титова, Ф.К. Шмидт

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

Ранее было показано, что в системах на основе $\text{Co}(\text{acac})_2$ в сочетании с алюминийорганическими соединениями на стадии формирования катализаторов гидрирования происходит образование парамагнитных комплексов $\text{Co}(0)$ [1, 2]. Основные доказательства существования комплексов $\text{Co}(0)$ были получены методом ЭПР-спектроскопии при температуре жидкого азота. Высокая реакционная способность комплексов $\text{Co}(0)$ и их парамагнитные свойства, а также тот факт, что эти комплексы могут существовать только в анаэробных условиях, затрудняют их идентификацию какими-либо другими методами. В статье [2] впервые приводятся спектры комплексов $\text{Co}(0)$, полученные при комнатной температуре. Но, поскольку при $T = 293 \text{ K}$ спектр комплекса $\text{Co}(0)$ можно наблюдать не более 1 – 2 мин, то получить убедительные доказательства того, что спектры, наблюдаемые при $T = 77 \text{ K}$ и $T = 293 \text{ K}$, это спектры одного и того же комплекса не удалось.

Поэтому целью настоящей работы явилось создание таких реакционных условий, в которых и при $T = 77 \text{ K}$ и при $T = 293 \text{ K}$ можно было бы наблюдать парамагнитные комплексы $\text{Co}(0)$.

Для достижения поставленной цели был использован N,N-координированный лиганд, а именно 1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабута-1,3-диен ($\text{DAD}(-i\text{Pr})$), относящийся к классу «неинноцентных» лигандов. Поскольку известно, что данный тип лигандов выступает в роли электронных резервуаров, способных эффективно делокализовать неспаренный электрон на разрыхляющей орбитали 1,4-диазо-1,3-бутадиеновой системы.

При взаимодействии безводного $\text{Co}(\text{acac})_2$ с $\text{DAD}(-i\text{Pr})$ и AlEt_3

в бензоле при $T = 77\text{ K}$ наблюдается трехосноанизотропный сигнал ($g_{\perp} = 1,9647$, $g_{\perp} = 2,055$, $g_{\parallel} = 2,355$) комплекса $\text{Co}(0)$ и сигнал от анион-радикала $\text{DAD}(-i\text{Pr})^-$ с $g_R = 2,0375$. Параметры зафиксированного комплекса $\text{Co}(0)$ близки к параметрам парамагнитного комплекса кобальта, описанного ранее [2], а параметры анион-радикала соответствуют параметрам радикала, фиксируемого при взаимодействии чистого $\text{DAD}(-i\text{Pr})$ с AlEt_3 .

При $T = 293\text{ K}$ был зафиксирован спектр, обусловленный наличием одного атома Co , одного атома алюминия, атомов водорода и сигналом от анион-радикала $\text{DAD}(-i\text{Pr})^-$ с $g_R = 2,007$ ($A = 6,36\text{ Гс}$) с 15 асимметричными не полностью разрешенными линиями, которые могут быть объяснены наличием двух ядер ^{14}N и шести ядер ^1H . Уширение сигнала и его неполная разрешенность, вероятно, связаны с наличием кобальтового центра.

Таким образом можно сделать вывод, что и при $T = 77\text{ K}$ и при $T = 293\text{ K}$ наблюдается сигнал от комплекса $\text{Co}(0)$, описанного ранее в работах [1, 2], стабилизированный $\text{DAD}(-i\text{Pr})$ лигандом.

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

1. Сараев В.В., Шмидт Ф.К., Левковский Ю.С., Грузных В.А., Ларин Г.М., Малахова Н.Д. Изучение методом ЭПР строения комплексов кобальта(0) в каталитических системах циглеровского типа // Координац. химия. 1979., Т. 5., № 8., С. 1189–1197.

2. Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К. Влияние способов формирования на свойства катализаторов гидрирования циглеровского типа на основе бис-(ацетилацетоната) кобальта // Кинетика и катализ. 2016., Т. 57., № 3., С. 345–355.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III), ЕВРОПИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С 2,4,6-ТРИЭТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

А.В. Чернышова¹, А.Н. Кулясов¹, М.Х. Мутузова²

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

*² Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия
Chernyshova_Anna_Chem@mail.ru*

Известны комплексные соединения лантаноидов с метокси-, диметокси- и триметоксибензойными кислотами, которые обладают эффективной люминесценцией. В работе [1] были синтезированы смешаннолигандные комплексные соединения лантаноидов с триметоксибензойной кислотой. Однако публикации, где описываются бинарные комплексные соединения ионов лантаноидов с триэтоксibenзойными кислотами, нами найдены не были.

Нами были получены комплексы лантаноидов с 2,4,6-триэтоксibenзойной кислотой. Эти соединения получали взаимодействием хлоридов лантаноидов с натриевой солью 2,4,6-триэтоксibenзойной кислоты в водно-спиртовой среде (рН ~ 6).

По результатам ИК-спектроскопии было установлено, что лиганд находится в ионизированной форме и бидентантно координирует по карбоксильной группе с ионами лантаноидов.

По спектрам люминесценции комплекса гадолиния(III) определена энергия триплетного уровня аниона 2,4,6-триэтоксibenзойной кислоты. Разница между триплетным уровнем лиганда и резонансными уровнями тербия и европия превышает оптимальные значения. Однако из экспериментальных данных установлено, что комплексное соединение тербия эффективно люминесцирует.

1. Kun Tang, Hong-Mei Liu, and etc. Crystal structures, luminescence, and thermal properties of lanthanide complexes with 2,3,4-trimethoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline // J. Chem. Thermodynamics. 2012., V. 47., P. 428–436.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

*К.С. Шарапов, В.Т. Панюшкин, С.В. Андрюшин,
Е.В. Бирюлина, В.А. Волынкин*

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

В современной бионеорганической химии чрезвычайно важным является изучение медико-биологических свойств координационных соединений d-элементов, играющих немаловажную роль во многих процессах в биологических системах.

Поскольку методика синтеза и условия получения существенно влияют на стехиометрию и возможность образования соединений включения, для каждой из указанных модификаций были опробованы разные методики получения комплексных соединений.

Были изучены комплексные соединения Cu(II) и Zn(II) (см. рисунки 1, 2) с β -циклодекстрином.

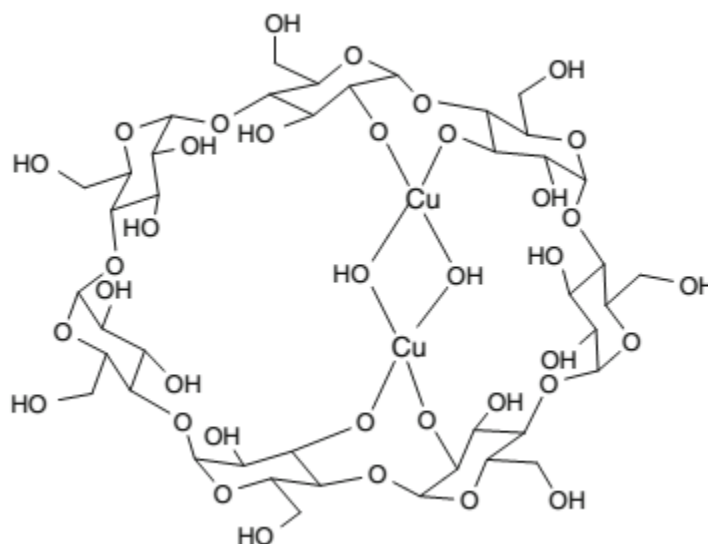


Рис. 1. Соединение Cu(II) с β -ЦД

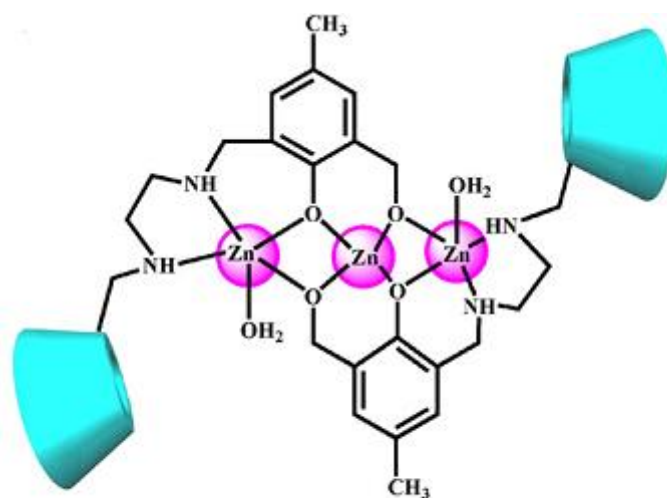


Рис. 2. Трёхъядерный билигандный комплекс Zn(II)

Выяснено, что один моль β -циклодекстрина в присутствии двух моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$ поглощает два моля гидроксид-ионов. Были определены формулы комплексов (см. рисунки 1, 2).

С использованием структурных моделей молекул было предположено, что две пары депротонированных C2 и C3 вторичных гидроксильных групп перекрестно соединены $=\text{Cu}(\text{OH})(\text{O})\text{Cu}=$ ионным мостом в случае β -циклодекстрина.

Комплексные соединения Zn(II) могут быть двух- и трехъядерными (см. рисунок 2).

Исследования проводились с использованием ^{13}C ЯМР-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимой областях и рентгеновской картины дифракции.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ В СИСТЕМАХ РЗЭ–АМИНОКИСЛОТА– β -ЦИКЛОДЕКСТРИН

К.С. Шарапов, К.В. Золаева, В.А. Волынкин, В.Т. Панюшкин
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
SharapovKS@mail.ru

Комплексным соединениям включения циклодекстринов с аминокислотами (главным образом ароматическими) посвящено множество работ [1]. Есть также работы по комплексам циклодекстринов с ионами металлов. Рассматриваемые системы типа ион металла–аминокислота–циклодекстрин могут представлять как практический, так и теоретический интерес [2].

Методом-ЯМР спектроскопии нами проведено исследование зависимостей наблюдаемых химических сдвигов в водном растворе от рН среды для триптофана, β -циклодекстрина, а также их комплекса включения. Определены условия проведения эксперимента для системы триптофан–РЗЭ– β -циклодекстрин.

Исследовано взаимодействие в системах Eu–Tri– β -CD, Pr–Tri– β -CD, а также Eu–Leu– β -CD и Pr–Leu– β -CD в водном растворе методами ЯМР-, УФ- и видимой спектроскопии в зависимости от рН раствора и концентрации РЗЭ и β -CD.

Сделано предположение о составе и структуре образующихся комплексных форм. Первый вариант – аминокислота покидает полость β -циклодекстрина и образует комплексные соединения с РЗЭ. Второй вариант – в комплексообразовании с РЗЭ участвуют молекулы аминокислоты, инкапсулированные в полости β -циклодекстрина. В пользу второго варианта говорит характер изменения наблюдаемых химических сдвигов, а также данные ROESY.

1. Akita T., Matsui Y., Yamamoto T. A ^1H NMR titration study on the binding constants for D- and L-tryptophan inclusion complexes with 6-O- β -D-glucosyl- β -cyclodextrin // Journal of Molecular Structure., 2014., V. 1060., P. 138–141.

2. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. М.: Издательство URSS. 2008., 251 с.

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЗОЛАМИ И ПИРИДИНАМИ, ОБЛАДАЮЩИХ ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Е.В. Лидер

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

*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия*

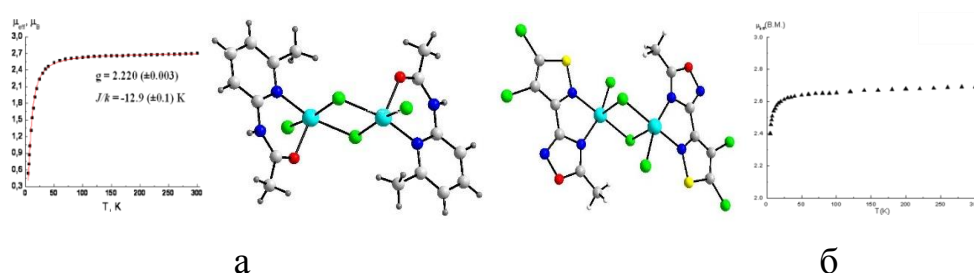
lisalider@ngs.ru

Данная работа посвящена новым координационным соединениям меди(II), цинка(II), платины(II) и палладия(II) с производными пиридина и изотиазола, изучению их кристаллической структуры, цитотоксической активности, магнитных и люминесцентных свойств. Неизменный интерес к производным пиридина и изотиазола определяется тем, что среди них найдено много физиологически активных соединений. Особое место в химии пиридина занимают 2-ацетиламино-пиридины, поскольку проведенные исследования доказали эффективность их действия на рост и деление клеток [1].

В качестве биологически активных лигандов были выбраны метилзамещенные производные 2-(N-ацетиламино)-пиридина (L^1 – L^3), амид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (L^4) и 3-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)-5-метил-1,2,4-аксадиазол (L^5).

Различные соли металлов образуют с 2-(N-ацетиламино)-6-метилпиридином (L^1) комплексы различного строения: $[Cu_2(L^1)_2Cl_4]$ (см. рисунок 1а), $[Cu(L^1)_2Br]Br$, $[Cu(L^1)_2(H_2O)](NO_3)_2$, $[Cu(L^1)_2(H_2O)](ClO_4)_2$ и $[Zn(L^1)Cl_2]$. Галогениды меди(II) с 2-(N-ацетиламино)-3-метилпиридином (L^2) образуют катионно-анионные комплексы $[Cu(L^2)_2(H_2O)][CuCl_4]$ и $[Cu(L^2)_2][CuBr_4]$. В процессе синтеза комплекса хлорида меди(II) с 2-(N,N-диацетиламино)-3-метилпиридином (L^3) происходит гидролиз лиганда, в результате чего образуется комплекс состава $[Cu(L^2)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$. Взаимодействие различных солей меди(II), палладия(II) и платины(II) с L^4 и L^5 приводит к образованию комплексов: $[Cu(L^4)Cl_2]_n$, $[Cu(L^4)Br_2]$, $[Cu(L^4)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$,

$[\text{Cu}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2\text{Cl}_4]$ (см. рисунок б), $[\text{Cu}(\text{L}^5)\text{Br}_2]$, $[\text{Pd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$. Соединения были идентифицированы и охарактеризованы набором методов, включая элементный анализ, ИК-спектроскопию, РСА и метод статической магнитной восприимчивости в диапазоне температур 5 – 300 К. Проведено исследование люминесцентных свойств ряда комплексов, исследование изменений свойств образца от размера частиц, а также исследование влияния внешних воздействий (УФ-облучение, температура, электрическое и магнитное поля) на соединения.



Структура и магнитные свойства комплексов $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_4]$ (а) и $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2\text{Cl}_4]$ (б)

Была изучены цитотоксичность некоторых комплексов в сравнении с цисплатином на клеточных линиях клеточных линиях *Hep2* (клетки рака гортани), *U937* (клетки лимфомы), *HepG2* (клетки гепатокарциномы) и *HEK293* (эмбриональные клетки почек человека). Результаты показали, что цисплатин и комплексы ингибируют *HEK 293*, в то время как клетки *U937* значительно менее чувствительны к комплексам по сравнению с цисплатином. Таким образом, для комплексов отмечена специфичная чувствительность к различным клеточным линиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-33-00275, 15-03-00878).

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.

КООРДИНИРОВАНИЕ 2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО(3.3.0)ОКТАН-3,7-ДИОНА ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.Е. Нетребя¹, Е.А. Сарнит¹, Н.В. Сомов²

¹*Таврическая академия ФГАОУ ВО «Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского», г. Симферополь*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород
evgtnu@gmail.com*

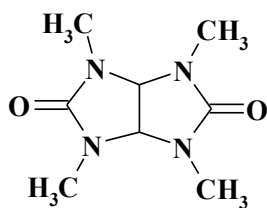


Рис. 1. Мебикар Мк

Одна из главных задач координационной химии – установление типа координирования лигандной системы с помощью недорогих и быстрых методов анализа, например: ИК-спектроскопии.

Наличие в лиганде нескольких донорных атомов, предполагает возможность различного координирования и как следствие – различные типы получаемых комплексов.

Известно, что представителем бициклооктанового ряда бициклических бисмочевин 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.0)октан-3,7-дион или мебикар содержит 6 гетероатомов (см. рисунок 1) и обладает рядом ценных биологических свойств [1].

Проведенные нами ранее исследования [2], показали, что Мк может координироваться в неводной среде только через атомы кислорода и возможны два типа координирования – монодентатно и бидентатно, через карбонильные группы. При этом реализуется либо терминальная, либо мостиковая функция лигандной системы.

По данным ИК спектроскопии (спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой НРВО на кристалле алмаза (разрешение 4 см⁻¹, 20 сканов, диапазон 350–4500 см⁻¹)), в области валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в монодентатно-билигандных комплексах наблюдается расщепление синглета по сравнению с свободным лигандом, см. рисунок 2.

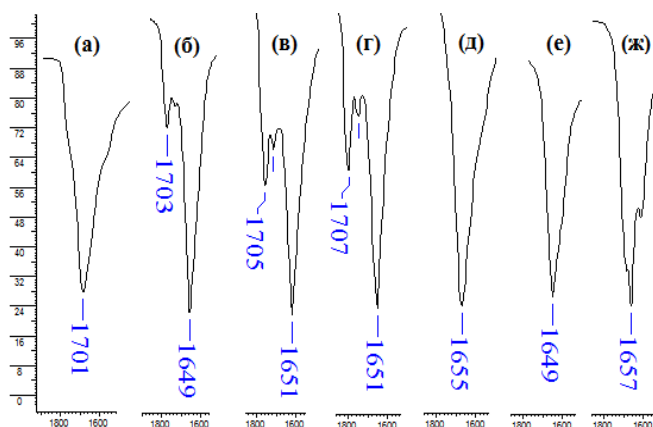


Рис. 2. Области валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в соединениях Мк (**а** – свободный мебикар; **б, в и г** – билигандные моноядерные комплексы мебикара и нитратов Gd(III), Ho(III) и Tb(III); **д, е и ж** – билигандно-биядерные циклические комплексы $[\text{LaMk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$, $[\text{YbMk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$, $[\text{PrMk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$; **б, в и г** – монодентатная; **д, е и ж** – бидентатная координация лиганда). можно предполагать тип формируемого координационного соединения. Отсутствие расщепления показывает бидентатно-мостиковую функцию, а наличие расщепления говорит о монодентатно-терминальной функции.

Таким образом можно сказать, что по данным ИК спектроскопии комплексов бициклических бисмочевин можно выявить: 1) по наличию наблюдаемого смещение $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ на 40–50 см^{-1} , в дальневолновую область полосы поглощения, отвечающей валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ – координирование молекул бисцикломочевин через атомы кислорода карбамидного фрагмента; 2) по наличию расщепления синглета валентного колебания карбонильной группы (область 1700–1600 см^{-1}),

1. Цивадзе А. Ю. Координационные соединения Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} с 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3,3,0]октандионом-3,7 (Мибикаром) // Журнал неорганической химии. 1986., Т. 31., № 7., С. 1780–1788.

2. Netreba E.E., Shabanov S.V., Velikozhon A.A., Somov N.V. The Novel Dinuclear Complex Tetraaquahexakis(nitrato-O,O')bis(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-Dione-O,O')diprasedymium(III): Synthesis and Crystal Structure // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2016., V. 42., № 6., P. 367–371.

ИК-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРАТОВ Ln(III) С 2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО(3.3.0)ОКТАН-3,7-ДИОНОМ

Е.Е. Нетреба¹, Е.А. Сарнит¹, Н.В. Сомов²

¹Таврическая академия Крымского федерального университета
имени В.И. Вернадского, г. Симферополь

²Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород
evgtnu@gmail.com

Ранее [1, 2], были синтезированы и структурно охарактеризованы некоторые комплексы 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.0)октан-3,7-диона или мебикара (Мк, $C_8H_{14}N_4O_2$), с нитратами Ln(III), см. рисунки 1, 2.

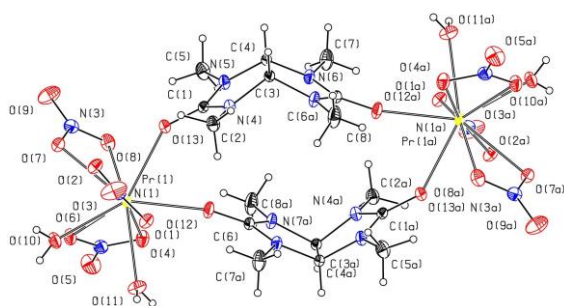
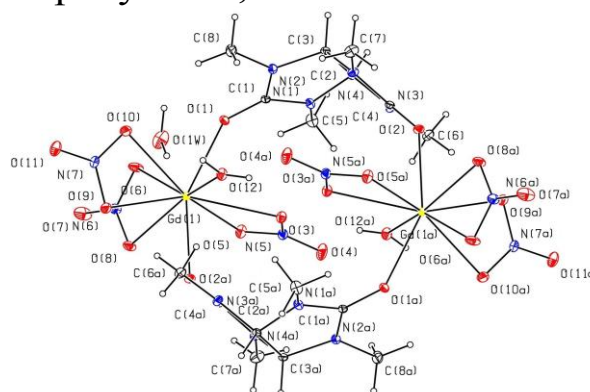


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов $[Pr(Mk)(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$.



координирования молекул Мк атомами лантанидов. В спектрах комплексов есть полосы поглощения $\nu_{s+as}(\text{НОН})$, и набор полос поглощения, координированного лиганда Мк. В синтезированных координационных соединениях наблюдаются полосы около 1540–1550, 1285, 1020–1030, 820–840 см^{-1} , соответствующие координированным нитрат-анионам по бидентатно-хелатному типу [3].

Таблица 1

Некоторые характеристические полос в ИК спектрах.

Отнесение	Мк	$[\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]_2$	$[\text{Gd}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\bar{\nu}, \text{см}^{-1}$		
$\nu_{s+as}(\text{H}_2\text{O})$	–	3487, 3406	3528, 3429, 3161
$\nu_{s+as}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$	2926, 2884, 2831, 2804	2939, 2889	2926, 2889
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1701	1657	1649
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1454, 1367	1443, 1369	1472, 1369
$\nu(\text{NO}_3)$ [3]	–	1549, 1289, 1028, 835	1549, 1285, 1026, 824

Таким образом на основании данных ИК спектров комплексов производных мочевины – бициклобисмочевин октанового ряда, можно сделать следующий вывод: смещение в дальневолновую область валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$, амид-I) и одновременное смещение одной из полос в ближневолновую область $\nu(\text{CN})$ при карбамидном фрагменте, указывает на координирование молекул лигандной системы через атом кислорода карбамидного фрагмента.

1. Netreba E.E., Shabanov S.V., Velikozhon A.A., Somov N.V. The Novel Dinuclear Complex Tetraaqua-hexakis(nitrato-O,O')bis(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-Dione-O,O')diprasedymium(III): Synthesis and Crystal Structure // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2016., V. 42., № 6., P. 367–371.

2. Netreba E.E., Sarnit E.A., Shabanov S.V., Velikozhon A.A., Somov N.V. Crystal structure of a new binuclear complex bis(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo(3.3.0)octane-3,7-dione-O,O')-tetraaqua-hexakis(nitrato-O,O')-dieuropium(III) // Journal of Structural Chemistry. 2016., V. 57., № 4., P. 792–797.

3. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. М. 2003.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ФОТОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О.А. Райтман¹, Н.Н. Барышев^{1,3}, Р.П. Колмыков²

¹Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва

²Кемеровский государственный университет, г. Кемерово

³Московский Технологический университет, г. Москва

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). В докладе проводится анализ возможности спектроскопии ППР *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. Особое внимание будет уделено вопросам применения метода поверхностного плазмонного резонанса для изучения оптических, комплексообразующих и других физико-химических свойств фотохромных соединений в растворах и на границе раздела фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-50050

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Alexandrov G.G.	45	Банаклова Е.А.	94, 122, 138
Baukov Yu.I.	102	Барышев Н.Н.	335
Borodkin S.A.	45	Бейрахов А.Г.	271
Ilic I.	321	Бекирова З.З.	261
Jonusauskas G.	6	Белдовская А.Д.	19, 21, 169
Korlyukov A.A.	102	Белецкая Е.А.	49
Kramarova E.P.	102	Белобелецкая М.В.	239
Levchenkov S.I.	45, 97	Берёзин А.С.	237
Milenkovic M.R.	45	Березин М.Б.	303
Morozov A.N.	97	Берестова Т.В.	51
Negrebetsky V.V.	102	Беспалова С.Л.	140
Poler J.C.	97	Бирюлина Е.В.	326
Popov L.D.	45	Бичан Н.Г.	53, 141, 218, 220
Raspopova E.A.	97	Бичеров А.А.	163
Shcherbakov I.N.	45, 97	Бичеров А.В.	153, 163
Shipov A.G.	102	Бобров А.В.	55
Shmigol T.A.	102	Боев А.А.	192
Tkachev V.V.	45	Бойко М.В.	230
Абубикерова Ю.Р.	211	Бойко Т.Г.	230
Алалыкин А.А.	126	Болотин С.Н.	301
Александров Г.Г.	47, 66, 171, 173, 175, 263, 265	Борисенко Н.И.	57, 143, 145, 147, 149, 151
Алиев Р.Э.	269	Борисова Н.Е.	120
Аминева Н.А.	51	Бородкин Г.С.	153, 163, 165, 167, 168
Амиров Р.Р.	255	Бородкин С.А.	243
Ананьев И.В.	80	Бородкина И.Г.	153
Андрейченко Е.О.	267, 268	Бочкова О.Д.	140
Андрюшин С.В.	326	Брылев К.А.	133, 188, 276, 283
Анискина Ю.Е.	9	Бугаева А.Ф.	143
Антина Е.В.	82, 155, 202, 303, 305	Бугор Л.Н.	259
Артюшкина Ю.М.	25	Бузько В.Ю.	272, 273
Архипов Д.Е.	259	Буквецкий Б.В.	17
Бабайлов С.П.	35	Буков Н.Н.	68, 291, 309
Багиров Р.М.	269	Буланов А.О.	154
Багирова О.Ш.	269	Бумагина Н.А.	155
Баграташвили В.Н.	247	Бурдуков А.Б.	59, 60, 70
Бажина Е.С.	47		
Байбикова А.Р.	100		
Балуда Ю.И.	261		

Бурлов А.С.	153, 157, 159, 161, 163, 165, 167, 168, 171, 173, 175, 285, 287, 289	Гоголева Н.В.	66, 76
Буров О.Н.	23, 25	Гоева Л.В.	271
Бурый Д.С.	88	Горбунова М.О.	179, 205, 211
Быков М.В.	274	Горохов Р.В.	68
Васильев В.Е.	31	Гривин В.П.	42
Васильченко Д.Б.	112	Гусев А.Н.	135, 181
Васильченко И.С.	153, 167, 168	Гусева Г.Б.	82, 202, 303, 305
Вердизаде Н.А.	281, 293, 295	Давыдов В.В.	311
Вершинин А.О.	62	Даниленко Т.Н.	183
Вершинин М.А.	60, 70	Девтерова Ю.М.	31
Ветрова Е.В.	57, 143, 145, 147, 149, 151	Демина А.В.	185
Викрищук Н.И.	19, 21, 169	Денисов Г.Л.	186
Власенко В.Г.	157, 159, 161, 163, 165, 168, 171, 173, 175, 183, 209, 228, 235, 285, 287, 289	Дергачёв И.Д.	108
Вовкотруб Э.Г.	319	Джабраилова Л.Х.	280
Водянова О.С.	94, 122, 177	Доброхотова Е.В.	297, 315, 317
Вологжанина А.В.	190	Доброхотова Ж.В.	74, 278
Волынкин В.А.	301, 307, 326, 328	Дороватовский П.В.	297
Воробьёв В.А.	213, 215	Доценко В.В.	9
Воронцова Е.В.	72	Дробот Т.Б.	68, 291
Воротников Ю.А.	135, 276, 283	Душенко Г.А.	11, 13, 21, 23, 25, 27
Воротникова Н.А.	133, 188, 276	Евтушок Д.В.	188
Гавриков А.В.	278	Еделева М.В.	276
Гаджиева А.Б.	281	Ельцов И.В.	60, 70
Галяметдинов Ю.Г.	38, 104, 196, 200	Емельянов В.А.	213, 215
Гарновский Д.А.	157, 159, 165, 171, 175, 285	Еременко И.Л.	66, 80, 198, 247
Герасимова В.И.	247, 278	Еремина Ю.А.	72
Гимазетдинова Г.Ш.	64	Ефимов Н.Н.	47, 66, 74
Гишко К.Б.	232	Жилкин М.Е.	140
Глебов Е.М.	65, 90, 112	Жихарева П.А.	17
		Журавлев К.П.	190
		Заворотный Ю.С.	247, 278
		Задесенец А.В.	112
		Зайченко С.Б.	153, 163, 167, 168
		Закирова Р.М.	126
		Залов А.З.	281
		Зеленов В.И.	267, 268
		Золаева К.В.	328
		Зорина-Тихонова Е.Н.	76

Зубавичус Я.В.	161, 163, 168, 171, 175, 235, 285, 287, 289	Коробов М.С.	165
Ибрагимова Ш.А.	281	Коротиев П.С.	74
Иванов А.А.	283	Коршунова Е.В.	285
Иванов А.В.	120, 313	Костин Г.А.	96
Ивахненко Е.П.	192	Костырина Т.В.	8
Ивахненко Т.Е.	192	Кочергин Б.А.	177
Ильин Е.Г.	271	Кошкин Ю.В.	165, 287, 289
Ильин М.А.	49, 92, 114	Крапивин Г.Д.	9, 307
Ильина Е.С.	92	Кротова Л.И.	247
Ильясов А.С.	66	Крупин А.С.	38, 196, 200
Илюхин А.Б.	74, 278	Крылова Я.Е.	291
Истомин С.А.	62	Ксенофонтов А.А.	82, 202
Казарникова А.В.	27	Ксенофонтова К.В.	94, 122
Калиновская И.В.	17, 78	Кудрякова Н.О.	53
Калмыкова А.Г.	230	Кудряшова В.А.	190
Капустина А.А.	106, 194, 216	Кузина Л.Г.	51
Каракай Ю.Д.	225	Кузнецова Р.Т.	155
Карякин М.Е.	196, 200	Кузьменко Т.А.	167, 168, 173
Кашаев Д.В.	272, 273	Кулиев К.А.	293, 295
Кираев С.Р.	80, 198	Култышкина Е.К.	297, 315, 317
Кискин М.А.	47, 66, 76, 80, 198	Кулясов А.Н.	84, 216, 326
Клячина М.В.	84	Куприянов П.А.	299
Князев А.А.	38, 104, 196, 200	Куратьева Н.В.	237
Князев П.А.	192	Курбатов С.В.	19, 169
Ковалева Т.В.	167	Курзин В.О.	55, 122
Коваль Т.В.	309	Куриная Ю.С.	159
Коган В.А.	263, 265	Курума Б.	297
Козаков А.Т.	173	Кушхов Х.Б.	272, 273
Козинкин А.В.	36, 209, 228	Лаврик Н.Л.	86, 204
Козлова С.Г.	284	Лазаренко В.А.	317
Кокорекин В.А.	192	Лапаев Д.В.	38, 104
Колмыков Р.П.	335	Ларионов С.В.	42
Колоколов Ф.А.	8, 11, 25, 84, 106, 194, 216, 224, 325	Латыпова А.Р.	88
Конник О.В.	135	Левашов А.С.	68, 88, 291
Коновалов Д.И.	283	Левченков С.И.	40, 159, 161, 175, 205, 232, 243, 263, 265
Корлюков А.А.	259	Лекарь А.В.	57, 143, 145, 147, 149, 151
		Лекомцев А.С.	207
		Лидер Е.В.	72, 237, 329
		Линдт Д.А.	301

Линенко И.С.	259	Миронов Ю.В.	133, 188, 283
Линко Р.В.	311	Михайлов А.А.	96, 213, 215
Линько И.В.	297	Михайлов И.Е.	11, 13, 19, 21, 23, 25, 27, 169
Лифинцева Т.В.	161	Михайлов Ю.Н.	271
Лобков В.С.	38, 104	Михайлова О.И.	11, 13, 25
Ломова Т.Н.	53, 141, 218, 220	Мишаков Г.В.	247
Лосева О.В.	313	Молчанов Е.Е.	94, 122, 138
Луков В.В.	40, 243, 265	Морозов А.Н.	205, 232
Лысакова Т.А.	161	Москвич А.В.	101
Лысакова Т.П.	157, 159, 165	Муллоев Н.У.	86, 204
Лысенко К.А.	192	Муратиди М.А.	84, 216
Ляшенко М.С.	31	Мустафин А.Г.	51
Магеррамов А.М.	295	Мустафина А.Р.	99, 130, 140, 255
Магомадова М.А.	84	Мутузова М.Х.	325
Маевский О.В.	263	Мухаметшина А.Р.	99, 140
Мазепина Т.А.	161	Нагимов Р.Н.	64
Макарова Н.И.	157, 159, 171	Назаренко М.А.	100, 101, 224, 225
Максименко Е.В.	57, 143, 145, 147, 149, 151	Нелюбина Ю.В.	66
Максимова А.В.	209	Нестерова Д.Ю.	68
Мальцев Ю.Ф.	153	Нетреба Е.Е.	331, 333
Маркелов Д.А.	33	Низамеев И.Р.	99, 14
Марусич М.П.	205	Никифоров В.Г.	38, 104
Марфин Ю.С.	55, 94, 122, 138, 177, 257	Никогосов М.В.	230
Массон П.	99	Николаев А.А.	106, 194, 216
Матвеев В.В.	33, 89	Николаевский С.А.	80, 198
Матвеева С.Г.	90	Никольский А.В.	173
Матишов Г.Г.	27	Новиков В.В.	186, 226
Махиня А.Н.	49, 72, 92, 114	Новикова Г.В.	185
Медков М.А.	239	Новоторцев В.М.	74
Мельников А.А.	65, 90, 112	Носов Р.В.	302
Меркулов М.В.	194	Нуранеева Е.Н.	303, 305
Меркулова Л.В.	268	Овченкова Е.Н.	53, 141, 218, 220
Меркушев Д.А.	94	Олехнович Р.О.	321
Метелица А.В.	163	Орлова И.М.	271
Метелица Е.А.	211	Осипов А.Л.	222
Метелица И.А.	179, 211	Островский С.С.	31
Минин В.В.	15, 47, 66, 74, 245	Офлиди А.И.	100, 101, 224, 225
Минкин В.И.	11, 13, 192		

Павлов А.А.	186, 226	Решетников С.М.	126
Пайвин А.С.	62	Рогозина М.В.	90
Панков И.В.	40, 243	Родина Т.А.	313
Панюшкин В.Т.	4, 309, 326, 328	Романова К.А.	104
Папежук М.В.	307	Ротов А.В.	7
Пасынский А.А.	132, 241	Рудницкая О.В.	295, 315, 317
Пахомова М.В.	274	Румянцев Е.В.	55, 94, 122, 138, 177, 257
Петров А.И.	108	Рюш И.О.	181
Петров В.Г.	126	Рябов М.А.	311
Петров К.А.	99	Салюлев А.Б.	319
Петров Н.Н.	309	Самородняя Д.С.	232
Петросянц С.П.	278	Самсоненко Д.Г.	284
Петроченкова Н.В.	17, 110	Сарнит Е.А.	331, 333
Пимонова Ю.А.	205	Сафиуллин Г.М.	38
Пищур Д.П.	284	Светличный Д.А.	23
Плюснин В.Ф.	42, 65, 112, 118	Седакова Т.В.	17, 116
Подвойская В.С.	315	Сейфуллина И.И.	235, 259
Подсухина С.С.	228	Сергеев Н.М.	29
Подъячев С.Н.	64, 130, 255	Сергеенко В.С.	234
Поздняков И.П.	65, 90, 112	Сидоров А.А.	47, 66, 76, 198
Полякова Е.И.	234	Силла У.	315
Полякова И.Н.	234	Симаков В.И.	192
Полянская Н.А.	311	Синяшин О.Г.	99
Пономарева Е.М.	27	Ситникова В.Е.	321
Пономаренко А.Г.	230	Скабицкий И.В.	132, 241, 245
Попов В.К.	247	Скороход Л.С.	235
Попов Л.Д.	19, 27, 40, 169, 205, 232, 243, 263, 265	Смирнова К.С.	237
Потапов А.С.	237	Соколов М.Е.	31
Пуля А.В.	235	Соловьев А.И.	42, 118
Пыщев А.И.	167	Сомов Н.В.	124, 126, 331, 333
Райтман О.А.	335	Стабников П.А.	35
Распопова Е.А.	179, 205, 211, 232	Стеблевская Н.И.	43, 239
Ратовский Г.В.	274	Степаниденко Е.А.	31
Ревинский Ю.В.	19, 21, 23, 25, 169, 289	Стойков И.И.	302
Репина И.Н.	31	Страшнов П.В.	311
Речицкая Е.Д.	114	Судакова С.Н.	64, 130, 255
		Сумянова Ц.Б.	120
		Суражская М.Д.	271
		Суслов Д.С.	274
		Танаева И.Е.	154

Татевосян М.М.	183	Шаповалов С.С.	132, 241
Терёшина Т.А.	317	Шарапов К.С.	326, 328
Титова Ю.Ю.	323	Шардаков Н.Т.	128
Тихонова О.Г.	132, 241	Швыдко Т.В.	154, 253
Ткач В.С.	274	Шевченко Д.А.	267
Ткачев Н.В.	268	Шевченко И.В.	230
Ткачева Ю.О.	232	Шестопалов М.А.	133, 188, 276, 283
Ткаченко И.А.	284	Шипалова М.В.	122, 138, 257
Третьякова Г.О.	17	Ширяева Т.А.	230
Тригуб А.Л.	235, 287, 289	Шишов А.С.	17
Трушина В.П.	222	Шматкова Н.В.	259
Туаева С.Э.	100	Шмидт Ф.К.	323
Туполова Ю.П.	40, 154, 243	Шубин А.А.	118
Турабова Г.А.	269	Шульгин В.Ф.	135, 181, 261
Тюляева Е.Ю.	53, 218	Шумилова М.А.	126
Уголкова Е.А.	7, 15, 47, 66, 245	Щербаков И.Н.	40, 205, 232, 243, 253, 263, 265
Ураев А.И.	171, 175, 285	Юданов В.В.	90
Усольцев С.Д.	55, 94, 122	Ямалетдинов Р.Т.	49, 92, 137
Успенская М.В.	321		
Федин М.В.	66		
Федоренко Е.В.	17		
Федоренко С.В.	99, 140		
Филонова О.В.	57, 143, 145, 147, 149, 151		
Фомина И.Г.	247		
Хазриева С.С.	143		
Харабаев Н.Н.	249, 251		
Хохряков А.А.	62		
Хрусталеv В.Н.	161, 163, 285, 287, 297, 317		
Царюк В.И.	190		
Цатурян А.А.	243, 253, 263		
Чаусов Ф.Ф.	124, 126		
Чернышова А.В.	325		
Чижик В.И.	33, 299		
Чуйко Г.Ю.	272, 273		
Чураков А.В.	271		
Шавкунова А.Е.	128		
Шамсутдинова М.Х.	280		
Шамсутдинова Н.А.	64, 130, 255		
Шапиева Х.К.	84		

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХІІІ Международная конференция
11–17 сентября 2016 г., г. Туапсе

Дизайн и компьютерная верстка
А.А. Николаев, А.Н. Кулясов, М.А. Муратиди

Кубанский государственный университет
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Подписано в печать 30.08.2016 Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать лазерная.
Тираж 200 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии ООО «ПринтТерра»
г. Краснодар, ул. Гоголя, 46
тел.: (861)259-22-07, 279-74-47